รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ เพื่อพัฒนาการเรียน การสอนเคมีในประเทศไทย

โดย รศ.ดร.ภิญโญ พานิชพันธ์ และคณะ

พฤษภาคม 2543

สัญญาเลขที่ DIG 3/02/2543

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ เพื่อพัฒนาการเรียน การสอนเคมีในประเทศไทย

คณะผู้วิจัย

1. รศ.ดร.ภิญโญ พานิชพันธ์ มหาวิทยาลัยมหิดล
2. ดร.ประพิณ วิไลรัตน์ มหาวิทยาลัยมหิดล
3. ดร.พินิติ รตะนานุกูล มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร
4. ดร.สุพรรณา เตชะสกุล มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
5. ดร.ธนิต ผิวนิ่ม มหาวิทยาลัยศิลปากร
6. ดร.นภดล ไชยคำ มหาวิทยาลัยมหิดล
7. ผศ.นัยนา ชวนเกริกกุล จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

กิตติกรรมประกาศ

โครงการ "วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศเพื่อพัฒนาการเรียน การสอนเคมีในประเทศไทย" ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เนื่องจากเล็งเห็นว่าผลงานเกี่ยวกับการวิเคราะห์ข้อสอบนี้จะเป็นประโยชน์อย่างมากในการนำไปเผยแพร่ให้ครู-อาจารย์ทราบ เพื่อว่าการเรียน การสอน และการสอบวิชาเคมีจะได้รับการปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพขึ้น

งานชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความร่วมมือของหลายฝ่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากงานโอลิมปิกวิชาการ สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และผู้ที่มีส่วนสำคัญที่ทำให้ได้ผลงานวิเคราะห์ที่สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี คือทีมอาจารย์ 6 ท่าน ที่ล้วนมากไปด้วยประสบการณ์ในการติวนักเรียนเคมีโอลิมปิก การนำนักเรียนไปสอบแข่งขันเคมีโอลิมปิก รวมทั้งออกข้อสอบเคมีโอลิมปิกครั้งที่ 31 ได้แก่ ดร.ประพิณ วิไลรัตน์ (มหาวิทยาลัยมหิดล) ดร.พินิติ รตะนานุกูล (มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร) ดร.สุพรรณา เตชะสกุล (มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์) ดร.ธนิต ผิวนิ่ม (มหาวิทยาลัยศิลปากร) ดร.นภดล ไชยคำ (มหาวิทยาลัยมหิดล) ผศ.นัยนา ชวนเกริกกุล (จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

ในฐานะหัวหน้าคณะวิจัย ข้าพเจ้าขอขอบคุณเป็นอย่างมากในความร่วมมืออย่างดียิ่งของท่านเหล่านี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งขอขอบคุณ รศ.ดร.พิณทิพ รื่นวงษา ซึ่งได้เป็นผู้ประสานงานและช่วยจัดทำรูปเล่มหนังสือเฉลยและวิเคราะห์ข้อสอบและรายงานฉบับนี้ ข้าพเจ้าหวังเป็นอย่างมากว่า ผลงานชิ้นนี้จะเป็นการกระตุ้นให้การเรียน การสอน ในสาขาวิชาเคมีในประเทศไทยมีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้ระดับมาตรฐาน เพื่อให้ผู้สำเร็จปริญญาทางเคมีมีความสามารถและแข่งขันในการทำงานได้ในระดับแนวหน้าของชาติ

รศ.ดร.ภิญโญ พานิชพันธ์
หัวหน้านักวิจัย

คำนำ

รายงานนี้เป็นการวิเคราะห์ข้อสอบวิชาเคมีโอลิมปิก ที่ประเทศไทยได้เคยส่งนักเรียน ไปสอบแข่งขันในช่วงเวลา 10 ปี ที่ผ่านมา คือ ตั้งแต่พ.ศ.2533 ในการแข่งขันครั้งที่ 22 ที่ประเทศฝรั่งเศส จนถึง พ.ศ.2542 ซึ่งเป็นการแข่งขันครั้งที่ 31 ที่ประเทศไทยได้รับเกียรติเป็นเจ้าภาพ โดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยเป็นผู้สนับสนุนให้มีการวิเคราะห์ เนื่องจากเล็งเห็นปัญหาว่าการที่นักเรียน นักศึกษาไทยเรียนจบโดยมักไม่มีความสามารถในการทำกิจกรรมทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีได้อย่างที่ควรจะเป็น อาจจะเกิดจากปัจจัยใหญ่ในกระบวนการเรียนการสอน โดยเฉพาะการทดสอบและข้อสอบที่ใช้เป็นเกณฑ์เลื่อนชั้น ซึ่งอาจยังมีความบกพร่องไม่เป็นตามเกณฑ์ที่ควรจะเป็น โดยเฉพาะในด้านที่ไม่ได้ท้าทายให้ผู้สอบตรึกตรอง ขบปัญหาหลายตลบ วิเคราะห์ และสังเคราะห์จนได้ปัญญาและได้ปฏิบัติการจนทักษะมากพอ

ข้อสอบที่เลือกมาวิเคราะห์เป็นข้อสอบภาคทฤษฎี จำนวน 24 ข้อ และภาคปฏิบัติการ 6 ข้อ ซึ่งได้เลือกมาให้ครอบคลุมทุกสาขาวิชาเคมี โดยหลักเกณฑ์ที่ใช้การเลือกคือ ต้องเป็น ข้อสอบที่ดี ท้าทายใช้ความรู้หลายด้าน และไม่ควรเป็นข้อสอบที่ยากเกินไป สามารถใช้ความรู้เดิมที่มีอยู่เพื่อคิดต่อไปได้ โดยมีวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์ว่าเพื่อให้ครู-อาจารย์ได้เห็นว่าข้อสอบทั้งทฤษฎีและปฏิบัติที่ได้มาตรฐานควรเป็นอย่างไร ต้องการความรู้ทั้งพื้นฐานและทักษะการทำปฏิบัติการเพิ่มเติมอย่างไรบ้าง และมีส่วนที่ตรงกับทั้งหลักสูตรของ สสวท. และ syllabus ของเคมีโอลิมปิกสากลหรือไม่อย่างไร รวมทั้งได้วิเคราะห์ถึงวิธีคิดและทักษะที่ต้องมีในการได้คำตอบซึ่งได้เฉลยมาก่อนแล้วอย่างละเอียด ผลการวิเคราะห์ได้นำเสนอในรูปตารางซึ่งจะใช้ประกอบกับโจทย์และเฉลยที่มีอยู่ในภาคผนวก

ผลการวิเคราะห์ที่นำเสนอในรายงานนี้ได้วิเคราะห์โดยทีมอาจารย์ที่มีประสบการณ์ในการนำทีมโอลิมปิกไปแข่งขันหรือมีส่วนร่วมในการติวนักเรียนที่เตรียมตัวไปสอบแข่งขันโอลิมปิกนานาชาติหรือร่วมในการออกข้อสอบในการแข่งขันเคมีโอลิมปิกครั้งที่ 31 ที่ประเทศไทยเป็นเจ้าภาพ

ทีมผู้วิจัยหวังเป็นอย่างมากว่า รายงานเกี่ยวกับการวิเคราะห์และการเฉลยข้อสอบเคมีโอลิมปิกนี้ จะเป็นประโยชน์อย่างมากในการนำไปเผยแพร่ให้ ครู-อาจารย์ ต่าง ๆ ทราบ อันจะนำไปสู่การปรับปรุงกระบวนการเรียน การสอน และการสอบวิชาเคมีให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น เพื่อให้ผู้ที่ได้เรียนเคมีชั้นมัธยมและสำเร็จปริญญาทางเคมีมีความสามารถและทักษะทางเคมีเหมาะสมกับวิทยฐานะที่ได้ และสามารถแข่งขันได้ในระดับแนวหน้าของนานาชาติ

รศ.ดร.ภิญโญ พานิชพันธ์
หัวหน้านักวิจัย

บทสรุปผู้บริหาร

ในเวลา 10 ปีที่ผ่านมา ที่ประเทศไทยได้ส่งนักเรียนมัธยมปลายจำนวนปีละ 4 คน ไปแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ ณ ประเทศเจ้าภาพที่ต่าง ๆ กัน ปรากฏว่านักเรียนที่ได้เหรียญเงินมีทั้งหมด 9 คน เหรียญทองแดง 18 คน นอกนั้นได้เกียรติคุณประกาศและไม่ได้เหรียญรวม 13 คน เป็นที่น่าสังเกตว่าไม่มีผู้ได้รับเหรียญทอง โดยที่เหรียญเหล่านี้ไม่ได้หมายถึงว่าสอบได้ที่หนึ่ง สอง สาม แต่เป็นผลของการตัดเกรดประเภทหนึ่ง โดยที่ว่าผู้ที่ได้คะแนนต่ำกว่า 50-60 percentile อาจจะพลาดแม้แต่เหรียญทองแดง

ข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศของแต่ละปีมีทั้งภาคทฤษฎีและปฏิบัติการ ภาคทฤษฎีมักเป็นข้อสอบอัตนัยล้วนในลักษณะครอบคลุมเคมีหลายสาขาประมาณ 6 ข้อ และเป็นข้อสอบภาคปฏิบัติ 2 ข้อ ซึ่งท้าทายให้ทำการวิเคราะห์ ชั่ง ตวง วัด และการสังเคราะห์สาร โดยใช้อุปกรณ์และเครื่องมือหลากหลาย แต่ไม่ถึงกับว่านักเรียนไทยไม่คุ้นเคยกัน สังเกตได้ว่าการแข่งขันทุกครั้งนักเรียนไทยต่างคนต่างทำข้อสอบทฤษฎีได้ดีมากในบางข้อ แต่ไม่มีคนใดคนหนึ่งที่ทำได้ดีทุกข้อ การทำข้อสอบมักขาดการวิเคราะห์ และการตอบคำถามอย่างเป็นระบบและชัดเจน แต่ที่สำคัญกว่านี้คือว่า นักเรียนไทยมักได้คะแนนภาคปฏิบัติการด้อยกว่าทางภาคทฤษฎีมาก จนทำให้คะแนนรวมไม่นำไปสู่เหรียญทอง สาเหตุสำคัญของการไม่ได้คะแนนปฏิบัติการที่ดีคือ การเพิกเฉยต่อการปฏิบัติการในการเรียนการสอนของโรงเรียนมัธยมปลายในประเทศไทย

ข้อสอบเคมีโอลิมปิกใน 10 ปีที่ผ่านมานี้ ได้รับการแปลเป็นภาษาไทย และมีการเฉลย ข้อสอบในทุกปีที่ผ่านมา การวิเคราะห์ในครั้งนี้จึงเป็นเพียงการวิเคราะห์ วิจารณ์ ข้อสอบที่คณะผู้วิจัยซึ่งมีประสบการณ์ในการสอนติว แนะนำหรือร่วมทีมโอลิมปิกได้สรรมาว่า มีคุณภาพดีอย่างไร ว่าต้องใช้ความรู้ทางเคมีทางด้านใด การที่จะทำโจทย์และทำการทดลองได้ต้องใช้วิธีคิดวิธีทำอย่างไร อาศัยระดับความรู้ในหลักสูตรหรือเหนือหลักสูตรมัธยมปลายเท่าไร ทั้งนี้เพื่อจะได้รายงานที่จะเป็นประโยชน์ต่อ ครู และนักเรียนมัธยมปลายในอนาคต แต่ไม่ใช่เพื่อใช้ในการแข่งขันเคมีโอลิมปิกเท่านั้น แต่เพื่อจะให้คนเหล่านี้ใช้ประโยชน์ในการยกระดับการเรียน การสอน และการทดสอบขีดความสามารถของผู้ที่จะได้รับวิทยะฐานะระดับต่าง ๆ ว่าดีพอเพื่อทำงานได้หรือไม่ หรืออยู่ในระดับที่สามารถแข่งขันได้ในเวทีนานาชาติอันเป็นเวทีสำหรับการส่งสินค้าและเทคโนโลยีที่แท้จริงหรือไม่

กระบวนการคัดเลือกนักเรียนภายในประเทศมาเข้าสอบแข่งขันเพื่อได้ตัวแทนประเทศไทย 4 คนนั้น ทำกันทั่วประเทศไทย และเริ่มจากนักเรียนมัธยมปลายปีละหลายหมื่นคน สิ้นสุดโดยการแข่งขันระดับประเทศ เพื่อชิงเหรียญต่าง ๆ ผู้ที่เข้ารอบสุดท้ายเพื่อไปแข่งขันระดับนานาชาติ จะได้รับการฝึกอบรม (ติว) ทั้งทางภาคทฤษฎีและปฏิบัติการ โดยอาจารย์จากมหาวิทยาลัยที่เชี่ยวชาญเกี่ยวกับเคมีโอลิมปิก และสนใจ

ทางการเรียนการสอนระดับมัธยมปลาย นอกจากนี้ท่านเหล่านี้ยังอุทิศตนให้ความใกล้ชิดกับนักเรียนด้วย ฉะนั้นการที่จะทำให้ประเทศได้เหรียญทองและเหรียญอื่น ๆ ในเปอร์เซ็นต์ที่สูงขึ้นมิใช่ของที่จะแก้ไขได้ง่าย ๆ โดยใช้อาจารย์ที่มีตำแหน่งวิชาการโดยเฉลี่ยที่ดีกว่าในปัจจุบัน แต่จะต้องวิเคราะห์ถึงปัจจัยในกระบวนการฝึกอบรมนักเรียนทั้งหมด รวมทั้งรางวัลต่ออาจารย์ทางด้านวิชาการเหล่านี้ด้วย

ข้อเสนอแนะเพิ่มเติมในการที่จะทำให้นักเรียนได้เหรียญที่ดี และในจำนวนมากกว่าที่เป็นมาคือ การทำสิ่งที่เช่นเคยทำมาก่อน แต่ทำให้มากขึ้นและจริงจังขึ้น เช่นการที่นักเรียนต้องผ่านการสอบซ้อมกับข้อสอบทั้งภาคทฤษฎีและปฏิบัติการตามเวลาและสถานการณ์ที่จำลองความเป็นจริงหลาย ๆ ครั้ง การที่นักเรียนจะต้องมีวินัยในการเข้าค่ายอย่างจริงจังและนานกว่านี้เป็นอันมาก ซึ่งต้องอาศัยการสนับสนุนจากผู้ปกครองด้วย

ประสบการณ์จากการได้เป็นและทำข้อสอบแคมีโอลิมปิกต้องได้รับการสนับสนุนทั้งจากภาครัฐและเอกชน ให้นำไปเป็นประโยชน์ต่อครู อาจารย์ นักเรียน และนักศึกษาอย่างจริงจังให้ได้ โดยที่ว่า ในที่สุดการสอบได้เมื่อจบชั้นมัธยม การสอบเข้ามหาวิทยาลัย และการสอบระดับปีต่าง ๆ ในมหาวิทยาลัย ต้องมีส่วนหนึ่งที่เป็นคัดนัยและอาศัยความรู้จากหลายสาขา และมีข้อสอบภาคปฏิบัติการที่ใช้ unknown ในสภาวะจำกัดเวลาและเครื่องมือ เพื่อให้ผู้สอบต้องเตรียมตัวก่อนเข้าสอบอย่างขมักเขม้นและจริงจังกว่าที่ผ่านมา ซึ่งหมายความว่าครู อาจารย์ ในระดับต่าง ๆ ต้องคุ้นเคย และใช้ประโยชน์จากข้อสอบประเภทนี้มาก่อน

สุดท้ายนี้ คณะผู้วิจัย ขอชี้แจงว่าการสอบโอลิมปิกในวิชาที่ต่าง ๆ กันไม่ว่าจะเป็น คณิตศาสตร์ เคมี ชีววิทยา คอมพิวเตอร์ จะมีข้อสอบในลักษณะที่ต่างกันได้มาก มีตัวแทนประเทศไปแข่งขันในจำนวนที่แตกต่างกัน และมีจำนวนประเทศเข้าแข่งขันที่ไม่เท่ากันอย่างมาก ฉะนั้น เราจะวิเคราะห์และสรุปจากประสบการณ์ของวิชาหนึ่งเพื่อไปใช้กับอีกวิชาหนึ่งไม่ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งจำนวนเหรียญและประเภทของเหรียญ

บทคัดย่อ

1. การวิจัยนี้เป็นการวิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ ที่ประเทศไทยได้ส่งนักเรียนไปสอบแข่งขันในระยะเวลา 10 ปีที่ผ่านมา โดยจะเลือกข้อสอบมาประมาณร้อยละ 40 ที่ครอบคลุมสาขาเคมีทุกสาขา

2. การวิเคราะห์ข้อสอบทำโดยคัดเลือกข้อสอบภาคทฤษฎี จำนวน 24 ข้อ และภาคปฏิบัติการ 6 ข้อ จากข้อสอบทั้งหมดประมาณ 80 ข้อ ที่มีอยู่ทั้งหมดระหว่าง พ.ศ.2533 (ประเทศไทยเข้าร่วมแข่งขันเป็นครั้งแรก) จนถึง พ.ศ.2542

3. หลักเกณฑ์ในการคัดเลือกข้อสอบคือ ต้องเป็นข้อสอบที่ดี ท้าทาย ใช้ความรู้หลายด้าน และไม่ควรจะเป็นข้อสอบที่ยากเกินไป สามารถใช้ความรู้เดิมที่มีอยู่เพื่อคิดต่อไปได้ และควรเป็นข้อสอบที่อยู่ในระดับ 1-4 ของระดับข้อสอบเคมีโอลิมปิกสากล (ระดับ 1 ค่อนข้างง่าย อยู่ในหลักสูตร, ระดับ 4 ค่อนข้างยาก ไม่อยู่ในหลักสูตร)

4. วัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์ข้อสอบ เพื่อให้ครู-อาจารย์ ได้เห็นว่าข้อสอบที่ได้มาตรฐานควรเป็นอย่างไร และต้องการพื้นฐานอะไรบ้าง และมีส่วนที่ตรงกับหลักสูตรทั้งของ สสวท. และ syllabus ของเคมีโอลิมปิกสากลหรือไม่

5. เกณฑ์มาตรฐานของการวิเคราะห์ข้อสอบมีองค์ประกอบดังนี้คือ อยู่ในเคมีสาขาใด ระดับของข้อสอบ เนื้อหามีอยู่ในหลักสูตรของ สสวท. หรือไม่ พบในตำราใดบ้างทั้งในประเทศไทยและต่างประเทศ ความรู้ที่ต้องมีเพื่อใช้ทำข้อสอบ ความรู้ ความชำนาญอื่น ๆ ที่ต้องการโดยเฉพาะทางด้านปฏิบัติการ และที่สำคัญคือวิธีคิดและทำในการได้คำตอบ

6. ผลการวิเคราะห์ของข้อสอบแต่ละข้อตามหลักเกณฑ์ดังกล่าวได้แสดงไว้รูปของตาราง ตารางละ 1 ข้อ เพื่อง่ายแก่การติดตาม ในข้อสอบแต่ข้อได้มีการสรุปของเนื้อหาของข้อสอบ รวมทั้งมีข้อคิดเห็นและเสนอแนะต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับข้อสอบนั้น ๆ

7. ใน 10 ปีที่ผ่านมา มีนักเรียนไทยไปสอบแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ 40 คน ได้ 9 เหรียญเงิน 18 เหรียญทองแดง และ 3 ใบเกียรติคุณประกาศ แต่ไม่มีผู้ใดได้เหรียญทองเลย

8. เพื่อจะให้นักเรียนไทยแข่งขันได้ดีขึ้นโดยเฉลี่ยและเพื่อให้ได้เหรียญทอง คณะผู้วิจัยได้เสนอแนะว่า

8.1 ผลการวิเคราะห์ทำให้เห็นแนวโน้มในแต่ละหัวข้อและเนื้อเรื่องได้ชัดเจน จึงควรที่จะทำเอกสารประกอบเรื่องนั้น ๆ รวมทั้งมีตัวอย่างโจทย์ให้ทำ และมีคู่มือเฉลย แสดงวิธีทำและเหตุผลในการได้คำตอบอย่างละเอียด

8.2 ในด้านปฏิบัติการ ซึ่งจากการวิเคราะห์เห็นแนวโน้มชัดเจนเช่นกัน เช่น การใช้วิธีการทางเคมีอินทรีย์ในการกลั่นและเตรียมสาร การไตเตรท โครมาโตกราฟี ควรจัดให้นักเรียนทำภาคปฏิบัติการ ในหัวข้อเหล่านี้บ้าง และให้มีการฝึกในสถานการณ์จริง จนนักเรียนมีความชำนาญ

8.3 ในการเตรียมนักเรียนไปแข่งขัน ควรให้นักเรียนเข้าค่ายอย่างเป็นจริงเป็นจังมากขึ้น จัดให้นักเรียนได้ทำข้อสอบทั้งภาคทฤษฎีและภาคปฏิบัติการในรูปแบบการจำลองสถานการณ์ทำข้อสอบจริง แล้วให้มีการวิเคราะห์ วิจารณ์ การทำข้อสอบแต่ละข้ออย่างลึกซึ้ง

9. ควรให้มีการนำเอาข้อสอบของเคมีโอลิมปิกไปใช้เป็นประโยชน์ในการเรียน การสอนในทั่วประเทศไทยทั้งภาคทฤษฎี และภาคปฏิบัติการ เช่น ควรให้มีการเผยแพร่ในทั่วถึงยิ่งขึ้นในทุกโรงเรียนมัธยมปลาย

10. ควรสนับสนุนให้อาจารย์ชั้นมัธยมนำข้อสอบเคมีโอลิมปิกบางส่วนไปพิจารณาเพื่อใช้สอบคัดเลือกนักเรียนมัธยมตามความสามารถอย่างแท้จริง หรืออาจให้มีการนำไปคัดเลือกนักศึกษาในมหาวิทยาลัยในการให้เกียรตินิยม นอกเหนือจากคะแนนที่ได้จากการสอบธรรมดา

11. ควรนำข้อสอบทางปฏิบัติการไปทำการเรียนการสอนในโรงเรียนที่มีเครื่องมือ อุปกรณ์ที่จะทำการทดลองอย่างดีได้ และนำผลการทดลองและประสบการณ์เป็นส่วนหนึ่งของคะแนนวิชาเคมี เพื่อคัดเลือกนักเรียนดีเด่น และควรมีวิธีจัดการให้นักเรียนที่มีความชำนาญเพิ่มเติมนี้ ได้รับการยกเว้นทำปฏิบัติการเมื่อเข้าเรียนปี 1 ในมหาวิทยาลัยได้

ABSTRACT

1. This work analyses examination problems of the International Chemistry Olympiad of the last 10 years during which Thailand has sent high-school finalists to participate. About 40 percent of both the theoretical and practical examination problems covering a wide range of chemistry were selected for analysis.

2. In all, we have scrutinized 24 theoretical problems and 6 practical problems from a total of 80 problems between years 1990 (first year) – 1999 (most recent year of participation).

3. The problems selected were modern, relevant, encompassing several aspects of chemistry and of reasonable difficulty to high school students, who are knowledgeable up to their level of education and have the wit to marshall all that they know to solve these problems on papers and while on their feet.

4. The chemistry teacher and professor should glean from our in-depth analyses what chemistry problems with high standards should look like, what fundamental knowledge is needed to solve them and how much more is needed above and beyond the syllabus of the Institute for the Promotion of Teaching Science and Technology's chemistry textbook set.

5. Each selected problem was thus analysed according to the level of difficulty, subject category in chemistry teaching and sources of data and information required (e.g., local and/or international textbooks). Other academic disciplines, general knowledge and practical skills needed for problem solving were also suggested.

6. These analyses are tabulated according to the points above with additional comments and suggestions.

7. Of the 40 Thai finalists competing in the Chemistry Olympiads, we have won 9 silvers, 18 bronzes and 3 merit certificates : not a single gold medal so far.

8. From their personal past involvement in tutoring and accompanying students to International Chemistry Olympiads, our researchers have come up with the following suggestions for winning better and more medals consistently :

8.1 Certain tendencies and subject matters are noticeable in the theoretical problems and these should be exploited for the benefit of the students in terms of detailed worked examples and systematic solutions to problems for easy point scoring by students in examination situation.

8.2 In the practicals, similar tendencies are also seen, e.g., distillation and preparation of organic compounds, titration, chromatography. Practicals should be given to students as many times as possible in simulation of actual examinations.

8.3 In the run-up to the international competition, mock-up examinations should be followed by post-test analysis, critique and in-depth reworking of each answer of individual students.

9. High schools with a science programme should benefit from these problems (theoretical and practical) by adopting some or part of them for students to work on.

10. Teachers should use some or part of these problems for distinguishing excellent from good students by giving extra marks in addition to what they normally obtain in ordinary examinations.

11. Practical laboratory works should be used in schools having apparatuses and dedicated teachers, who may give students enough practical experience, so that they may be exempted from first-year university practical in chemistry, thus freeing some university students and teachers for other works.

สารบัญ

		หน้า
กิตติกรรมประกาศ		i
คำนำ		ii
บทสรุปสำหรับผู้บริหาร		iii
บทคัดย่อ		v
ABSTRACT		vii
สารบัญ		ix
สารบัญตารางของเนื้อเรื่อง		xi
บทที่ 1	**บทนำ**	1
	1.1 การแข่งขันโอลิมปิกวิชาการเป็นการพัฒนาความสามารถพิเศษทางปัญญาของเยาวชน	1
	1.2 ประเทศไทยได้ส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันโอลิมปิกวิชาการตั้งแต่ พ.ศ.2532	1
	1.3 หลายหน่วยงานร่วมรับผิดชอบในการส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันโอลิมปิกวิชาการ	2
	1.4 เยาวชนไทยที่จะเข้าแข่งขันต้องผ่านการคัดเลือกและเข้ากิจกรรมอบรมเข้ม	3
	1.5 ผลการสอบของเยาวชนไทยที่ไปแข่งขันโอลิมปิกวิชาการในสาขาต่าง ๆ	3
	1.6 โจทย์ข้อสอบ การให้คะแนน และการตัดเกรดให้เหรียญรางวัลของการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ	4
	1.7 วัตถุประสงค์การส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันเคมีโอลิมปิก	5
	1.8 ผลการแข่งขันเคมีโอลิมปิกของเยาวชนไทย	6
	1.9 ประเทศไทยเป็นเจ้าภาพการแข่งขันโอลิมปิกวิชาการระหว่างประเทศ	7
	1.10 การแข่งขันเคมีโอลิมปิกจะช่วยให้มีการปรับปรุงหลักสูตร	7

สารบัญ (ต่อ)

		หน้า
บทที่ 2	**ขอบเขตของการวิจัยและวิธีดำเนินการวิจัย**	9
	2.1 ขอบเขตของการวิจัย	9
	2.2 วิธีดำเนินการวิจัย	9
	2.2.1 การคัดเลือกทีมวิจัย	9
	2.2.2 การคัดเลือกข้อสอบ	10
	2.2.3 การดำเนินการวิเคราะห์	10
บทที่ 3	**ผลการวิเคราะห์**	12
	3.1 สรุปเนื้อหาข้อสอบที่เลือกมาวิเคราะห์	12
	3.2 ประเด็นของการวิเคราะห์ข้อสอบโดยรวม	13
	3.3 ผลการวิเคราะห์ข้อสอบภาคทฤษฎี จำนวน 24 ข้อ	13
	3.4 ผลการวิเคราะห์ข้อสอบภาคปฏิบัติการ จำนวน 6 ข้อ	13
บทที่ 4	**ข้อวิจารณ์และเสนอแนะ**	48
	4.1 ข้อวิจารณ์	48
	4.1.1 ลักษณะของข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ	48
	4.1.2 ผลการสอบของนักเรียนไทย	48
	4.2 ข้อเสนอแนะ	50
	4.2.1 แนวปฏิบัติเพื่อยกระดับการได้เหรียญรางวัลในการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศของผู้แทนเยาวชนไทย	50
	4.2.2 การเอาข้อสอบของเคมีโอลิมปิกไปใช้เป็นประโยชน์ต่อการเรียนการสอนทั่วประเทศไทย	51
	4.3 ตำราเคมีที่ควรมีไว้ใช้	52
ภาคผนวก		54

สารบัญตารางของเนื้อเรื่อง

ตารางที่		หน้า
1	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2533 ประเทศฝรั่งเศส สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล	14
2	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2533 ประเทศฝรั่งเศส สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ นภดล ไชยคำ	15
3	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์ สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิณ วิไลรัตน์	16
4	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล	18
5	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 8 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีนิวเคลียร์ ผู้วิเคราะห์ นภดล ไชยคำ	19
6	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2538 ประเทศจีน สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิณ วิไลรัตน์	20
7	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2538 ประเทศจีน สาขา เคมีอินทรีย์ ชีวเคมี และเคมีฟิสิคัล ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิ่ม	22
8	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีอนินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล	23
9	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิณ วิไลรัตน์	24
10	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล	25
11	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 7 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล	26

สารบัญตารางของเนื้อเรื่อง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่		
12	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขาเคมีอินทรีย์และชีวเคมี ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิ่ม	27
13	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขาเคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นิยนา ชวนเกริกกุล	28
14	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขาเคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ มงคล ไชยคำ	30
15	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 7 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขาเคมีอินทรีย์และเคมีฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล	31
16	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นิยนา ชวนเกริกกุล	32
17	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีนิวเคลียร์ เคมีอินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิ่ม	33
18	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 3 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เลขะสกุล	34
19	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิณ วิไลรัตน์	35
20	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล	36
21	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 7 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขาเคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เลขะสกุล	37
22	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2542 ประเทศไทย สาขาเคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ มงคล ไชยคำ	38

สารบัญตารางของเนื้อเรื่อง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
23	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 5 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา ชีวเคมี และเคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล	39
24	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิ่ม	40
25	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์ สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิณ วิไลรัตน์	41
26	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 1 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิ่ม	43
27	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล	44
28	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นภดล ไชยคำ	45
29	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 1 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล	46
30	วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล	47
	ภาคผนวก	54
ข้อที่		
1	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 2 ปี 2533 ประเทศฝรั่งเศส สาขา เคมีวิเคราะห์	55
2	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีที่ข้อที่ 4 ปี 2533 ประเทศฝรั่งเศส สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	59

ภาคผนวก (ต่อ)

ข้อที่		หน้า
3	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 1 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์ สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	65
4	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 6 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีอินทรีย์	69
5	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 8 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีนิวเคลียร์	73
6	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 5 ปี 2538 ประเทศสาธารณรัฐประชาชนจีน สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	77
7	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 6 ปี 2538 ประเทศสาธารณรัฐประชาชนจีน สาขา เคมีอินทรีย์ ชีวเคมี และเคมีฟิสิคัล	80
8	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 2 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีอนินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์	84
9	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 4 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	89
10	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 6 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีอินทรีย์	92
11	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 7 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย สาขา เคมีอินทรีย์	97
12	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 1 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี	102

ภาคผนวก (ต่อ)

ข้อที่		หน้า
13	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 4 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขา เคมีวิเคราะห์	106
14	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 5 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขา เคมีอินทรีย์	110
15	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 7 ปี 2540 ประเทศแคนาดา สาขา เคมีอินทรีย์ และเคมีฟิสิกัล	114
16	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 1 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีวิเคราะห์	118
17	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีนิวเคลียร์ เคมีอินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์	123
18	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 3 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีอินทรีย์	130
19	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 5 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	138
20	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 6 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีอินทรีย์	141
21	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 7 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีอินทรีย์	147
22	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 1 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	149

ภาคผนวก (ต่อ)

ข้อที่		หน้า
23	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 5 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา ชีวเคมี และเคมีอินทรีย์	154
24	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคทฤษฎีข้อที่ 6 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี	159
25	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 2 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์ สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์	164
26	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 1 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี	168
27	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 2 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์ สาขา เคมีวิเคราะห์	176
28	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย สาขา เคมีวิเคราะห์	182
29	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 1 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีอินทรีย์	188
30	เนื้อหาของข้อสอบและบทเฉลยของข้อสอบภาคปฏิบัติการข้อที่ 2 ปี 2542 ประเทศไทย สาขา เคมีอินทรีย์	195

บทที่ 1
บทนำ

1.1 การแข่งขันโอลิมปิกวิชาการเป็นการพัฒนาความสามารถพิเศษทางปัญญาของเยาวชน

การแข่งขันโอลิมปิกวิชาการ เกิดจากกลุ่มวิชาการกลุ่มหนึ่งที่มีความคิดและความเชื่อว่าในทุกประเทศย่อมมีเยาวชนผู้มีอัจฉริยะทางปัญญาอยู่เป็นจำนวนมาก และเป็นทรัพยากรบุคคลที่มีความสำคัญยิ่งต่อการพัฒนาประเทศ หากจัดให้เยาวชนเหล่านั้นมาแข่งขันกันในด้านวิชาการ เช่นเดียวกับการแข่งขันกีฬาโอลิมปิก ก็น่าจะเป็นการพัฒนาความสามารถพิเศษทางปัญญาของเยาวชนให้มีความสามารถยิ่ง ๆ ขึ้นไป อันจะเป็นผลดีต่อการพัฒนาประเทศในระยะยาว

จากแนวคิดดังกล่าว ในปี พ.ศ.2502 ประเทศสาธารณรัฐสังคมนิยมโรมาเนีย จึงได้เป็นเจ้าภาพจัดการแข่งขันคณิตศาสตร์โอลิมปิกขึ้นเป็นครั้งแรก จากจุดเริ่มต้นนี้เอง ทำให้นานาประเทศ เห็นคุณค่าและประโยชน์ของการจัดการแข่งขันนี้ จึงได้ส่งเยาวชนของตนเข้าร่วมการแข่งขันเพิ่มมากขึ้นทุกปี และได้มีการแข่งขันวิชาการต่าง ๆ เพิ่มขึ้น คือ ฟิสิกส์เริ่มในปี พ.ศ.2510 เคมีเริ่มในปี พ.ศ.2512 คอมพิวเตอร์เริ่มในปี พ.ศ.2532 ชีววิทยาเริ่มในปี พ.ศ.2533 และดาราศาสตร์เริ่มในปี พ.ศ.2540 ตามลำดับ

การแข่งขันโอลิมปิกวิชาการระหว่างประเทศเป็นกิจกรรมที่จะช่วยสร้างบรรยากาศด้านวิชาการ กระตุ้นให้มีการปรับปรุงหลักสูตร และการเรียน การสอนให้มีมาตรฐานสูงขึ้นทัดเทียมกับนานาประเทศ รวมถึงครูผู้สอนจะมีความตื่นตัวมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งจะช่วยให้เยาวชนไทยมีความสนใจในการศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมากขึ้น รวมทั้งเป็นการเปิดโอกาสให้เยาวชนที่มีศักยภาพสูงในด้านปัญญาได้มีโอกาสแสดงออกและพัฒนาศักยภาพของตนเองได้อย่างเต็มที่อันเป็นปัจจัยสำคัญในการพัฒนาทรัพยากรบุคคลที่จะเป็นอนาคตของชาติต่อไป นอกจากนี้ยังช่วยให้ครูและนักเรียนได้มีโอกาสรับประสบการณ์ตรงจากการแลกเปลี่ยนความรู้ ความคิดเห็น และเสริมสร้างสัมพันธภาพและความเข้าใจอันดีกับครูและเยาวชนจากนานาประเทศอันจะยังประโยชน์และคุณค่านานัปการ

1.2 ประเทศไทยได้ส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันโอลิมปิกวิชาการตั้งแต่ พ.ศ.2532

ประเทศไทยได้ส่งเยาวชนเข้าร่วมแข่งขันโอลิมปิกวิชาการระหว่างประเทศเป็นครั้งแรกในปี พ.ศ.2532 โดยส่งเยาวชนไทยจำนวน 6 คน ไปร่วมแข่งขันคณิตศาสตร์โอลิมปิกระหว่างประเทศ ครั้งที่ 30 ณ ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน (เยอรมันตะวันตก) ผลการแข่งขัน ปรากฏว่าผู้แทนเยาวชนไทยสามารถสร้างชื่อเสียงให้เป็นที่ประจักษ์แก่นานาชาติ โดยได้รับรางวัลเหรียญทองแดง 1 เหรียญ และเกียรติคุณประกาศ 2 รางวัล และในปีเดียวกันนั้นประเทศไทยยังได้ส่งผู้แทนไปเข้าสังเกตการณ์การแข่งขันเคมีโอลิมปิกที่เมืองฮัลเล ประเทศสหพันธ์รัฐเยอรมันตะวันออก ในปีต่อ ๆ มา ประเทศไทยก็ได้ส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันโอลิมปิกวิชา

การในวิชา คณิตศาสตร์ เคมี ฟิสิกส์ ชีววิทยา และคอมพิวเตอร์ ผลการแข่งขันแสดงให้เห็นว่าเยาวชนไทยมีความสามารถไม่น้อยกว่าเยาวชนจากทั่วโลก กล่าวคือตั้งแต่เริ่มส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันโอลิมปิกวิชาการในปี 2532 จนถึงปี 2541 รวมเป็นเวลา 10 ปี ประเทศไทยได้ส่งเยาวชนไปแข่งขันโอลิมปิกวิชาการในวิชาคณิตศาสตร์ เคมี ฟิสิกส์ ชีววิทยา และคอมพิวเตอร์ รวมทั้งสิ้น 204 คน และได้รับรางวัลมาแล้วเป็นเหรียญทอง 7 เหรียญ เหรียญเงิน 27 เหรียญ เหรียญทองแดง 62 เหรียญ และเกียรติคุณประกาศ 26 รางวัล

1.3 หลายหน่วยงานร่วมรับผิดชอบในการส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันโอลิมปิกวิชาการ

หลายหน่วยงานได้ร่วมกันรับผิดชอบในโครงการจัดส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันคณิตศาสตร์ วิทยาศาสตร์ โอลิมปิกระหว่างประเทศ โดยมีหน่วยงานต่าง ๆ ทั้งภาครัฐและเอกชน ดังนี้

- สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
- สมาคมวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย ในพระบรมราชูปถัมภ์
- สมาคมคณิตศาสตร์แห่งประเทศไทย ในพระบรมราชูปถัมภ์
- สมาคมคอมพิวเตอร์แห่งประเทศไทย ในพระบรมราชูปถัมภ์
- สาขาชีววิทยา สมาคมวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย ในพระบรมราชูปถัมภ์
- สมาคมเคมี
- สมาคมฟิสิกส์ไทย
- ทบวงมหาวิทยาลัย
- กรมสามัญศึกษา
- องค์กรเอกชน

ทั้งนี้โดยได้รับการสนับสนุนจากสมเด็จพระเจ้าพี่นางเธอเจ้าฟ้ากัลยานิวัฒนา กรมหลวงนราธิวาสราชนครินทร์ องค์อุปถัมภ์โครงการ โดยตั้งแต่ประเทศไทยส่งผู้แทนเยาวชนไทยไปร่วมแข่งขันคณิตศาสตร์ โอลิมปิกระหว่างประเทศ เป็นครั้งแรก ในปี พ.ศ.2532 เป็นต้นมา สมเด็จพระเจ้าพี่นางเธอเจ้าฟ้ากัลยาณิวัฒนาฯ ได้ทรงให้การสนับสนุนโครงการมาโดยตลอด ได้ประทานเงินส่วนพระองค์สนับสนุนโครงการ เสด็จประทานเกียรติบัตรแก่นักเรียนที่ผ่านการอบรมเข้ม ครั้งที่ 2 และนักเรียนที่ได้รับคัดเลือกให้เป็นผู้แทนเยาวชนไทยไปแข่งขันระหว่างประเทศ และทรงประทานพระอนุญาตให้จัดตั้ง "กองทุนสมเด็จพระเจ้าพี่นางเธอเจ้าฟ้ากัลยาณิวัฒนาฯ เพื่อโครงการโอลิมปิกวิชาการ" และชมรมโอลิมปิกวิชาการ

สำหรับงบประมาณในการจัดส่งเยาวชนไทยไปแข่งขัน ซึ่งรวมทั้งการจัดฝึกอบรมเข้ม ส่วนใหญ่จะเป็นงบประมาณแผ่นดิน ซึ่งสถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี เป็นผู้เสนอของบประมาณจากรัฐ

1.4 เยาวชนไทยที่จะเข้าแข่งขันต้องผ่านการคัดเลือกและเข้ากิจกรรมอบรมเข้ม

การคัดเลือกผู้แทนเยาวชนไทยเพื่อเข้าแข่งขันโอลิมปิกวิชาการระหว่างประเทศแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนคือ

1. มีการสอบคัดเลือกนักเรียน 2 รอบ โดยเปิดรับสมัครนักเรียนที่กำลังศึกษาในระดับมัธยมศึกษาจากทั่วประเทศ และสอบคัดเลือกไว้วิชาละ 20 - 25 คน (จากจำนวนผู้สอบประมาณ 7000 คน ในปี 2534 จนถึง 13,200 คน ในปี 2543)
2. จัดฝึกอบรมเข้ม 3 ครั้ง แก่นักเรียนที่คัดเลือกจากขั้นตอนที่ 1 เพื่อเพิ่มพูนความรู้และประสบการณ์
   - ในเดือนตุลาคม จะคัดเลือกนักเรียนไว้วิชาละ 10 - 15 คน
   - ระหว่างเดือนมีนาคม - เมษายน จะคัดเลือกนักเรียนไว้ วิชาละ 4 - 6 คน เพื่อเป็นผู้แทนเยาวชนไทย
   - ระหว่างเดือนพฤษภาคม - มิถุนายน เตรียมความพร้อมให้แก่ผู้แทนเยาวชนไทยในแต่ละวิชาก่อนเดินทางไปแข่งขัน
3. การเดินทางไปแข่งขันระหว่างประเทศในเดือนกรกฎาคม

   โดยคณะผู้แทนเยาวชนไทยที่ได้รับคัดเลือกพร้อมทั้งคณะอาจารย์ ประกอบด้วยหัวหน้าทีม รองหัวหน้าทีม และผู้จัดการทีม ในบางคณะอาจจะมีผู้สังเกตการณ์ไปร่วมด้วย จะเดินทางไปเข้าร่วมแข่งขัน ณ ประเทศเจ้าภาพที่จัดการแข่งขันแต่ละวิชา

1.5 ผลการสอบของเยาวชนไทยที่ไปแข่งขันโอลิมปิกวิชาการในสาขาต่าง ๆ

ผลการได้รางวัลจากการแข่งขันโอลิมปิกวิชาการระหว่างประเทศในสาขาวิชา ชีววิทยา คณิตศาสตร์ คอมพิวเตอร์ เคมี ฟิสิกส์ ตั้งแต่ประเทศไทยได้เริ่มส่งเยาวชนไทยเข้าแข่งขันในครั้งแรกจนถึงปัจจุบันมีดังแสดงในตาราง

สาขาวิชา	พ.ศ.ที่ส่งแข่งขัน	รวมจำนวนครั้งที่ร่วมแข่งขัน	รวมเหรียญที่ได้	จำนวนประเทศที่เข้าแข่งขัน	อันดับของประเทศไทย
คณิตศาสตร์	2532	11	3 เหรียญเงิน 18 เหรียญทองแดง 16 เกียรติคุณประกาศ	50-75	25-47
คอมพิวเตอร์	2534	9	3 เหรียญทอง 8 เหรียญเงิน 16 เหรียญทองแดง	23-66	2-28

สาขาวิชา	พ.ศ.ที่ส่งแข่งขัน	รวมจำนวนครั้งที่ร่วมแข่งขัน	รวมเหรียญที่ได้	จำนวนประเทศที่เข้าแข่งขัน	อันดับของประเทศไทย
เคมี	2533	10	9 เหรียญเงิน 18 เหรียญทองแดง 3 เกียรติคุณประกาศ	28-51	21-24
ชีววิทยา	2534	9	6 เหรียญทอง 10 เหรียญเงิน 17 เหรียญทองแดง	9-36	3-12
ฟิสิกส์	2533	10	3 เหรียญทองแดง 9 เกียรติคุณประกาศ	31-62	25-32

1.๖ โจทย์ข้อสอบ การให้คะแนน และการตัดเกรดให้เหรียญรางวัลของการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ

ข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศออกโดยคณะกรรมการวิชาการของประเทศเจ้าภาพ ตามหลักสูตรและเกณฑ์ ซึ่งคณะกรรมการเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศได้จัดไว้ให้ และก่อนจะมีการแข่งขันกรรมการวิชาการของประเทศเจ้าภาพจะส่งข้อสอบตัวอย่างทั้งทฤษฎีและปฏิบัติการ เพื่อเป็นแนวทางให้ประเทศเข้าแข่งขันให้พิจารณาและวิจารณ์ก่อน เมื่อประเทศต่าง ๆ มาชุมนุมเพื่อแข่งขันในประเทศเจ้าภาพ กรรมการวิชาการของแต่ละประเทศจะมีโอกาสได้เห็นข้อสอบชุดใหญ่ที่จะนำไปใช้ในการแข่งก่อนที่นักเรียนจะสอบ ทั้งนี้เพื่อจะได้มีการถก วิจารณ์ แก้ไข และเรียบเรียงโจทย์ ข้อสอบ ทั้งทฤษฎีและปฏิบัติร่วมกับกรรมการวิชาการเจ้าภาพเพื่อจะได้ข้อสอบตัวจริงที่เหมาะสมกับนักเรียนทั่ว ๆ ไปให้มากที่สุดเพื่อใช้ในการสอบ

ข้อสอบภาคทฤษฎีที่คณะผู้วิจัยได้สรรหามาเป็นตัวอย่างที่ดีของข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ ข้อสอบแต่ละข้อจะเป็นโจทย์อัตนัย จึงมักเป็นปัญหาทางโครงสร้างของโมเลกุล ของสสาร และของธาตุ ปัญหาทางเทอร์โมไดนามิกส์ ปัญหาทางการวิเคราะห์ ปัญหาเกี่ยวกับการคำนวณ ฉะนั้นนักเรียนจะต้องใช้ข้อมูลที่ให้มาซึ่งได้จากการทดลองมาก่อน และนักเรียนยังพึ่งความรู้ทั่วไปของตนเองในการแก้ปัญหาเหล่านี้

การให้คะแนนของกรรมการจะให้ตามขั้นตอนและประเด็นของการแก้ปัญหานั้นตามที่ผู้ออกข้อสอบได้กำหนดไว้แล้ว ดังนั้นผู้ตรวจคำตอบจะให้คะแนนโดยดูจากวิธีทำ หน่วยที่ใช้ และตัวเลข หรือสูตรโครงสร้างที่ได้ในแต่ละขั้นตอน

ข้อสอบทางภาคปฏิบัติที่ได้เฟ้นมาเป็นตัวแทนของข้อสอบที่ดี ซึ่งมักจะให้นักเรียนทำการวัด การชั่ง และการควงสิ่งที่เป็น unknown เพื่อจะได้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องและแม่นยำ โดยอาศัยเครื่องมือและอุปกรณ์ง่าย ๆ การทำข้อสอบอาจจะมีการทำการสังเคราะห์สาร ทำสารให้บริสุทธิ์ อาจมีการกลั่น การกรองสาร หรืออาจจะมีการตามอัตราเร็วของปฏิกิริยา และมีการใช้เครื่องมือ microscale หรือเครื่องวัดทางอิเล็กโทรนิกส์บ้าง ทั้งนี้นักเรียนที่เข้าสอบทุกคนจะได้เครื่องมือและอุปกรณ์ทุกอย่างที่เหมือนกันมากที่สุดและในสภาพที่ใกล้เคียงกันที่สุด ข้อสอบประเภทที่มีการทดสอบง่าย ๆ และเร็ว เพื่อสรุปว่าสาร unknown เป็นประเภทอะไรก็มีอยู่เป็นครั้งคราว แต่นับได้ว่าเป็นส่วนย่อยของข้อสอบข้อใหญ่ที่ต้องใช้การทำเป็นเวลาหลายชั่วโมง และมีความซับซ้อนมาก

การให้คะแนนของกรรมการเป็นไปตามขั้นตอนและประเด็นของการทำการทดลองที่ผู้ออกข้อสอบได้กำหนดไว้ ดังนั้น ผู้ตรวจคำตอบจะดูตัวเลขที่ได้ หน่วย และโครงสร้างที่ได้จากการทำแต่ละขั้นตอน ในการแข่งขันมีการให้โอกาสนักเรียนทำซ้ำ แต่หากต้องขอสาร unkonwn เพิ่มจะมีการตัดคะแนน

กระดาษคำตอบทั้งภาคทฤษฎีและปฏิบัติของนักเรียนจะมีการทำสำเนา เพื่อให้กรรมการผู้ออกข้อสอบตรวจ 1 ชุด และกรรมการวิชาการของแต่ละประเทศตรวจ 1 ชุด จากนั้นจะมีการนำคะแนนจากทั้ง 2 ฝ่าย มาเปรียบเทียบกัน มาเจรจาหาข้อยุติกัน แล้วจึงจะให้คะแนนของแต่ละข้อ และคะแนนรวมของนักเรียนแต่ละคน

คะแนนดิบของนักเรียนทั้งหมดจากทุกประเทศจะได้รับการรวบรวมและแสดงให้กรรมการวิชาการจากทุกประเทศเห็น แต่ไม่มีการกำกับว่าคะแนนเหล่านี้เป็นของใครบ้าง กรรมการที่อยู่รวมกันเหล่านี้ต้องทำการตัดเกรดเพื่อให้เหรียญทอง เหรียญเงิน และเหรียญทองแดง โดยไม่มีการลำเอียง ตามประเพณีที่เคยทำมา ซึ่งอาจจะมีความแตกต่างกันบ้างในแต่ละประเทศแต่ก็ไม่มากนัก

ผลของการได้เหรียญ และใบเกียรติคุณประกาศนั้น กรรมการวิชาการเจ้าภาพจะเก็บเป็นความลับ โดยไม่ให้ผู้อื่นใดรู้ จนถึงเวลาประกาศสดในพิธีปิด เริ่มจากรางวัลรอง จนกระทั่งรางวัลเหรียญทอง ซึ่งจะเรียงจากเหรียญทองคนสุดท้ายจนถึงผู้ที่ได้เหรียญทองที่ 3 ที่ 2 และที่ 1 ของการสอบแข่งขันในครั้งนั้น

1.7 วัตถุประสงค์การส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันเคมีโอลิมปิก

วัตถุประสงค์ของการส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันเคมีโอลิมปิกคล้ายคลึงกับการส่งไปแข่งขันในสาขาวิชาอื่น ๆ กล่าวคือ

1. เพื่อกระตุ้นและส่งเสริมให้เกิดบรรยากาศด้านวิชาการ และทำให้การเรียน การสอนวิชาเคมี เป็นที่สนใจของเยาวชนและนักวิชาการทั่ว ๆ ไป ซึ่งจะนำไปสู่การพัฒนาหลักสูตรระบบการเรียนการสอน และการวิจัยที่จะช่วยในการพัฒนาความก้าวหน้าทางวิชาการของประเทศต่อไป

2. เพื่อส่งเสริมและเปิดโอกาสให้เยาวชนไทยได้แสดงความสามารถ ด้านปัญญาและพัฒนาศักยภาพของตนให้สูงขึ้นทัดเทียมกับนานาอารยประเทศ

3. เพื่อส่งเสริมให้เยาวชน อาจารย์ผู้สอน นักเคมีได้มีประสบการณ์และมีโอกาสแลกเปลี่ยนความรู้ความคิดเห็นกับผู้แทนเยาวชน อาจารย์ผู้สอนวิชาเคมีและนักเคมีของนานาชาติ

4. เพื่อส่งเสริมสัมพันธไมตรีและความเข้าใจอันดีระหว่างเยาวชน อาจารย์ผู้สอนวิชาเคมี และนักเคมีของไทยกับนานาชาติ รวมทั้งการเผยแพร่ชื่อเสียงและเกียรติคุณของประเทศไทยให้เป็นที่ยอมรับของนานาประเทศ

1.8 ผลการแข่งขันเคมีโอลิมปิกของเยาวชนไทย

ในด้านการแข่งขันเคมีโอลิมปิก ประเทศไทยได้ส่งเยาวชนเข้าร่วมแข่งขันทั้งหมด 10 ครั้ง ตั้งแต่ พ.ศ.2533 เป็นต้นมา โดยในปีสุดท้ายคือ 2542 ประเทศไทยได้รับเป็นเจ้าภาพจัดการแข่งขัน ผลการแข่งขันในวิชาเคมีของเยาวชนไทย สรุปได้ดังต่อไปนี้

รางวัลที่ประเทศไทยได้รับจากการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศใน 10 ปีที่ผ่านมา มีดังนี้

ปี	ประเทศเจ้าภาพ	รางวัลที่ได้รับ				จำนวนประเทศที่เข้าแข่งขัน	อันดับของประเทศไทย
		เหรียญทอง	เหรียญเงิน	เหรียญทองแดง	เกียรติคุณประกาศ		
2533	ฝรั่งเศส	-	-	1	-	28	21
2534	โปแลนด์	-	-	2	-	30	22
2535	สหรัฐอเมริกา	-	-	3	1	33	-
2536	อิตาลี	-	-	2	1	38	24
2537	นอร์เวย์	-	1	3	-	41	-
2538	สาธารณรัฐประชาชนจีน	-	1	2	-	42	-
2539	รัสเซีย	-	1	1	-	45	-
2540	แคนาดา	-	2	1	1	47	-
2541	ออสเตรเลีย	-	1	2	1	49	-
2542	ไทย	-	3	1	-	51	-

1.9 ประเทศไทยเป็นเจ้าภาพการแข่งขันโอลิมปิกวิชาการระหว่างประเทศ

จากการที่ประเทศไทยได้จัดส่งเยาวชนไทยไปเข้าร่วมแข่งขันเคมีโอลิมปิก ตั้งแต่ปี พ.ศ.2533 เป็นต้นมา และในปี พ.ศ.2537 ประเทศไทยได้รับเชิญจากคณะกรรมการกลางจัดการแข่งขันเคมีโอลิมปิก (International Chemistry Olympiad Committee) ให้รับเกียรติเป็นเจ้าภาพจัดการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศครั้งที่ 31 ขึ้นในปี พ.ศ.2542 คณะอนุกรรมการอำนวยการจัดส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันคณิตศาสตร์ วิทยาศาสตร์โอลิมปิกระหว่างประเทศ ได้ประชุมปรึกษากันแล้วเห็นว่าประเทศไทยมีศักยภาพ และความสามารถที่จะรับเป็นเจ้าภาพจัดการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศได้ ดังนั้น จึงเห็นชอบให้ประเทศไทยรับเป็นเจ้าภาพจัดแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศครั้งที่ 31 ในปี พ.ศ.2542 เพื่อเป็นการเผยแพร่เกียรติคุณของประเทศไทยให้นานาชาติได้รู้จักและเป็นที่ยอมรับทางวิชาการมากยิ่งขึ้น

การจัดแข่งขันนี้ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์เป็นเจ้าภาพฝ่ายจัดเตรียมสถานที่ และสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เป็นเจ้าภาพฝ่ายจัดเตรียมข้อสอบ โดยมีสถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเป็นเจ้าภาพจัดการด้านกิจกรรมประชาสัมพันธ์ และอำนวยความสะดวกต่าง ๆ ในเรื่องที่เกี่ยวข้อง และสมาคมเคมีช่วยสนับสนุนบุคลากรและกิจกรรมสันทนาการบางอย่าง มีประเทศสมาชิกส่งเยาวชนเข้าร่วมแข่งขัน จำนวน 195 คน จาก 51 ประเทศ ประเทศสังเกตการณ์ 3 ประเทศ

อนึ่ง ก่อนเป็นเจ้าภาพแข่งขันเคมีโอลิมปิก ประเทศไทยได้รับเกียรติจากประเทศสมาชิกให้เป็นเจ้าภาพจัดการแข่งขันชีววิทยาโอลิมปิกระหว่างประเทศครั้งที่ 6 ระหว่างวันที่ 2-9 กรกฎาคม 2538 ณ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย มีประเทศสมาชิกส่งเยาวชนเข้าร่วมแข่งขัน จำนวน 87 คน จาก 22 ประเทศ ประเทศสังเกตการณ์ 5 ประเทศ

1.10 การแข่งขันเคมีโอลิมปิกจะช่วยให้มีการปรับปรุงหลักสูตร

จุดประสงค์ในการดำเนินการของโครงการนี้ ไม่ได้มุ่งหวังจำนวนเหรียญรางวัลจากการแข่งขันต่างประเทศเป็นเป้าหมายหลัก เหรียญรางวัลเป็นผลพลอยได้จากการแข่งขัน ส่วนจุดประสงค์ที่สำคัญนั้น เป็นการกระตุ้นให้เกิดบรรยากาศทางด้านวิชาการ เพื่อให้เยาวชนไทยสนใจศึกษาวิชาคณิตศาสตร์ วิทยาศาสตร์อย่างจริงจัง ซึ่งจะทำให้มีการปรับปรุง และพัฒนาหลักสูตรระบบการเรียนการสอนให้เหมาะสมและมาตรฐานสูงขึ้นเทียบเท่ากับประเทศที่พัฒนาแล้ว และเปิดโอกาสให้เยาวชนไทยที่มีความสามารถด้านคณิตศาสตร์ วิทยาศาสตร์ได้แสดงตัว และได้พัฒนาศักยภาพของตนให้สูงยิ่ง ๆ ขึ้นไป เยาวชนเหล่านี้จะเป็นทรัพยากรบุคคลที่จะพัฒนาประเทศต่อไป

ผลที่คาดว่าจะได้รับจากแข่งขันเคมีโอลิมปิก อาจสรุปได้ดังนี้คือ

1. ส่งเสริมให้มีการปรับปรุงหลักสูตร และการเรียนการสอนวิชาเคมีในประเทศไทย ซึ่งจะมีส่วนช่วยเพิ่มมาตรฐานการเรียนการสอนวิทยาศาสตร์ของประเทศไทยให้สูงขึ้น

2. ส่งเสริมให้เยาวชนไทยมีความสนใจและตระหนักถึงความสำคัญของวิชาเคมี และได้แสดงความสามารถให้เป็นที่ยอมรับของนานาประเทศ

3. ครูและเยาวชนของประเทศไทยได้รับประสบการณ์ จากการแลกเปลี่ยนความคิดเห็นกับครูและเยาวชนจากนานาชาติ

4. การเผยแพร่ศักยภาพด้านวิชาการและขนบธรรมเนียมวัฒนธรรมของประเทศไทยต่อนานาอารยประเทศ

หมายเหตุ ข้อความส่วนใหญ่ในบทนี้ คัดลอกมาจากเอกสาร "การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศครั้งที่ 31 ประจำปี พ.ศ.2542 ในประเทศไทย" และ "โครงการจัดส่งเยาวชนไทยไปแข่งขันคณิตศาสตร์ วิทยาศาสตร์ โอลิมปิกระหว่างประเทศ" ของกลุ่มงานโอลิมปิกวิชาการ สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

บทที่ 2
ขอบเขตการวิจัยและวิธีดำเนินการวิจัย

2. ขอบเขตการวิจัยและวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้ทำขึ้นเพื่อวิเคราะห์ข้อสอบวิชาเคมีโอลิมปิกต่าง ๆ ที่ประเทศไทยได้ส่งนักเรียนไปสอบแข่งขันในระยะเวลาประมาณ 10 ปีที่ผ่านมา เพื่อจะนำข้อวิเคราะห์และเสนอแนะมาใช้ประกอบในกระบวนการเรียน การสอน และการสอบของนักเรียน และนิสิต นักศึกษา

ทั้งนี้จะใช้ข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศทั้งภาคทฤษฎีและภาคปฏิบัติ ระหว่าง พ.ศ.2533-2542 (ครั้งที่ 22-31) จากการแข่งขัน 10 ครั้งใน 10 ประเทศ ตามลำดับดังนี้คือ ประเทศฝรั่งเศส โปแลนด์ สหรัฐอเมริกา อิตาลี นอร์เวย์ สาธารณรัฐประชาชนจีน รัสเซีย แคนาดา ออสเตรเลีย และประเทศไทย

ในการวิเคราะห์นี้จะเลือกข้อสอบมาจำนวน 30 ข้อ ทั้งภาคทฤษฎีและปฏิบัติการ ในสาขาเคมีต่าง ๆ คือ

- เคมีวิเคราะห์
- เคมีอินทรีย์
- เคมีอนินทรีย์
- เคมีฟิสิกัล
- ชีวเคมี
- เคมีนิวเคลียร์

การวิเคราะห์จะทำตามเกณฑ์ที่ สกว.ได้กำหนดไว้ในการแก้โจทย์ปัญหาที่ซับซ้อน โดยต้องอาศัยความรู้จากหลายด้าน เช่นหลักการที่ต้องใช้ความรู้ที่ต้องมีมาก่อน ทักษะที่ควรจะต้องมีมาก่อน ทั้งนี้จะทำขึ้นมาเพื่อประกอบกับข้อเฉลยโจทย์ปัญหาที่ได้มีผู้ทำมาให้แล้วก่อนอย่างละเอียด เพื่อเป็นประโยชน์ในการนำไปเผยแพร่ให้ครู และอาจารย์ต่าง ๆ ทราย โดยมีเป้าหมายเพื่อนำไปใช้ในการปรับปรุงกระบวนการเรียนการสอน และการสอบวิชาเคมีเพื่อให้ผู้ที่สำเร็จปริญญาทางเคมีมีความสามารถและแข่งขันได้ในระดับแนวหน้าของนานาประเทศ

2.2 วิธีดำเนินการวิจัย

2.2.1 การคัดเลือกทีมวิจัย

เพื่อให้การวิเคราะห์ข้อสอบ มีประสิทธิผลมากที่สุด จึงได้คัดเลือกชุดอาจารย์ 6 ท่าน ในสาขาวิชาเคมีด้านต่าง ๆ ที่มีประสบการณ์ในการนำทีมเคมีโอลิมปิกของประเทศไทยไปแข่งขันหรือมีส่วนร่วมในการติวนักเรียนหรือมีส่วนในการออกข้อสอบและกลั่นกรองข้อสอบในการแข่งขันครั้งที่ 31 ที่ประเทศไทยเป็นเจ้าภาพในปี 2542 ชุดอาจารย์ทั้ง 6 ท่าน นี้คือ

1. ดร.ประพิณ วิไลรัตน์ (มหาวิทยาลัยมหิดล)
2. ดร.พินิดี รตะนานุกูล (มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร)
3. ดร.สุพรรณา เตชะสกุล (มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์)
4. ดร.ธนิต ผิวนิ่ม (มหาวิทยาลัยศิลปากร)
5. ดร.นภดล ไชยคำ (มหาวิทยาลัยมหิดล)
6. ผศ.นัยนา ชวนเกริกกุล (จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

2.2.2 การคัดเลือกข้อสอบ

การวิเคราะห์ข้อสอบทำโดยคัดเลือกข้อสอบมา 30 ข้อ โดยเป็นข้อสอบภาคทฤษฎี 24 ข้อ และภาคปฏิบัติการ 6 ข้อ จากข้อสอบทั้งหมดประมาณ 80 ข้อ ที่มีอยู่ทั้งหมดจากการแข่งขันเคมีโอลิมปิกที่ประเทศไทยเข้าร่วมแข่งขันเป็นครั้งแรกเมื่อพ.ศ.2533 จนถึงการแข่งขันครั้งสุดท้ายในพ.ศ.2542 ที่ประเทศไทยเป็นเจ้าภาพ หลักเกณฑ์ในการคัดเลือกข้อสอบ 30 ข้อ ที่ได้จากการประชุมร่วมกันระหว่างหัวหน้านักวิจัยและชุดอาจารย์ที่วิเคราะห์ข้อสอบคือ

1. เป็นข้อสอบที่ดี ท้าทาย ใช้ความรู้หลายด้าน
2. เป็นข้อสอบที่อยู่ในหลายระดับ (ระดับ 1 – 4) ของระดับข้อสอบเคมีโอลิมปิกสากล
3. ไม่ควรเป็นข้อสอบที่ยากเกินไป สามารถใช้ความรู้เดิมที่มีอยู่เพื่อคิดต่อไปได้
4. ข้อสอบทั้ง 30 ข้อนี้ จะต้องครอบคลุมทุกสาขาของเคมี

2.2.3 การดำเนินการวิเคราะห์

หัวหน้านักวิจัยได้กำหนดถึงวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์ข้อสอบว่าเพื่อให้ครู-อาจารย์ ได้เห็นว่าข้อสอบที่ได้มาตรฐานควรเป็นอย่างไร และต้องการความรู้พื้นฐานอะไรบ้าง และมีส่วนตรงกับทั้งหลักสูตรของ สสวท. และ syllabus ของเคมีโอลิมปิกสากลหรือไม่อย่างไร และได้เสนอให้ผู้วิเคราะห์ช่วยกันตั้งเกณฑ์มาตรฐานที่จะทุกคนจะใช้เพื่อวิเคราะห์แบบเดียวกัน จากการประชุมร่วมกันได้มีการเสนอให้เกณฑ์มีองค์ประกอบ ดังนี้คือ

1. จัดว่าอยู่ในสาขาใด
2. เนื้อหานั้นมีอยู่ในหลักสูตรของ สสวท. หรือไม่
3. ระดับของข้อสอบตามโอลิมปิกสากล
4. พบในตำราต่างประเทศ และตำราในประเทศไทย :เล่มใดบ้าง
5. ความรู้ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ
6. ต้องใช้ความรู้สาขาอื่น ๆ นอกจากเคมีหรือไม่
7. ต้องใช้ความชำนาญ (skill) อะไรบ้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับข้อสอบภาคปฏิบัติการ รวมทั้ง skill ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับภาคปฏิบัติการ และควรจะต้องฝึกมาอย่างไรบ้าง

8. เพื่อเป็นประโยชน์แก่ครู-อาจารย์ ควรวิเคราะห์ถึง "ที่มาของคำตอบ" หรือวิธีคิดในการเฉลยข้อสอบแต่ละข้อ ทั้งนี้ผู้วิเคราะห์ไม่ต้องเฉลยใหม่ เพียงแต่วิเคราะห์ว่าคิดอย่างไรจึงได้วิธีเฉลยแบบนั้น ๆ

หัวหน้านักวิจัยจะเป็นผู้ทำเกณฑ์ทั้งหมดในรูปของตาราง และส่งไปให้ผู้วิเคราะห์ทุกท่าน ได้วิเคราะห์มาในรูปแบบเดียวกัน และที่ท้ายตารางจะขอให้ผู้วิเคราะห์ เขียนข้อเสนอแนะอื่น ๆ สำหรับข้อสอบแต่ละข้อด้วย

บทที่ 3
ผลการวิเคราะห์

3.1 สรุปเนื้อหาของข้อสอบภาคทฤษฎีและปฏิบัติการเลือกมาวิเคราะห์

จากการคัดเลือกข้อสอบตามเกณฑ์ที่คณะวิจัยได้ช่วยกันตั้งขึ้นมา สรุปได้ว่ามีข้อสอบภาคทฤษฎี 24 ข้อ และภาคปฏิบัติการ 6 ข้อ ที่มีเนื้อหาครอบคลุมทั้ง 6 สาขาวิชาเคมี (ตามข้อ 2.1) โดยที่บางข้อต้องใช้ความรู้ 2 ถึง 3 สาขาร่วมกัน ข้อสอบแต่ละข้อมีเนื้อหาโดยสรุปดังต่อไปนี้

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

3.2 ประเด็นของผลการวิเคราะห์ข้อสอบโดยรวม

เพื่อความสะดวกของผู้อ่านสำหรับการวิเคราะห์เนื้อหาของข้อสอบแต่ละข้อ ผลการวิเคราะห์จึงได้แสดงไว้ในรูปของตารางสำหรับข้อสอบแต่ละข้อ ซึ่งประกอบไปด้วย

- เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป

  เป็นการนำเอาเนื้อหาของโจทย์ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วจะยาวประกอบด้วยข้อย่อย ๆ หลายข้อ มาสรุปให้กะทัดรัด ตรงประเด็น และเข้าใจง่าย ผู้อ่านสามารถเลือกอ่านโจทย์ของแต่ละข้อก่อนเพื่อจะเลือกว่าเป็นข้อที่อยู่ในความสนใจที่จะเข้าไปดูการวิเคราะห์ เนื้อหา รวมทั้งเฉลยโดยละเอียด
- ระดับของข้อสอบตามโอลิมปิกสากล
- เนื้อหาของข้อสอบนั้น ๆ ว่ามีหรือไม่มีในตำราของ สสวท.
- เนื้อเรื่องของข้อสอบนั้น ๆ หาดูได้ในตำราอะไรบ้าง
- ความรู้ที่ต้องมีเพื่อทำข้อสอบ

  ข้อนี้จะเป็นประโยชน์อย่างมากต่อครู อาจารย์
- ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ

  ทำให้ทราบว่าการที่จะทำข้อสอบได้นั้น จะต้องมีความรู้อื่น ๆ ในด้านใดบ้าง นอกเหนือจากที่มีในบทเรียน
- วิธีคิดในการได้คำตอบ

  การที่มีเฉลยของข้อสอบแล้วนั้น มิได้แปลว่า ผู้ที่อ่านเฉลยจะสามารถเข้าใจได้เสมอไปถึงที่มาของคำตอบ ดังนั้นวิธีวิเคราะห์ว่าคิดอย่างไรจึงได้คำตอบ จึงจะเป็นประโยชน์อย่างมาก โดยเฉพาะผู้ที่ไม่สันทัดในสาขาวิชาด้านนั้น ๆ

ส่วนตัวโจทย์และคำเฉลยของข้อสอบแต่ละข้อนั้นได้ใส่ไว้ในภาคผนวก โดยมีการเรียงลำดับตามพ.ศ. ของข้อสอบแต่ละข้อ ในทำนองเดียวกับการเรียงลำดับในตาราง ท่านผู้อ่านสามารถเลือกดูได้จากสารบัญ

3.3 ผลการวิเคราะห์ข้อสอบภาคทฤษฎี

ผลการวิเคราะห์ข้อสอบภาคทฤษฎี จำนวน 24 ข้อ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1-24 ในที่นี้จึงจะไม่ขอบรรยายถึงผลของการวิเคราะห์ซ้ำอีก ผลรวมของการวิเคราะห์ทั้งหมดจะนำไปสรุปไว้บทที่ 4 ข้อวิจารณ์และข้อเสนอแนะ

3.4 ผลการวิเคราะห์ข้อสอบภาคปฏิบัติการ

ผลการวิเคราะห์ข้อสอบภาคปฏิบัติการ จำนวน 6 ข้อ ได้แสดงไว้ตารางที่ 25-30 ผลจากการวิเคราะห์ชี้แนะได้ว่า การเรียน การสอนเคมี ประเทศไทยยังขาดภาคปฏิบัติการอยู่มาก ส่วนประเด็นอื่น ๆ ของการวิเคราะห์ได้สรุปไว้ในบทที่ 4 พร้อมกับผลการวิเคราะห์ข้อสอบภาคทฤษฎี

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

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตารา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. ให้พิจารณาสภาพเป็นกรดของ hydrated Cu^{2+} ion และเขียนสมการการเกิดคู่เบสและคำนวณ pKa เพื่อพิจารณาการตกตะกอนเป็นไฮดรอกไซด์	มี	1,2	1. เคมีทั่วไป, ทบวงมหาวิทยาลัย 2. Skoog & West , Fundamentals of Analytical Chemistry	1. ทฤษฎีกรด-เบส การเกิดคู่กรดเบส (conjugated acid-base pair), pKa, pKb, Ksp 2. ทฤษฎีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) 3. การใช้ Nernst equation 4. ความสัมพันธ์ระหว่างค่า E° กับ K หรือ pK ของปฏิกิริยา 5. สมการดุลมวล	1. การคำนวณโดยการใช้ Nernst equation 2. การเปรียบเทียบค่า E° เพื่อใช้ในการทำนายการเกิดปฏิกิริยา	1. เขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่สมดุล หาความสัมพันธ์ของ K หรือ pK กับความเข้มข้นไอออน ที่เกี่ยวข้อง 2. จากค่า E° ของครึ่งปฏิกิริยาที่โจทย์กำหนดใช้ Nernst equation เพื่อหาความสัมพันธ์ และใช้สมการดุลมวล 3. ใช้ Nernst equation หาความสัมพันธ์ระหว่างค่า E° กับ K หรือ pK ไอออนเชิงซ้อน
2. ให้เขียนปฏิกิริยา disproportionation ของ Cu^+ และคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบในสารละลาย และหาว่า stability ของ Cu_2O จะอยู่ที่ pH ใด	มี	1,2				
3. ให้หาความสัมพันธ์ของค่าคงที่การแตกตัวของไอออนเชิงซ้อนของ Cu^{2+} และ Cu^+ กับค่า E° ของปฏิกิริยา และคำนวณค่าใดค่าหนึ่งเมื่อกำหนดอีกค่าหนึ่งมาให้	ไม่มี	2,3				

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

ตารางที่ 2 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2533 ประเทศฝรั่งเศส
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ นภดล ไชยคำ

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตารา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตารา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. กำหนด ΔH° ของปฏิกิริยาการเผา ZnS ที่ 1350 K ความจุความร้อนของสารที่เกี่ยวข้องและน้ำหนักโมเลกุลของ ZnS ให้คำนวณอุณหภูมิของแร่ ZnS เมื่อเผา และคำนวณปริมาณ ZnS ที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างต่อเนื่องเมื่อมีทราย (SiO_2) เป็นกากแร่ปนอยู่ด้วย	ไม่มี	2, 3	เคมีทั่วไป, (ทบวงฯ, Chem One)	1. ความหมายของความจุความร้อน (C_p) การหา ΔH ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	1. การอินทิเกรตอย่างง่าย	1. คำนวณอุณหภูมิจาก $\Delta H = \int C_p \, dT$ คำนวณความร้อนที่ต้องใช้เพิ่มอุณหภูมิของสาร(โดยใช้ C_p) คำนวณปริมาณ ZnS ที่คายความร้อนจำนวนนี้
2. กำหนดกฎอัตราจากการทดลอง ให้หาอันดับของปฏิกิริยาและเลือกกลไกที่เหมาะสม ให้หาความสัมพันธ์ระหว่าง k จากกลไกกับ k จากการทดลอง ยืนยันผลการทดลองด้วยกราฟและคำนวณหาค่า k	ไม่มี	2	เคมีทั่วไป (ทบวงฯ, Chem One,Chang)	2. อันดับของปฏิกิริยา การหากฎอัตราจากกลไก สมดุลกรด-เบส แก๊ส การเขียนกราฟ	2. การอินทิเกรตสมการดิฟเฟอเรนเชียล	2. หาอันดับของปฏิกิริยาจากกฎอัตราที่ให้ หากฎอัตราจากกลไกโดยใช้การประมาณจากขั้นกำหนดอัตรา เปลี่ยนความเข้มข้นเป็นความดัน อินทิเกรตกฎอัตรา เขียนกราฟระหว่าง log P กับเวลา สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ข้อสอบข้อนี้จัดว่ายากปานกลาง แต่ในข้อ 1 มีความลึกซึ้งกว่าส่วนที่เหลือเนื่องจากต้องคิดปริมาณความร้อนที่ต้องใช้เพิ่มอุณหภูมิของกากแร่และสารอื่น ๆ ในระบบด้วย

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
ให้คำนวณการละลายของเกลือ Tl_2S และ CuS ในสารละลายกรดแก่ HCl และ HNO_3 โดยต้องคำนึงถึงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ S^{2-} เป็น S^0 และ NO_3^- เป็น NO(aq)	ไม่มี	1, 3	เคมีทั่วไป, ทบวงมหาวิทยาลัย	นิยามของ K_{sp}, pK_a การแตกตัวของกรดอ่อนและ 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 จะละลายได้ในกรดแก่ที่ $[H^+] = 1$ M $[S^{2-}]$ จะน้อยมากเนื่องจาก pK_a ของ HS^- และ H_2S เท่ากับ 13 และ 7 ตามลำดับ S^{2-} จะอยู่ในรูป H_2S เกือบหมด ดังนั้น $[Tl^+]^2[S^{2-}] < K_{sp}$ Tl_2S จึงละลายได้ในสารละลายกรดแก่ 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 แม้แต่ $[S^{2-}]$ จะเท่ากับในสารละลายของ Tl_2S ใน 1 M HCl (b)จากค่าของ E^0 ของ S/S^{2-} และ NO_3^- /NO ปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกิดขึ้นได้ระหว่าง 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 $[S^{2-}]$ ต้องใช้การอนุรักษ์ของมวล S ซึ่งจะอยู่ในรูปของ H_2S, HS^-, S^{2-} และ S

ตารางที่ 3 (ต่อ) วิเคราห์ะข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 1 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์
สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิณ วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
						[S] และ $[S^{2-}]$ มีความสัมพันธ์กันโดยสมการ $K = [S]^3[NO]^2/[NO_3^-]^2[H^+]^8[S^{2-}]^3$ K หาได้จาก $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$ และ $\Delta G^0 = -2.303RT\log K$ หมายเหตุ T = 298 K (2.303RT)/F = 0.059 V การที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง S^{2-} กับ NO_3^- ทำให้ความเข้มข้นของ S2- ลดลงมากขึ้นจน $[Cu^{2+}][S^{2-}] < Ks_{ }$ ของ CuS ดังนั้น CuS จึงสามารถละลายได้ใน conc. HNO_3

สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี / ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. ให้วิเคราะห์หาโครงสร้างของสารอินทรีย์ตัวหลักโดยการศึกษาสมบัติทางเคมีและข้อมูลทาง สเปกโทรสโกปี และหาสูตรโครงสร้างและแผนภูมิปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ที่เกี่ยวข้องกับสารอินทรีย์หลัก 2. วาดโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์อีกตัวหนึ่ง รวมทั้ง configuration ของนั้น	ไม่มี ไม่มี	2-3 3	1. J. McMurry, *Org. Chem.*, 2nd Ed, 1989, Brook/Cole Publishing Company. 2. S.H. Pine, *Org. Chem.*, 5th Ed, 1987, McGraw-Hill Book Company.	1. ความรู้พื้นฐานทางสเปกโทรสโกปี (IR) 2. ปฏิกิริยา - Ozonolysis - การเกิด Iodoform - Oxidation (Tollen's) - ของหมู่คาร์บอนิล - การแทนที่โดยอิเล็กโตรไฟล์ของสารอะโรมาติก	1. ควรมีความชำนาญในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันจาก absorption band ใน IR 2. ต้องมีความชำนาญในเรื่องปฏิกิริยาว่าเกิดกับสารประเภทใดหรือสารที่มีโครงสร้างแบบใด 3. ควรทราบการหาค่า DBE จากสูตรโมเลกุล เพื่อใช้ทำนายโครงสร้างที่เป็นไปได้ 4. ควรทราบการมองโมเลกุลแบบ 3 มิติ (chiral molecule)	1. ทำนายหมู่ฟังก์ชันจาก absorption band ใน IR และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 2. หา DBE เพื่อใช้ประกอบการพิจารณาโครงสร้างที่เป็นไปได้ 3. ใช้ความรู้ในเรื่องปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลผลิตที่เกิดขึ้น 4. ใช้ความรู้ในเรื่องอิทธิพลของหมู่เกาะต่อปฏิกิริยาการแทนที่โดยอิเล็กโตรไฟล์ของสารอะโรมาติก ก็จะได้คำตอบ 5. ควรมีความชำนาญในการเขียนโครงสร้างแบบ 3 มิติ และแบบ Fischer พร้อมทั้งการกำหนด absolute configuration

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้เป็นการประมวลความรู้ทางปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ต่างๆ ความรู้ทางสเปกโทรสโกปี และสเตอริโอเคมี ในการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร ดังนั้นนักเรียนควรศึกษาปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ทั้งหมด และต้องมีความชำนาญในการนำข้อมูลต่างๆ มาประกอบการวิเคราะห์เพื่อหาคำตอบที่ถูกต้อง

ตารางที่ 5 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 8 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์
สาขา เคมีนิวเคลียร์ ผู้วิเคราะห์ นภดล ไชยคำ

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
1. กำหนดไอโซโทปตั้งต้นและไอโซโทปสุดท้ายของอนุกรมการสลายตัวของ ^{238}U ให้หาจำนวนของอนุภาค α และ β ที่เกิดขึ้น	มี	2	เคมีทั่วไป (สสวท. ทบวงฯ, Chang)	1. ไอโซโทป อนุภาคชนิดต่าง ๆ 2. จลนศาสตร์เคมีประยุกต์ใช้กับการสลายตัวของสารกัมมันตรังสีครึ่งชีวิต	1. Zr มีเลขมวล 97 2. ปริมาณร้อยละของ U บนผิวโลก 3. หน่วยการสลายตัว (Bq) 4. การคำนวณจำนวนอะตอมจากปริมาณร้อยละบนผิวโลก	1. คำนวณการเปลี่ยนแปลงเลขอะตอมและเลขมวลเพื่อหาจำนวนอนุภาค α และ β ที่เกิดขึ้น 2. คำนวณอัตราส่วนของอัตราการสลายตัวจากครึ่งชีวิตและปริมาณร้อยละ 3. คำนวณจำนวนอะตอมของไอโซโทปกัมมันตรังสีแล้วหาอัตราการสลายตัว
2. ให้ระบุไอโซโทปที่เกิดจากการสลายตัวของ ^{235}U	มี	2	เคมีทั่วไป (สสวท. ทบวงฯ, Chang)			
3. คำนวณอัตราส่วนของอัตราการสลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี 2 ชนิด	ไม่มี	ไม่ระบุ	เคมีทั่วไป (ทบวงฯ)			
4. คำนวณอัตราการสลายตัวรวม ณ เวลาที่กำหนด	ไม่มี	ไม่ระบุ	เคมีทั่วไป (ทบวงฯ)			

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ข้อสอบข้อนี้โดยหลักการจัดว่าไม่ยากนัก แต่ต้องอาศัยความรู้ทางจลนศาสตร์เคมีในการคำนวณเรื่องอัตราการสลายตัวอันดับหนึ่ง ทั้งยังต้องมีความรู้ เกี่ยวกับหน่วยของอัตราการสลายตัวด้วย (ส่วนนี้ถือว่าเกินหลักสูตรไปมาก)

สาขา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิณ วิไลรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำราสสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
ข้อสอบเกี่ยวกับสมบัติของสาร NO ทั้งด้าน molecular orbital และ การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง NO กับ Fe และ O_2^{1-} และการเกิดสารเคมีเชิงซ้อนระหว่าง Fe, S และ NO	ไม่มี	1, 2 และ 3 (multicenter metal complex, molecular orbital diagram)	เคมีทั่วไป, ทบวงมหาวิทยาลัย	1. Molecular orbital (MO) diagram ของ diatomic molecule 2. Oxidation number ของธาตุทฤษฎี VSEPR เพื่ออธิบายรูปร่างของโมเลกุล		1. ต้องสามารถเขียน MO diagram ของ NO ซึ่งมีจำนวนอิเลกตรอน 15 ตัว และสามารถเติมอิเลกตรอนใน MO ให้ถูกต้อง 2. จำนวนอิเลกตรอนของ CO มีจำนวน 14 ตัว ซึ่งน้อยกว่าของ NO อยู่ 1 ตัว 3. เมื่อคำนึงถึงจำนวน lone pair e- ของ N และ O และใช้ทฤษฎีVSEPR ก็จะสามารถเลือกรูปร่างของโมเลกุล ONOOH ถูกต้อง 4. จากรูปโครงสร้างของโมเลกุล $[Fe_4S_3(NO)_7]^-$ จะเห็นว่ามี Fe ตัวหนึ่งซึ่งมีการเกิดพันธะต่างจากอีก 3 ตัว ดังนั้น oxidation state ของ Fe ตัวนี้ก็จะต่างจากอีก 3 ตัว การที่ Fe เป็น sp^3 hybridization หมายความว่า มี 2 e- ซึ่งเดิมอยู่ใน 4s orbital จะย้ายอยู่ใน 3d orbital ซึ่งเดิมมีอยู่ 6 e- แล้ว ทำให้ Fe ที่มี oxidation state เป็น 0 มี 8d electrons ขณะที่ เมื่อ oxidation states เป็น +1 และ 1- มี 7 d electron และ 9 d electron ตามลำดับ

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

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
						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^+ จึงน่าจะเป็นตัวที่ต่อกับอะตอม S มากที่สุดจากตัวเลือก ดังนั้นประจุของสารเชิงซ้อน $[Fe_2(SCH_3)_2(NO)_4]$ เป็น 0

เนื้อหาข้อสอบ โดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
เกริ่นให้รู้จัก surfactant แล้วให้เขียนสูตรโครงสร้างจากชื่อ ให้บอกชนิดของ surfactant ว่าเป็นกลาง บวก หรือลบ ให้เขียนรูปไมเซลในสารละลายอินทรีย์ ให้พิจารณา ค่า pI ของโปรตีน 5 ชนิด เพื่อเป็นข้อมูลในการสกัดโปรตีนเข้าไมเซล และแยกแต่ละชนิดออกจากไมเซล	มีเพียงพื้นฐาน แต่ไม่พอเพียงสำหรับทำข้อสอบ	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. การเรียกชื่อทางเคมีอินทรีย์จากสูตรโครงสร้าง 2. ความเข้าใจโมเลกุลที่มีส่วนหนึ่งชอบน้ำอีกส่วนเกลียดน้ำ 3. ความเข้าใจเรื่องประจุของโมเลกุลสมบัติการเกิดประจุของโปรตีนในส่วนที่สัมพันธ์กับค่า pH ของสารละลายความรู้เรื่อง pI	ต้องสามารถนำความรู้เคมีทั่วไปและเคมี 3 สาขามาผสมผสานกัน	1. Surfactant มีประจุลบ เนื่องจากหมู่ sulfonate เมื่อเขย่าในไอโซออกเทนจึงหันหางซึ่งไม่ชอบ น้ำไปทางสารละลายอินทรีย์ และหันหัวเข้าด้วยกัน จับ Na^+ และน้ำไว้ 2. โปรตีนที่มีค่า pI สูงกว่าค่า pH ของสารละลายจะมีประจุเป็นบวก จึงถูกสกัดเข้าไปอยู่ในไมเซลได้โปรตีนน.น.โมเลกุลสูงที่มีค่า pI ใกล้ pH ของสารละลายจะตกตะกอน 3. เมื่อนำไมเซลดังกล่าวมาสกัดด้วยน้ำที่ปรับ pH อย่างเหมาะสม สามารถปรับโปรตีนให้มีประจุเป็นลบ จึงแยกออกจากไมเซลมาอยู่ในน้ำได้

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ เป็นข้อสอบที่ดีมากข้อหนึ่ง เพราะต้องใช้ความรู้เคมีหลายสาขาประสานกัน

ตารางที่ 8 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย
สาขา เคมีอนินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตารา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
ให้หาปริมาณบิสมัทที่มีจำนวนน้อย ๆ โดยการตกตะกอนบิสมัทเป็นเกลือ 8-hydroxyquinolinium tetra-iodobismuthate ที่ไม่ละลายน้ำ เปรียบเทียบกับอีกวิธีหนึ่งที่ได้พัฒนาใหม่ที่มีหลายขั้นตอน โดยปฏิกิริยาขั้นสุดท้ายได้ไอโอดีนซึ่งนำไปทำปฏิกิริยากับสารละลายมาตรฐาน $Na_2S_2O_3$	ไม่มี	2	1. Skoog & West , Fundamentals of Analytical Chemistry	1. การเรียกชื่อและการเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน 2. การหาเลขออกซิเดชันของธาตุในสารประกอบ 3. การเขียนและดุลปฏิกิริยาเคมีเป็นสมการไอออนิก ซึ่งส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ 4. การคำนวณปริมาณสัมพันธ์จากปฏิกิริยาเคมีที่ดุลแล้ว	การฝึกฝนเขียนและดุลสมการไอออนิก	1. ในเฉลยได้อธิบายแสดงวิธีหาคำตอบและวิธีคำนวณไว้อย่างชัดเจนแล้ว 2. ในแต่ละคำถามนั้น โจทย์ได้บอกชนิดของ reagent ที่ใช้ เติมลงในสารประเภทใด ลักษณะของผลิตภัณฑ์สำคัญที่เกิดขึ้นเป็นเช่นไร ดังนั้นต้องเขียนสูตรโมเลกุล (หรือสูตรไอออนิก) ของผลิตภัณฑ์สำคัญนั้นได้ เพื่อนำมาใช้ในการคำนวณปริมาณสัมพันธ์ 3. แก้ไขเฉลยข้อ b) บรรทัดที่ 5 เป็น "หรือ = 1.83 μg"

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้ดูเหมือนจะมีความยุ่งยากซับซ้อนมาก แต่ที่จริงใช้ความรู้เกี่ยวกับปริมาณสัมพันธ์ที่เขียนและดุลสมการเคมีให้ถูกต้องในแต่ละขั้นตอนซึ่งค่อนข้างยาว โดยโจทย์ได้บอกผลิตภัณฑ์สำคัญที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไว้ให้เรียบร้อยแล้ว จึงต้องมีความรอบคอบระมัดระวัง เพื่อนำมาใช้ในการคำนวณตอนท้าย หากพลาดในขั้นตอนใดจะทำให้ผลการคำนวณขั้นสุดท้ายผิดได้

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
เป็นข้อสอบด้านเคมีสมดุลซึ่งใช้ Potassium chromate และ Potassium dichromate เป็นตัวอย่าง anion $HCrO_4^{1-}$ เป็นกรดอ่อนซึ่งสามารถรวมตัวเป็น dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ ข้อสอบจะให้นักเรียนคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา hydrolysis ของ CrO_4^{2-} และ $Cr_2O_7^{2-}$ และคำนวณ pH ของสารละลายของเกลือ K_2CrO_4 และ $K_2Cr_2O_7$	มี	1	เคมีของทบวงมหาวิทยาลัย		1. สมดุลเคมี 2. การแตกตัวของกรดอ่อน 3. การหาความเข้มข้นของสารที่อยู่ในสมดุล 4. นิยามของ pK และ K_{sp}	1. ต้องเขียนสมดุลเคมีเป็นการคูณและหารของสมดุลเคมีอื่น ๆ 2. คำตอบอาศัยหลักของเลอชาเตอร์เยร์ 3. (a) อาศัยค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา hydrolysis ของ $Cr_2O_4^{2-}$ มีค่าต่ำมาก ($2x10^{-8}$) ดังนั้น ความเข้มข้นของ $Cr_2O_4^{2-}$ จึงไม่เปลี่ยนจากความเข้มข้นตั้งต้น (0.01 M) (b) คำตอบต้องอาศัยการอนุรักษ์มวลของ Cr ในสารละลาย นั่นคือ $[CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^{1-}] + 2[Cr_2O_7^{2-}]$ = ค่าคงที่ = $2[K_2Cr_2O_7] = 2(0.01)$ ถ้าทำนายว่า pH ของสารละลายจะน้อยกว่า pK_a ของ $HCrO_4^{1-}$ (pK_a = 6.5) $[CrO_4^{2-}]$ จะน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ $[HCrO_4^{1-}]$ (c) ต้องสังเกตว่า pK_a ของกรดอะซีติกมีค่าน้อยกว่า pK_a ของ $HCrO_4^{1-}$ นั่นคือ กรดอะซีติกเป็นกรดแก่กว่า $HCrO_4^{1-}$ ดังนั้น $[H^+]$ จะมาจากการแตกตัวของกรดอะซีติกเท่านั้น 4. การหาความเข้มข้นของ CrO_4^{2-} และ $Cr_2O_7^{2-}$ ต้องใช้ข้อมูลจากข้อ 3(a) และ (b)

ตารางที่ 10 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 6 ปี 2539 ประเทศรัสเซีย
สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
ข้อสอบเป็นเรื่องปฏิกิริยาของ isomer ของ hydrocarbon เพื่อหาโครงสร้างของ isomer และทำนายผลิตผลจากปฏิกิริยาระหว่าง ozone และ potassium permanganate โดยให้						
1. หาปริมาณสัมพันธ์ใช้ในการหาสูตรของอัลคีน	มี	1	เคมีทั่วไป (ทบวงฯ, Chang แปล โดย นภดล ไชยคำ และคณะ)	1. การคำนวณเพื่อหาสูตรทั่วไปของสารอินทรีย์		1. การหาอัตราส่วนขององค์ประกอบสารอินทรีย์ (อัลคีน)
2. ปฏิกิริยา ozonolysis	ไม่มี	3	เคมีอินทรีย์	2. ปฏิกิริยาของอัลคีนซึ่งอยู่ในหลักสูตรเคมีอินทรีย์เบื้องต้นชั้นปีที่ 1-2	การทำโจทย์แบบฝึกหัดเพื่อให้เกิดความชำนาญในการคิดผลผลิตจากปฏิกิริยานี้	2. ควรทราบว่าปฏิกิริยานี้ เป็นปฏิกิริยาที่ทำให้พันธะคู่เกิดการแตกแยกออกและให้ผลิตที่มีหมู่คาร์บอนิลเกิดขึ้น
3. ทำนายลักษณะทางสเตอริโอเคมีของผลผลิต	มีแต่ไม่ครอบคลุมในข้อสอบ	3	เคมีอินทรีย์	3. ควรรู้เนื้อหาทางด้าน stereochemistry	ความชำนาญในการดูโมเลกุลที่เป็นไอโซเมอร์ชนิดต่าง ๆ	3. ต้องทราบปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเพื่อที่จะทำนายลักษณะทางสเตอริโอเคมีของผลผลิต

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้มีลักษณะเป็นการประมวลความรู้ (comprehensive) ของวิชาเคมีอินทรีย์ทั้งในเรื่องของปริมาณสัมพันธ์ ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ที่เกิดกับหมู่ฟังก์ชัน ความรู้เรื่องสเตอริโอเคมีของสารที่เกิดขึ้นภายใต้ปฏิกิริยาต่างๆ (dynamic stereochemistry) ดังนั้น นักเรียนจะต้องศึกษาปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ทั้งหมด และนำมาใช้ในการคิดหาคำตอบร่วมกับข้อมูลอื่น ๆ ที่โจทย์กำหนดให้

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี / ไม่มีในตำราสอท.	ระดับตามโอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมีเพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1 ให้หาสเตอริโอเคมีของสารประเภท norbornene 2 ให้หาสูตรโครงสร้าง isomers ของสารตัวนี้ โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมี และข้อมูลทางสเตอริโอเคมี - เขียนสมการปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดและเขียนโครงสร้าง ของสารที่เกี่ยวข้องบางตัว 3 ให้ปริมาณสัมพันธ์ในการคำนวณมวลของสารตัวหนึ่งในปฏิกิริยาหล่านี้	ไม่มี มี มี	3 3 1	1 J McMurry, *Org Chem*, 2nd Ed, 1989, Brook/Cole Publishing Company 2 เคมีทั่วไป (ทบวง, Chang - แปลโดย นภดล ไชยคำ และคณะ)	1 สเตอริโอเคมีของสารอินทรีย์ 2 ปฏิกิริยาของ carboxylic acid 3 ปฏิกิริยาการเติม X_2 เข้าที่พันธะคู่ 4 ปฏิกิริยาการแทนที่โดยนิวคลีโอไฟล์ 5 ปริมาณสัมพันธ์	1 ควรมีความชำนาญในการพิจารณาโมเลกุลที่เป็นไอโซเมอร์ชนิดต่างๆ 2 ควรทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาเพื่อใช้ประกอบการคิดหาคำตอบ	1 หาจำนวน asymmetric carbon 2 หาจำนวน stereoisomers ของสาร และเขียนโครงสร้างของ stereoisomer ที่เป็นไปได้ 3 ใช้ความรู้ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นรวมทั้งกลไกของปฏิกิริยา ในการทำนายโครงสร้างและสเตอริโอเคมีของสาร 4 ใช้ความรู้ทางด้านปริมาณสัมพันธ์ในการคำนวณหามวลของสาร จากข้อมูลที่โจทย์กำหนด

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้เน้นการใช้ความรู้ทางปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ต่างๆ เพื่อนำมาวิเคราะห์โครงสร้างของสาร โดยเน้นลักษณะสเตอริโอเคมี ซึ่งจำเป็นต้องทราบกลไกของการเกิดปฏิกิริยาด้วย ดังนั้นนักเรียนจะต้องมีความเข้าใจเนื้อหาของสเตอริโอเคมีของปฏิกิริยาต่าง ๆ

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

เนื้อหาข้อสอบ โดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. กำหนดให้ unknown เป็น trisaccharide 2. ให้ข้อมูลปฏิกิริยาเบเนดิกซ์และเฟริง เมื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้เฮกโซส A,B และ C 3. ให้บอกปฏิกิริยาการเกิด osazone ของ A และ B 4. ให้บอกผลปฏิกิริยาของกรดไนตริกที่เกิดกับ C และ A 5. ให้บอกผลปฏิกิริยาของกรดเปอร์ไอโอดิกที่เกิดกับ A และ B 6. ให้บอกผลของปฏิกิริยา methylation/hydrolysis ที่เกิดกับ trisaccharide นักเรียนต้องคิดให้ได้ว่า A,B,C คืออะไร และเชื่อมกันอยู่ในลักษณะใด	ไม่มี	2 และ 3 บางส่วนเกินหลักสูตร	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 และสภาพใดจึงเกิด mutarotation 2. ปฏิกิริยาหลักๆ ของคาร์โบไฮเดรต อันได้แก่ ปฏิกิริยากับ phenylhydrazine และกรดไนตริก การสังเคราะห์โดยวิธี Kiliani-Fischer ปฏิกิริยากับกรดเปอร์ไอโอดิก ปฏิกิริยา methylation แล้วตามด้วย hydrolysis 3. ยังต้องมีความรู้ด้าน stereochemistry อีกด้วย	นำข้อมูลและผลที่คิดได้มารวมกันแล้วสร้างภาพให้เข้ากันได้ เหมือนการทำภาพ Jigsaw puzzle	1. ข้อมูลเกี่ยวกับเบเนดิกส์ เฟริง และ mutarotation บอกว่า C-1 ไม่เป็นอิสระ การย่อยด้วยกรดได้ D-hexose ทั้ง A,B และ C แสดงว่าต่างมีคาร์บอน 6 ตัว 2. ปฏิกิริยาการเกิด osazone ของ A และ B ปฏิกิริยากับกรดไนตริกของ C และ A รวมทั้งการสังเคราะห์ C ให้ข้อมูลด้าน ctereochemistry 3. ปฏิกิริยากับกรดเปอร์ไอโอดิกช่วยบอกว่า A เป็นกลูโคส และ B เป็นฟรุคโทส 4. ปฏิกิริยา methylation/hydrolysis บอกว่า trisaccharide เป็น C-A-B โดยคาร์บอน1 ของกาแล็คโตส(C)เชื่อมกับคาร์บอน6 ของกลูโคส(A) และคาร์บอน1 ของกลูโคส(A) เชื่อมกับกับคาร์บอน2 ของฟรุคโทส(B)

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ เป็นข้อสอบที่เน้นเคมีของคาร์โบไฮเดรตและปฏิกิริยาเคมีเพื่อเข้าใจโครงสร้างเป็นหลักยังไม่ดึงสาขาอื่นมาสัมพันธ์มากนัก

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีในตำรา สสวท.	ระดับตามโอซินปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมีเพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1 ให้ทำนายสีของอินดิเคเตอร์ในรูปกรดและรูปเบสและการเลือกตัวกรองแสงที่เหมาะสม	มี	1	1. ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์ปฏิบัติการเคมีปริมาณวิเคราะห์ 2. Skoog & West , Fundamentals of Analytical Chemistry 3. Brown, Chemistry	1. ความสัมพันธ์ของความยาวคลื่นและสีที่มองเห็น (complementary color) ในช่วง visible light และสมบัติของตัวกรองแสง 2. การคำนวณโดยใช้ Beer's law	สามารถบอกได้ว่าสารสีใดจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นใดได้ดีมากน้อยกว่ากัน และสีที่มองเห็นจะเป็นสีใด	1. จากตารางค่าการดูดกลืนแสง ให้สังเกตว่าที่ช่วงความยาวคลื่นที่อินดิเคเตอร์ดูดกลืนแสงได้มากที่สุดนั้นอยู่ที่แสงสีใด ดังนั้นสีที่มองเห็น (complementary color) จะอยู่ในตรงกันข้าม a) ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนมากอยู่ที่ 470-505 สีน้ำเงิน สีตรงกันข้ามที่มองเห็นคือ ส้มหรือส้มแดง (~600-650) แต่คำตอบเป็นส้มเหลือง b) ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนมากอยู่ที่ 615-635 สีส้ม สีตรงกันข้ามคือน้ำเงิน (~450-500) 2. อินดิเคเตอร์ในกรด จากข้อ 1-a) ตัวกรองแสงจะต้องดูดกลืนแสงที่ไม่อยู่ในช่วงที่สารละลายอินดิเคเตอร์ดูดกลืนได้ดี (สีน้ำเงิน ~450-500) 3. อินดิเคเตอร์ในเบส ความยาวคลื่นที่เหมาะสมดูได้จากตาราง (615-635 หรือประมาณ 600-650) 4. ใช้ Beer 's law แต่เนื่องจากไม่ทราบว่าที่ 525 nm มีค่า A เท่าใด ต้องเขียนกราฟจากข้อมูลในตารางเพื่อหาค่า A จากกราฟ แทนใน Beer's law ได้ค่า ε แล้วใช้ Beer's law อีกครั้ง โดยเปลี่ยนความยาวเซลล์
2 ให้หาความยาวคลื่นที่เหมาะสมในการศึกษาอินดิเคเตอร์ ในเบสแก่	ไม่มี	2				
3 ให้ใช้ Beer's law ในการคำนวณ absorbance และ molar absorptivity ของสารละลายอินดิเคเตอร์ในรูปเบสและในสารละลายอินดิเคเตอร์ที่มีทั้งรูปกรดและรูปเบสความยาวคลื่นต่างกัน	ไม่มี	2				

ตารางที่ 13 (ต่อ) วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 4 ปี 2540 ประเทศแคนาดา
สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
						5. ใช้ Beer's law เช่นกัน โดยถือว่าค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายได้จากผลรวมของการดูดกลืนของ In^- และ HIn ที่แต่ละความยาวคลื่น จึงต้องคำนวณหาความเข้มข้นของ In^- และ HIn ก่อน

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ จากคำตอบของสีในเฉลยเป็นค่าตามทฤษฎีหาดูได้จากตำรา แต่ถ้าจำไม่ได้ อาจแบ่งวงกลมที่โจทย์กำหนดให้เป็น 4-6 ส่วน โดยประมาณ เพื่อพิจารณาว่าที่ช่วงความยาวคลื่นใดจะมองเห็นสีใด จะทำให้ได้ค่าความยาวคลื่นและสีที่มองเห็นได้ใกล้เคียงมากขึ้น (จากวงกลมแสดงสีที่โจทย์ให้ ซึ่งเริ่มต้นที่ 400nm สีม่วง ทวนเข็มนาฬิกาไปและสิ้นสุดที่ 700nm สีแดงที่จุดเดียวกัน)

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน สำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิม/ปีกสากล	หาดูได้ในสำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. กำหนดโครงสร้างของ Fe ในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ a) ให้คำนวณรัศมีอะตอม จากความหนาแน่น b) ให้คำนวณความหนาแน่น ที่อุณหภูมิอื่น(โครงสร้างใหม่)	ไม่มี	3	เคมีทั่วไป, (ทบวงฯ, 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) คำนวณขนาดของหน่วยเซลล์จากรัศมีอะตอม คำนวณปริมาตรของหน่วยเซลล์ คำนวณความหนาแน่น
2. กำหนดร้อยละโดยมวลของคาร์บอนที่ผสมใน Fe a) ให้หาจำนวนอะตอม C ต่อหน่วยเซลล์ b) ให้หาความหนาแน่น	ไม่มี	3	เคมีทั่วไป, (ทบวงฯ, Chang)	2. การหาความหนาแน่น		2. a) หาจำนวนอะตอมของ C ต่อ Fe 2 อะตอม (ใน 1 หน่วยเซลล์) b) รวมมวลของ Fe 2 อะตอมกับ C 0.42 อะตอม(ต่อเซลล์) หาปริมาตรของเซลล์จาก $a\sqrt{3} = 4r$ หาความหนาแน่นจาก มวลหน่วยเซลล์หารด้วยปริมาตร

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ข้อสอบข้อนี้ยากปานกลาง แต่ไม่รับซ้อนมากนักถ้าเข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอะตอมกับขนาดของหน่วยเซลล์แบบ fcc และ bcc

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

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีในตำรา สสวท.	ระดับตามโอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมีเพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
1) ให้เขียน molecular orbital ของโมเลกุล Cl_2 เพื่อหา bond order และ สมบัติแม่เหล็กของ Cl_2 และจากข้อมูลการเปลี่ยนสถานะของ Cl_2 จากก๊าซเป็นของเหลวให้วิเคราะห์ internal enegy และ entropy (ΔS) ของระบบ	ไม่มี	3	เคมีทั่วไป (ทบวงฯ, Chang แปลโดย นภดล ไชยคำ 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 ΔG° ΔS° และค่าคงที่สมดุล K ของปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง Ni^{2+} กับ NH_3 และกับ ethylenediamine	มีเป็นบางส่วน	2	เคมีทั่วไป (ทบวงฯ, Chang แปลโดย นภดล ไชยคำ และคณะ)	2. กฎข้อหนึ่ง สองและสามของเทอร์โมไดนามิกส์		2. - การแสดงสมการของการเปลี่ยนแปลงของ Cl_2 ที่ความดันต่าง ๆ กัน ในการนำมาคำนวณพลังงานภายใน (internal energy) และการคำนวณเอนโทรปีของระบบ (ΔS_{sys}) - นำข้อมูลของการเกิดปฏิกิริยาจากโจทย์มาวิเคราะห์โดยการนำสมการมารวมกันเป็นสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ จากนั้น นำหลักการของการคำนวณค่า ΔG° ΔS° มาวิเคราะห์หาคำตอบรวมทั้งค่า Kc ด้วย

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์คำถามมี 2 ข้อ แต่ข้อมูลไม่เกี่ยวข้องกัน ใช้หลักการคิดต่างกัน การคำนวณคำตอบในข้อนี้ มีตัวเลขที่ไม่ลงตัวสวย ๆ จึงต้องใช้ความระมัดระวังในการคำนวณ

สาขา เคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ นัยนา ชวนเกริกกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีในตำรา สสวท.	ระดับตามโอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมีเพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
ให้วิเคราะห์หาปริมาณดีบุกและตะกั่วในโลหะผสม โดยการละลายในกรดกัดทอง ($HCl + HNO_3$) ได้ Pb(II) และ Sn(IV) แล้วทำให้ตะกอนของดีบุกและตะกั่วเกิดเป็นสารละลายสารเชิงซ้อนกับ EDTA (H_2Y^{2-}) ที่มากเกินพอ แบ่งสารละลายนั้นมาไทเทรตหาปริมาณ EDTA ที่เกินพอด้วยสารละลายเลดไนเตรต โดยมีไซลีนอลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ และมีเฮกซามีนเป็นบัฟเฟอร์ หลังจากนั้นเติม NaF เพื่อให้ F แทนที่ EDTA ที่เกิดเชิงซ้อนกับ Sn(IV) แล้วไทเทรต EDTA ที่ถูกแทนที่ด้วยเลดไนเตรต	ไม่มี	2	1. ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์ ปฏิบัติการเคมีปริมาณวิเคราะห์ 2 Skoog & West , Fundamentals of Analytical Chemistry	1. ปริมาณสัมพันธ์ของโลหะไอออนกับ EDTA และวิธีคำนวณ 2. เปรียบเทียบ stability ระหว่าง โลหะไอออนกับ EDTA ได้จากกราฟ 3. เขียนปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้นตอนได้ตามข้อมูลที่ให้		1. ได้แสดงไว้โดยละเอียดแล้วในเฉลย โลหะผสมเมื่อละลายจะอยู่ในรูปไอออน เมื่อเติม EDTA ที่รู้จำนวนโมลแน่นอน จะเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ หาจำนวนโมลของ EDTA ที่มากเกินพอด้วยเลดไนเตรตมาตรฐาน ทำให้ทราบจำนวนโมลของ EDTA ที่พอดีกับไอออนทั้งสอง เมื่อเติม F เพื่อแทนที่ EDTA ที่เกิดเชิงซ้อนกับ Sn(IV) แล้วหาจำนวนโมลของ EDTA ที่หลุดออกมา ก็จะได้จำนวนโมลของ EDTA ที่พอดีกับ Pb(II) ด้วย ซึ่งนำไปคำนวณหาปริมาณ Pb และ Sn ในโลหะผสมได้ 2. วิธีคิดเพิ่มเติม ใน 1-1 โลหะผสมเมื่อละลายในกรดกัดทองจะได้เกลือคลอไรด์และเกลือไนเตรต ซึ่งเกลือไนเตรตทุกชนิดละลายในน้ำได้ดี ส่วนเกลือคลอไรด์ที่ละลายได้ดีเมื่อร้อนและตกตะกอนเมื่อเย็นคือ $PbCl_2$ ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัว

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ลักษณะคำถามโจทย์ข้อนี้เป็นการทดลองซึ่งแม้ไม่เคยทำการทดลองในเรื่องนี้มาก่อนก็ตาม แต่สามารถติดตามการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนได้ แต่ต้องเขียนและดุลสมการเคมีที่ถูกต้องเพื่อใช้ในการคำนวณ

ตารางที่ 17 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 2 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย
สาขา เคมีนิวเคลียร์ เคมีอินทรีย์ และเคมีวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิ่ม

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
ข้อสอบแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่ 1: บอกว่ามีเรณูต้นไม้สะสมที่ความลึก 50 ซม.พร้อมกับพบ Pb-210 = 1.40 Bq/kg ปัจจุบันที่ผิวดิน พบ Pb-210 = 356 Bq/kg และต้นไม้ยังมีชีวิตอยู่ ให้ครึ่งชีวิตของ Pb-210 = 22 ปี โจทย์ให้หาอายุของต้นไม้ และทดสอบความเข้าใจอนุกรมการสลายตัวของ U-238 ส่วนที่ 2: การแยก Radionuclides กล่าวถึงการยิง Zn-68 ด้วยโปรตอนเพื่อผลิต Ga-67 แล้วใช้เรซินแลกประจุบวกจับ Ga-67 ไว้ ปล่อยให้ Zn-68 และ radionuclides อื่นถูกชะล้างออกมา นำสารละลายมาผ่านเรซินแลกประจุลบเพื่อแยก radionuclides ออกจากกัน ให้ใช้ข้อมูลค่า D ตอบคำถาม	ไม่มี	ไม่ปรากฏชัดเจนในหลักสูตร	Brown, T.L., Lemay, Jr., H.E.X. Bursten, B.E., (1997) Chemistry : the central science, Prentice-Hall, Sydney	ส่วนที่ 1: อนุกรมการสลายตัวของสารกัมมันตรังสีและการคำนวณค่าครึ่งชีวิต ส่วนที่ 2: Ion exchange resin และหลักการใช้แยกอิออน โดยยึดหลักค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (D)	ผ่านการฝึกฝนการคำนวณอายุโดยวิธี radioactive dating	ส่วนที่ 1: จากสมมุติฐานที่ว่าต้นไม้ผลิตเรณูได้ในปีแรก ประกอบกับการคำนวณได้ว่าเวลาผ่านไป 176 ปีแล้วก็จะหาเวลาเริ่มปลูกได้ ส่วนที่ 2: พิจารณาตารางที่ 1 ควบคู่กับกราฟรูปที่ 1 และ 2 พร้อมกัน จะทำให้สามารถตอบคำถาม 2-3, 2-4, 2-5, 2-6 ได้ โดยพิจารณาค่า D เป็นหลัก

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ แผ่นเฉลยข้อ 2-6 ในต้นฉบับจริงพิมพ์ผิด ได้แก่ให้ใหม่แล้วในเฉลยฉบับนี้

สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี / ไม่มีในตำราสสวท.	ระดับตามโอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมีเพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
ให้วิเคราะห์สมบัติของ Polycyclic Hydrocarbons และ Fullerenes ต่าง ๆ ชนิด โดยให้หาค่า 1 มุมพันธะ 2 ไฮบริไดเซชันของ carbon ในสารประเภทนี้ 3 ปฏิกิริยาการเติม H_2 ให้แก่สารประเภทนี้ 4 พลังงานของปฏิกิริยา	ไม่มี	 3 3 3 3	J. March, *Advanced Organic Chemistry*: Reactions, Mechanisms and Structure, 3rd Ed., 1985, John-Wiley & Sons.	1. พันธะเคมีและโครงสร้างของสารประกอบ poiycyclic hydrocarbons และ fullerenes 2. ไฮบริไดเซชัน 3. พลังงานพันธะและพลังงานของปฏิกิริยา	1. ควรมีความชำนาญในการมองภาพสามมิติ 2. ควรทำโจทย์แบบฝึกหัดเพื่อให้เกิดความชำนาญในการวิเคราะห์สมบัติของ fullerenes	1. มองโมเลกุลแบบ 3 มิติ 2. ใช้ความรู้ในเรื่องพันธะเคมีและรูปร่างโมเลกุล มาวิเคราะห์หาคำตอบ 3. ควรทราบเสถียรภาพของโครงสร้างของ polycyclic hydrocarbons เพื่อใช้ในการทำนายปฏิกิริยาการเติม H_2 เข้าที่พันธะคู่ 4. ใช้ความรู้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ในการคิดหาคำตอบ

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้ต้องใช้ความชำนาญในการมองภาพสามมิติ มาประกอบการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของโมเลกุล ดังนั้น นักเรียนจะต้องมีความเข้าใจในเรื่องโครงสร้างและสมบัติต่างๆของสารอินทรีย์โดยเฉพาะสารประกอบพวก polycyclic hydrocarbons และ fullerenes

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

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตารา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
1 ให้สกัดโลหะทองและโลหะเงินจากหิน โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างทองหรือเงินกับสารละลาย NaCN เพื่อได้สารเคมีเชิงซ้อน $[Au(CN)_2]^{1-}$ และ $[Ag(CN)_2]^{1-}$ สารเชิงซ้อนนี้ จะละลายได้ในน้ำ 2. สารเคมีเชิงซ้อนของทอง $[Au(CN)_2]^{1-}$ จะเปลี่ยนเป็นทองโลหะบริสุทธิ์โดยทำปฏิกิริยากับโลหะ Zn โดย Zn จะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูป $[Zn(CN)_4]^{2-}$	มี	1, 2	เคมีทั่วไป, ทบวงมหาวิทยาลัย	ปฏิกิริยารีดอกซ์ E^0 การเกิดสารเคมีเชิงซ้อน และสมดุลเคมี		1. นักเรียนต้องคำนึงถึงบทบาทของ O_2 ซึ่งละลายอยู่ในสารละลาย NaCN O_2เป็น oxidizing reagent ที่ทำให้ Au^0 กลายเป็น Au^{1+} ตามปฏิกิริยาต่อไปนี้ $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $Au \rightarrow Au^{1+} + e^-$ 2. E^0 ของปฏิกิริยารีดอกซ์ หาได้จากการนำ E^0 ของ half-cell มาลบกันปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกิดขึ้นเมื่อผลต่างมากกว่าศูนย์ 3. การตอบโจทย์ต้องอาศัยนิยามของค่าคงที่สมดุล (K_c)และนิยามของ mol%

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ กระบวนการสกัดทองต้องใช้ NaCN ซึ่งเป็นสารพิษทำลายสิ่งแวดล้อม

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
ข้อสอบเกี่ยวกับสาร $SnCl_4$, $SnCl_5$, $SnCl_6^{-2}$ และ $SnBr_6^{-2}$ โดยให้						
1) - หาโครงสร้างทางเรขาคณิตของโลหะคลอไรด์ - อธิบาย mass spectrum และ ^{119}Sn NMR ของสารละลาย $Sn Cl_6^{2-}$ และ $Sn Br_6^{2-}$	มี	3	1. หนังสือเคมีทั่วไป (ทบวงฯ, chang แปลโดย นภดล ไชยคำ และคณะ)	1. ทฤษฎีการผลักคู่อิเล็กตรอน ในวงเวเลนซ์ (VSEPR)	ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์	1. $SrCl_5$ และ $SrCl_6$ เป็นโมเลกุล ที่มีอะตอมกลาง (Sn) ยึดอยู่กับอะตอมอื่น (Cl) แบบพันธะเดี่ยว จึงสามารถมีรูปร่างโมเลกุลเป็นแบบ AX_5 (trigonal bipyra midal) และ AX_6 (octahedral)
2) วิเคราะห์โมเลกุลโดยใช้ negative ion electrospray mass spectrometry	ไม่มี	3	2. หนังสือสเปคโตรสโกปี	2. การหาสูตรโมเลกุลโดยใช้ค่า $m/_z$		2. นำค่า $m/_z$ ที่กำหนดให้มาหาความเป็นไปได้ของสูตรโมเลกุลโดยใช้ค่าไอโซโทปของสารที่กำหนดให้มาประกอบ

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ การทำข้อสอบข้อนี้ จำเป็นต้องใช้ความรู้ทฤษฎี VSEPR มาใช้ สำหรับการวิเคราะห์โมเลกุลโดยใช้ ESMS ต้องใช้ความรู้ของสารประกอบเชิงซ้อนมาใช้ประกอบด้วย

ตารางที่ 21 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ทฤษฎี ข้อที่ 7 ปี 2541 ประเทศออสเตรเลีย
สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ สุพรรณา เตชะสกุล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี / ไม่มีใน ตำราสสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
ให้วิเคราะห์โครงสร้างของสาร cyclic ester ของ aromatic lactone โดยอาศัย 1. สูตรเอ็มพิริคัล 2. ข้อมูลทางนิวเคลียร์แมก-เนติกแรโซแนนซ์ (NMR) 3. ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ (เช่น Diels Alder) และสมบัติการละลายในตัวทำละลายอนินทรีย์ 4. หาโครงสร้างสารตัวเอกและสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาต่าง ๆ	ไม่มี	3	1. J. McMurry, *Org. Chem.*, 2nd Ed, 1989, Brook/Cole Publishing Company 2 S H. Pine, *Org Chem* , 5th Ed, 1987, McGraw-Hill Book Company	1 การเขียน isomer 2. สมบัติและปฏิกิริยาของสารประกอบฟีนอล 3 ปฏิกิริยา methylation 4 ปฏิกิริยา selective demethylation โดยใช้ BCl_3 5 ปฏิกิริยา reduction - Birch reduction - $NaBH_4$ 6 ปฏิกิริยา ozonolysis 7 ปฏิกิริยา cycloaddition 8 ความรู้พื้นฐานทางสเปกโทรสโกปี	1 ควรมีความชำนาญในการวิเคราะห์โจทย์รถไฟ 2 ควรทราบการหาค่า DBE เพื่อใช้ทำนายความเป็นไปได้ของโครงสร้างโมเลกุล 3 ควรมีความชำนาญในการวิเคราะห์ผลผลิตของปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ต่างๆ	1 โจทย์กำหนด สูตรโมเลกุล ประเภทและสมบัติของสารอินทรีย์ ใช้หาจำนวน DBE และทำนายโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมด 2 ใช้ความรู้ในเรื่องปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ในการวิเคราะห์โครงสร้างของผลผลิตต่างๆ ตามขั้นตอน 3 ใช้ข้อมูล NMR ประกอบการวิเคราะห์โครงสร้างของสาร

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้เน้นการใช้ความรู้ทางปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ต่างๆ และความรู้ทางสเปกโทรสโกปีในการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร โดยลักษณะโจทย์เป็นแบบโจทย์ รถไฟ ดังนั้นนักเรียนต้องศึกษาปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ทั้งหมด และฝึกทักษะในการวิเคราะห์โจทย์รถไฟ เพื่อให้มีความชำนาญในการคิดหาคำตอบ

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีในตำรา สสวท.	ระดับตามโอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมีเพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
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, ChemOne)	ปริมาณสัมพันธ์	-	1.1 หาอัตราส่วนจำนวนโมลแล้วหาสูตรโมเลกุล
1.2 คำนวณความร้อนจากปฏิกิริยาการทดลอง	ไม่มี	2, 3		กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์	-	1.2 q_v = (จำนวนโมลของ Q) x (ΔU) และ $C_v = q_v/\Delta T$
1.3 คำนวณ ΔH_f° จาก ΔH° ของปฏิกิริยา	ไม่มี	2, 3		กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์	-	1.3 หา ΔH จาก ΔU + $RT\Delta n = \Delta H$ แล้วนำค่าของ ΔH ไปหา ΔH_f° ต่อไป
2 กำหนดสารละลายตัวของสาร Q ใน C_6H_6/H_2O						
2.1 ให้จำ Q เป็นมอนอเมอร์หรือไดเมอร์	ไม่มี	2, 3	เคมีวิเคราะห์		-	2.1 อัตราส่วน C_{β}/C_w มีค่าไม่คงที่แต่ $\sqrt{C_{\beta}}/C_w$ คงที่ แสดงว่า Q รวมกันเป็นไดเมอร์
2.2 กำหนดสูตรหา ΔT_f ให้คำนวณ T_f ของสารละลาย	มี	2	เคมีทั่วไป (สสวท., ทบวงฯ, Chang)		-	2.2 หาเศษส่วนโมลของ Q แล้วคำนวณ ΔT_f

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ เป็นคำถามที่ดีมาก ครอบคลุมเนื้อหาหลาย ๆ เรื่อง

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

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
ข้อสอบเป็นการหาสูตรโครงสร้างพร้อม absolute configuration ของผลผลิตของ enzymatic hydrolysis ของ glucoside ข้อสอบมีตาราง IR absorption (เพื่อประกอบการพิจารณา)						
1) โครงสร้างไกลโคไซด์และการเขียนโครงสร้างแบบ Haworth	ไม่มี	2 & 3	หนังสือชีวเคมี	1. สเตอริโอเคมีของโครงสร้างกลูโคส	1. ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดกับหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของไกลโคไซด์ - ต้องมีความชำนาญในเรื่องปฏิกิริยาว่าจะเกิด substrate ประเภทใด - ควรทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาประเภทต่าง ๆ - ควรทราบการหาค่า DBE เพื่อใช้ทำนายความเป็นไปได้ของโครงสร้างโมเลกุล 2. การมองโมเลกุลในลักษณะไครัล	1. การต่อแบบ 1, 6 linkage ในการเขียนโครงสร้างของ glycoside
2) ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์	มีแต่ไม่ครอบคลุมในข้อสอบ	2 & 3	หนังสือเคมีอินทรีย์	2. ปฏิกิริยา nucleophilic addition ของ CN^- ยังหมู่คาร์บอนิล ปฏิกิริยารีดักชันด้วย metal hydride ปฏิกิริยา williamson ether synthesis ปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ปฏิกิริยา nucleophilic substitution		2. โจทย์ข้อนี้ ส่วนใหญ่เป็นการหาสูตรโครงสร้างของสารที่ต้องใช้ความรู้ในเรื่องของปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ ดังนั้นหากทราบปฏิกิริยาว่าเป็นชนิดใดเกิดขึ้นกับ substrate ใดแล้ว ก็จะได้คำตอบ
3) สเตอริโอเคมี	มีเป็นบางส่วน	3	หนังสือเคมีอินทรีย์และสเปกโตสโกปี	3. โมเลกุลที่เป็นไครัลและ absolute configuration ของสาร รวมทั้งการเขียน Haworth projection		3. ต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาเพื่อทำนาย absolute configuration ของผลผลิต (dynamic stereochemistry)
4) สเปกโทรสโกปีเรื่อง IR	ไม่มี	3	หนังสือสเปกโต-สโกปี	4. absorption band ของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ใน IR		4. โจทย์ข้อนี้ กำหนดตาราง IR absorption มาใช้ ซึ่งใช้ข้อมูลนี้ประกอบการพิจารณาได้

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โดยส่วนใหญ่โจทย์ข้อนี้ เป็นการใช้ความคิดในเรื่องของปฏิกิริยาเคมี ที่เกิดขึ้นกับสารต่าง ๆ เพื่อนำมาวิเคราะห์โครงสร้างของสาร Cl_6^{2-} พร้อมลักษณะทางสเตอริโอเคมี ซึ่งจำเป็นต้องทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาด้วย เนื่องจากโจทย์ถามลักษณะทางสเตอริโอเคมีของโครงสร้างต่าง ๆ รวมถึง absolute configuration ที่มีด้วย

สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิม

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
กำหนดให้เปปไทด์ A ประกอบด้วยกรดอะมิโน 8 ตัว โดยตัวหนึ่งเป็น cystine เมื่อออกซิไดซ์ยังคงได้เปปไทด์ 1 สาย แต่มี Cys สองหน่วย ไจทย์ให้ข้อมูลเพื่อหาโครงสร้างเปปไทด์ คือ ปฏิกิริยาของ DNFB, Hydrazide และการย่อยด้วยเอนไซม์จาก*Bacillus subtilis* นอกนั้นยังบอกว่าการย่อยเปปไทด์อย่างสมบูรณ์ได้แอมโมเนีย 3 โมล เสร็จแล้วใช้ข้อมูลจากตารางค่า pKa ของกรดอะมิโน หาค่า pI ของ A	*ไม่มี*	2 และ 3	1. Brown, W.H. (1995) Organic cemistry, Saunders College Publishing, Forth Worth 2. Voet, D. & Voet, J. (1995) Biochemictry John Wiley & Sons, New York	1. สมบัติของกรดอะมิโน การแตกตัวของหมู่ฟังก์ชัน และการเกิดพันธะเปปไทด์ 2. ปฏิกิริยาสำคัญของกรดอะมิโนและเปปไทด์ เช่น การหา amino terminal การหา carboxyl terminal การเกิดแอมโมเนีย จาก glutamine, asparagine และอื่นๆ เมื่อย่อยด้วยกรด 3. การคำนวณหาค่า pI จากค่า pKa	ฝึกนำข้อมูลมาติดต่อกันให้ได้ภาพรวม คล้ายการทำ Jigsaw puzzle	1. เปปไทด์ A มี cystine อยู่ด้วย แสดงว่ามี cysteine 2 ตัวแยกกันและเชื่อมด้วย s-s bond 2. เมื่อนำข้อมูลที่ให้มาพิจารณาพบว่า amino terminal คือ cys และ carboxyl terminal คือ glycinamide 3. นำข้อมูลส่วนอื่นมาประกอบกันได้สายเปปไทด์ที่มี glu และ asp อยู่ด้วย แต่เมื่อพิจารณาข้อมูลเกี่ยวกับแอมโมเนียแล้วต้องเปลี่ยน glu และ asp เป็น glu-NH_2 และ asp-NH_2 ตามลำดับ 4. เขียนปฏิกิริยาการแตกตัวของ A แล้วนำค่า pKa ก่อนและหลังประจุสุทธิย์มาบวกกัน หารด้วย 2 ได้ค่า pI

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ เป็นการผสมผสานที่ดีระหว่างเคมีของกรดอะมิโนและโปรตีน อีกทั้งยังต้องการความรู้เรื่องเอนไซม์อีกเล็กน้อย เป็นข้อสอบที่ดีอีกข้อหนึ่งเพราะมีพื้นฐานจากงานวิจัยจริง

ตารางที่ 25 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2534 ประเทศโปแลนด์
ภาษา เคมีเชิงฟิสิกส์ ผู้วิเคราะห์ ประพิณ วีไอรัตน์

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	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, $G^\circ = -nF\Delta E^\circ$)	เคมีทั่วไป, ทบวงมหาวิทยาลัย	Nernst equation นิยามของปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน	สำหรับเซลล์ไฟฟ้าเคมีปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นที่ขั้ว anode ซึ่งกำหนดให้เป็นขั้ว ลบ (-) และปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นที่ขั้ว cathode ซึ่งกำหนดให้เป็นขั้วบวก (+) $E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} > 0$ V Nernst equation: $E_{cell} = E^\circ_{cell} - (2.303RT/nF)\log([M^{z+}_{anode}]/[M^{z+}_{cathode}])$	<u>สำหรับเซลล์แบบ A</u> จาก Nernst equation $E_A = E^\circ_A - (2.303RT/2F)\log[Zn^{2+}]_A / [Cu^{2+}]_A$) $[Zn^{2+}]_A$ และ $[Cu^{2+}]_A$ เป็นค่าที่กำหนดให้ <u>สำหรับเซลล์แบบ B</u> เมื่อเติมสารละลาย NH_3 ลงในสารละลาย $CuSO_4$ $[Cu^{2+}]$ เดิมจะลดลงจากการเจือจางด้วย สารละลาย NH_3 และจากการเกิดสารเชิงซ้อน $Cu(NH_3)_4^{2+}$ $E_B = E^\circ_A - (2.303RT/2F)\log[Zn^{2+}]_A / [Cu^{2+}]_B$) $[Zn^{2+}]$ ไม่เปลี่ยน แต่ $[Cu^{2+}]$ ในเซลล์แบบ B สามารถคำนวนได้จากค่า 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 $Cu^{2+} + 4\ NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+}$ $K = ([Cu(NH_3)_4^{2+}])/([Cu^{2+}][NH_3]^4)$ ความเข้มข้นรวมของ Cu และ NH_3 หาได้จากความเข้มข้นของสารละลาย $CuSO_4$ และ NH_3 ที่ใช้ เนื่องจาก $[Cu^{2+}]$ หาได้แล้วจาก E_B และ E_A ความเข้มข้นของ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ และ NH_3 อิสระก็สามารถคำนวณได้ ซึ่งทำให้เราคำนวณหาค่า K ได้ต่อไป

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตาราง สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
						<u>สำหรับเซลล์แบบ C</u> เมื่อเติมสารละลาย NH_3 ลงในสารละลาย $ZnSO_4$ $[Zn^{2+}]$ เดิมจะลดลงจากการเชื่อมด้วย สารละลาย NH_3 และจากการเกิดสารเชิงซ้อน $Zn(NH_3)_4^{2+}$ $E_c = E^\circ_A - (2.303RT/2F)\log[Zn^{2+}]_C / [Cu^{2+}]_B)$ $E_B - E_C = (2.303RT/2F)\log[Zn^{2+}]_C / [Zn^{2+}]_A)$ ในสารละลายของ Zn ที่มี NH_3 มีสมดุลเคมี $Zn^{2+} + 4\ NH_3 = Zn(NH_3)_4^{2+}$ $K = ([Zn(NH_3)_4^{2+}])/([Zn^{2+}])([NH_3])^4$ ความเข้มข้นรวมของ Zn และ NH_3 หาได้จากความเข้มข้นของสารละลาย $ZnSO_4$ และ NH_3 ที่ใช้ เนื่องจาก $[Zn^{2+}]$ หาได้แล้วจาก E_B และ E_C ความเข้มข้นของ $Zn(NH_3)_4^{2+}$ และ NH_3 อิสระก็สามารถคำนวณได้ ซึ่งทำให้เราคำนวณหาค่า K ได้ต่อไป

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

ตารางที่ 26 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 1 ปี 2537 ประเทศนอร์เวย์
สาขา เคมีอินทรีย์ และชีวเคมี ผู้วิเคราะห์ ธนิต ผิวนิ่ม

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตารา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	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) คือการไตเตรท ส่วนอื่นไม่ปรากฏในหลักสูตร	เคมีอินทรีย์ เช่น Morrison & Boyd	1. เคมีของกรดไขมันทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว รวมทั้งการเกิดเอสเตอร์ 2. ปฏิกิริยา saponification ที่เกิดกับเอสเตอร์และปฏิกิริยาที่ halogen ทำกับพันธะคู่ของกรดไขมัน พร้อมทั้งทราบวิธีหาค่า iodine number 3. การคำนวณที่เกี่ยวกับ acid-base tritration และ titration ในระบบอื่นๆ	ทักษะในการใช้บิวเรต 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 บทเฉลยที่จัดทำโดยสสวท.สำหรับข้อนี้มีความชัดเจนมากเพราะได้แสดงวิธีคำนวณไว้อย่างละเอียดและเข้าใจง่าย โปรดดูเฉลยที่อยู่พร้อมกับโจทย์ในเล่มนี้

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับความ โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความสามารถ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
1. ให้หาปริมาณโบรไมด์โดยการตกตะกอนด้วย ซิลเวอร์ไนเตรตที่มากเกินพอ แล้วทำ back titration หาปริมาณซิลเวอร์ที่เกินด้วยไธโอไซยาเนตมาตรฐาน ซึ่งทราบความเข้มข้นจากการเทียบมาตรฐานมาก่อนแล้ว	ไม่มี	2	1. ศุภร้อ ไล่ที่สมวงศ์ ปฏิบัติการเคมีปริมาณวิเคราะห์ 2. Skoog & West , Fundamentals of Analytical Chemistry	1. ปริมาณสัมพันธ์ของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการคำนวณ 2. สมการคุลมวล (mass balance) และสมการคุลประจุ (charge balance) ค่า Ksp ของตะกอน เพื่อใช้ในการแก้สมการ 3. เลขนัยสำคัญ	1. ความชำนาญในการใช้อุปกรณ์สำหรับการไทเทรต 2. การสังเกตจุดยุติที่ถูกต้อง (การดูสีของสารละลายขณะที่มีตะกอนรวมอยู่ด้วย) 3. ตะกอนซิลเวอร์โบรไมด์ (หรือ ซิลเวอร์เฮไลด์ชนิดอื่น ๆ) มีความไวต่อแสง ตะกอนที่ได้จะมีสีคล้ำลงเมื่อตั้งทิ้งไว้นาน	1. ใช้ความรู้ทางด้านปริมาณสัมพันธ์เพื่อคำนวณหาความเข้มข้นของไธโอไซยาเนตและปริมาณของ โบรไมด์โดยใช้ปฏิกิริยาเคมีที่โจทย์กำหนดให้ และ 2. ปริมาตรที่ได้จากการทดลองใช้สมการคุลมวลและสมการคุลประจุ และสมการค่า Ksp เพื่อหาคำตอบ หมายเหตุ เฉลยที่มีในหนังสือ มีข้อผิดพลาดอาจเนื่องจากการพิมพ์ บรรทัดที่ 6: $[SCN^{-2}]$ ที่ถูกต้องเป็น $[SCN^{-}]^2$ บรรทัดที่ 7: $[SCN^{-}]$ ต้องเท่ากับรากที่สองของค่าที่แสดงไว้จึงจะ = 8.16×10^{-7} บรรทัดที่ 8: แทน $[SCN^{-}]$ ลงใน (2) ไม่ใช่ (5)
2. ให้คำนวณหาปริมาณของ Br ส่วนที่ไม่ตกตะกอน เมื่ออยู่ในสารละลายอิ่มตัวด้วย AgBr และ AgSCN	ไม่มี	2				

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ จากปฏิกิริยาเคมีที่โจทย์กำหนดให้ นักเรียนจะต้องสังเกตว่าที่จุดยุติเกิดสารที่มีลักษณะเช่นไร เป็นตะกอนหรือสารละลาย หรือถ้ามีทั้งสองชนิดจะดูที่สีของสารใดเพื่อจะได้ไม่สับสน ซึ่งทำได้โดยตั้งทิ้งไว้สักครู่เพื่อให้ตะกอนแยกตัวออกจากสารละลายเพื่อสังเกตสีได้ชัดเจน และเนื่องจากตะกอนซิลเวอร์โบรไมด์ไวต่อแสง ดังนั้นในการทดลองควรทำที่ละขวด ไม่ควรทำให้เกิดตะกอนทิ้งไว้นานจะสังเกตยุดยุติยาก

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

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี/ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้รับคำตอบ
หาปริมาณของ $Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ ที่มี $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ผสมอยู่ โดย การแลกเปลี่ยนไอออน(ใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกใน รูป H^+) แล้วไทเทรตหา H^+ ที่หลุดออกจากเรซิน	ไม่มี	ไม่ระบุ	เคมีวิเคราะห์	1. หลักการเรื่องการแลกเปลี่ยนไอออน 2. การไทเทรตกรด-เบส	การใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน	1. ไทเทรตเทียบมาตรฐานสารละลาย NaOH 2. แทนที่ H^+ ในเรซินด้วยไอออนบวกเชิงซ้อนของ Co^{3+} 3. ไทเทรตหา $[H^+]$ ที่ถูกแทนที่

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ ข้อสอบยากปานกลาง ต้องอาศัยทักษะในการทดลองพอสมควร

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี / ไม่มีใน ตาราง สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาดูได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
จลนศาสตร์ของปฏิกิริยา ระหว่างเอธิลไดแอล ไอโอดีน โดยมีกรดเป็นตัวร่วง ศึกษาโดย ใช้นาฬิกาในการไทเทรต โดย 1 หาความเข้มข้นเริ่มต้นของ สาร 2 หาอัตราการเกิดปฏิกิริยา เริ่มต้น 3 หาอันดับของปฏิกิริยา 4 เขียนสมการอัตรา 5 หาค่าคงที่อัตรา	มี	1 2 2 2 2	1 คณาจารย์ภาค วิชาเคมี ปฏิบัติ การเคมีทั่วไป I ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย เกษตรศาสตร์ 2. R. Chang, Chemistry 1998, McGraw-Hill. ฉบับแปล ภาษาไทยโดย นภดล โชยคำ และคณะ	1. เทคนิคการ titrate 2. ปริมาณสัมพันธ์ 3. การคำนวณหาความ เข้มข้นของสารละลาย 4. จลนศาสตร์ของปฏิกิริยา	1. ความรู้และความชำนาญ ในการ titrate โดยเฉพาะ - เทคนิคการใช้ บิวเรต และปิเปต - ประสบการณ์ในการ สังเกตจุดยุติ 2. การใช้นาฬิกาจับเวลา	1. คำนวณความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร ตั้งต้นแต่ละชนิด โดยอาศัยข้อมูลที่ได้ จากการไทเทรตและข้อมูลที่โจทย์ กำหนด 2. นักเรียนจะต้องทราบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และเขียนสมการได้ด้วย 3. คำนวณความเข้มข้นของสารที่เข้าทำ ปฏิกิริยา 4. คำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นที่ ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อนำไปคำนวณหา อันดับปฏิกิริยาที่ขึ้นกับสารตั้งต้นแต่ละ ชนิด 5. เขียนสมการหรือกฎอัตราของปฏิกิริยา 6. คำนวณค่าคงที่อัตรา

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ โจทย์ข้อนี้เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นและตัวร่วงปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา วิธีวัดอัตราของปฏิกิริยา ใช้วิธีวัดความเข้มข้นของสารที่เปลี่ยนไปในช่วงระยะเวลาหนึ่ง (7.0 นาที) และใช้การไทเทรตในการหาความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหลือในสารละลายหลังจากการทำปฏิกิริยา ดังนั้น นักเรียนจะต้องมีความเข้าใจในการใช้นาฬิกาจับเวลา ควรมีความชำนาญในการใช้อุปกรณ์การไทเทรท และการดูจุดยุติ นอกจากนี้ต้องมีความรู้เกี่ยวกับจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเป็นอย่างดีเพื่อนำมาใช้ในการคำนวณหาคำตอบ

โจทย์ข้อนี้ มีปัญหาที่เป็นปัญหาคือ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะมีผลต่อผลการทดลอง เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้ระเหยได้ง่าย นอกจากนี้ สารละลายไอโอดีนและ $Na_2S_2O_3$ ที่ใช้จะต้องเตรียมใหม่ๆ

ตารางที่ 30 วิเคราะห์ข้อสอบเคมีโอลิมปิก ปฏิบัติการ ข้อที่ 2 ปี 2542 ประเทศไทย
สาขา เคมีอินทรีย์ ผู้วิเคราะห์ พินิติ รตะนานุกูล

เนื้อหาข้อสอบโดยสรุป	มี / ไม่มีใน ตำรา สสวท.	ระดับตาม โอลิมปิกสากล	หาอ่านได้ในตำรา	ความรู้ที่ต้องมี เพื่อทำข้อสอบ	ความรู้อื่น ๆ หรือความชำนาญ ที่ต้องการเพื่อทำข้อสอบ	วิธีคิดในการได้คำตอบ
การทดลองเป็นการกลั่นไอน้ำของสารตัวอย่างแล้วให้สารระเหย และให้ทำนายโครงสร้าง โดยการทดสอบหาหมู่ฟังก์ชั่นโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมี และ ข้อมูลทาง NMR spectrum ที่แจกให้						
1. การทดสอบหาหมู่ฟังก์ชั่นโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมี	มีแต่ไม่ครอบคลุม	1	1. ปฏิบัติการเคมีอินทรีย์ทั่วไป (หลักสูตรระดับปี 1 ในมหาวิทยาลัย)	1. สมบัติของหมู่ต่าง ๆ และปฏิกิริยาที่เกิดกับหมู่ฟังก์ชันเหล่านั้น	1. ควรมีประสบการณ์การทดสอบหมู่ฟังก์ชัน และควรทำการทดลองซ้ำ หากเกิดข้อสงสัย	1. หมู่ฟังก์ชันบางประเภท ไม่ให้ผลที่ชัดเจน จึงควรหาความเป็นไปได้ของหมู่ฟังก์ชันนั้น และทดสอบตามไปประกอบการพิจารณา
2. เทคนิคการกลั่นไอน้ำ	ไม่มี	3	2. ปฏิบัติการเคมีอินทรีย์ขั้นสูง (หลักสูตรระดับปี 2 ในมหาวิทยาลัย)	2. ควรมีความรู้ในเรื่องจุดเดือดของสารที่ภายใต้ความดันต่าง ๆ	2. ควรมีความชำนาญในเรื่องของการประกอบชุดกลั่น เทคนิคการให้ความร้อนเพื่อให้การกลั่นเกิดขึ้นได้ไว ไม่เสียเวลา และความระวังในเรื่องของความปลอดภัยในการทดลองเนื่องจากการใช้ความร้อนสูง	
3. การวิเคราะห์ข้อมูลทาง NMR spectroscopy	ไม่มี	3	3. หนังสือสเปคโทรสโกปี	3. การวิเคราะห์ NMR spectrum	3. ควรมีการคิดโจทย์หรือทำแบบฝึกหัดที่หาโครงสร้างจาก NMR spectrum	2. ต้องรู้สัญญาณโปรตอนต่าง ๆ รวมถึงเรื่อง splitting pattern เพื่อหาโครงสร้างของสาร

ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะอื่น ๆ เป็นโจทย์ปฏิบัติการที่ต้องอาศัยเทคนิคชั้นสูง เพราะมีการกลั่นที่อุณหภูมิสูง และประสบการณ์การทดลอง รวมถึงการตัดสินใจในการทดลอง มิเช่นนั้นจะเสียเวลาในการทำการสอบข้อนี้จนไม่สามารถเสร็จทันเวลา

บทที่ 4
ข้อวิจารณ์และเสนอแนะ

4.1 ข้อวิจารณ์

4.1.1 ลักษณะของข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ

จากข้อสอบที่คณะผู้วิจัยได้เลือกเฟ้นมาเป็นตัวอย่าง จะเห็นได้ว่าข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศภาคทฤษฎี เป็นข้อสอบอัตนัยครอบคลุมสาขาต่าง ๆ ของเคมีที่ทำการเรียนการสอนในระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย และอุดมศึกษาตอนต้น เช่น อนินทรีย์เคมี อินทรีย์เคมี เคมีวิเคราะห์ เคมีฟิสิกัล เคมีนิวเคลียร์ เคมีไฟฟ้า ชีวเคมี สเตอริโอเคมี ซึ่งในการทำโจทย์เหล่านี้ ต้องอาศัยความรู้ในหลาย ๆ สาขามาช่วย รวมทั้งความรู้รอบตัวด้วย เช่น การต้องใช้ความรู้เรขาคณิต ความสามารถที่จะเข้าใจหลักการทางสเปกโตรสโกปีด้วยตนเอง ความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติของธาตุ ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ในตารางธาตุ และความรู้เกี่ยวกับสมมาตร และรูปร่างต่าง ๆ ของโมเลกุล ซึ่งสิ่งเหล่านี้ต้องนำมาเสริมกับความรู้ที่ได้เรียนมา และที่ได้รับจากการฝึกอบรม

กระดาษคำตอบของข้อสอบเคมีโอลิมปิก จะแบ่งเป็นขั้นตอนและประเด็น ซึ่งได้จัดวางอย่างมีระบบ เพื่อให้โอกาสนักเรียนสามารถทำคะแนนได้ โดยแสดงวิธีทำพร้อมกับใช้หน่วยที่ถูกต้อง ส่วนกรรมการตรวจข้อสอบจะได้ให้คะแนนตามขั้นตอนต่าง ๆ ตามที่คณะกรรมการออกข้อสอบได้วางไว้แล้ว ฉะนั้น การตอบคำถามต่าง ๆ หากไม่เป็นไปตามขั้นตอน หรือมีรายละเอียดอย่างที่ผู้ออกข้อสอบต้องการจะได้คะแนนน้อย

ข้อสอบภาคปฏิบัติการของเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ จะให้นักเรียนทำการทดลอง โดยมีการชั่ง ตวง วัด มีการสังเคราะห์ วิเคราะห์ กลั่น และวัดค่าต่าง ๆ โดยอาศัยเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ยากง่ายต่าง ๆ กัน ที่นักเรียนจะต้องรู้จักวิธีใช้ บางครั้งต้องมีการต่อชิ้นส่วนของอุปกรณ์หรือต่อวงจรขึ้นมาเองด้วย สารที่ใช้ในการทดลองมักเป็น unknown และให้ในปริมาณจำกัด ซึ่งถ้านักเรียนทำสูญเสียไปและต้องขอใหม่ จะถูกปรับคะแนนสอบ ในการทำข้อสอบภาคปฏิบัติการ มักจะมีการทำหลายขั้นตอนซึ่งเกี่ยวข้องกัน ฉะนั้น ถ้ามีการทำผิดพลาดในขั้นตอนแรก ๆ จะมีผลให้ไม่ได้คะแนนในขั้นหลัง ๆ กระดาษคำตอบของข้อสอบภาคปฏิบัติการจะจัดให้มีการตอบตามขั้นตอนและตามประเด็น มีช่องให้แสดงวิธีการคำนวณ และวิธีการแสดงหน่วยด้วย ฉะนั้น การแสดงวิธีการคำนวณที่ไม่ชัดเจนหรือรวบรัดเกินไป จะทำให้ได้คะแนนไม่มากเท่าที่ควร

4.1.2 ผลการสอบของนักเรียนไทย

ในระยะเวลา 10 ปีที่ผ่านมา การทำข้อสอบภาคทฤษฎีของนักเรียนไทย มักจะมีผู้ที่ทำข้อสอบได้คะแนนเต็มอย่างน้อย 1 ข้อทุกครั้ง แต่น้อยครั้งที่จะมีนักเรียนคนหนึ่งทำข้อสอบได้คะแนนเต็มหลาย ๆ ข้อในครั้งเดียวกัน ฉะนั้น คะแนนที่ได้จากการทำข้อสอบภาคทฤษฎีของนักเรียนไทยที่ได้คะแนนสูงสุดเท่าที่ผ่านมา

จึงเป็นเพียงติดกลุ่มพวกได้เหรียญทองตอนท้าย ๆ คือต่ำกว่า 10 คนแรกของผู้ได้รางวัลเหรียญทอง และคะแนนบางคนจะไปอยู่ในกลุ่มเหรียญเงินและกระจายไปในกลุ่มเหรียญทองแดง และผู้ที่พลาดจากเหรียญทองแดงกลุ่มแรก ๆ

ผลจากการสอบภาคทฤษฎีทำให้เห็นว่า นักเรียนไทยสามารถทำโจทย์ที่ซับซ้อนและยากได้ แต่มักไม่มีผู้ที่สามารถหรือมีความรู้มากพอที่จะทำโจทย์ที่ซับซ้อนหลาย ๆ ข้อได้ในครั้งเดียวกัน ด้วยเหตุนี้และผลของการทำภาคปฏิบัติการที่ไม่ดีนักทำให้นักเรียนไทยไม่เคยได้เหรียญทองจากเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศแม้แต่ 1 เหรียญ ส่วนเหรียญเงินในลำดับที่สูงสุดที่เคยได้มานั้น เป็นเหรียญเงินที่พลาดจากเหรียญทองตำแหน่งสุดท้ายไป 4 อันดับ แต่โดยทั่วไปนักเรียนไทยมักไม่ได้เหรียญเงินตำแหน่งแรก ๆ อย่างไรก็ตามมีแนวโน้มว่านักเรียนไทยสอบได้ตำแหน่งที่ดีขึ้นและได้เหรียญที่ดีขึ้นโดยเฉลี่ยในระยะ 2-3 ปีที่ผ่านมา

การที่นักเรียนไทยทำคะแนนภาคทฤษฎีได้ไม่สูงเท่าควร ส่วนหนึ่งเป็นเพราะขาดความรู้ คือไม่สามารถนำความรู้มาประกอบการแก้ไขปัญหาโจทย์ข้อสอบได้ แต่มีบ่อยครั้งที่เสียคะแนนไปจากการเลินเล่อ ในการตอบคำถามอย่างไม่ระบบและขาดความชัดเจน การตอบคำถามเป็นภาษาไทยไม่ใช่ปัญหาสำคัญในการได้คะแนน

ส่วนคะแนนที่ได้จากการสอบภาคปฏิบัติการนั้น คะแนนสอบของนักเรียนไทยจะค่อนไปทางปานกลางและต่ำ เนื่องจากไม่สามารถเตรียมสารได้ดีหรือไม่ได้เลย (ในข้อสอบเคมีสังเคราะห์) หรือใช้เครื่องมือวัดค่าต่าง ๆ ได้ไม่ดีเท่าที่ควร และไม่สามารถวิเคราะห์ให้ได้ตัวเลขที่ใกล้เคียงค่าจริง หรือไม่สามารถประกอบชิ้นส่วนอุปกรณ์ซึ่งจำเป็นต้องใช้ในการทำปฏิบัติการได้ดีเท่าที่ควร หรือทำการทดลองช้าเกินไป เนื่องจากขาดประสบการณ์และทักษะ และยังขาดความรู้รอบตัวในการแก้ปัญหาเฉพาะหน้าเกี่ยวกับการทำงานด้วยมือ

คะแนนรวมของนักเรียนไทยจากภาคทฤษฎีและปฏิบัติการ จึงทำให้เรามักไม่สามารถติดกลุ่มเหรียญเงินอันดับแรก ๆ ได้ และพลาดเหรียญทองมาตลอดเวลา ส่วนผู้ที่ทำข้อสอบได้เต็มข้อใดข้อหนึ่ง แต่ได้คะแนนรวมต่ำกว่าเหรียญทองแดงจะได้ใบเกียรติคุณประกาศ ซึ่งนักเรียนไทยได้มาจำนวนไม่น้อยเช่นกัน อนึ่ง นักเรียนชาติอื่นที่ได้เหรียญทองในตำแหน่งแรก ๆ มักจะได้คะแนนภาคทฤษฎีเกือบเต็ม และได้คะแนนภาคปฏิบัติการเกือบเต็มด้วย ฉะนั้น การที่จะให้นักเรียนไทยได้ติดเหรียญทองหรือแม้แต่เหรียญเงินอย่างสม่ำเสมอจะต้องเพิ่มความสามารถในการได้คะแนนทางภาคทฤษฎีอย่างสม่ำเสมอคือได้คะแนนเต็มหลาย ๆ ข้อในคนเดียวกัน ส่วนภาคปฏิบัติการนั้นยังต้องมีการฝึกอบรมและผ่านการทดลองโดยจำลองสถานการณ์จริงมากครั้งกว่าที่เป็นมา

4.2 ข้อเสนอแนะ

4.2.1 แนวปฏิบัติเพื่อยกระดับการได้เหรียญรางวัลในการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศของผู้แทนเยาวชนไทย

1. การวิเคราะห์ข้อสอบที่ผ่านมาทำให้เห็นแนวโน้มในแต่ละหัวข้อและเนื้อเรื่องได้ค่อนข้างชัดเจน จึงควรที่จะทำเอกสารประกอบเรื่องนั้นและมีตัวอย่างโจทย์ประเภทนั้นให้ทำมาก ๆ และมีคู่มือเฉลยแสดงวิธีทำและเหตุผลในการได้คำตอบโดยละเอียด จะทำให้นักเรียนและอาจารย์ผู้ฝึกอบรมเข้าใจปรัญชาของคำถามได้เป็นอย่างดี

2. ในด้านข้อสอบปฏิบัติการนั้นจะเห็นแนวโน้มค่อนข้างชัดเจนเช่นเดียวกัน เช่นมีเรื่องการไตเตรท การทำโครมาโตกราฟฟีแบบแลกเปลี่ยนประจุ วิธีการทางเคมีอินทรีย์ในการกลั่นและเตรียมสาร เป็นต้น ควรจัดทำบทปฏิบัติการให้มีการฝึกในสถานการณ์จริงให้บ่อยครั้ง จนนักเรียนมีความชำนาญในเทคนิคต่าง ๆ

3. จัดให้นักเรียนได้ทำข้อสอบทั้งภาคทฤษฎีและปฏิบัติในรูปแบบการจำลองสถานการณ์ทำข้อสอบจริง แล้วจึงมาวิเคราะห์วิจารณ์การทำข้อสอบแต่ละข้ออย่างลึกซึ้ง จัดให้มีการจำลองสถานการณ์จริง (simulation) เช่นนี้อย่างน้อย 3 ครั้งขึ้นไปก่อนเดินทางไปแข่งขัน

4. เพื่อเป็นการส่งเสริมการเรียนการสอนเคมีในระดับมัธยมปลายทั่วประเทศ สสวท. หรือ คณะกรรมการโครงการเคมีโอลิมปิก ควรจัดทำวิดีทัศน์การสอนซึ่งเสริมการสาธิตเชิงปฏิบัติการให้มากที่สุด จะเป็นการเสริมทักษะทางปฏิบัติการซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีเป็นอย่างดี วิธีการนี้ถือว่าเป็นการลงทุนน้อยแต่มีผลอย่างกว้างขวางทั่วประเทศ จะทำให้ได้ตัวแทนในอนาคตที่มีจำนวนและศักยภาพมากขึ้น

5. ให้นักเรียนเข้าค่ายอย่างเป็นจริงเป็นจังกว่าที่เป็นมา โดยให้มีความร่วมมือจากผู้ปกครองมากขึ้น และเข้าค่ายในช่วงเวลาที่ยาวขึ้น

6. อาจารย์ผู้ฝึกอบรมควรจะได้รับ acknowledgement มากกว่านี้ เช่นน่าจะได้การสรรเสริญอย่างเป็นรูปธรรมมากขึ้น

การที่จะทำให้ผลการสอบนักเรียนดีขึ้น โดยใช้อาจารย์ที่เป็นศาสตราจารย์ และรองศาสตราจารย์มากขึ้นเพียงอย่างเดียวอาจจะไม่ได้ผล เพราะอาจารย์ที่ฝึกอบรมเข้ม นอกจากจะมีความคุ้นเคยและความรู้เกี่ยวกับเรียนการสอนในระดับมัธยมปลายและอุดมศึกษาตอนต้นแล้ว ยังต้องคลุกคลีกับนักเรียน และทำหน้าที่เป็นพี่เลี้ยงที่ให้คำปรึกษาแนะนำด้วย ฉะนั้น อาจารย์ที่มีตำแหน่งวิชาการสูงที่จะเข้ามาช่วย จะต้องทำตัวให้เป็นที่พึ่งของนักเรียนนอกเหนือจากการให้ความรู้ทางวิชาการด้วย และอาจารย์ยังต้องมีความสามารถทางวิชาการใน

ระดับเคมีโอลิมปิกด้วย มิใช่เชี่ยวชาญเฉพาะทางในเคมีสาขาใดสาขาหนึ่ง โดยไม่เคยสนใจเคมีระดับมัธยมศึกษาตอนปลายและอุดมศึกษาตอนต้น

7. ให้มีผู้ช่วยจัดการสำหรับการฝึกอบรมเข้มอย่างเต็มเวลา ซึ่งจะช่วยให้ความสะดวกนักเรียนและอาจารย์ทั้งในห้องบรรยายและห้องปฏิบัติการ เพื่อให้อาจารย์ที่ฝึกอบรมได้ประหยัดเวลา โดยเฉพาะในด้านปฏิบัติการ เช่นผู้ช่วยห้องปฏิบัติการ จัดหา unknown จัดอุปกรณ์ ฯลฯ

8. นักเรียนที่ผ่านการคัดเลือกจนเข้ารอบสุดท้ายของการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ ควรจะได้เข้าเรียนในมหาวิทยาลัยในทุกคณะได้โดยไม่ต้องผ่านการสอบคัดเลือก โดยเฉพาะ เช่น คณะแพทยศาสตร์ และคณะวิศวกรรมศาสตร์ของทุกมหาวิทยาลัย เพื่อว่านักเรียนจะสามารถทุ่มเทให้การแข่งขัน โดยไม่ต้องกังวลกับการสอบเข้ามหาวิทยาลัย ซึ่งอยู่ในช่วงเวลาที่ใกล้เคียงกับการเข้าค่ายและการไปสอบแข่งขันเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ

4.2.2 การเอาข้อสอบของเคมีโอลิมปิกไปใช้เป็นประโยชน์ต่อการเรียนการสอนทั่วประเทศไทย

ขณะนี้การคัดเลือกนักเรียนมัธยมปลายเพื่อเข้าสอบแข่งขัน เพื่อให้ได้ตัวแทนของประเทศได้ทำกันในทุกอำเภอ ทุกจังหวัด ทั่วทุกภูมิภาค ดังนั้น โรงเรียนที่มีชั้นมัธยมปลายจะมีโอกาสได้สัมผัสข้อสอบเคมีโอลิมปิกอย่างน้อยของระดับในประเทศ ส่วนอาจารย์ในโรงเรียนที่เคยมีนักเรียนที่ติดรอบรองสุดท้ายและรอบสุดท้ายจะได้เห็นข้อสอบอัตนัยที่มีระดับความซับซ้อนและยากคล้ายคลึงกับข้อสอบที่ใช้ในการสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศ จึงนับได้ว่าในสังคมของอาจารย์เคมีระดับมัธยมปลาย ได้มีการรับรู้และตระหนักถึงข้อสอบอัตนัยระดับนานาชาติทั้งภาคทฤษฎีและปฏิบัติการ

ข้อสอบเคมีโอลิมปิกระหว่างประเทศในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา ที่ประเทศไทยได้เข้าร่วมแข่งขัน ได้รับการแปลและการเฉลยเป็นภาษาไทยอย่างละเอียดมาโดยตลอด และได้รับการเผยแพร่ดีพอสมควร จึงควรที่จะให้มีการแพร่ให้ทั่วถึงยิ่งขึ้นในทุกโรงเรียนมัธยมปลายทั่วประเทศ เพื่อจะสนับสนุนให้อาจารย์เหล่านี้ได้นำข้อสอบบางข้อหรือบางส่วนของข้อสอบไปพิจารณา เพื่อใช้สอบคัดเลือกนักเรียนมัธยมตามความสามารถอย่างแท้จริง และให้มีผลต่อการสอบเข้ามหาวิทยาลัย หรืออาจจะนำไปใช้คัดเลือกนักศึกษาในมหาวิทยาลัยด้วย เพื่อจะคัดเลือกกลุ่มนักเรียนที่สอบได้คะแนนสูงอยู่แล้วว่าใครดีเด่นกว่าใครอย่างจริงจัง โดยนับว่าผู้ที่ทำข้อสอบได้ดีทั้งข้อสอบธรรมดาและข้อสอบเคมีโอลิมปิก จึงถือว่าเป็นนักเรียนดีเด่นได้

ข้อสอบทางปฏิบัติการก็เช่นกัน ควรจะนำบางส่วนไปใช้ในการเรียนการสอนในโรงเรียนที่มีเครื่องมืออุปกรณ์ที่จะทำการทดลองนั้น ๆ ได้ และควรนำเอาผลการทดลองและประสบการณ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของคะแนนของวิชาเคมี เพื่อคัดเลือกนักเรียนเคมีดีเด่น (นอกเหนือจากผู้ที่ทำเฉพาะข้อสอบทฤษฎีบนหน้ากระดาษ) ทั้งนี้เพื่อให้นักเรียนมัธยมปลายที่มีความชำนาญเพิ่มเติมเหล่านี้ สามารถได้รับยกเว้นการเรียนภาคปฏิบัติการปีที่ 1 ในมหาวิทยาลัยได้ หากมหาวิทยาลัยยอมยกเว้นการทำปฏิบัติการของนักเรียนที่มีประสบการณ์เหล่านี้ จะทำให้มีจำนวนโรงเรียนที่ปรารถนาจะทำปฏิบัติการเพิ่มขึ้น และมีชื่อเสียงเพิ่มขึ้น และในมหาวิทยาลัยเอง อาจจะมีจำนวนนักศึกษาที่ต้องเรียนภาคปฏิบัติชั้นปีที่ 1 น้อยลง ทำให้ประหยัดอาจารย์ ซึ่งปัจจุบันแต่ละมหาวิทยาลัยต้องทุ่มเททรัพยากรเพื่อทำการเรียนการสอนภาคปฏิบัติการของนักศึกษาปี 1 ในมหาวิทยาลัย ซึ่งนับวันจะมีจำนวนเพิ่มขึ้น

4.3 ตำราเคมีที่ควรมีไว้ใช้

1. เคมีทั่วไป , ทบวงมหาวิทยาลัย พิมพ์โดย สำนักพิมพ์อักษรเจริญทัศน์
2. D.A Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 7th Ed, Saunders, College Publishing
3. J. McMurry, Org. Chem., 2nd Ed, 1989, Brook/Cole Publishing Company.
4. S.H. Pine, Org. Chem., 5th Ed, 1987, McGraw-Hill Book Company.
5. Voet, D. & Voet, J. (1995) Biochemistry Hohn Wiley & Sons, New York.
6. Holum, J.R. (1996) Organic & Biological Chemistry, Hohn Wiley & Sons, New York.
7. R. Chang, Chemistry 1998, McGraw-Hill ฉบับแปลและเรียบเรียงเป็นภาษาไทย โดย นภดล ไชยคำ
8. Brown, W.H. (1995) Organic Chemistry, Saunders College Publishing, Forth Worth.
9. Morrison, T.T. & Boyd, R.N. (1996) Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Boston.
10. ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์ ปฏิบัติการเคมีปริมาณวิเคราะห์ สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
11. Brown, T.L., Lemay, Jr., H.E.X. Bursten, B.E., (1997) Chemistry : the central science, Prentice-Hall, Sydney.
12. J. March, Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms and Structure, 3rd Ed., 1985, Hohn-Wiley & Sons.
13. S.H. Pine, Org. Chem., 5th Ed, 1987, McGraw-Hill Book Company.
14. มนตรี จุฬาวัฒนกล ม.ร.ว.ชิษณุสรร สวัสดิวัตน์ ยงยุทธ ยุทธวงศ์ ภิญโญ พานิชพันธ์ ประหยัด โกมารทัต พิณทิพ รื่นวงษา ธีรยศ วิทิตสุวรรณกุล บุรชัย สนธยานนท์ สุมาลี ตั้งประดับกุล มธุรส พงษ์ลิขิตมงคล "ชีวเคมี" (2542) ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล พิมพ์ที่ ห้างหุ้นส่วนจำกัดจิรัชการพิมพ์

15. วิชัย ริ้วตระกูล โกศัลย์ คูสำราญ พิเชษฐ์ วิริยะจิตรา สุรชัย นิมจิรวัฒน์ อภิชาต สุขสำราญ การประยุกต์สเปกโตรสโกปีในเคมีอินทรีย์ พิมพ์ครั้งที่ 1 2526 หจก.นำอักษรการพิมพ์
16. คณาจารย์ภาควิชาเคมี ปฏิบัติการเคมีทั่วไป I ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
17. ปฏิบัติการเคมีอินทรีย์ทั่วไป (หลักสูตรระดับปี 1 ในมหาวิทยาลัย)
18. ปฏิบัติการเคมีอินทรีย์ขั้นสูง (หลักสูตรระดับปี 2 ในมหาวิทยาลัย)

ภาคผนวก

1. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 2 ปี 2533 (ประเทศฝรั่งเศส)

คำถาม

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

กำหนดให้สารละลาย copper(II)nitrate มีความเข้มข้น 1.00×10^{-2} 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 $K_{sp} = 1 \times 10^{-20}$

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

2.2 การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยตนเอง (disproportionation) ของ copper (I) ion

Cu^+ เกี่ยวข้องในคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ 2 ปฏิกิริยา ดังนี้

1. $Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน $E_1^\circ = + 0.52$ V
2. $Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$ ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน $E_2^\circ = + 0.16$ V

2.2.1

2.2.1.1 จงเขียนปฏิกิริยาแสดงการเกิด disproportionation ของCu (I) และ จงคำนวณหาค่าคงที่สมดุลโดยใช้ค่าประมาณต่อไปนี้

2.2.1.2 จงคำนวณหาองค์ประกอบ (composition) ของสารละลายที่ได้จากการละลาย 1.00×10^{-2} 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) อย่างใด

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

2.2.4 ยกตัวอย่างการทดลองง่าย ๆ ที่จะทำให้เราสังเกตเห็นการตกตะกอนของCu_2O ได้

2.3 <u>การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เกี่ยวข้องกับ Cu^+ และ Cu^{2+}</u>

2.3.1 ค่าคงที่ของการแตกตัวของไอออนเชิงซ้อน $[Cu(NH_3)_2]^+$, K_D, มีค่าเท่ากับ 1×10^{-11} จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา

$$[Cu(NH_3)_2]^+ + e \rightleftharpoons Cu + 2\ NH_3$$

2.3.2 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\ e \rightleftharpoons Cu + 4\ NH_3 \quad \text{มีค่า } E_3^\circ = -0.02\ V$$

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

2.3.2.2 จากค่าที่คำนวณได้ดังกล่าว จงหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา

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

2.3.3 Cation$[Cu(NH_3)_2]^+$จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยตัวเอง(disproportionation) ได้หรือไม่

คำตอบ

2.1.1.1 pH ที่เป็นกรด อธิบายได้ด้วยสมการอย่างง่าย

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$$

อย่างสมบูรณ์ $Cu(H_2O)_4^{2+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [CuOH(H_2O)_3]^+$

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

เพราะฉะนั้น $pKa = 2pH + \log C = 9.30 - 2$

$= 7.30$

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

เมื่อตกตะกอน $[OH^-]^2 = 10^{-18}$ $pH = 5$

เทียบกับสมดุลกรด-เบส $pH << pKa$ และ $[CuOH^+]$ มีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้

2.2.1.1 Disproportionation = ปฏิกิริยารีดอกซ์ในตัวเอง

$$2\ Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$$

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

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

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

$$K = 10^6$$

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

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

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

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

2.2.2 ในกรณี H_2O_2 : $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$
ต้องการภาวะที่มีตัวคะตะลิสต์
ในกรณี เฮโลเจน : $2X_2 + 2\ OH^- \longrightarrow 2HX + 2XO^-$
ต้องการภาวะที่เป็นเบส

2.2.3 $Cu_2O + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2Cu + H_2O$

$E = 0.52 + 0.06 \log \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$ $\qquad E_1 = 0.46 - 0.06\ pH$

$2\ Cu^{2+} + H_2O + 2e \longrightarrow Cu_2O + 2H^+$

$E = 0.16 + 0.06 \log \frac{10^{-2}\ [OH^-]}{10^{-14}}$ $\qquad E_2 = 0.10 + 0.06\ pH$

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

2.2.4 เตรียม Cu_2O ได้โดยรีดิวซ์ Cu^{2+} หรือสารเชิงซ้อนของ Copper(II) ในตัวกลางที่เป็นกรดเล็กน้อยหรือเป็นเบส เช่น สารละลายของเฟห์ลิง หรือน้ำตาล ริดิวซิ่ง

2.3.1 $Cu(NH_3)_2^+$: $pK_1 = 11$ $\qquad E_1^\circ = 0.52 - 0.06\ pK_1$

$E_1^\circ = -.14$

2.3.2.1 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา $Cu^{2+}/Cu = \frac{0.5 + 0.16}{2}$

$= 0.34\ V$

$Cu(NH_3)_4^{2+} / Cu : E^\circ = 0.34 - 0.03\ pK_2 = -0.02$

$pK_2 = 12$

2.3.2.2 $Cu(NH_3)_4^{2+} / Cu(NH_3)_2^+$

$E_2^\circ = 0.16 - 0.06\ (pK_2 - pK_1) = 0.10\ V$

$E_2^\circ = 0.10\ V$

.3.3 เนื่องจาก $E_2^\circ > E_1^\circ$

$Cu(NH_3)_2^+$ จึงไม่เกิดปฏิกิริยา disproportionation

2. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 4 ปี 2533 (ประเทศฝรั่งเศส)

คำถาม

4.1 เทอร์โมไดนามิกส์เคมี

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

ขั้นตอนนี้ เป็นการเผาซิงค์ซัลไฟด์ในอากาศ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ

$$ZnS\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) \longrightarrow ZnO\ (s) + SO_2\ (g)$$

ปฏิกิริยานี้กระทำที่ 1350 K ในทางอุตสาหกรรม

ก่อนอื่นเราจำเป็นต้องแสดงว่าปฏิกิริยาดำเนินไปได้ด้วยตัวเอง (Self sustainning) นั่นคือความร้อนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเพียงพอที่จะนำสารตั้งต้นที่อุณหภูมิห้องไปสู่อุณหภูมิของปฏิกิริยาได้

4.1.1 สมมุติว่า มีแร่ของสังกะสีชนิดหนึ่ง มีส่วนประกอบเป็นซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) เพียงอย่างเดียว ถ้าเริ่มด้วยการผสมแร่ซิงค์ซัลไฟด์ 1 mole กับอากาศในปริมาณเท่าที่จำเป็นตามปริมาณสัมพันธ์ที่ 298 K จงคำนวณหาว่าของผสมนี้ จะมีอุณหภูมิเพิ่มเป็นเท่าใดจากความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาการเผาแร่นี้ภายใต้ความดันมาตรฐานที่อุณหภูมิ 1350 K และปฏิกิริยานี้ดำเนินไปได้ด้วยตัวเองหรือไม่ ทั้งนี้ให้คิดว่าอากาศเป็นของผสมระหว่างออกซิเจนและไดโตรเจนเท่านั้น ในอัตราส่วนโดยปริมาตร 1 : 4

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

ข้อมูลที่กำหนดให้

1. เอนทาลปีมาตรฐานของปฏิกิริยาการเผา ZnS ที่ 1350 K

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

2. ความจุความร้อนมาตรฐาน (Standard molar heat capacity) เฉลี่ยสำหรับช่วงอุณหภูมิที่พิจารณา (หน่วยเป็น $JK^{-1}mol^{-1}$)

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 จลน์ศาสตร์เคมี

ไนตรามายด์ (nitramide, NO_2NH_2) ในสารละลายเอเควียสจะสลายตัวช้า ๆ ดังสมการที่ดุลแล้วดังนี้

$$NO_2NH_2 \longrightarrow N_2O_{(g)} + H_2O$$

กฎอัตราที่ได้จากการทดลองเป็นดังนี้

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k[NO_2NH_2]}{[H_3O^+]}$$

4.3.1 อันดับที่ปรากฏของปฏิกิริยานี้ (apparent order) ในสารละลายที่มีสมบัติเป็นบัฟเฟอร์เป็นเท่าไร

4.3.2

4.3.2.1 จงแสดงให้เห็นว่ากลไก (mechanism) ใด เหมาะสมที่สุดที่จะอธิบายกฎอัตราข้างต้น

กลไกที่ 1 :

a) $NO_2NH_2 \xrightarrow{k_1} N_2O + H_2O$ (ขั้นกำหนดอัตรา)

กลไกที่ 2 :

a) $NO_2NH_2 + H_3O^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} NO_2NH_3^+ + H_2O$ (ถึงสมดุล, เร็ว)

b) $NO_2NH_3^+ \xrightarrow{k_3} N_2O + H_3O^+$ (ขั้นกำหนดอัตรา)

กลไกที่ 3 :

a) $NO_2NH_2 + H_2O \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} NO_2NH^- + H_3O^+$ (ถึงสมดุล, เร็ว)

b) $NO_2NH^- \xrightarrow{k_b} N_2O + OH^-$ (ขั้นกำหนดอัตรา)

c) $H_3O^+ + OH^- \xrightarrow{k_c} 2\ H_2O$ (เร็วมาก)

4.3.2.2 จงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราที่ได้จากการทดลอง และค่าคงที่ที่ได้จากกลไกที่ท่านเลือกข้างต้น

4.3.3 จงแสดงว่าไอออนไฮดรอกไซด์ (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'

โดยที่ $k' = \dfrac{k}{[H_3O^+]}$

4.3.4.2 จงแสดงด้วยกราฟว่า กฎอัตราได้รับการยืนยัน หรือคล้องจองกับผลการทดลอง

4.3.4.3 จงคำนวณหาค่า k' พร้อมระบุหน่วยของ k' ด้วย

คำตอบ

4.1.1 ปริมาณความร้อนที่คายออกไปให้ความร้อนแก่ ZnS 1 โมล O_2 1.5 โมล และ N_2 6 โมล

$$-\Delta_r H^\circ_{1350} = \int_{298}^{T} [C_p(ZnS) + 1.5C_p(O_2) + 6C_p(N_2)]\, dT$$

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

$$T = 1830\ K$$

และปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้ด้วยตัวเอง

4.1.2

ให้ n = ปริมาณ (เป็น moles) ของ SiO_2 ต่อ ZnS 1 โมล

ปริมาณความร้อนที่คายออกไปให้ความร้อนแก่ ZnS 1 โมล SiO_2 nโมล O_2 1.5 โมล และ N_2 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 SiO_2 110.6 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 $[H_3O^+]$ คงที่ ปฏิกิริยาจึงดูเหมือนเป็นอันดับที่หนึ่ง

$$V = k' [NO_2NH_2]$$

4.3.2.1 กลไกทั้ง 3 เป็นไปตามสมการ $NO_2NH_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$

อัตราที่เป็นไปตามกลไกคือ

$$V_1 = k_1 [NO_2NH_2]$$

$$V_2 = k_2 [NO_2NH_3^+] = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} [NO_2NH_2] [H_3O^+]$$

$$V_3 = k_3 [NO_2NH^-] = k_3 \frac{k_4}{k_{-4}} \frac{[NO_2NH_2]}{[H_3O^+]}$$

กลไกที่ 3 จึงถูกต้อง

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

4.3.3 เนื่องจาก $[H_3O^+] = \frac{Ke}{[OH^-]}$

ดังนั้น $V = \frac{k}{K} [NO_2NH_2] [OH^-]$

และ (OH^-) สามารถเร่งปฏิกิริยาได้

4.3.4.1

$$V = \frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dpN_2O}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dp}{dt}$$

$$= \frac{k [NO_2NH_2]}{[H_3O^+]}$$

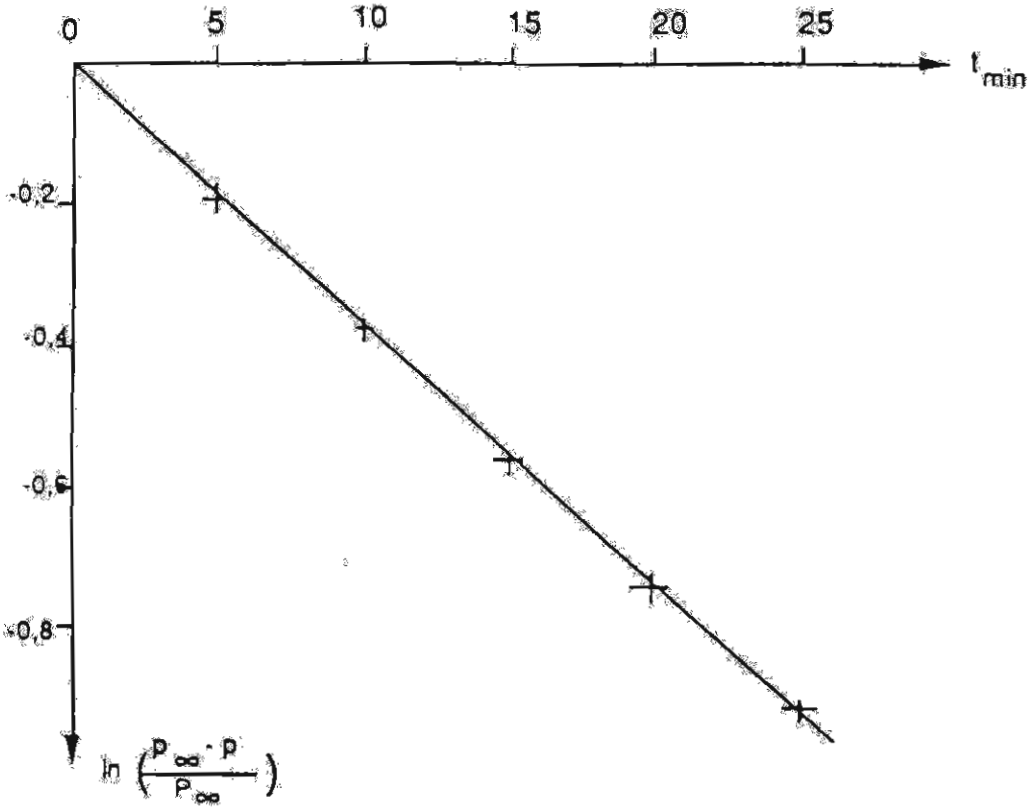
$$[NO_2NH_2] = \frac{n(NO_2NH_2)_o}{V} - \frac{n(N_2O)}{V} = \frac{n(N_2O)\alpha - n(N_2O)^\circ}{V}$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k}{[H_3O^+]} \frac{RT}{V} [n(N_2O)\alpha - n(N_2O)]$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k}{[H_3O^+]} [p_\infty - p] = k' [p_\infty - p]$$

เมื่ออันทิเกรต 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 กฎอัตราได้รับการยืนยันหรือคล้องจองกับผลการทดลอง



4.3.4.3 หาค่าความชันของกราฟที่เป็นเส้นตรงจะได้ว่า

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

3. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 1 ปี 2534 (ประเทศโปแลนด์)

คำถาม

ข้อ 1 เคมีทั่วไปและเคมีอนินทรีย์

ในข้อนี้ - การละลายหมายถึงการที่ซัลไฟด์ 0.1 โมล ละลายในสารละลาย 1 dm^3 ที่ 298 K

- Cu^{2+} (aq) ไม่เกิดสารเชิงซ้อนที่เสถียรกับ Cl^-

โดยใช้สมการเคมี และการคำนวณที่เกี่ยวข้อง จงอธิบายว่า

1.1 เหตุใด Tl_2S จึงละลายในสารละลายกรดแก่ (monoprotic และ noncoordinating) ใด ๆ ที่มีความเข้มข้น 1 M

1.2 เหตุใด CuS จึงไม่ละลายใน HCl ที่มีความเข้มข้น 1 M แต่ละลายใน HNO_3 1 M

ค่าคงที่ที่ควรทราบ

- ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน , E° ของ S°/S^{2-} = 0.48 V
  E° ของ $NO_3^-/NO_{(aq)}$ = 0.96 V
- ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด
  pK_{a_1} (H_2S) = 7 ; pK_{a_2} (HS^-) = 13
- ค่าคงที่ของผลคูณของการละลาย
  K_{sp} ของ Tl_2S = 10^{-20} ; K_{sp} ของ CuS = 10^{-35}
- ความสามารถของ NO ในการละลายน้ำที่ 298 K = 2.53 x 10^{-2} $mol.dm^3$
- R = 8.314 $J.K.^{-1}mol^{-1}$
- F = 96487 $C.mol^{-1}$

คำตอบ

1.1 ขณะที่โลหะซัลไฟด์ละลายในกรด จะเกิดกระบวนการต่อไปนี้

a) S^{2-} ไอออน จะเข้าไปเกาะกับส่วนที่ยังไม่แตกตัวของ HS และ H_2S

b) โลหะไอออน จะเข้าไปเกาะกับแอนไอออนของกรดรวมเป็นไอออนเชิงซ้อน

c) S^{2-} ไอออน ออกซิไดส์เป็นกำมะถัน

ดังนั้น Tl_2S ละลายในแอนไอออนที่ไม่เป็นตัวออกซิไดส์ และไม่เกิดไอออนเชิงซ้อน แต่ CuS ไม่ละลาย

$$Tl_2S \rightleftharpoons 2Tl^+ + S^{2-}$$

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad \text{1 คะแนน}$$

ภาวะที่จะละลาย

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

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

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

ซัลไฟด์ไอออนเกาะกับโปรตอน ดังนี้

$$C_S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \qquad (1 \text{ คะแนน})$$

$$= [S^{2-}]\left[1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}\right] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$$

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

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

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

1.2 การละลายของ CuS

a) ในกรดที่ไม่เป็นตัวออกซิไดส์ และไม่เกิดไอออนเชิงซ้อน

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

$[Cu^{2+}] = C_{Cu^{2+}}$ เนื่องจากไม่เกิดคลอไรด์เชิงซ้อนที่เสถียร

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

และ 0.1 mol CuS จะละลาย เมื่อ $\frac{10^{-22}}{[H^+]^2} < 10^{-35}$

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

b) ในกรด HNO_3 1 M.

การละลายตรงนี้ มีกระบวนการรีดอกซ์เกิดขึ้นด้วย คือการออกซิไดส์ S^{2-} เป็น S° ดังสมการ

$$2NO_3^- + 8H^+ + 3S^{2-} \rightleftharpoons 3S^\circ + 2NO + 4H_2O \quad \text{(1 คะแนน)}$$

สมการที่จะอธิบายค่าคงที่ของสมดุลของกระบวนการละลายนี้ก็คือ

$$\log K = \frac{n_1n_2(E_1^\circ - E_2^\circ}{0.05791} \cong 144 \quad K = 10^{144} \quad \text{(2 คะแนน)}$$

จาก $C_S = [S] + [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$

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

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

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

และค่าต่าง ๆ ภายใต้เครื่องหมายกรณฑ์ที่สามก็จะเป็น

$$\left[\frac{10^{144}}{(0.0253)^2}\right]^{1/3} \cong 1.66 \times 10^{40} \quad \text{(2 คะแนน)}$$

ถ้ายอมให้กลุ่มสุดท้ายในสมการ (A) มีค่าสูงกว่ากลุ่มอื่น ๆ

$$[S^{2-}] = \frac{C_{S^{2-}}}{1.16 \times 10^{40}} = 8.62 \times 10^{-81}$$

สำหรับ CuS = $[Cu^{2+}][S^{2-}] = 0.1 \times 8.62 \times 10^{-82} << K_{sp}CuS = 10^{-35}$

CuS จึงละลายใน 1 M HNO_3 (1 คะแนน)

ข้อ 2 เคมีอินทรีย์

2.1

a) y มี C 88.25 % H 11.75 %

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

$$= 5:8$$

มวลโมเลกุล y = 34 X 2 = 68 (0.5 คะแนน)

เพราะฉะนั้น สูตรโมเลกุล y คือ C_5H_8 (0.5 คะแนน)

b) y เป็นโมโนเมอร์ จะต้องมีพันธะคู่ที่ปลาย 2 ข้าง

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

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

โมเลกุลแตกที่พันธะคู่ดังนั้น A คือ CH_2O (0.5 คะแนน)

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

c) ปฏิกิริยา y กับ Br_2 $C_5H_8 + 2\ Br_2 \longrightarrow C_5H_8Br_4$ (0.5 คะแนน)

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

$$C: H : O = \frac{60}{12} : \frac{8}{7} : \frac{32}{16} = 5:8:2$$

เพราะฉะนั้น สูตรโมเลกุล Z = $C_5H_8O_2$ (0.5 คะแนน)

เพราะฉะนั้น x หนึ่งหน่วยมีมวล (13.6 X 5) ก่อนทำ ozonolysis

และจำนวนพันธะคู่ต่อหนึ่งหน่วยโมโนเมอร์ = 1 (0.5 คะแนน)

4. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 6 ปี 2537 (ประเทศนอร์เวย์)

คำถาม

สารประกอบ A ($C_{12}H_{16}O$) มีสมบัติต่อแสงระนาบเดียว (optically active) และให้สัญญาณ IR ที่เด่นชัดในช่วง 3000-3500 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 มาทำปฏิกิริยาโอโซโนลิซิส (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

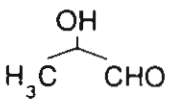
สารประกอบ A มีสูตรโมเลกุล $C_{12}H_{16}O$

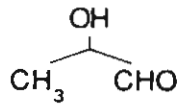
$$DBE = \frac{(12 \times 2) + 2 - 16}{2} = 5$$

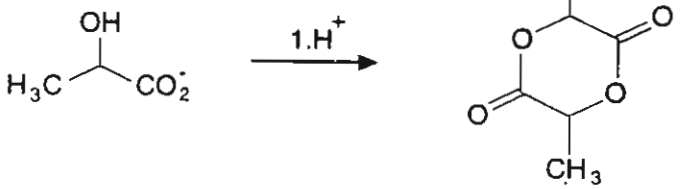
สาร A ให้สัญญาณ IR ในช่วง 3000 - 3500 cm^{-1} แสดงว่า สาร A น่าจะมีหมู่ OH และพันธะคู่ สัญญาณที่ 1580 และ 1500 cm^{-1} น่าจะเป็น C = C ของเบนซีน

เมื่อนำสาร A ไปทำปฏิกิริยาโอโซโนลิซิส ได้สาร B ($C_9H_{10}C$) (DBE = 5) และสาร C ($C_3H_6O_2$) (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

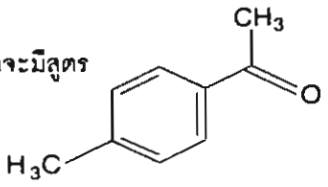
สาร C น่าจะมีสูตรเป็น  หรือ HOH_2CCH_2CHO

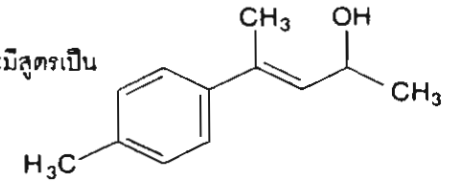
เมื่อนำผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยา Tollens ของสาร C มาทำให้เป็นกรด และให้ความร้อน จะได้สาร $F(C_6H_8O_4)$ (DBE = 3) $\therefore$ C น่าจะเป็น 

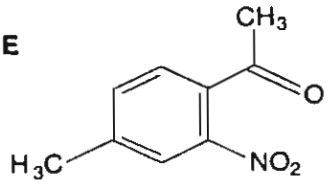


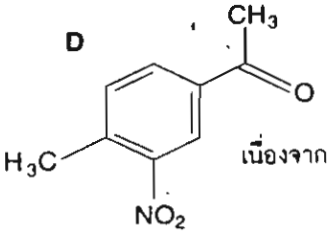
สาร B น่าจะเป็นคีโตน สาร B ทำปฏิกิริยาไนเตรชันได้

สาร D เท่านั้น แสดงว่าหมู่ที่จะมีผลต่อการเข้าไปของอิเล็กโทรไฟล์มี 2 หมู่ ซึ่งหมู่หนึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน และอีกหมู่หนึ่งต้องเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน

B จะน่าจะมีสูตร 

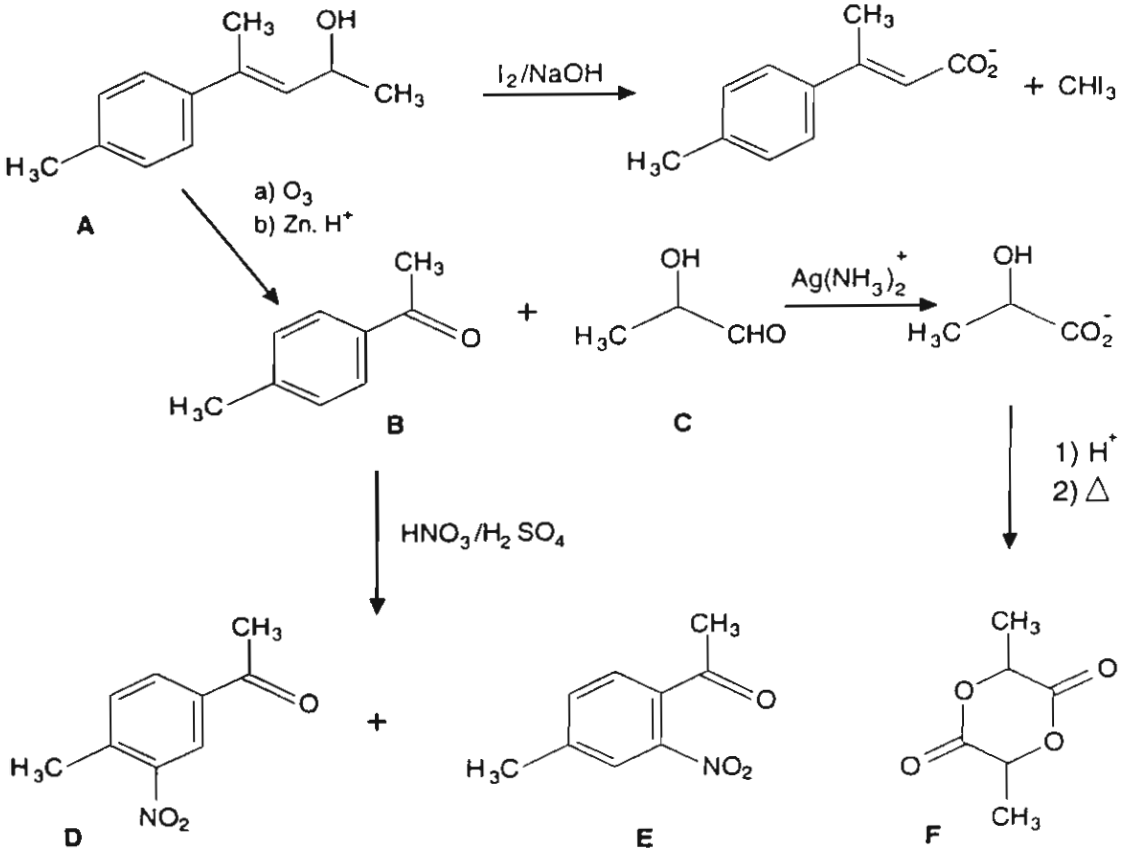
C ควรจะมีสูตรเป็น 

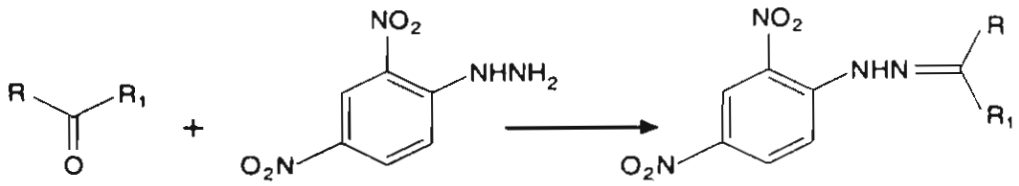
E 

D 

เนื่องจากตำแหน่ง 4 มีหมู่ CCH_3 อยู่

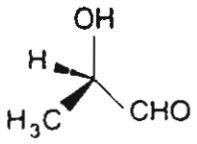
a)



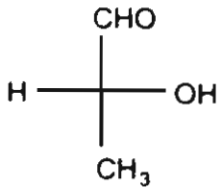


B and C

b) เขียนรูปแสดงการจัดเรียงตัวของสาร C



(*R*)-configuration



D-configuration

5. **ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 8 ปี 2537 (ประเทศนอร์เวย์)**

คำถาม

กำหนด Avogradro's number 6.022×10^{23}

a. ^{238}U 1 อะตอม สลายตัวให้อนุกรม (series) α -decay และ β -decay ไปจนกระทั่งตัวมันเองเปลี่ยนไปเป็น ^{206}Pb ที่เสถียร

   i. อยากทราบว่ามี α-decay และ β-decay เกิดขึ้นอย่างละเท่าไร เริ่มต้นจาก ^{238}U 1 อะตอม สลายตัวก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นธาตุที่เสถียร

   ii. 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 นิวเคลียสจะแตกออกเป็นส่วนซึ่งมีพลังงานสูง พร้อมทั้งเกิดนิวตรอนขึ้นมาใหม่ 2-3 อนุภาค

   ในการเกิด fission ขึ้นครั้งหนึ่งดังปฏิกิริยาที่แสดงข้างล่างนี้

   $$^{235}U + n \longrightarrow {}^{137}Te + X + 2n$$

   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%

   i. จงคำนวณอัตราส่วน ของอัตราการสลายตัว (Disintegration rate) ของยูเรเนียมไอโซโทปทั้งสองที่มีในธรรมชาติ

   ii. แร่ชนิดหนึ่งมียูเรเนียมอยู่ 50% โดยน้ำหนัก จงคำนวณอัตราการสลายตัวของ ^{238}U ในแร่ดังกล่าวซึ่งมีน้ำหนัก 1.0 กิโลกรัม

d. จากผลการสลายตัวของธาตุกัมมันตภาพรังสี

$$^{97}Ru \rightarrow {}^{97}Tc \rightarrow {}^{97}Mo$$

ครึ่งชีวิต : ^{97}Ru ; 2.7 วัน ^{97}Tc ; 2.6×10^{6} ปี
ที่เวลา t = O แหล่งกัมมันตรังสีที่มีแต่ ^{97}Ru เท่านั้น ให้อัตราการสลายตัว 1.0×10^{9} Bq

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

คำตอบ

a) จาก $^{238}_{92}U \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow {}^{206}_{82}U$

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 α = 8 x 2 = 16

ผลต่างของเลขอะตอมระหว่าง parent และ daughter = 92-82 = 10

ดังนั้นจำนวนการสลาย β^- = 16-10 = 6

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

ii) ^{234}U เท่านั้น

(238 → 234 → 230 → 226 → 222 → 218 → 214 → 210 → 206)

b) X คือ ^{97}Zr ดังสมการ $^{235}U + {}^1n \longrightarrow {}^{137}Tc + {}^{97}Zr + 2\ {}^1n$

c)

i) ให้อัตราการสลายตัว = D = λN

λ = ค่าคงที่การสลายตัว N = จำนวนอะตอมที่มีอยู่

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

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

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

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2 N_2} = \frac{T_{1/2}\ (2)\ (\%\ \text{abundance U - 238})}{T_{1/2}\ (1)\ (\%\ \text{abundance U - 235})}$$

$$= \frac{(7.0 \times 10^8)\ (99.28)}{(4.5 \times 10^9)\ (0.72)} = 21.4$$

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

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

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

(Bq เบคเคอเร็ล เป็นหน่วยของอัตราการสลายตัวต่อวินาที หรือ dps)

d)

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

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

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

(ii) จำนวนอะตอมของ ^{97}Ru ใน source

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

$N = 3.4 \times 10^{14}$ อะตอม

(ทำเวลาให้มีหน่วยเป็นวินาที)

ในที่สุด ^{97}Ru ทุกอะตอมสลายตัวเป็น ^{97}Tc หมด เพราะครึ่งอายุของ ^{97}Ru สั้นกว่าของ ^{97}Tc มาก

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

$D = 2.9$ Bq

.....

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 $\Downarrow$ ในกระดาษคำตอบ

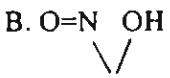
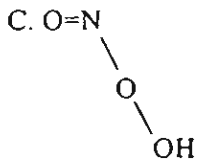
2.โมเลกุล NO ที่อยู่ในหลอดเลือด จะทำปฏิกิริยากับไอออนของเหล็กซึ่งอยู่ในเม็ดเลือดแดง NO จะสร้างพันธะกับไอออนของเหล็ก โดยที่ NO จะอยู่ในสภาพที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับโมเลกุลของ CO (isoelectronic) จงหาว่า NO จะอยู่ในสภาพใดในสารเชิงซ้อน

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

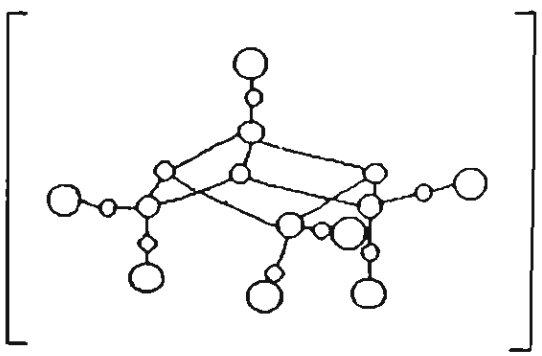
3.ในเซลล์ของร่างกาย NO ทำปฏิกิริยากับ O_2^- เกิดเป็น free radical OH ดังสมการ

$$O_2^- + NO + H^+ \text{ ----------> } ONOOH \text{ ----------> } NO_2 + {}^{\bullet}OH$$

ในปฏิกิริยาข้างต้นพบว่ามีอินเตอร์มีเดียต peroxynitrous acid (ONOOH) เกิดขึ้น อยากทราบว่าสูตรโครงสร้างที่มีมุมของพันธะถูกต้องเป็นโครงสร้างใด

A. O=N-O-OH B.  C.  D.

4.ในการป้องกันไม่ให้อาหารประเภทเนื้อเสียเร็ว มักนิยมเติม sodium nitrite ลงไป และเมื่อสลายตัวจะทำให้เกิด NO ขึ้นและจะทำปฏิกิริยาต่อไปกับ S และ Fe ที่มาจากการสลายตัวของโปรตีนในเนื้อนั้น ให้สารเชิงซ้อน $\{Fe_4S_3(NO)_7\}^-$ 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 $\{Fe_2S_2(NO)_4\}^{2-}$

A. CH_3^+ B. CH_3 C. CH_3^-

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

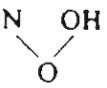
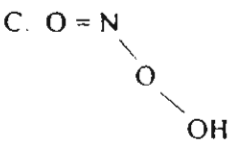
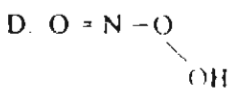
คำตอบ

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

2. คำตอบที่ถูกต้องคือ ข้อ B

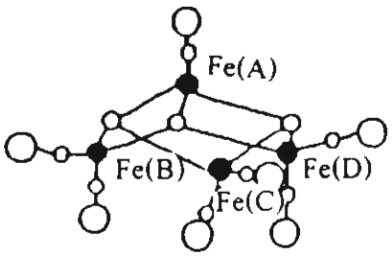
A. NO B. NO^+ C. NO^-

3. คำตอบที่ถูกต้องคือ ข้อ B

A. D = N - O - OH B.  C.  D. 

4.

i)



ii) oxidation state ของเหล็กเป็นดังนี้

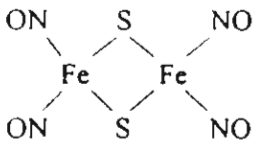
Fe(A) +1, Fe(B) -1, Fe(C) -1, Fe(D) -1

iii) จำนวน 3d electron ของเหล็กเป็นดังนี้

Fe(A) 7, Fe(B) 9, Fe(C) 9, Fe(D) 9

5.

i)



ii) Fe(-1) , Fe(-1)

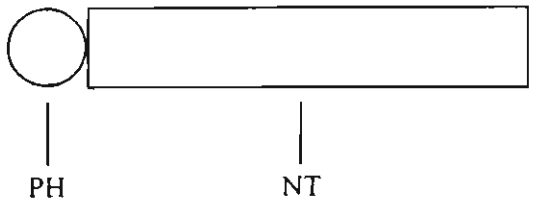
iii) ส่วนที่ต่อกับอะตอม S คือ ข้อ A และ n = 0

A. CH_3^+ B. CH_3 C. CH_3^-

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



รูปที่ 1

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 mmol·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

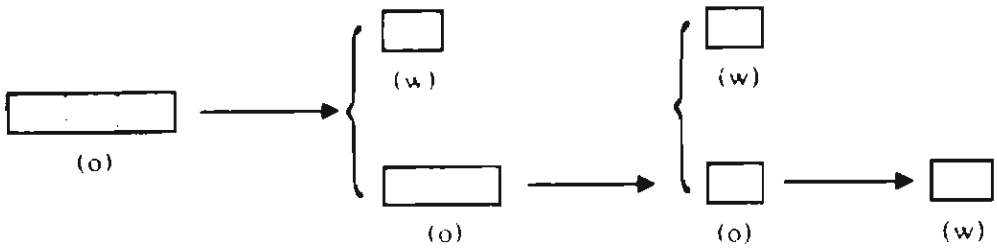
ii)จงเขียนสูตรเคมีของสารต่างๆที่ละลายอยู่ในส่วนในของ micelle

3.มีสารละลายโปรตีนต่างๆในน้ำตามตารางข้างล่างนี้

protein	molecular weigth(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

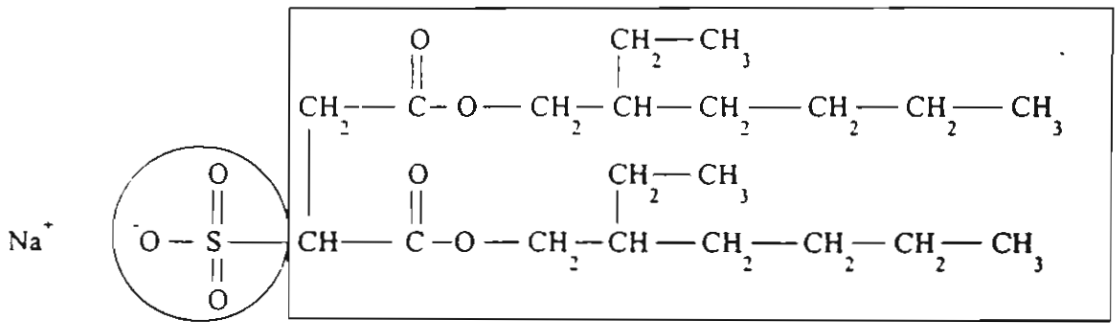
หมายเหตุ (w) คือชั้นของน้ำ

(O) คือชั้นของ isooctane

คำตอบ

1.

i) สูตรโครงสร้างของ AOT คือ

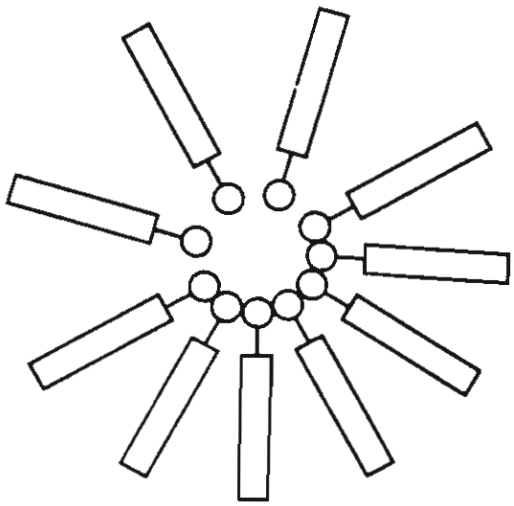


ii) ข้อที่ถูกต้องคือ B

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

2.

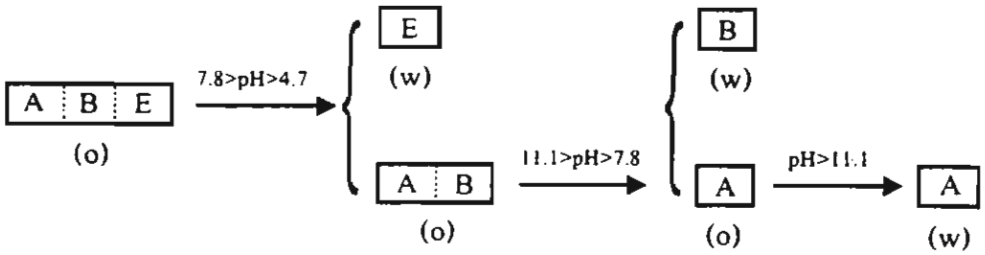
i) รูปของ micelle ที่ประกอบด้วย AOT จำนวน 10 โมเลกุล



ii) สูตรเคมีของสารละลายอยู่ในส่วนของ micelle คือ H_2O , Na^+

3. คำตอบที่ถูกคือ โปรตีน A B และ E

4. ให้นักเรียนเขียนโปรตีนที่สกัดได้ทั้ง 3 ชนิดลงในช่องสี่เหลี่ยม และเขียนสภาพกรดเบสที่ใช้ในการสกัดเหนือลูกศร



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 และผู้ร่วมงานจากเบอร์มิงแฮมได้พัฒนาวิธีที่ซับซ้อนขึ้นโดยมีรายละเอียดดังนี้

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 จะถูกล้างปนออกมากับสารละลาย

4. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยานี้

ขั้นที่ 3 เทของเหลวที่กรองได้และมีสภาพเป็นกรดเล็กน้อยนี้ลงในกรวยแยก เติมสารละลายอิ่มตัวของไอโอดีนในคลอโรฟอร์ม 5 ml แล้วเขย่าอย่างแรง ในขั้นนี้ไอโอดีนจะออกซิไดซ์ลิแกนด์ในไอออนเชิงซ้อนเกิดเป็น 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 ทั้งนี้โบรมีนที่มากเกินพอ (exess) สามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไซยาไนด์เกิดเป็น BrCN ส่วนไอโอไดด์จะถูกออกซิไดซ์เป็น IO_3^-

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

8. จงเขียนสมการไอออนิกที่เกิดขึ้นพร้อมทั้งดุลสมการ

ขั้นที่ 7 เติม potassium iodide ลงไปให้มากเกินพอ (1.5 g) เพื่อทำให้สารละลายเป็นกรดเล็กน้อย

9. จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติม KI ลงไป ทั้งนี้ปฏิกิริยาของไอโอไดด์กับ BrCN จะเหมือนปฏิกิริยาที่เกิดกับ ICN แล้วเกิดเป็นไอโอดีน

ขั้นที่ 8 นำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของ $Na_2S_2O_3$ เข้มข้น 0.00200 M นำข้อมูลที่ได้ไปใช้คำนวณหาปริมาณบิสมัทในสารละลายตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์

10. a) จงหาจำนวนโมลของไทโอซัลเฟตที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 โมลของบิสมัทในสารตัวอย่างตอนเริ่มต้น

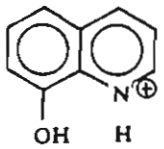
b) จงคำนวณหาปริมาณของบิสมัทที่น้อยที่สุดที่หาได้ด้วยวิธีนี้ โดยสมมติว่าปริมาณของสารละลายมาตรฐาน $Na_2S_2O_3$ เข้มข้น 0.00200 M ที่ใช้ต้องไม่น้อยกว่า 1 ml

11. จงหาว่าวิธีที่ 2 นี้มีความ sensitive กว่าวิธี gravimetric ของ Berg เป็นกี่เท่า

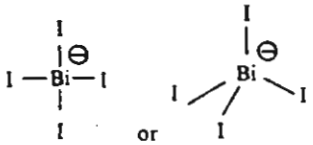
คำตอบ

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

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

$= 0.012$ g

หรือ $= 12.11$ mg

3. สมการไอออนิกที่ดุลแล้วเป็นดังนี้

$$Bi^{3+} + [Cr(SCN)_6]^{3-} \longrightarrow Bi[Cr(SCN)_6]$$

4. เมื่อตะกอนในข้อ 3 คือ $Bi[Cr(SCN)_6]$ ทำปฏิกิริยากับ sodium hydrogen carbonate ในขั้นนี้ตะกอนจะเปลี่ยนไปเป็น $(BiO_2)CO_3$ และมีไอออนของ hexathiocyanatochromate(III)ion ถูกล้างปนออกมาในสารละลาย สมการไอออนิกที่ดุลแล้วจะเป็นดังนี้

$$2Bi[Cr(SCN)_6] + 6HCO_3^- \longrightarrow (BiO)_2CO_3 + 2[Cr(SCN)_6]^{3-} + 3H_2O + 5CO_2$$

หรือ

$$2Bi[Cr(SCN)_6] + HCO_3^- + 5OH^- \longrightarrow (BiO)_2CO_3 + 2[Cr(SCN)_6]^{3-} + 3H_2O$$

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

$$[Cr(SCN)_6]^{3-} + 24I_2 + 24H_2O \longrightarrow Cr^{3+} + 6SO_4^{2-} + 6ICN + 48H^+ + 42I^-$$

6. สมการไอออนิกที่ดุลแล้วเมื่อเติม H_2SO_4 2 M ลงในของผสมในข้อ 5 เป็นดังนี้

$$ICN + I^- + H^+ \longrightarrow I_2 + HCN$$

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

a) $3Br_2 + I^- + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6Br^- + 6H^+$

b) $Br_2 + HCN \longrightarrow BrCN + Br^- + H^+$

8. สมการไอออนิกแสดงการกำจัดโบรมีนที่มากเกินพอโดยการเติม formic acid เขียนได้ดังนี้

$$Br_2 + HCOOH \longrightarrow 2Br^- + CO_2 + 2H^+$$

9. สมการไอออนิกที่ดุลแล้วเมื่อทำสารละลายให้เป็นกรดเล็กน้อยและเติม potassium iodide ให้มากเกินพอ จะเป็นดังนี้

a) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$

b) $BrCN + 2I^- + H^+ \longrightarrow I_2 + HCN + Br^-$

10. a) คำนวณหาจำนวนโมลของไทโอซัลเฟตที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 โมลของบิสมัทในสารตัวอย่างตอนเริ่มต้น โดยพิจารณาจากผลการไทเทรตสารละลายตอนสุดท้ายด้วย 0.00200 M $Na_2S_2O_3$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อไทเทรตไอโอดีนด้วย $Na_2S_2O_3$ เป็นดังนี้

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

สมมติให้สารตัวอย่างมี Bi 1 โมล

จากปฏิกิริยาในข้อ 4 พบว่า Bi 1 โมลทำให้เกิด $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ 1 โมล และในข้อ 5 $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ 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 $S_2O_3^{2-}$ ในอัตราส่วน 1 : 2 ดังนั้น ถ้ามี I_2 จำนวน 114 โมล จึงต้องใช้ $S_2O_3^{2-}$ เท่ากับ $2 \times 114 = 228$ โมล

b) คำนวณหามวลของบิสมัทที่น้อยที่สุดได้ดังนี้

เมื่อใช้ $Na_2S_2O_3$ 0.00200 M จำนวน 1 ml จะมี $Na_2S_2O_3$ 2.00×10^{-6} โมล

นั่นคือ $\frac{209\times2\times10^{-6}}{228} = 1.83\times10^{-6}$ g

$= 1.83\times10^{-3}$ mg

หรือ $= 1.83$ g

11. $\frac{\text{detection limit ของวิธีที่ 1}}{\text{detection limit ของวิธีที่ 2}} = \frac{12.1 \text{ mg}}{1.83\times10^{-3} \text{ mg}}$

$= 6{,}600$ เท่า

นั่นคือวิธีที่ 2 มี sensitive มากกว่าวิธีของ Berg 6,600 เท่า

9. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 4 ปี 2539 (ประเทศรัสเซีย)

คำถาม

potassium dichromate เป็นสารเคมีที่ใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการตกตะกอน สมดุลเคมีที่แสดงต่อไปนี้เกิดในสารละลายของ chromium (VI)

$$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H_3O^+; \qquad pK_1 = 6.50$$
$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O; \qquad pK_2 = -1.36$$

ทั้งนี้สมดุลอื่น ๆ ของ chromium ที่เกิดขึ้นจะไม่นำมาพิจารณา และกำหนดให้ activity coefficient ทุกตัวมีค่า = 1

คำถาม

1. กำหนดให้ ionic product ของน้ำ (K_w) มีค่าเท่ากับ 1.0×10^{-14} จงหาค่าคงที่สมดุลต่อไปนี้
   a) $CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$
   b) $Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + H_2O$
2. 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
   a) KOH
   b) HCl
   c) $BaCl_2$
   d) H_2O
3. ค่าคงที่การแตกตัวของกรดแอซีติก (K_a) มีค่าเท่ากับ 1.8×10^{-5} จงคำนวณหาค่า pH ของสารละลายต่อไปนี้
   a) 0.010 M K_2CrO_4
   b) 0.010 M $K_2Cr_2O_7$
   c) 0.010 M $K_2Cr_2O_7$ + 0.01 M CH_3COOH
4. จงคำนวณความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลของไอออนต่อไปนี้เมื่ออยู่ในสารละลาย 0.010 M ของ $K_2Cr_2O_7$ + 0.01 M CH_3COOH
   a) CrO_4^{2-}
   b) $Cr_2O_7^{2-}$

คำตอบ

1. a) $K = \dfrac{[HCrO_4^-][OH^-]}{[CrO_4^{2-}]}$

$= \dfrac{[HCrO_4^-][OH^-][H^+]}{[CrO_4^{2-}][H^+]}$

$= \dfrac{K_w}{K_1} = \dfrac{1.0\times10^{-14}}{3.16\times10^{-7}} = 3.2\times10^{-8}$

b) $K = \dfrac{[CrO_4^{2-}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][OH^-]^2}$

$= \dfrac{[CrO_4^{2-}]^2[HCrO_4^-]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][OH^-]^2[HCrO_4^-]^2}$

$= \dfrac{1}{K_2}\left[\dfrac{K_1}{K_w}\right]^2 = \dfrac{10^{-2\times6.50}}{10^{-2\times14}10^{1.36}} = 10^{13.64} = 4.4\times10^{13}$

2. a) ไปทางขวา

b) ไปทางซ้าย

c) ไปทางขวา เนื่องจากมีการตกตะกอนของ $BaCrO_4$

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

3. a) $K_2CrO_4 \longrightarrow 2K^+ + CrO_4^{2-}$

$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$

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

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

$x = (K\cdot001)^{\frac{1}{2}}$

$= (3.16\times10^{-8}\times0.01)^{\frac{1}{2}}$

$[OH^-] = 1.78\times10^{-5}$

$pOH = 4.75$

$pH = 14-4.75$

$= 9.25$

b) $K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-; \qquad K_3 = \dfrac{1}{K_2}$

$HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+; \qquad K_1$

$K_1 = \dfrac{x^2}{[HCrO_4^-]}$

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

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

ให้ $[HCrO_4^-] = y$

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

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

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

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

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

$$x = \sqrt{K_1 \times 1.27 \times 10^{-2}} = 6.34 \times 10^{15}$$

$$pH = 4.20$$

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

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H^+ \quad ; K_a$$

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

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

$$pH = 2.87$$

4. a) เนื่องจาก pH ของสารละลาย 0.01 M CH_3COOH มี $pH << pK_1$

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

II) ความเข้มข้นของ $HCrO_4^-$ หาแล้วจากข้อ 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) $[Cr_2O_7^{2-}] = K_2[HCrO_4^-]^2$

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

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

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 มาทำปฏิกิริยากับโอโซนและนำผลผลิตโอโซไนด์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับผงสังกะสีโดยมีกรดอยู่ด้วย 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 ทำปฏิกิริยากับแอซีโตนในกรดให้สาร 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

$$C : H = \frac{85.7}{12} : \frac{14.3}{1}$$

$$= 7.14 : 14.3$$

$$= 1 : 2$$

สูตรทั่วไปของสาร A และ B คือ $(CH_2)_n$ หรือ C_nH_{2n} หรือ $n(CH_2)$

จากสูตรทั่วไปแสดงว่าสาร A และ B เป็นสารพวกแอลคีน

เมื่อนำสาร A และ B มาทำปฏิกิริยากับโอโซน (O_3) และนำสารประกอบที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับสังกะสีในกรด สารประกอบโอโซไนด์จะแตกตัวให้สาร C เพียงสารเดียว แสดงว่าโมเลกุลของสาร A และ B จะต้องมีสมมาตร (หมู่ที่เกาะที่สองข้างของพันธะคู่เป็นหมู่ที่เหมือนกัน) เมื่อนำสาร C ไปออกซิไดซ์จะได้กรดอินทรีย์ D แสดงว่าสาร C ต้องเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์

กรด D มีไฮโดรเจนทุกไฮโดรเจนเป็นไฮโดรเจนของหมู่เมทิล (จากข้อมูลทางสเปกตรัม) หลายหมู่ ยกเว้นไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลิก นั่นคือ หมู่แอลคิลของกรด D

คือ $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-$

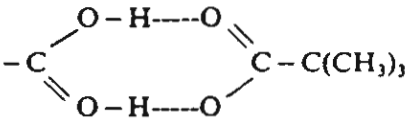
สูตรโครงสร้างของสาร D คือ $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH$

น้ำหนักโมเลกุลของสาร D คือ $(12\times5)+(1\times10)+(16\times2) = 60+10+32$

$= 102$

กรด D ในสภาพไอมีความหนาแน่น 9.1 g/l ที่สภาวะปกติ (0°C, 1 atm) นั่นคือ กรด D ในสภาพไอ 1 โมล จะมีมวลเท่ากับ $9.1\ g\times22.4\ l$ ซึ่งเท่ากับ 203.84 หรือประมาณ 204 g

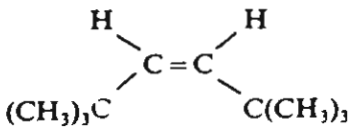
2. นั่นคือกรด D ในสภาพไอ 1 โมลจะประกอบด้วย 2 โมเลกุล แสดงว่า กรด D อยู่ในสภาพของไดเมอร์

สูตรโครงสร้างของไดเมอร์ คือ 

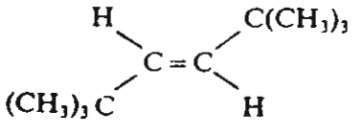
ในสารละลาย กรด D ถูกล้อมด้วยโมเลกุลของ H_2O ดังนั้น จะอยู่ในสภาพของมอนอเมอร์ คือ $(CH_3)_3-C-COOH$

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

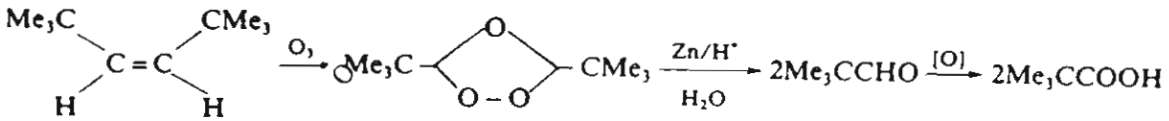
4. สูตรโครงสร้างของสาร A คือ 

cis-form

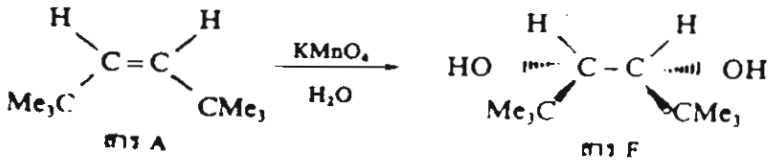
สูตรโครงสร้างของสาร B คือ 

trans-form

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

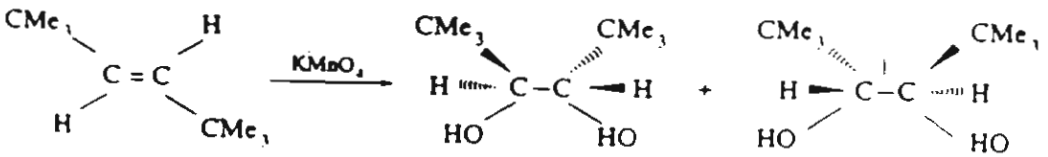


b) ปฏิกิริยาการเปลี่ยนสาร A เป็นสาร F



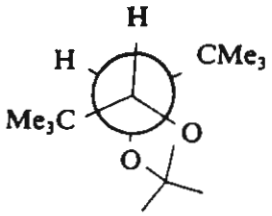
สาร A สาร F

ปฏิกิริยาการเปลี่ยนสาร B เป็นสาร G_1 และ G_2

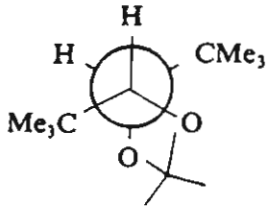


6. สาร G_1 และ G_2 ทำปฏิกิริยากับ acetone ในกรดจะได้ H_1 และ H_2

โครงสร้างของ H_1

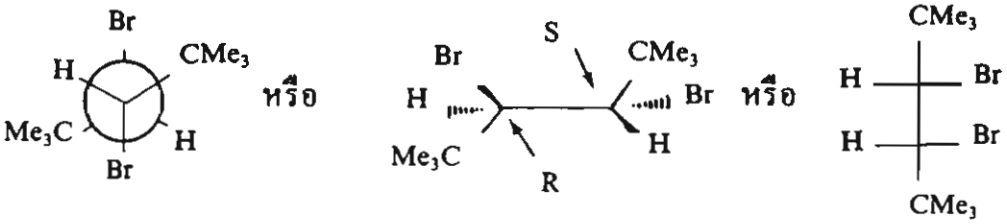


โครงสร้างของ H_2

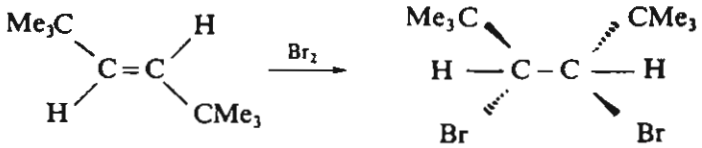


7. สาร A และสาร B สามารถทำปฏิกิริยากับ Br_2 สารหนึ่งที่เกิดขึ้นจัดเป็นสาร non-polar และเป็นสาร optically inactive

โครงสร้างของสาร non- polar ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโบรมิเนชันของสาร A

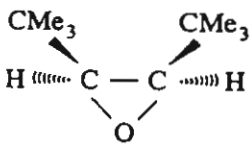


ปฏิกิริยาโบรมิเนชันของสาร B



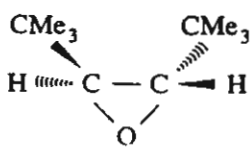
สาร A ถูกออกซิไดซ์ด้วย peroxoacetic acid ให้สาร K เพียงสารเดียว ส่วนสาร B ถูกออกซิไดซ์ด้วย peroxoacetic acid จะให้ของผสมของสาร L_1 และ L_2 ซึ่งเป็นไอโซเมอร์กันในอัตราส่วน 1 : 1

สูตรโครงสร้างของสาร K



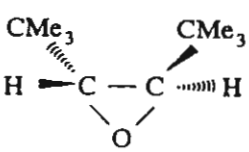
optically inactive

สูตรโครงสร้างของสาร L_1



optically active

สูตรโครงสร้างของสาร L_2



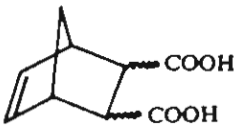
optically active

11. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 7 ปี 2539 (ประเทศรัสเซีย)

คำถาม

การหา stereochemistry ของสารอินทรีย์ สามารถทำได้โดยการศึกษาสมบัติทางเคมีของสารนั้น

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



สูตรโครงสร้างของสาร X ที่ไม่แสดง stereochemistry

นำสาร X มาให้ความร้อน สาร X บางไอโซเมอร์เท่านั้นจะเกิดการสูญเสียน้ำ เกิดเป็นสาร Y

สาร Y ละลายในสารละลาย NaOH ได้อย่างช้า ๆ และทำปฏิกิริยากับ NaOH ที่มากเกินพอเกิดเป็นสาร 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 โดยมีฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ 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

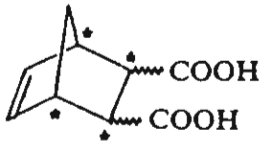
ปฏิกิริยาทั้งหลายจะต้องเขียนในรูปของสมการที่ดุลแล้วเท่านั้น ไม่จำเป็นต้องเขียนกลไกของปฏิกิริยา ถ้ากระดาษคำตอบไม่พอให้ขอเพิ่มเติมจากอาจารย์ผู้ควบคุมการสอบ

คำถาม

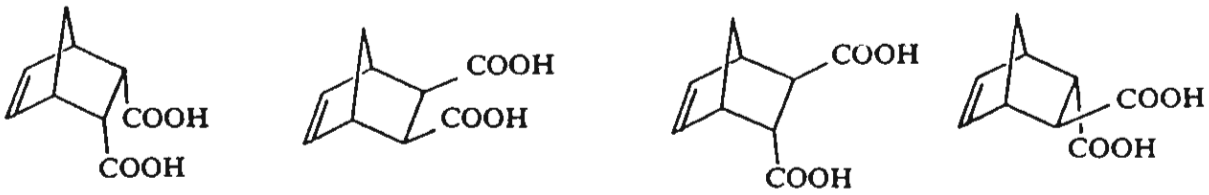
1. ให้เขียนดอกจันทร์ (*) ที่ asymmetric carbon ทุกคาร์บอนในสูตรโครงสร้างของ 5-norbornene -2, 3-dicarboxylic acid
2. ให้เขียนสูตรโครงสร้างของ stereoisomer ทั้งหมดของสาร X ลงในคอลัมน์ทางซ้ายมือของกระดาษคำตอบ และให้เขียนสูตรโครงสร้างของ stereoisomer ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสูญเสียน้ำของสาร X ลงในคอลัมน์ทางขวามือของกระดาษคำตอบ stereoisomer ของสาร X ไอโซเมอร์ใดที่ไม่สามารถสูญเสียน้ำให้เขียนเครื่องหมาย (–) 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



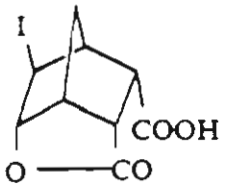
สาร X เมื่อนำไปให้ความร้อนจะเกิดการสูญเสีย H_2O และให้สาร Y จะเห็นว่ามี 2 stereoisomer เท่านั้นที่หมู่ dicarboxylic อยู่ในลักษณะ cis ซึ่งกันและกัน stereochemistry ใน ลักษณะเช่นนี้เท่านั้นจึงจะเกิดการสูญเสียน้ำได้

โครงสร้างของสาร Y ที่เกิดจาก dehydration ของสาร X

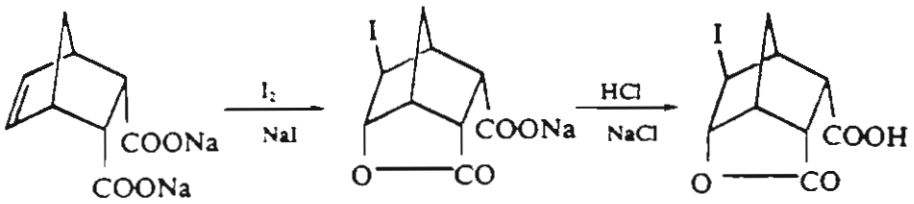
3. ปฏิกิริยาระหว่างสาร X กับ NaOH ให้สาร X_1 ดังนี้

ปฏิกิริยาระหว่างสาร 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



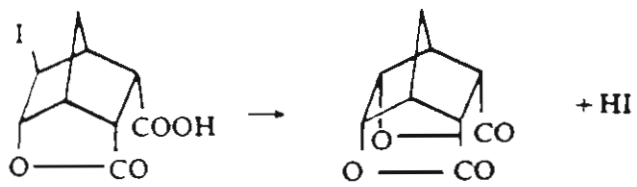
นำสาร A 0.3913 g มาไทเทรตกับ 0.1000 M NaOH จะต้องใช้สารละลาย NaOH จำนวน 12.70 ml

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

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

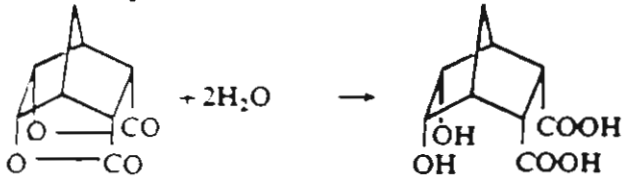
นำสาร A มาให้ความร้อน สาร A จะเปลี่ยนเป็นสาร C อย่างช้า ๆ ซึ่งจะไม่มีอะตอมของไอโอดีนปรากฏอยู่ในโครงสร้างของสาร C สาร C สามารถทำปฏิกิริยากับ H_2O ได้

5. ปฏิกิริยาการเกิดสาร C จากสาร A

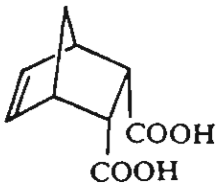


สาร A สาร C

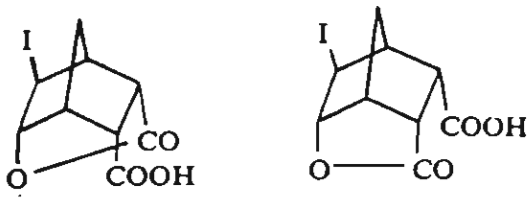
ปฏิกิริยาระหว่างสาร C กับ H_2O



6. สูตรโครงสร้างของ X ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทุกขั้นตอน

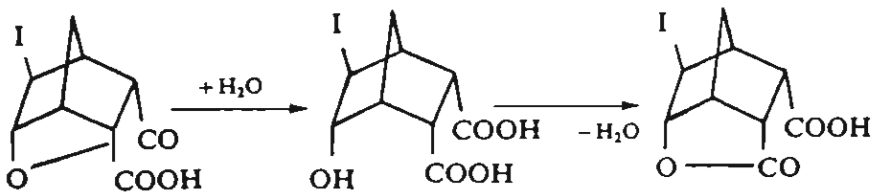


7. สาร B เมื่อนำมาต้มกับกรดไฮโดรคลอริก สาร B จะเปลี่ยนเป็นสาร A อย่างช้า ๆ โครงสร้างของสาร B คือ



สาร B ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นสาร C เมื่อนำสาร B ให้ความร้อน

ปฏิกิริยาการเปลี่ยนสาร B เป็นสาร A



สาร A และสาร B เป็นไอโซเมอร์กันแต่ไม่ใช่ diastereoisomer ซึ่งกันและกัน

12. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 1 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

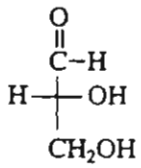
คำถาม

สาร X เป็นสารชนิด trisaccharide มีสมบัติดังนี้

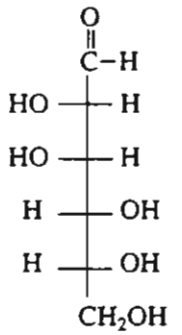
- ไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลาย Benedict หรือสารละลาย fehling
- ไม่เกิด mutarotation
- เกิดปฏิกิริยา hydrolysis ในสารละลายกรด ให้ผลิตภัณฑ์เป็น D-hexose ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ สาร A, B และ C

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) ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกแล้วไม่ให้ 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

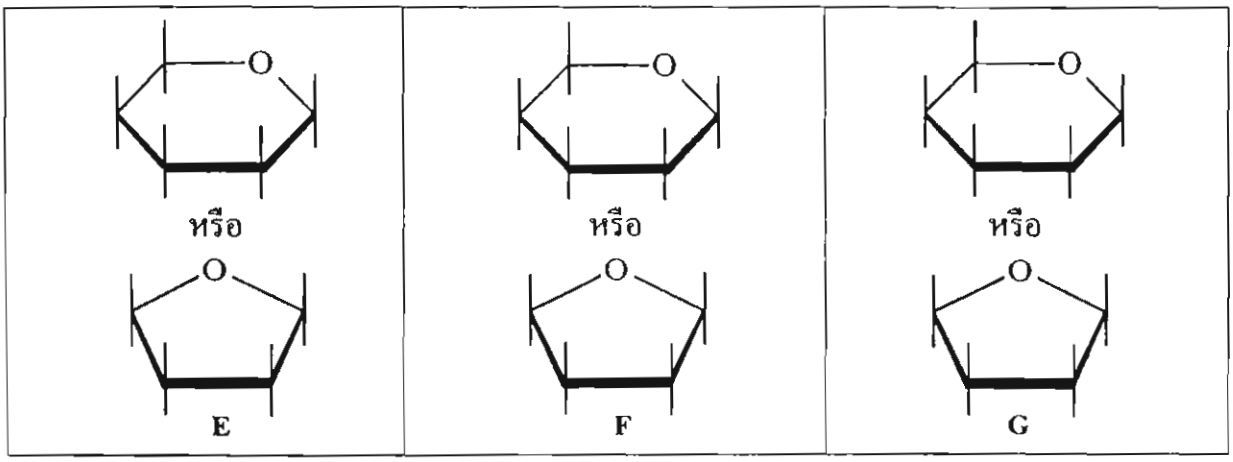
สาร X เกิดปฏิกิริยา methylation แล้วตามด้วย hydrolysis ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสาร E, F และ G ดังนี้

- 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

i) จงเขียนสูตรโครงสร้างแบบ Fischer projection ของสาร A, B, C และ D ลงในกระดาษคำตอบให้สมบูรณ์

ii) จงเติมสูตรโครงสร้างแบบ Haworth projection ของสาร E, F และ G ลงในกระดาษคำตอบให้สมบูรณ์ (ต้องเลือกวงแหวนหลักของสารให้ถูกต้องก่อน)

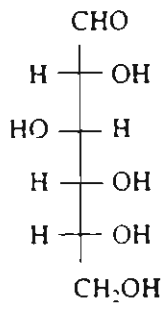
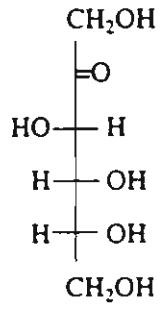
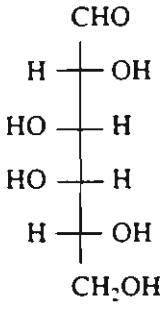
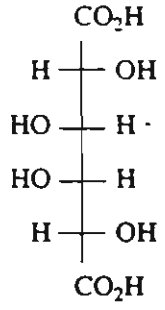


iii) จงขีดเส้นใต้การจัดเรียงตัวที่ถูกต้องที่สุดของ monosaccharide (A, B และ C) ทั้ง 3 ชนิดในสาร X (ในกระดาษคำตอบ)

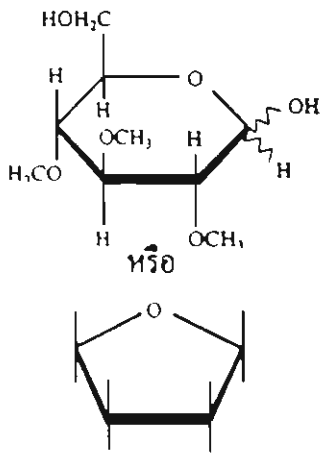
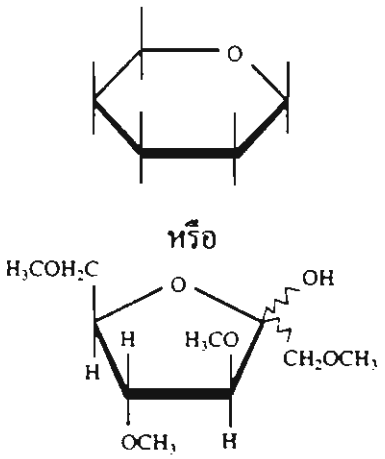
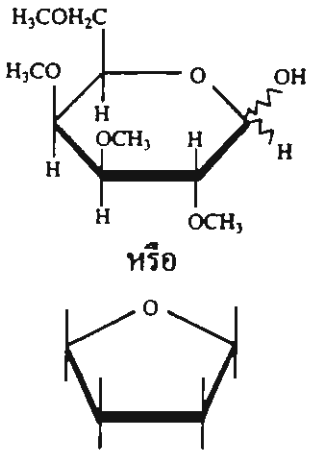
A_6-B_6-C_5	B_6-C_6-A_5	C_6-A_6-B_5
A_6-B_5-C_6	B_6-C_5-A_6	C_6-A_5-B_6
A_5-B_6-C_6	B_5-C_6-A_6	C_5-A_6-B_6

คำตอบ

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

			
A	**B**	**C**	**D**
(2 คะแนน)	(2 คะแนน)	(2 คะแนน)	(2 คะแนน)

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

		
E	**F**	**G**
(2 คะแนน)	(2 คะแนน)	(2 คะแนน)

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

หมายเหตุ A_5 แทนคาร์โบไฮเดรต A เมื่ออยู่ในรูปฟิวราโนส (วงห้าเหลี่ยม)
A_6 แทนคาร์โบไฮเดรต A เมื่ออยู่ในรูปไพราโนส (วงหกเหลี่ยม)
B_5 แทนคาร์โบไฮเดรต B เมื่ออยู่ในรูปฟิวราโนส (วงห้าเหลี่ยม)
B_6 แทนคาร์โบไฮเดรต B เมื่ออยู่ในรูปไพราโนส (วงหกเหลี่ยม)
C_5 แทนคาร์โบไฮเดรต C เมื่ออยู่ในรูปฟิวราโนส (วงห้าเหลี่ยม)
C_6 แทนคาร์โบไฮเดรต C เมื่ออยู่ในรูปไพราโนส (วงหกเหลี่ยม)

A_6-B_6-C_5	B_6-C_6-A_5	$\underline{C_6\text{-}A_6\text{-}B_5}$ (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	$C_5-A_6-B_6$

13. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 4 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

HIn เป็นอินดิเคเตอร์ประเภทกรดอ่อน สมการการแตกตัวในเบสเป็นดังนี้

$$HIn + Na^+OH^- \rightleftharpoons Na^+In^- + H_2O$$

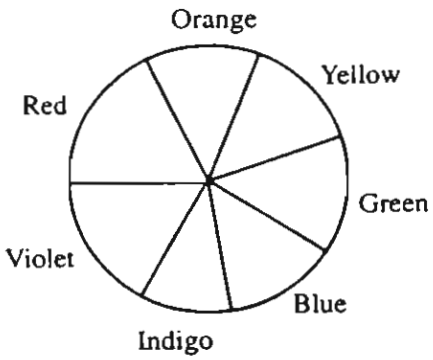
หรือ

$$HIn \rightleftharpoons In^- + H^+$$

ที่อุณหภูมิห้อง ค่าคงที่การแตกตัวเป็นไอออนของกรด (K_a) มีค่า 2.93×10^{-5} ค่าการดูดกลืนแสง (เซลล์ขนาด 1.00 cm) ของสารละลายอินดิเคเตอร์นี้ในกรดแก่และเบสแก่ที่ความเข้มข้น 5.00×10^{-4} M(mol·dm^{-3}) และความยาวคลื่นต่าง ๆ (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



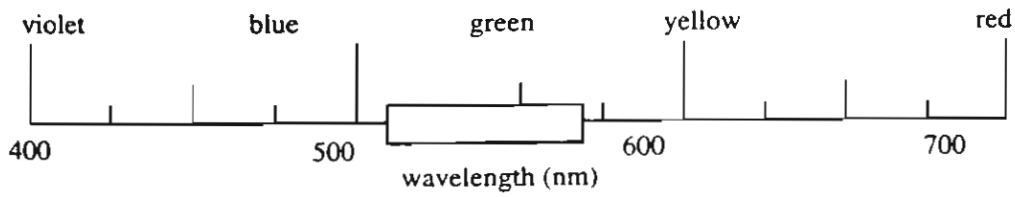
จากข้อมูลในตาราง

i) จงทำนายสีของอินดิเคเตอร์

a) ในรูปกรด

b) ในรูปเบส

โดยระบายช่วงความยาวคลื่นที่เกิดสีนั้น ๆ ในกระดาษคำตอบ (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 1.00×10^{-4} mol·dm^{-3} เมื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 545 nm ในเซลล์ขนาด 2.50 cm

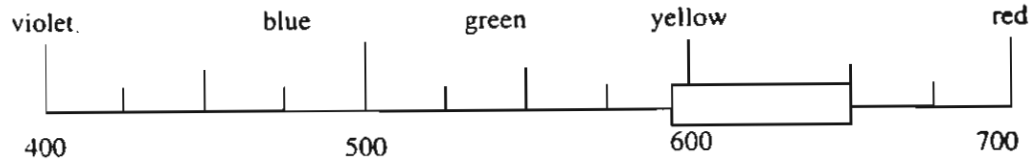
v) สารละลายอินดิเคเตอร์ที่เตรียมในสารละลายกรด HCl (pH = 1) และสารละลายอินดิเคเตอร์ที่เตรียมในสารละลายเบส NaOH (pH = 13) ต่างแสดง linear relationship ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความเข้มข้นได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อวัดที่ความยาวคลื่น 490 nm และ 625 nm ตามลำดับ ค่า molar absorptivity ที่ความยาวคลื่นทั้งสอง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

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

จงคำนวณค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอินดิเคเตอร์ซึ่งมีความเข้มข้น 1.80×10^{-3} mol·dm^{-3} วัดด้วยเซลล์ขนาด 1.00 cm ที่ความยาวคลื่น 490 nm และ 625 nm

คำตอบ

i) a) สีของอินดิเคเตอร์ที่ pH 1.00 เป็นดังนี้

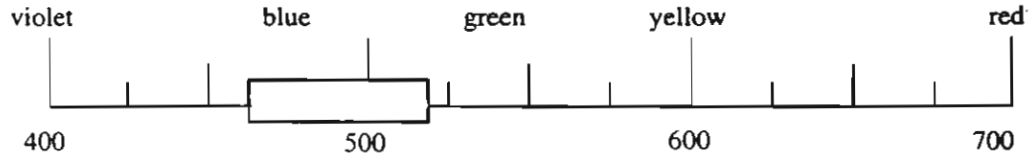


(1 คะแนน)

b) สีของอินดิเคเตอร์ที่ pH 13.00 เป็นดังนี้

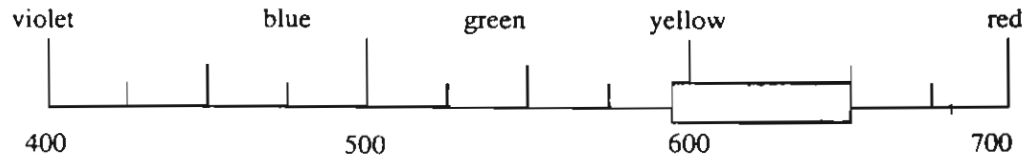
(1 คะแนน)

ii) สีของตัวกรองแสงที่เหมาะสมเป็นดังนี้



(1 คะแนน)

iii) ช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมเป็นดังนี้



(1 คะแนน)

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

จากกฎของเบียร์ $A = \varepsilon \ell c$

ℓ = ความยาวของ cell

c = ความเข้มข้นของสารละลาย

ε = molar absorptivity

ดังนั้น $$\varepsilon = \frac{A}{\ell c} = \frac{0.256}{1.00(5.00\times10^{-4})}$$

$$= 5.12\times10^{2}M^{-1}\cdot cm^{-}$$ (1 คะแนน)

ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอินดิเคเตอร์ในรูปเบสซึ่งมีความเข้มข้น 1.00×10^{-4} M ในเซลล์ที่มีความยาว 2.50 cm คือ $A = (5.12\times10^{2})(2.50)(1.00\times10^{-4})$

$= 0.128$ (1 คะแนน)

v) dissociation reaction ของ indicator เป็น

$$[HIn] \rightleftharpoons [H^{+}]+[In^{-}]$$

จาก $[H^{+}] = [In^{-}]$ .....(1)

และ $[HIn]+[In^{-}] = 1.80\times10^{-3}M$ .....(2) (1 คะแนน)

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

แทน (1) และ (2) ใน (3);

$$K_a = \frac{[In^{-}]^2}{1.80\times10^{-3}-[In^{-}]}$$

$$= 2.93\times10^{-5}$$ (1 คะแนน)

ถ้าเราจัดใหม่ให้เป็น quadratic expression จะได้เป็น

$$[In^{-}]^2+2.93\times10^{-5}[In^{-}]-5.27\times10^{-8} = 0$$

จะได้ผลเป็น

$$[In^{-}] = 2.15\times10^{-4}M$$ (1.5 คะแนน)

$$[HIn] = 1.80\times10^{-3}-2.15\times10^{-4}$$

$$= 1.58\times10^{-3}M$$ (1.5 คะแนน)

ค่าการดูดกลืนแสงของความยาวคลื่นทั้งสองจะให้ผลดังนี้

$$A_{490} = (9.04\times10^{2}\times1\times1.58\times10^{-3})+(1.08\times10^{2}\times1\times2.15\times10^{-4})$$

$$= 1.45$$ (2 คะแนน)

$$A_{625} = (3.52\times10^{2}\times1\times1.58\times10^{-3})+(1.65\times10^{3}\times1\times2.15\times10^{-4})$$

$$= 0.911$$ (1 คะแนน)

14. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

เหล็กหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1,811 K ที่อุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิห้องกับจุดหลอมเหลวเหล็กจะมีรูปผลึกต่างกันดังนี้

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 $g \cdot cm^{-3}$ ที่ 293 K

a) จงคำนวณหารัศมีอะตอมของเหล็ก (หน่วยเป็น cm)

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

ข้อสังเกต

- ไม่ต้องคำนึงถึงผลต่าง ๆ ที่เกิดจากการขยายตัวของโลหะที่อุณหภูมิสูง
- ถ้าใช้อักษรย่อใด ๆ 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 ซึ่งจะมีความแข็งและเปราะ 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 $g \cdot cm^{-3}$)

กำหนดค่า molar mass และค่าคงที่ ดังนี้

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

$M_C = 12.011\ g \cdot mol^{-1}$

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

คำตอบ

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

b) ความหนาแน่นของ Fe (1,250 K) : **8.572 g·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 g/55.847 g·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

$$V_1 = \frac{(7.093\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}) \times (2\ \text{atoms/unit cell})}{6.02214 \times 10^{23}\ \text{atoms}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$= 2.356\times10^{-23}\ \text{cm}^3$$ ต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ (1 คะแนน)

$$d_1 = V_1^{\frac{1}{3}} = (2.356 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3)^{\frac{1}{3}}$$

$$= 2.867\times10^{-8}\ \text{cm}$$ (1 คะแนน)

สำหรับโครงสร้าง bcc ค่าของ d_1 แสดงได้ดังนี้

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

ดังนั้น ค่าของ r เป็นดังนี้

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

$$= \left[\frac{3(2.867 \times 10^{-8}\ \text{cm})^2}{16}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 1.241\times10^{-8}\ \text{cm}$$ (1 คะแนน)

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

$$d_2 = \left[\frac{16r^2}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[\frac{16(1.241 \times 10^{-8}\ \text{cm})^2}{2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 3.511\times10^{-8}\ \text{cm}$$ (1 คะแนน)

$$V_2 = d_2^3 = (3.511\times10^{-8}\ \text{cm})^3$$

$$= 4.327\times10^{-23}\ \text{cm}^3$$ (1 คะแนน)

มวล m ของ Fe 4 อะตอมในหน่วยเซลล์แบบ fcc เป็น

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

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

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

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

หรือคำนวณอีกวิธีหนึ่งได้ดังนี้

$$R_1 = \left(\frac{V_{a_1}}{V_1}\right) \times 100 = \left(\frac{2V_a}{V_1}\right) \times 100$$

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

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

$$= 68.02\% \qquad \text{(1 คะแนน)}$$

$$R_2 = \left(\frac{V_{a_2}}{V_2}\right) \times 100 = \left(\frac{4V_a}{V_2}\right) \times 100$$

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

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

$$= 74.05\% \qquad \text{(1 คะแนน)}$$

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

$$= 1.089 \qquad \text{(1 คะแนน)}$$

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

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

$$= 8.572 \text{ g·cm}^{-3} \qquad \text{(1 คะแนน)}$$

ii) a) ค่าเฉลี่ยของจำนวนอะตอมของคาร์บอนต่อหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 0.42 (2 คะแนน)

b) ความหนาแน่นของ martensite เท่ากับ 8.228 g·cm^{-3} (5 คะแนน)

15. **ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 7 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)**

คำถาม

a) ตาม Ideal gas law เราพอจะสรุปได้ว่า ก๊าซคลอรีน (Cl_2) 1 โมล ซึ่งเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 300 K ความดัน 1.01325×10^7 Pa เมื่อขยายตัวต้านกับความดันภายนอกซึ่งมีค่าคงที่ที่ 1.01325×10^5 Pa จนมีความดันสุดท้ายเป็น 1.01325×10^5 Pa ผลของการขยายตัวทำให้ก๊าซนี้มีอุณหภูมิลดลงเป็น 239 K และเกิดการควบแน่นจนได้คลอรีนที่เป็นของเหลว 0.100 mol (จุดเดือดปกติของก๊าซคลอรีนคือ 234 K)

- enthalpy ของการกลายเป็นไอ (vaporization) ของคลอรีนเหลวมีค่าเป็น 20.42 $kJ.mol^{-1}$ ที่จุดเดือดปกติ

- molar heat capacity ของก๊าซคลอรีนเมื่อปริมาตรคงที่คือ C_v ซึ่งมีค่าเท่ากับ 28.66 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ ความหนาแน่นของคลอรีนเหลวเท่ากับ 1.56 $g\cdot cm^{-3}$ ที่ 239 K
- assume ว่า molar heat capacity ของก๊าซคลอรีนเมื่อความดันคงที่คือ $C_p = C_v+R$
- 1 atm = 1.01325×10^5 Pa, R = 8.314510 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
  = 0.0820584 $L\cdot atm\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

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) ปฏิกิริยาต่อไปนี้เกิดขึ้นในสารละลายเจือจาง (dilute aqueous solution) ที่อุณหภูมิ 298 K

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O \quad \text{.....(1)}$$

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

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O \quad \text{.....(2)}$$

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

en = ethylenediamine (a neutral bidentate ligand)

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

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

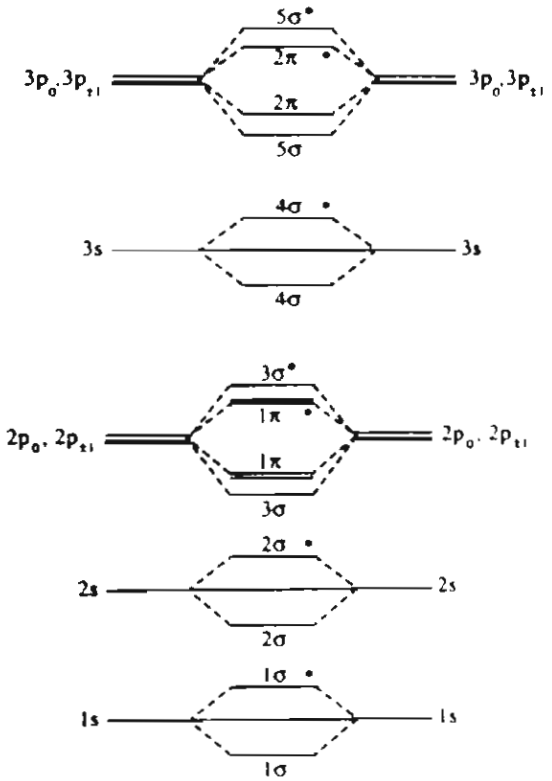
$$[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)(H_2O)_4]^{2+} + 2NH_3 \quad \text{.....(3)}$$

คำตอบ

a) i) molecular orbital energy diagram ของ Cl_2 เขียนได้ดังนี้

ในการเกิด Cl_2 มี electron ทั้งสิ้น $2\times17 = 34$ อิเล็กตรอน นำไปสู่ 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

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

หรือ

$1(\sigma s^2)(\sigma s^{*2})2(\sigma s^2)(\sigma s^{*2})(\sigma p_z^2)(\sigma p_z^{*2})(\pi p_y^2)(\pi p_y^{*2})(\pi p_x^2)(\pi p_x^{*2})3(\sigma s^2)(\sigma s^{*2})$

$(\pi p_x^2)(\pi p_x^{*2})(\pi p_y^2)(\pi p_y^{*2})(\sigma p_z^2)(\sigma p_z^{*0})$

หรือ

$(KK)(LL)3(\sigma s^2)(\sigma s^{*2})(\pi p_x^2)(\pi p_y^{*2})(\pi p_y^2)(\pi p_y^{*2})(\sigma p_z^2)(\sigma p_z^{*0})$

*สมมติว่ามีการสร้างพันธะในแนวแกน Z

bond order ของ Cl_2 คือ 1 (0.5 คะแนน)

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

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

สำหรับ $3p_x + \frac{(2-2)}{2}$ สำหรับ $3p_y + \frac{(2-0)}{2}$ 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) ΔE = **−3591.8 kJ** (3.5 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)

ΔS_{sys} = **21.35 J·K^{-1}** (2.5 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)

$$\begin{array}{lcccl} Cl_2(g) & & Cl_2(g) & & Cl_2(\ell) \\ 1\ mol & \xrightarrow[\text{cooled}]{\Delta E_1} & 1\ mol & \xrightarrow[1.013\times10^5\ Pa\ (1\ atm)]{\Delta E_2} & 0.1\ mol \\ 300\ K & 1.013\times10^7\ Pa\ (100\ atm) & 239\ K & & 239\ K \end{array}$$

กระบวนการ 1 :

$\Delta E_1 = \int nC_V dT = (1)(28.66)(239-300) = -1748.3\ J$ (1 คะแนน)

กระบวนการ 2 : เพื่อความสะดวกจะใช้หน่วย atm

ปริมาตรของก๊าซที่ควบแน่นคือ $V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.1)(0.0820584)(239)}{1} = 1.06\ L$

ปริมาตรของคลอรีนเหลว $= \frac{(0.1)(2\times35.454)}{1.56} = 4.54\ mL$

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

แต่ V_l **เข้าใกล้ศูนย์ สามารถตัดทิ้งได้**

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

$\Delta E_2 = (0.1)(-\Delta H_{vap}) + P_{ext}V_g$

$= (0.1)(-20420) + 1(1.96\ L)(101.325\ J\cdot L^{-1}\cdot atm^{-1})$

$= -2042.0 + 198.5 = -1843.5\ J$ (1 คะแนน)

$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$

$= -1748.3 + (-1843.5) = -3591.8\ J$ (0.5 คะแนน)

$\Delta S_{sys} = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R = 28.66 + 8.314 = 36.07\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ (0.5 คะแนน)

$\Delta S_1 = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{P_2}{P_1}$

$= 1.0(36.97)\ln\frac{239}{300} - 8.314\ln\frac{1}{100}$ (0.5 คะแนน)

$= -8.40 + 38.29 = 29.89\ J\cdot K^{-1}$ (0.5 คะแนน)

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

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

b) ΔG° สำหรับปฏิกิริยา (3) : **−15.35 kJ·mol^{-1}** (2 คะแนน ; ดูการแบ่งคะแนน)

ΔS° สำหรับปฏิกิริยา (3) : **39.08 J·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)

$\Delta G_1^\circ = -RT\ln KC_1 = -8.314(298)(11.60) = -228740\ J\cdot mol^{-1}$

$= -28.74\ kJ\cdot mol^{-1}$ (1 คะแนน)

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

$$\Delta S_1^\circ = \frac{\Delta H_1^\circ - \Delta G_1^\circ}{T} \quad \text{(0.5 คะแนน)}$$

$$= \frac{(-33.5) - (-28.74)}{298} = -0.0161\ kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$= -16.1\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \quad \text{(0.5 คะแนน)}$$

ทำนองเดียวกัน :

$$\Delta G_2^\circ = -44.05\ kJ\cdot mol^{-1} \quad \text{(0.5 คะแนน)}$$

$$\Delta H_2^\circ = -37.2\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S_2^\circ = -22.98\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \quad \text{(0.5 คะแนน)}$$

ปฏิกิริยา (3) = ปฏิกิริยา (2) − ปฏิกิริยา (1)

ดังนั้น $\Delta H_3^\circ = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 = -3.7\ kJ$

$$\Delta S_3^\circ = \Delta S_2^0 - \Delta S_1^0 = 39.08\ J\cdot K^{-1}$$

$$\Delta G_3^\circ = \Delta H_3^0 - T\Delta S_3^0 = -15.35\ kJ\cdot mol^{-1} \quad \text{(0.5 คะแนน)}$$

เนื่องจาก $\Delta G_3^\circ = -RT\ln K_{C_3}$ ดังนั้น $K_{C_3} = e^{\frac{15.35}{RT}} = 4.90\times10^2$ (1 คะแนน)

หรือคิดอีกวิธีหนึ่งดังนี้

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ = -44.05-(-28.74) = -15.31\ kJ\cdot mol^{-1}$$

ดังนั้น $K = 4.82\times10^2$

$$\Delta S^\circ = \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)}{T} = \frac{-3700-(-15311)}{298} = 38.96\ J\cdot K^{-1}$$

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 HNO_3 ในบีกเกอร์ขนาดเล็ก ให้ความร้อนสารผสมในบีกเกอร์จนโลหะผสมละลายหมดพอดี ขั้นตอนนี้ตะกั่วจะถูกออกซิไดซ์เป็น Pb (II) และดีบุกจะถูกออกซิไดซ์เป็น Sn (IV)

2 ให้ความร้อนกับสารผสมประมาณ 5 นาที เพื่อต้มไล่ออกไซด์ของไนโตรเจนและก๊าซคลอรีน เมื่อทิ้งสารละลายนี้ให้เย็นลงจะมีตะกอนของสารประกอบของดีบุกและตะกั่วตกตะกอนลงมา

3 เติมสารละลายของ 0.2000 M Na_2H_2EDTA จำนวน 25 mL ลงไป ตะกอนทั้งหมดจะละลายและได้สารละลายใสไม่มีสี

4 ถ่ายสารละลายทั้งหมดลงไปในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250.0 mL และเติมน้ำกลั่นลงไปจนถึงขีดบอกปริมาตร 250.0 mL พอดี

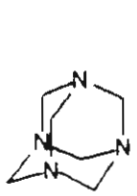
5 ปิเปตสารละลายในข้อ 4 มา 25 mL เติมสารละลาย 30% w/v ของ hexamine (hexamethylene tetramine) จำนวน 15 mL น้ำกลั่น 130 mL และ xylenol orange (อินดิเคเตอร์) ลงไป 2 หยด ตามลำดับ เขย่าสารละลายให้เข้ากัน จะได้สารที่มี pH เป็น 6

6 ไทเทรตสารละลายใสสีเหลือง (จากข้อ 5) กับสารละลายมาตรฐานของ lead nitrate 0.009970 M จนสารละลายเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีแดง (จุดจุดิจะมีสีส้ม) ปริมาตรสารละลายมาตรฐานที่ใช้เท่ากับ 24.05 mL

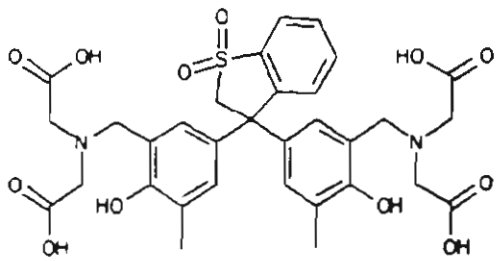
7 เติม NaF ของแข็งจำนวน 2.0 g ลงไปในของผสมข้อ 6 สารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเหลืองใหม่

8 ทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน lead nitrate 0.009970 M ใหม่ จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดงใหม่ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ใช้เท่ากับ 15.00 mL

สูตรโครงสร้างของ Hexamine และ Xylenol orange แสดงดังนี้



Hexamine



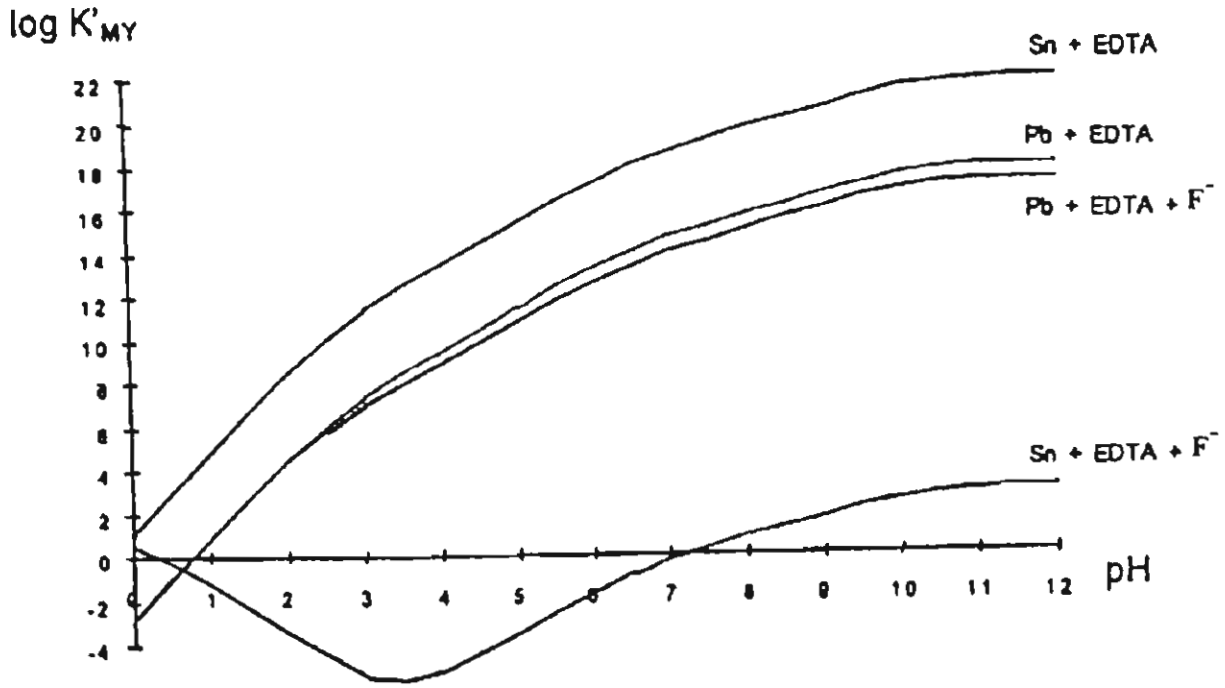
Xylenol Orange (XO)

pK_b ของ hexamine = 9.5

xylenol orange จะมีสีแดง เมื่อ pH < 4 และสีเหลืองเมื่อ pH > 5

K'_{MY} คือค่าคงที่ของสภาวะในการเกิดสารและมีค่า = αK_{MY}

K'_{MY} สำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง EDTA กับ Pb(II) และระหว่าง EDTA กับ Sn(V) เมื่อมี fuloride และไม่มี fuloride 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 xylenol 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. จงคำนวณร้อยละโดยมวลของ Sn และ Pb ในโลหะผสม

คำตอบ

1-1. สารประกอบของตะกั่วที่ตกตะกอนออกมาในขั้นตอนที่ 2 คือ

$PbCl_2$ หรือสารประกอบไฮดรอกไซด์อื่น ๆ 1 คะแนน

1-2. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่แสดงการละลาย และการตกตะกอนของสารประกอบของตะกั่วในขั้นที่ 3 (ที่ pH = 6) ได้ดังนี้

$PbCl_2(s) + H_2Y^{2-} \longrightarrow PbY^{2-} + 2H^+ + 2Cl^-$ 1 คะแนน (-1/2 คะแนน สำหรับ H_4Y หรือ Y^{4-})

1-3. วัตถุประสงค์ในการเติม hexamine ลงไปในขั้นตอนที่ 5 คือ

	ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับตีบุก
✓	ทำหน้าที่เป็น pH buffer
	ไปทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของไนโตรเจนและคลอรีน
	ทำหน้าที่เป็น pH indicator

1 คะแนน

1-4. วัตถุประสงค์ในการเติม xylenol orange คือ

	ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับตีบุก
	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-} (ซึ่งไม่ได้เกี่ยวข้องกับการไทเทรต) ที่ pH = 6 ส่วนใหญ่ของ EDTA อยู่ในรูป H_2Y^{2-} ดังนั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ $Pb^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow PbY^{2-} + 2H^+$ ที่จุดยุติ Pb^{2+} ที่มีมากเกินพอเล็กน้อยจะรวมกับ xylenol orange indicator เกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีแดง $Pb^{2+} + XO$ (สีเหลือง) $\longrightarrow PbXO^{2+}$ (สีแดง) 2 คะแนน

1-6. วัตถุประสงค์ในการเติม NaF ในขั้นตอนที่ 7 คือ

✓	ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับตีบุก
	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:

$$SnY + n\,F^- + 2\,H^+ \longrightarrow SnF_n^{(n-4)-} + H_2Y^{2-} \qquad n = 4\text{-}6.$$

1 คะแนน

1-8. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้ว ซึ่งอธิบายการเปลี่ยนแปลงสีจากสีแดงเป็นสีเหลืองในขั้นตอนที่ 7 ได้ดังนี้

การหลุดออกของ EDTA จะทำลาย PbXO (สีแดง) ปริมาณเล็กน้อยทำให้เกิด XO ซึ่งมีสีเหลือง

$$H_2Y^{2-} + PbXO^{2+} \longrightarrow PbY^{2-} + XO\ (\text{สีเหลือง}) + 2\,H^+$$

1 คะแนน

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

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

$$H^+ + F^- \longrightarrow HF$$

1 คะแนน

1-10. คำนวณร้อยละโดยมวลของ Sn และ Pb ในโลหะผสม ได้ดังนี้

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

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

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

คำนวณหาปริมาณ EDTA เริ่มต้น ที่มีในสารละลายของโลหะผสม จำนวน 25.00 cm^3 :

$n(\text{EDTA เริ่มต้น}) = (25.00\ cm^3/250.0\ cm^3)(25.00\ cm^3)(0.2000\ mol/dm^3)/1000\ cm^3/dm^3$

$= 5.000 \times 10^{-4}$ mol

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

$= 2.602 \times 10^{-4}$ mol $= n(Pb^{2+} + Sn^{4+})$ ในสารละลายตัวอย่าง 25 cm^3

จากปริมาตรที่ได้จากการไทเทรตในขั้นที่ 7 นำมาคำนวณหาปริมาณ EDTA ที่ปลดปล่อยออกมาจากปฏิกิริยาระหว่าง SnY และ fluoride (fluoride ใช้ในปริมาณที่มากเกินพอ : 2.0 g NaF = 0.048 mol F^- หรือ 0.3 M ในสารละลาย 160 cm^3)

n(EDTA ที่ถูกปลดปล่อยออกมา) = n(Pb^{2+} ในสารละลายมาตรฐาน)

$= (15.00\ cm^3)(0.009970\ mol/dm^3)/ (1000\ cm^3/dm^3) = 1.496 \times 10^{-4}$ mol

$= n(Sn^{4+})$ ในสารละลายตัวอย่าง 25 cm^3 ดังนั้น

$n(Pb^{2+})$ในสารละลายตัวอย่าง 25 cm^3 = $(2.602 \times 10^{-4} - 1.496 \times 10^{-4})$ mol = 1.106×10^{-4} mol

นั่นคือ ในโลหะผสม 0.4062 g :

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

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

ดังนั้น ร้อยละโดยมวลของตะกั่วและดีบุกคือ

Sn: 100 x (0.1776/0.4062) = 43.72 % และ Pb: 100 x (0.2292/0.4062) = 56.42 %

<u>ข้อสังเกตุ</u>

มวลรวม = 100.14 % เนื่องจากความไม่แน่นอนของปริมาตรที่ได้จากการไทเทรต และ % Sn ไม่จำเป็นต้องมีค่าเท่ากับ 100 - % Pb (หรือกลับกัน) เพราะว่าในโลหะผสมอาจมีโลหะอื่น ๆ ปะปนอยู่ด้วย

10 คะแนน

17. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 2 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

ส่วนที่ 1 : ประวัติการหาอายุ (Dating) โดยใช้ Pb-210

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

ในปี 1995 ทีมนักวิจัยได้เก็บตัวอย่างของตะกอนที่ก้นทะเลสาบมาตรวจสอบ ตะกอนตัวอย่างถูกตัดเป็นชิ้น ๆ ขนาด 1 cm และนำมาตรวจวิเคราะห์หาเรณูและ Pb - 210

การตรวจวิเคราะห์ตะกอนตัวอย่าง พบว่า

- เรณูของต้นไม้ เริ่มต้นเกิดขึ้นที่ความลึก 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 โดยบางส่วนจะถูกฝนพาตกระจายตัวในบรรยากาศของโลก แล้วจับกับอนุภาคอื่น ๆ ตกตะกอนสะสมที่ก้นทะเลสาบ

- การสลายตัวของ U-238 เป็นดังนี้ :

  U-238 — U-234 — Th-230 — Ra-226 — Rn-222 — (Po-218 — Bi-214)* —Pb-210 — Pb-206 (stable)
- * มีครึ่งชีวิตสั้นมาก : เป็นนาทีและวัน

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

ส่วนที่ 2 : การแยก Radionuclides เพื่อใช้ในทางการแพทย์

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	270 days
(จากการสลายตัวของ Ni-57)	
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

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

สำหรับกระบวนการแยกไอออนของโลหะ 2 ชนิดที่ทำได้เหมาะสม จะได้ค่า D แตกต่างกันอย่างน้อย 10 หน่วย

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

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

ข้อความต่อไปนี้ ข้อใดถูกและข้อใดผิด

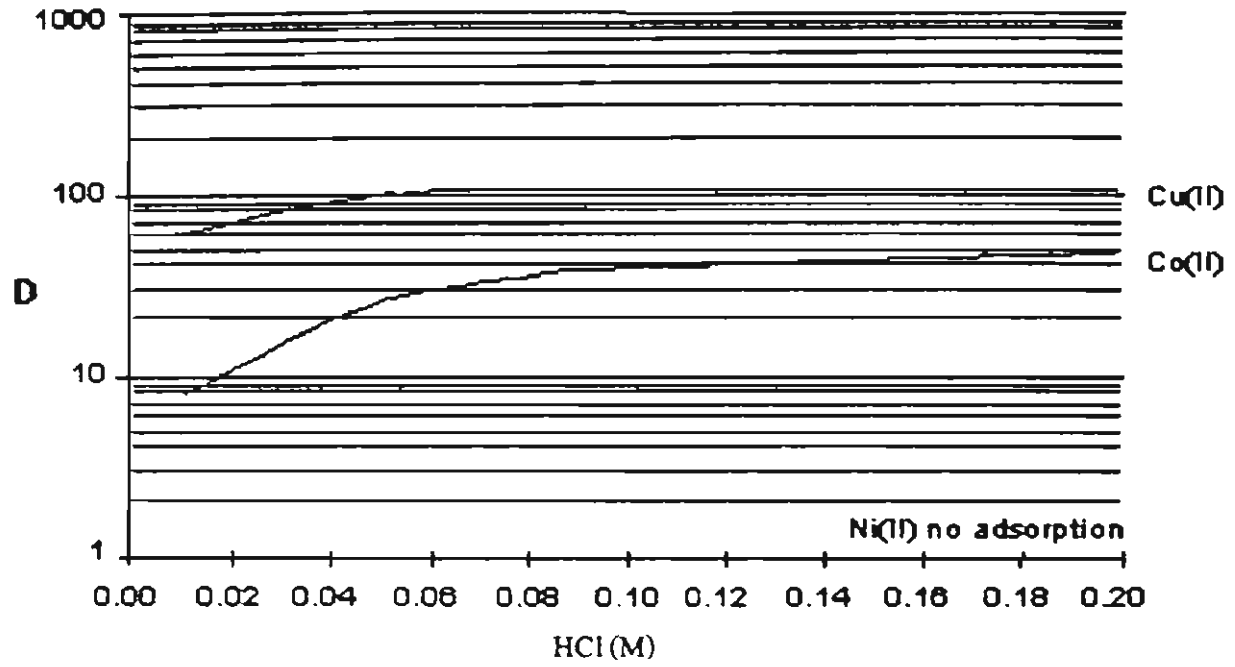
ก	Ni-57 อาจจะปนเปื้อนอยู่กับ Co-55
ข	Co-57 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Co-55
ค	Cu-67 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Cu-64
ง	Ga-66 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Ga-67
จ	Ga-67 จะรบกวนการใช้งานทางการแพทย์ของ Cu-64

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

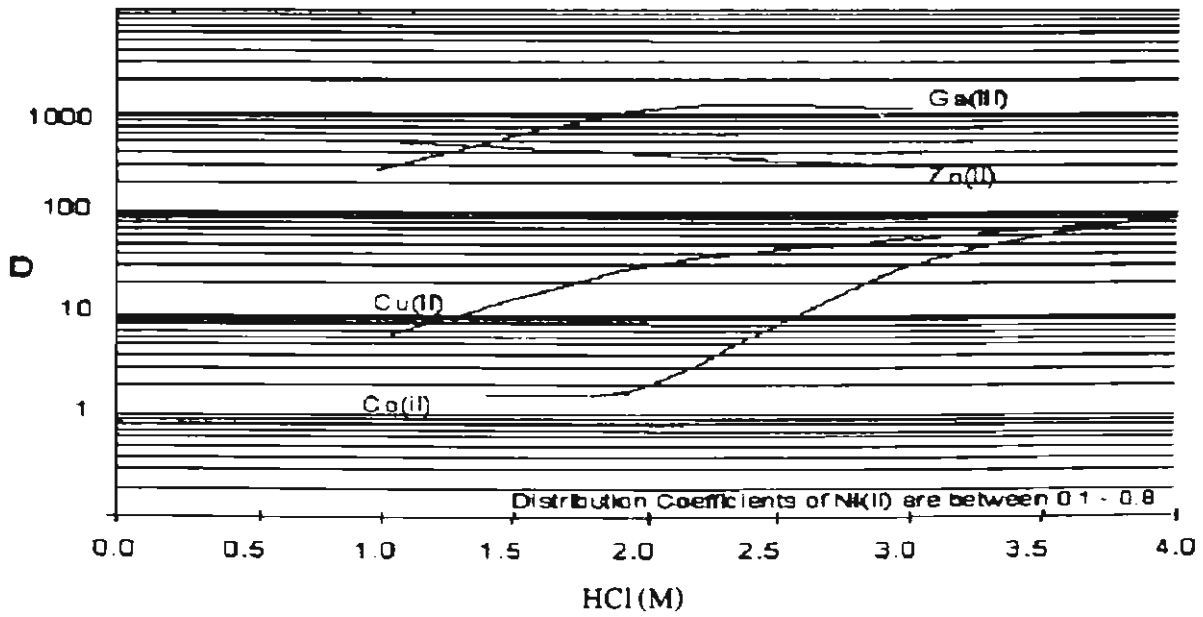
ก	กำจัด Ni-57 ออกก่อนแยก Co-55
ข	แยก Ni-57 ออกจากเป้าหมายของการยิง (bombard) ก่อนการแยก Ga-67
ค	แยก radionuclides ออกมา ช่วงก่อนเสร็จสิ้นการยิงเล็กน้อย
ง	ปล่อยให้ Ni-57 สลายตัวก่อนทำการแยก Co-55

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 ความเข้มข้นต่าง ๆ ของกรด HCl

คำตอบ

2-1. Nathan Thompson เริ่มปลูกต้นไม้ในปี 1819

แสดงการคำนวณ:

การสลายตัวของ Pb-210 ที่ความลึกเหนือ 50 cm เป็นดังนี้

356 - 178 - 89 - 44.5 - 22.5 - 11.25 - 5.63 - 2.81 - 1.39 = 8 ครึ่งชีวิต

= 8 x 22 ปี = 176 ปี

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 Cu-64, Co-55 และ Ni-57 จะเท่าเดิม	✓	

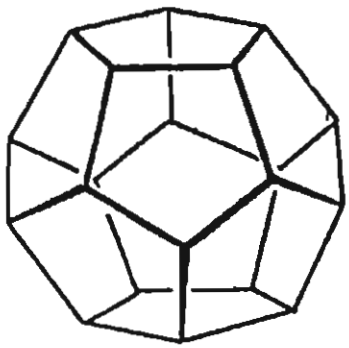
4 คะแนน

18. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 3 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

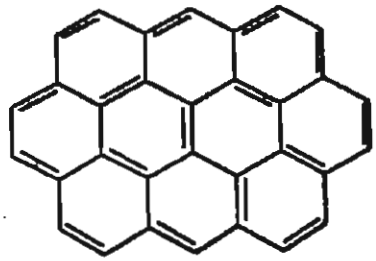
คำถาม

จงพิจารณาโครงสร้างของโมเลกุลต่อไปนี้

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



และ Ovalene, $C_{32}H_{14}$



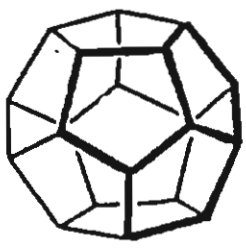
วงแหวน 5 เหลี่ยมแต่ละวงใน dodecahedrane เป็นวงแหวนขนาด 5 เหลี่ยมปรกติ (regular pentagon) ขณะที่วงแหวน 6 เหลี่ยมใน ovalene จัดเป็นวงแหวนขนาด 6 เหลี่ยมปรกติ (regular haxagon)

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

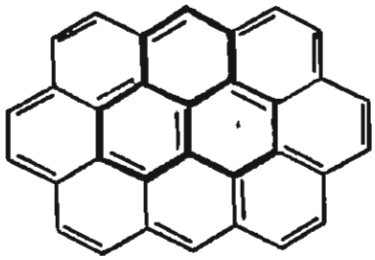
3-2. จงระบุโครงแบบ (configuration) ของมุม <(CCC) ใน dodecahedrane และ ใน ovalene ว่าใกล้เคียงกับแบบใดที่สุด (trigonal planar, 120°; tetrahedral, 109.5°; or octahedral, 90°

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

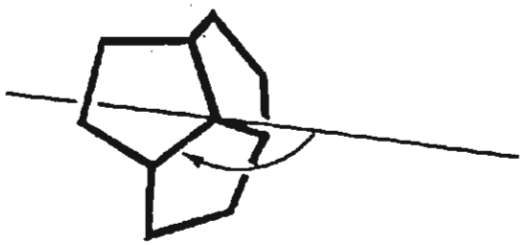
กำหนดให้ juncture หมายถึง วงแหวน 3 วง ที่เชื่อมต่อกัน โดยมีจุดศูนย์กลางอยู่ที่ C อะตอมเดียวกัน เมื่อพิจารณา juncture (แสดงด้วยเส้นทึบ) ของวงแหวน 5 เหลี่ยม 3 วงใน dodecahedrane



และวงแหวน 6 เหลี่ยม 3 วงใน ovalene



พิจารณาแกนที่ตัดผ่าน C อะตอมกลางของแต่ละ juncture ดังภาพ

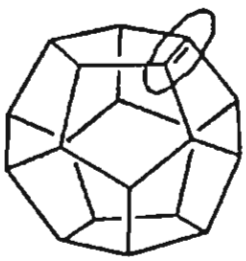


3-4. จงประมาณค่ามุมระหว่างแกนที่ตัดผ่าน C อะตอมกลาง กับพันธะระหว่าง C-C (มุมที่แสดงในภาพด้วยลูกศร)

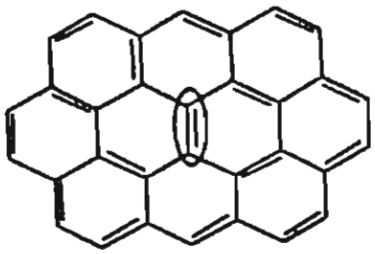
3-5. เมื่อนำค่ามุมที่ประมาณได้ในข้อ 3-4 มาหักลบ 90^{o} จะทราบว่าแต่ละ juncture เบี่ยงเบนจากโครงสร้างที่แบนราบเท่าใด นักเรียนคิดว่า juncture ของวงแหวนใน dodecahedrane หรือ ovalene ที่แบนราบ

เมื่อพิจารณา polycyclic alkenes ต่อไปนี้

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



และใน ovalene

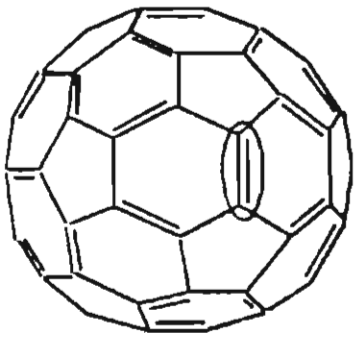


สมมุติให้แต่ละส่วนในโมเลกุลมีสภาพแข็งเกร็ง (rigid) และไม่เปลี่ยนแปลง ถ้ามีการเติม H_2 เข้าไปที่พันธะคู่ (ที่วงกลมในรูปภาพ) และสมมุติให้พันธะคู่แต่ละพันธะอยู่กับที่ (localized)

3-6. ปฏิกิริยาการเติม H_2 เข้าที่ C=C ใน Dodecahedrene และ Ovalene ปฏิกิริยาใดให้พลังงานมากกว่า

เมื่อพิจารณาโมเลกุลของ fullerenes เป็นที่ทราบกันแล้วว่าการเบี่ยงเบนจากระนาบของแต่ละ juncture ใน fullerenes จะน้อยกว่ากรณีของ dodecahedrane

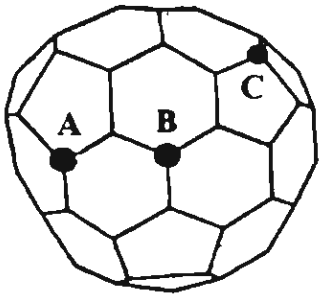
สำหรับ C_{60} นั้น ทุก juncture จะเหมือนกันหมด เมื่อพิจารณาการเติม H_2 เข้าที่พันธะ C=C ของ C_{60} (วงกลมในรูป)



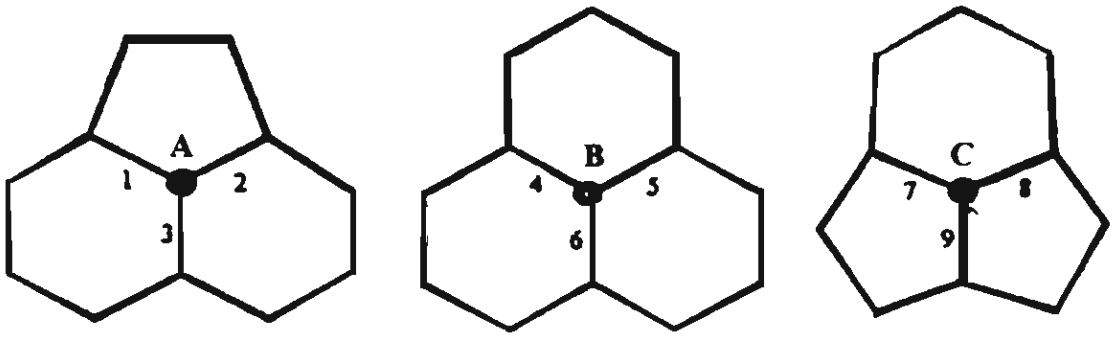
3-7. ปฏิกิริยาการเติม H_2 เข้าที่พันธะ C=C ใน C_{60} หรือใน dodecahedrene หรือใน ovalene ที่ให้พลังงานออกมามากที่สุด (สมมุติให้พันธะคู่อยู่กับที่)

3-8. ปฏิกิริยาการเติม 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

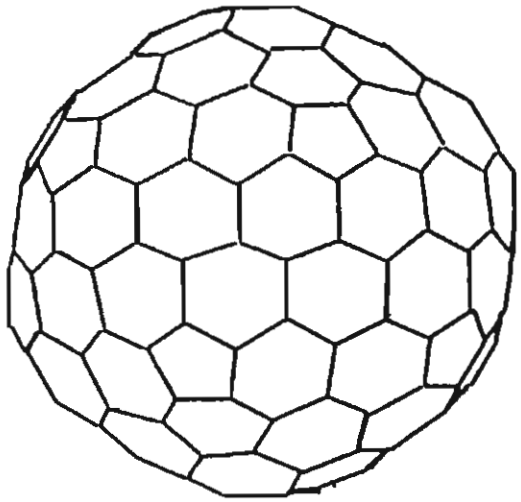


3-9. juncture ใดที่เบี่ยงเบนจากระนาบแบนราบน้อยที่สุด

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 จงเลือกข้อที่ถูกต้องที่สุดในกระดาษคำตอบ (เกี่ยวกับค่า enthalpies of formation)

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

3-14. ในกระดาษคำตอบ จงเลือกกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์กับการดำเนินไปของปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้

สารตั้งต้น $\rightleftharpoons$ $3\ C_{60}$

และ

สารตั้งต้น $\rightleftharpoons$ C_{180}

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 มาหักลบ 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. ปฏิกิริยาการเติม H_2 เข้าที่ C=C ใน Dodecahedrene และ Ovalene ปฏิกิริยาที่ให้พลังงานมากกว่า คือ

Dodecahedrene	✓
Ovalene	

1 คะแนน

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

C_{60}	
Dodecahedrene	✓
Ovalene	

1 คะแนน

3-8. ปฏิกิริยาการเติม 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. **จากการเปรียบเทียบรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุล** C_{60} , C_{180} **และ** graphite **จงเลือกข้อที่ถูกต้องที่สุดในกระดาษคำตอบ** (เกี่ยวกับค่า enthalpies of formation)

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

2 คะแนน

19. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

โลหะทอง มักพบอยู่ในหินพวก aluminosilicate และจะกระจายตัวอยู่ในแร่ต่าง ๆ การสกัดโลหะทองออกจากหินที่บดแล้วทำได้โดยใช้สารละลาย sodium cyanide ที่มีอากาศอยู่ ระหว่างกระบวนการสกัดโลหะทองจะถูกเปลี่ยนเป็น $[Au(CN_2)]^-$ อย่างช้า ๆ และสารเชิงซ้อนนี้จะละลายได้ในน้ำ (ปฏิกิริยา 1)

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

5-1. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่ 1 และ 2
ทองในธรรมชาติมักอยู่ในรูปโลหะผสมกับเงิน ซึ่งเงินถูกออกซิไดซ์ด้วยสารละลาย sodium cyanide ที่มีอากาศอยู่ได้เช่นเดียวกัน

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

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Zn + 4CN^- \qquad E^o = -1.26\ V$$
$$[Au(CN)_2]^- + e^- \longrightarrow Au + 2CN^- \qquad E^o = -0.60\ V$$
$$[Ag(CN)_2]^- + e^- \longrightarrow Ag + 2CN^- \qquad E^o = -0.31\ V$$

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

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

5-4. เพราะเหตุใดจึงได้มีการปรับปรุงกระบวนการสกัดทองเพื่อนำมาใช้แทนวิธีที่กล่าวมาแล้วให้เลือกคำตอบจากกระดาษคำตอบของนักเรียน

คำตอบ

5-1. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่ 1 และ 2 ได้ดังนี้

ปฏิกิริยา 1:

$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$ 1.5 คะแนน

ปฏิกิริยา 2:

$Zn + 2[Au(CN)_2]^- \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au$ 1.5 คะแนน

3 คะแนน

5-2. เมื่อนำสารละลายผสมของ 0.0100 M $[Au(CN)_2]^-$ และ 0.0030 M $[Ag(CN)_2]^-$ จำนวน 500 L มาระเหยน้ำออกจนมีปริมาตรลดลงเหลือหนึ่งในสามของปริมาตรเริ่มต้น แล้วจึงเติมโลหะสังกะสีจำนวน 40 g ลงไป สมมุติให้การเปลี่ยงเบนจากสภาวะมาตรฐานไม่ใช่สิ่งสำคัญ และปฏิกิริยารีดอกซ์ทั้งหมดนี้เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ แสดงคำนวณหาความเข้มข้นของ $[Au(CN)_2]^-$ และของ $[Ag(CN)_2]^-$ หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว ได้ดังนี้

$E^oAg/Zn = -0.31 - (-1.26) = 0.95$ V

$E^oAu/Zn = -0.60 - (-1.26) = 0.66$ V

$E^oAg/Zn > E^oAu/Zn$ ดังนั้น สารเชิงซ้อนของ Ag(I) จะถูกรีดิวซ์ก่อน

(i) mol Ag(I) ใน 500 L = 500 x 0.0030 = 1.5 mol

(ii) mol Au(I) ใน 500 L = 500 x 0.010 = 5.0 mol

(iii) mol Zn ใน 40 g = 40 / 65.38 = 0.61 mol

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

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

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

$[Au(CN)_2]^-$ ไม่ถูกรีดิวซ์

ความเข้มข้นของ $[Au(CN)_2]^-$ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด = 0.010 x 3 = 0.030 M

ความเข้มข้นของ $[Ag(CN)_2]^-$ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด = 0.3 x 3/500 = 0.002 M

$[Au(CN)_2]^-$ = 0.030 M **$[Ag(CN)_2]^-$ = 0.002 M**

5 คะแนน

$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Zn + 4CN^-$ $E^o = -1.26$ V

$[Au(CN)_2]^- + e^- \longrightarrow Au + 2CN^-$ $E^o = -0.60$ V

$[Ag(CN)_2]^- + e^- \longrightarrow Ag + 2CN^-$ $E^o = -0.31$ V

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

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

$Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$ $K_f = 4 \times 10^{28}$

99 mol% $[Au(CN)_2]^-$ $K_f = [Au(CN)_2]^- / \{[Au^+][CN^-]^2\}$

$[Au(CN)_2]^- / \{[Au^+] + [Au(CN)_2]^-\} = 99/100$

ดังนั้น $100[Au(CN)_2]^- = 99[Au^+] + 99[Au(CN)_2]^-$

$[Au^+] = [Au(CN)_2]^- / 99$

ดังนั้น แทนค่า K_f :

$4 \times 10^{28} = 99 / [CN^-]^2 [CN-] = 5 \times 10^{-14}$ M

6 คะแนน

5-4. เหตุผลที่ได้มีการปรับปรุงกระบวนการสกัดทองเพื่อนำมาใช้แทนวิธีที่กล่าวมาแล้ว คือ

	สารละลาย sodium cyanide มีฤทธิกัดกร่อนเครื่องมือ
✓	Sodium cyanide จะปะปนไปกับน้ำใต้ดินและเป็นเหตุให้เกิด hydrogen cyanide ซึ่งเป็นพิษกับสัตว์มากมาย
	ทองที่ได้จากวิธีนี้ไม่บริสุทธิ์

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

$$SnCl_4 + Cl^- \longrightarrow SnCl_5^-$$

และ

$$SnCl_4 + 2\,Cl^- \longrightarrow SnCl_6^{2-}$$

6-2. จงเขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตที่เป็นไปได้ ทั้ง 3 แบบของ $SnCl_5^-$

6-3. จงใช้ทฤษฎี Valenece Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) คาดคะเนโครงสร้างเรขาคณิตที่เหมาะสมที่สุดของ $SnCl_5^-$

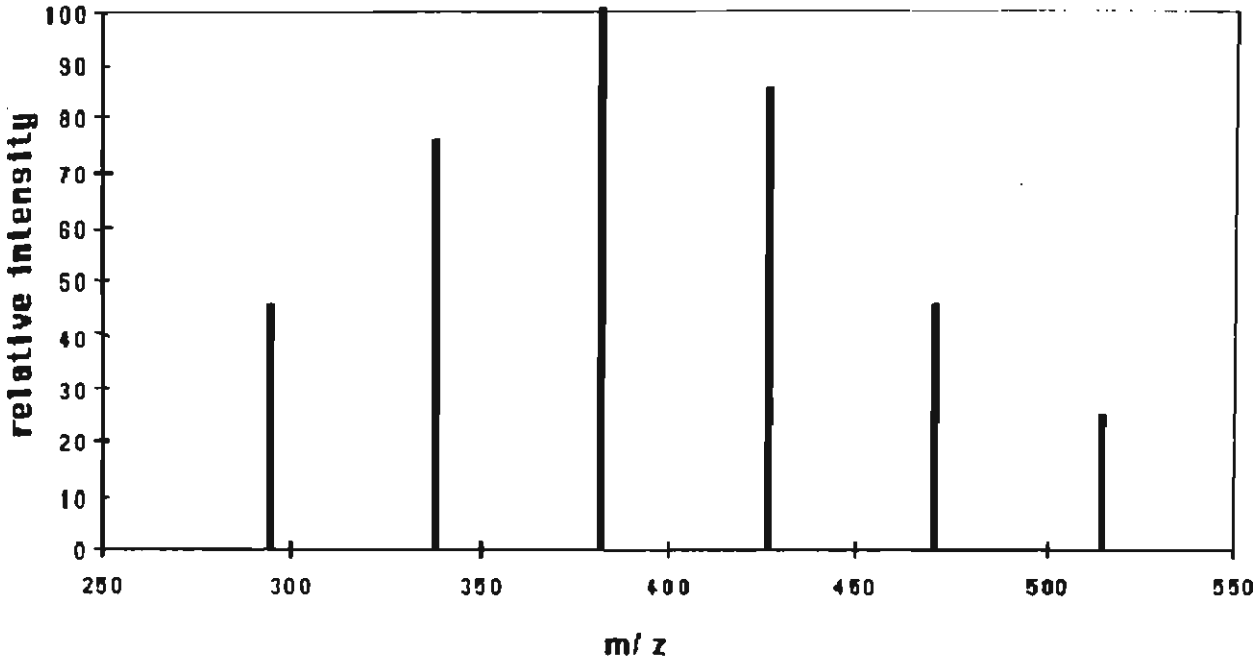
6-4. จงเขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตทั้ง 3 โครงสร้างของ $SnCl_6^{2-}$

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) ในอัตราส่วนจำนวนโมลเท่า ๆ กัน แสดงดังภาพ



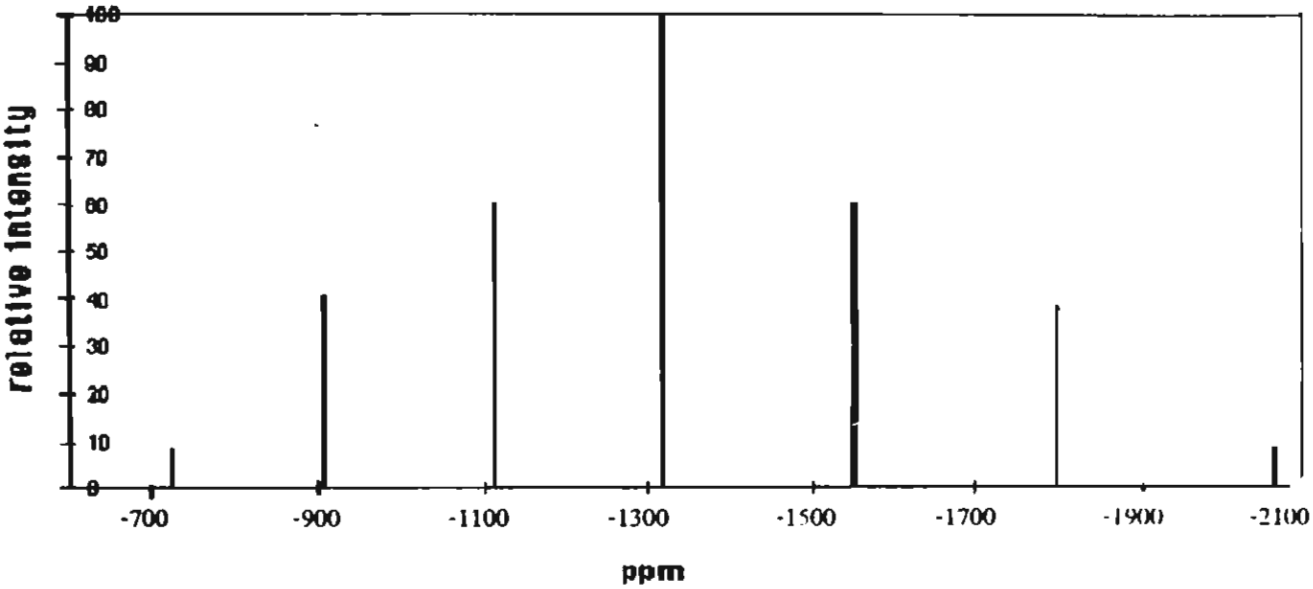
6-8. จงเขียนสูตรของสารเชิงซ้อน4 ชนิดที่เกิดขึ้นใหม่ และแสดงค่า m/Z ตามที่ระบุไว้ในกระดาษคำตอบ

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

^{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

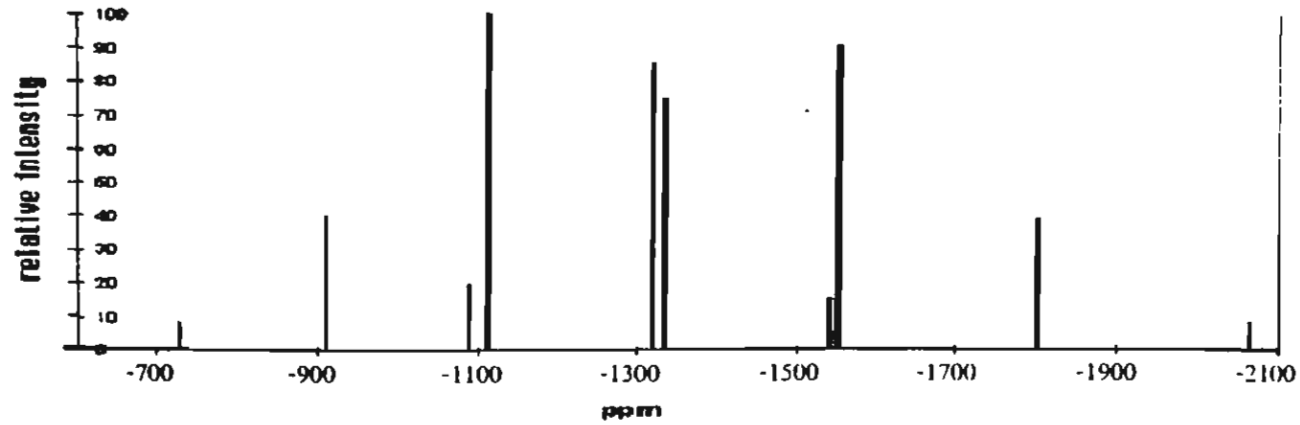
^{119}Sn NMR spexctrum ของสารละลายที่มี $SnCl_6^{2-}$ และ $SnBr_6^{2-}$ ในอัตราส่วนจำนวนโมลเท่ากัน จะแสดงสัญญาณ 7 แห่ง (ที่ 60°C)



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

เมื่อทิ้งสารละลายที่ 60°C ให้เย็นลง สัญญาณจะเปลี่ยนไป ที่ T = -30°C พบว่า ^{119}Sn NMR ของสารละลายดังกล่าวจะแสดงสัญญาณ 10 แห่ง

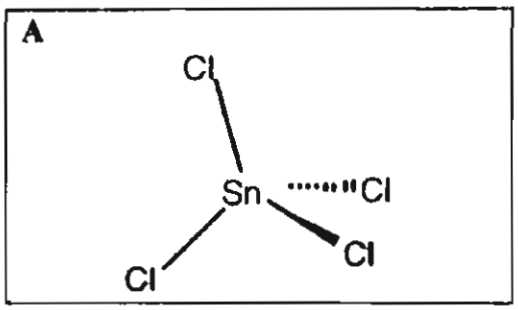
6-10. จงเขียนโครงสร้างเรขาคณิตของสารเชิงซ้อนดีบุก 4 สาร ที่อยู่ในสารละลายที่ T = -30°C ซึ่งให้สัญญาณ ^{119}Sn NMR ที่ -1092 และ -1115 ; -1322 และ -1336 ppm

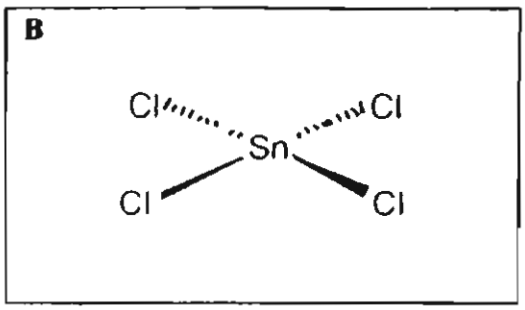


6-10. จงเขียนโครงสร้างเรขาคณิตของสารเชิงซ้อนดีบุก 4 สาร ที่อยู่ในสารละลายที่ T = -30°C ซึ่งให้สัญญาณ ^{119}Sn NMR ที่ -1092 และ -1115 ; -1322 และ -1336 ppm

คำตอบ

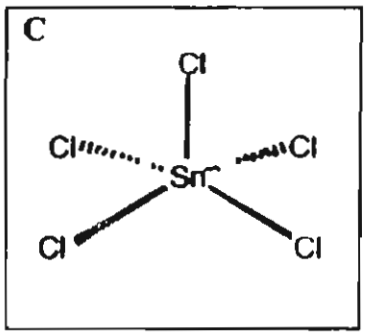
6-1. เขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตที่เป็นไปได้ 2 แบบของ $SnCl_4$ ได้ดังนี้

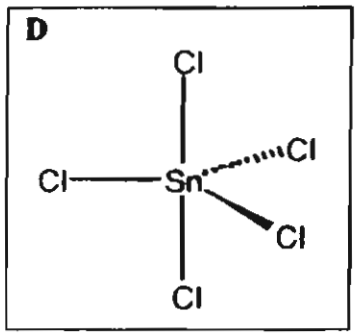


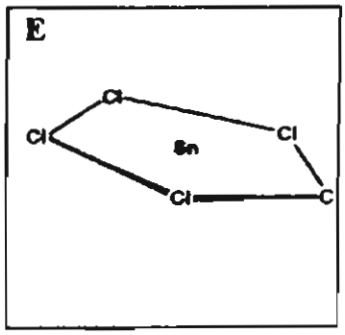


1 คะแนน

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







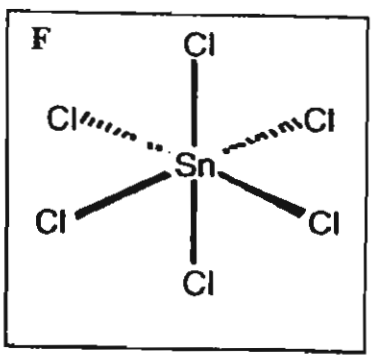
1.5 คะแนน

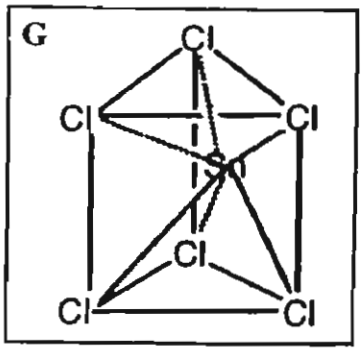
6-3. ใช้ทฤษฎี Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) คาดคะเนโครงสร้างเรขาคณิตที่เหมาะสมที่สุดของ $SnCl_5^-$ คือ

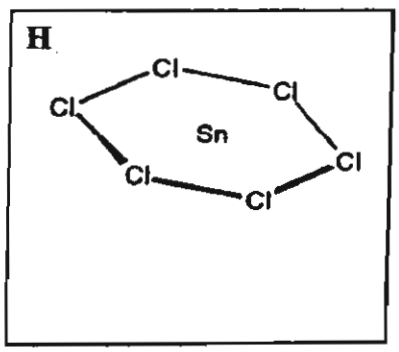
แบบ C ☐ แบบ D ☑ แบบ E ☐

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. เขียนสูตรเอมพิริกัลของสารประกอบดีบุกที่อยู่ในสารละลายของ $SnCl_6^{2-}$ (อยู่ในรูป tetrabutyl ammonium salt) ซึ่งวิเคราะห์โดย nagative ion ESMS ได้ดังนี้

$SnCl_5$

1 คะแนน

6-7. เขียนสูตรเอมพิริกัลของสารประกอบดีบุกที่ที่อยู่ในสารละลายของ $SnBr_6^{2-}$ (อยู่ในรูป tetrabutyl ammonium salt) ซึ่งวิเคราะห์โดย nagative ion ESMS ได้ดังนี้

$SnBr_5$

1 คะแนน

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

m/z = 339 $SnCl_4Br^-$

m/z = 383 $SnCl_3Br_2^-$

m/z = 427 $SnCl_2Br_3^-$

m/z = 471 $SnClBr_4^-$

4 คะแนน

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

-912 ppm $SnCl_5Br^{2-}$

-1117 ppm $SnCl_4Br_4^{2-}$

-1800 ppm $SnClBr_5^{2-}$

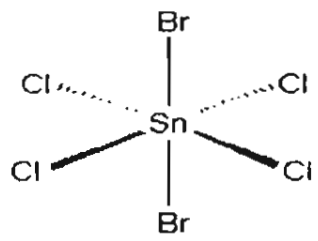
-1322 ppm $SnCl_3Br_3^{2-}$

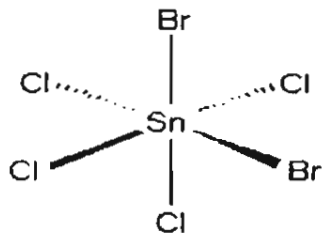
-1554 ppm $SnCl_2Br_4^{2-}$

5 คะแนน

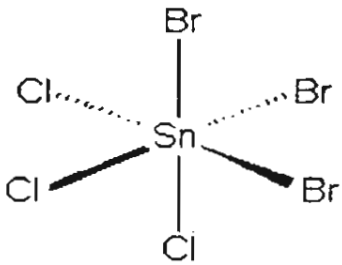
6-10. เขียนโครงสร้างเรขาคณิตของสารเชิงซ้อนคีบุก 4 สาร ที่อยู่ในสารละลายที่ T = -30°C ซึ่งให้สัญญาณ ^{119}Sn NMR ดังที่ระบุไว้ ได้ดังนี้

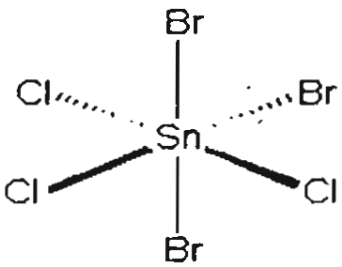
-1092 ppm และ -1115 ppm





-1322 ppm และ -1336 ppm





4 คะแนน

21. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 7 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

Aspergillus nidulans เป็นราชนิดหนึ่งที่ผลิตสาร aromatic lactones (cyclic ester)2 ชนิดที่เป็นไอโซเมอร์กันคือ A และ B ($C_{10}H_{10}O_4$)

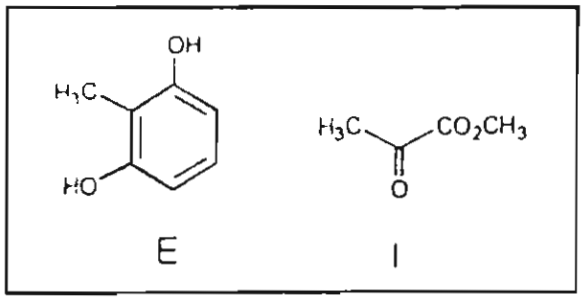
ทั้ง A และ B ละลายได้ในสารละลาย NaOH แต่ไม่ละลายในสารละลาย $NaHCO_3$

สาร A และ B ทำปฏิกิริยากับสารละลาย $FeCl_3$ เกิดสารเชิงซ้อนที่มีสีม่วง

ปฏิกิริยาระหว่าง A กับ CH_3I โดยมี K_2CO_3 อยู่ด้วย จะให้สาร C ($C_{11}H_{12}O_4$) เกิดขึ้น ^{1}H NMR ของสาร C แสดงสัญญาณของหมู่ CH_3 ที่ไม่เหมือนกัน 3 หมู่ ซึ่งหมู่ CH_3 1 หมู่จะต่อกับวงอะโรมาติกโดยตรง

สาร C ทำปฏิกิริยากับ BCl_3 แล้วหยุดปฏิกิริยาโดยการเติมน้ำ จะเกิดการสูญเสียหมู่ CH_3 1 หมู่ (demethylation) และเกิดสาร D ซึ่งเป็นไอโซเมอร์ใหม่ของสาร A

^{1}H NMR spectrum ของสาร D แสดงสัญญาณของหมู่ hydroxyl ที่ δ 11.8 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ -OH ที่มีการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล



E I

การสังเคราะห์สาร D

การสังเคราะห์สาร D ทำโดย นำฟีนอล E มาทำปฏิกิริยา methylation (MeI/K_2CO_3) จะได้สาร ($C_9H_{12}O_2$) ซึ่งทำปฏิกิริยารีดักชัน กับโลหะ lithium ใน liquid ammonia โดยมี 2-methyl-propan-2-ol อยู่ด้วย เกิดเป็น symmetrical unconjugated diene G สาร G ทำปฏิกิริยากับ KNH_2 ใน liq.NH_3 ตามด้วยการเติมน้ำจะให้สาร H ซึ่งมีconjugation เพิ่มขึ้น เพียงสารเดียว

Ozonolysis ของสาร H แล้วหยุดปฏิกิริยาโดยไม่ทำปฏิกิริยารีดักชั่น จะให้สาร I (เป็น ketoester)

สาร H เกิดปฏิกิริยา Diels-Alder กับ dimethyl but-2-ynedioate (J) เกิดสาร K ($C_{15}H_{20}O_6$) ขึ้น

เมื่อให้ความร้อนสาร K จะเกิดการกำจัด ethene ออกมา และได้สาร aromatic ester L สาร L เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสในเบส ตามด้วยการทำสารละลายให้เป็นกรด จะเกิดสาร M ($C_{11}H_{12}O_6$) ขึ้น

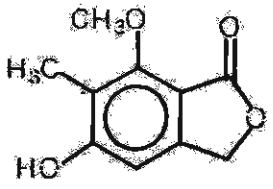
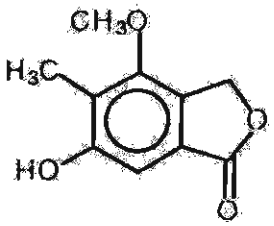
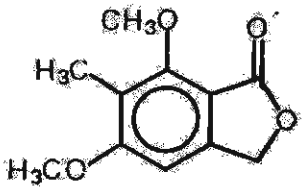
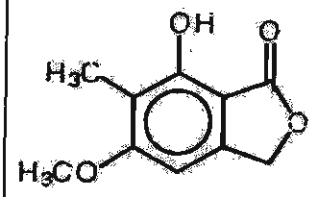
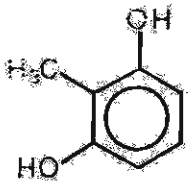
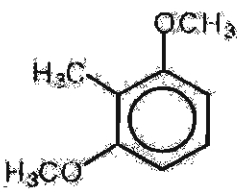
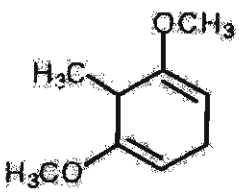
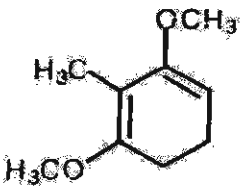
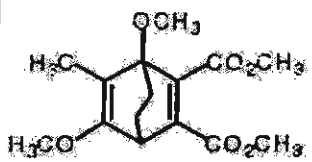
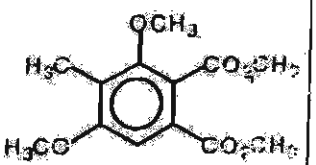
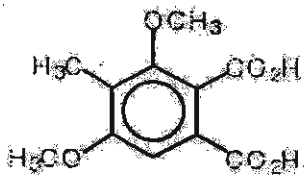
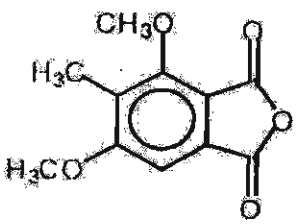
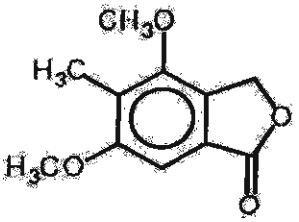
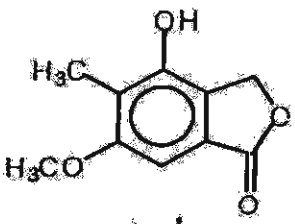
เมื่อนำสาร M มาให้ความร้อนภายใต้สูญญากาศ จะเกิดสาร N ($C_{11}H_{10}O_5$) สาร N ทำปฏิกิริยารีดักชันกับ $NaBH_4$ ใน dimethyl formamide ให้สาร C และ isomeric lactone O สาร O ได้จากปฏิกิริยา methylcetion ของสาร B

7-1. จงเขียนสูตรโครงสร้างของ A-O ลงในช่องสี่เหลี่ยมที่กำหนดให้ในกระดาษคำตอบ

7-2. จงเขียนสูตรโครงสร้างอีกแบบหนึ่งของสาร B ลงในช่องสี่เหลี่ยมช่องสุดท้ายในกระดาษคำตอบ

คำตอบ

7-1. เขียนสูตรโครงสร้างของ A-O ลงในช่องสี่เหลี่ยมที่กำหนดให้ได้ดังนี้

 A	 B	 C	 D
 E	 F	 G	 H
I	J	 K	 L
 M	 N	 O	 โครงสร้างอื่นของ B

ข้อละ 1.5 คะแนน

22. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 1 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

สารประกอบ Q (มวลโมเลกุล 122.0 g mol^{-1}) ประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน

ส่วน A

เอนทาลปีของการเกิด (standard enthalpy of formation) ของ $CO_2(g)$ และ $H_2O(l)$ ที่ 25.00°C คือ -393.51 และ -285.83 $^{-1}$ kJ mol ตามลำดับ ค่าคงที่ของแก๊ส (R) คือ 8.314 $Jk^{-1}mol^{-1}$ (มวลอะตอม : H = 1.0, C = 12.0, O = 16)

สารตัวอย่างของแข็ง Q หนัก 0.6000 g ซึ่งเผาไหม้กับออกซิเจนที่มากเกินพอในบอมบ์แคลอริมิเตอร์ ซึ่งมีน้ำอยู่ 710.0 g ที่ 25.000 °C หลังจากปฏิกิริยาเสร็จสิ้นสมบูรณ์ พบว่าน้ำมีอุณหภูมิเป็น 27.250°C ได้ $CO_2(g)$ 1.5144 g และ $H_2O(l)$ 0.2656 g

1.1 จงหาสูตรโมเลกุลของ Q และเขียนสมการที่ดุลแล้วพร้อมระบุสถานะของสารทุกตัว สำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ของ Q

ถ้าความร้อนจำเพาะ (specific heat) ของน้ำเท่ากับ 4.184 J. g^{-1} K^{-1} และการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (internal energy change) (ΔU) ของปฏิกิริยาเท่ากับ -3079 kJ mol^{-1}

1.2 จงคำนวณความจุความร้อนของแคลอริมิเตอร์ (ไม่รวมน้ำ)

1.3 จงคำนวณเอนทาลปีมาตรฐานของการเกิด (ΔH_f°) ของ Q

ส่วน B

ข้อมูลต่อไปนี้แสดงการกระจายของ Q ระหว่างเบนซีนและน้ำที่ 6°C เมื่อ C_B และ C_w คือความเข้มข้นที่สมดุลของ Q ในชั้นของเบนซีน และชั้นน้ำ ตามลำดับ

สมมุติว่ามี Q เพียงแบบเดียวเท่านั้นในเบนซีน ซึ่งไม่ขึ้นกับความเข้มข้นและอุณหภูมิ

ความเข้มข้น (mol L^{-1})	
C_B	C_w
0.0118	0.00281
0.0478	0.00566
0.0981	0.00812
0.1560	0.0102

1.4 จงแสดงการคำนวณว่า Q เป็นโมโนเมอร์หรือไดเมอร์เมื่ออยู่ในเบนซีน โดยคิดว่า Q เป็นโมโนเมอร์ในน้ำ

กำหนด การลดลงของจุดเยือกแข็ง (freezing point depression) สำหรับสารละลายอุดมคติที่เจือจาง

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 . X_s}{\Delta H_f}$$

เมื่อ T_f คือจุดเยือกแข็งของสารละลาย T_f^0 คือจุดเยือกแข็งของตัวทำละลาย ΔH_f คือความร้อนของการหลอม (heat of fusion) ของตัวทำละลาย และ X_S คือเศษส่วนโมล (mole fraction) ของตัวถูกละลาย มวลโมเลกุลของเบนซีนคือ 78.0 g mol^{-1} ที่1 atm เบนซีนบริสุทธิ์แข็งตัวที่ 5.40 ^oC. ความร้อนของการหลอมของเบนซีน 9.89 kJ mol^{-1}.

1.5 จงคำนวณจุดเยือกแข็ง (T_f) ของสารละลายที่มี Q 0.244 g ในเบนซีน 5.85 g ที่ 1 atm โดยคิดว่า Q มีเพียงแบบเดียวในเบนซีน

คำตอบ

ส่วน A

1–1. จงหาสูตรโมเลกุลของ Q และเขียนสมการที่ดุลแล้วพร้อมระบุสถานะของสารทุกตัว สำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ของ Q

การคำนวน

อัตราส่วนจำนวนโมลของ C:H:O = $\frac{(1.5144)(12.0/44.0)}{12.0} : \frac{(0.2656)(2.0/18.0)}{1.0} : \frac{(0.1575)}{16.0}$

$= 0.0344 : 0.0295 : 0.00984 = 7 : 6 : 2$

มวลสูตรของ $C_7H_6O_2 = 122$

$C_7H_6O_2(s) + \frac{15}{2} O_2(g)$ ----------> $7 CO_2(g) + 3 H_2O(l)$ หรือ

$[2C_7H_6O_2(s) + 15 O_2(g)$ ---------> $14 CO_2(g) + 6 H_2O(l)]$

1. จงคำนวณค่าความจุความร้อนของแคลอริมิเตอร์(ไม่รวมน้ำ)

จำนวนวโมลของ $Q = \frac{0.6000}{122.0} = 4.919 \times 10^{-3}$

$q_v = n\Delta U^o = \frac{0.6000}{122.0} \times (-3079) = -15.14$ kJ

ความจุความร้อนสุทธิ $= \frac{-q_v}{\Delta T} = \frac{15.14}{2.250} = 6.730$ kJ K^{-1}

$= 6730$ J K^{-1}

ความจุความร้อนของน้ำ $= 710.0 \times 4.184 = 2971$ J K^{-1}

ความจุความร้อนของแคลอริมิเตอร์ $= 6730 - 2971 = 3759$ J K^{-1}

ความจุความร้อนของแคลอริมิเตอร์ = 3759 J K^{-1}

1. จงคำนวณ เอนทาลปีมาตรฐานของการเกิด (ΔH°_f) ของ Q

การคำนวณ

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

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + RT\,\Delta n_g$$

$$= -3079 + (8.134 \times 10^{-3})(298)(-0.5)$$

$$= -3079 - 1$$

$$= -3080$$

$$\Delta H^\circ = (7\Delta H^\circ_f CO_2(g) + \Delta H^\circ_f, H_2O(l) - (\Delta H^\circ_f, Q)$$

ΔH°_f ของ Q $= 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080)$

$= -532 \text{ kJ mol}^{-1}$

ΔH°_f ของ Q คือ [−532] kJ mol^{-1}

ส่วน B

1–4. จงแสดงการคำนวณว่า Q เป็นโมโนเมอร์ หรือไดเมอร์เมื่ออยู่ในเบนซีน โดยคิดว่า Q เป็นโมโนเมอร์ในน้ำ

คำนวณ

C_B(mol L^{-1})	0.0118	0.0478	0.0981	0.156
C_w(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

สัดส่วนโมลของ $Q_2 = \dfrac{2.44/244}{\left(\dfrac{0.244}{244}+\dfrac{5.85}{78.0}\right)} = 1.32\times10^{-2}\ (0.01316)$ (3)

$$\Delta T_f = \frac{(8.314)(278.55)^2}{9.89\times10^3}\cdot 1.32\times10^{-2} = 0.861 \quad (2)$$

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

T_f ของสารละลายคือ 4.54 °C

23. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

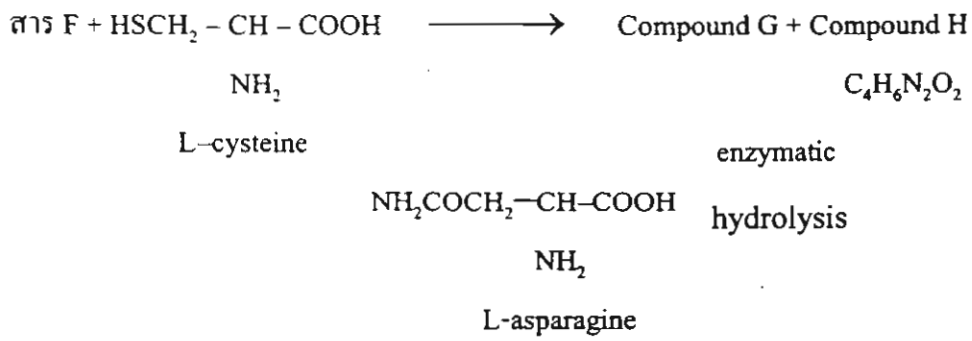
เมล็ดของพืชตระกูล *Rosaceae* มี Glycoside **A** ($C_{20}H_{27}NO_{11}$) ซึ่งไม่เกิดปฏิกิริยากับสารละลาย Benedicts' หรือสารละลาย Fehling's การย่อย **A** ด้วยเอนไซม์ได้ (-) **B**, C_8H_7NO และ **C**, $C_{12}H_{22}O_{11}$, แต่การย่อยอย่างสมบูรณ์ด้วยกรดได้สาร (+) **D**, $C_6H_{12}O_6$ and (-) **E**, $C_8H_8O_3$

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

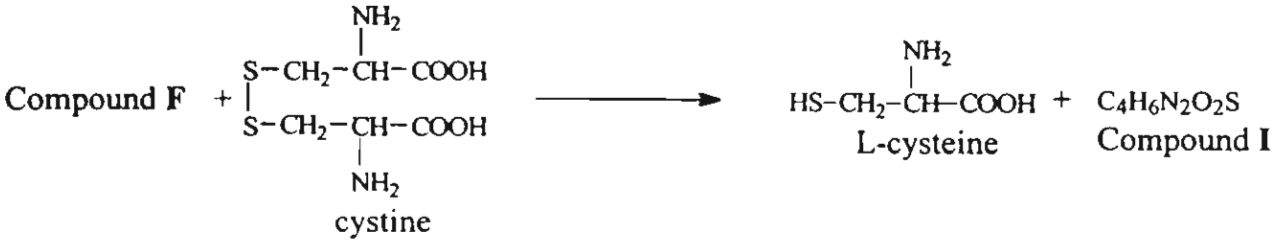
(±) **B** เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง benzaldehyde, $NaHSO_3$ และ NaCN ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรด (acidic hydrolysis) ได้สาร (±) **E**, $C_8H_8O_3$.

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

Glycoside **A** เป็นสารมีพิษและเชื่อว่าเป็นผลจากสาร **F** ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสของสาร **A** การแก้ความเป็นพิษของสาร **F** ในพืชเกิดขึ้นดังสมการ (ไม่ได้แสดงลักษณะทางสเตอริโอทางเคมีในสมการ)



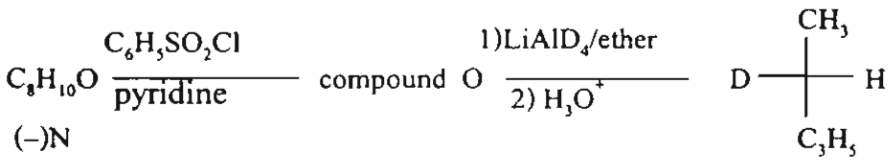
สำหรับสาร **F** ที่มีอยู่ในร่างกายมนุษย์ในปริมาณน้อยนั้น เชื่อกันว่าจะถูกลดความเป็นพิษลงโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร **F** กับ cystine เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ L-cysteine และสาร **I**, $C_4H_6N_2O_2S$ ซึ่งร่างกายจะขับสาร **I** ออกมาทางปัสสาวะดังสมการ (ไม่ได้แสดงลักษณะทางสเตอริโอทางเคมี)



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

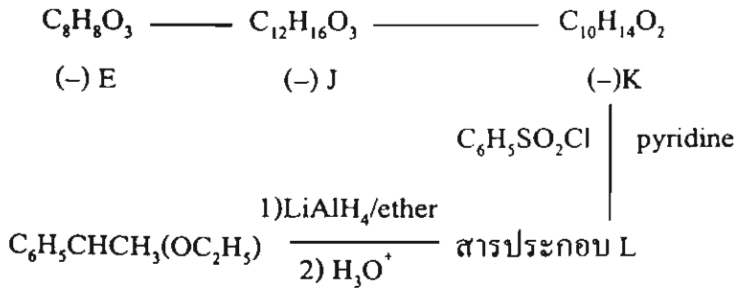
5-2. จงเขียนสูตรโมเลกุลของสาร **F** และ **G** และสูตรโครงสร้างของสาร **H** และ **I** (พร้อมแสดงลักษณะทางสเตอริโอทางเคมีของสาร **H** ด้วย) ให้นักเรียนใช้ข้อมูลในตารางที่ 5.1 ประกอบการหาโครงสร้างของสาร

(-) เตรียม 1-Phenylethane-1-*d*, ($C_6H_5CHDCH_3$) สามารถเตรียมได้ในรูป optically active และการเบนแสงระนาบเดียว $[\alpha]_D$ ของสารนี้มีค่าเท่ากับ -0.6.



(–) 1-phenylethane–1–*d*

การจัดเรียงตัวสัมบูรณ์ (absolnle configuration) ของ (–) 1–phenylethane–1–*d* สัมพันธ์กับสาร (–)E แสดงดังปฏิกิริยาข้างล่างนี้



สารประกอบ (-) **M** เตรียมได้จากสารประกอบ (-) **N** ดังสมการ

$$C_8H_{10}O \xrightarrow[2)\ C_2H_5I]{1)\ \text{Potassium}} C_6H_5CHCH_3(OC_2H_5)$$

5-3. จงหาการจัดเรียงตัวสัมบูรณ์ของสาร(-) **E** และโครงสร้างพร้อมลักษณะการจัดเรียงตัวของสารมัธยันตร์(intermediate) **(J-O)** พร้อมทั้งบอกด้วยว่าเป็นการจัดเรียงตัวแบบ **R** หรือ **S** ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบ

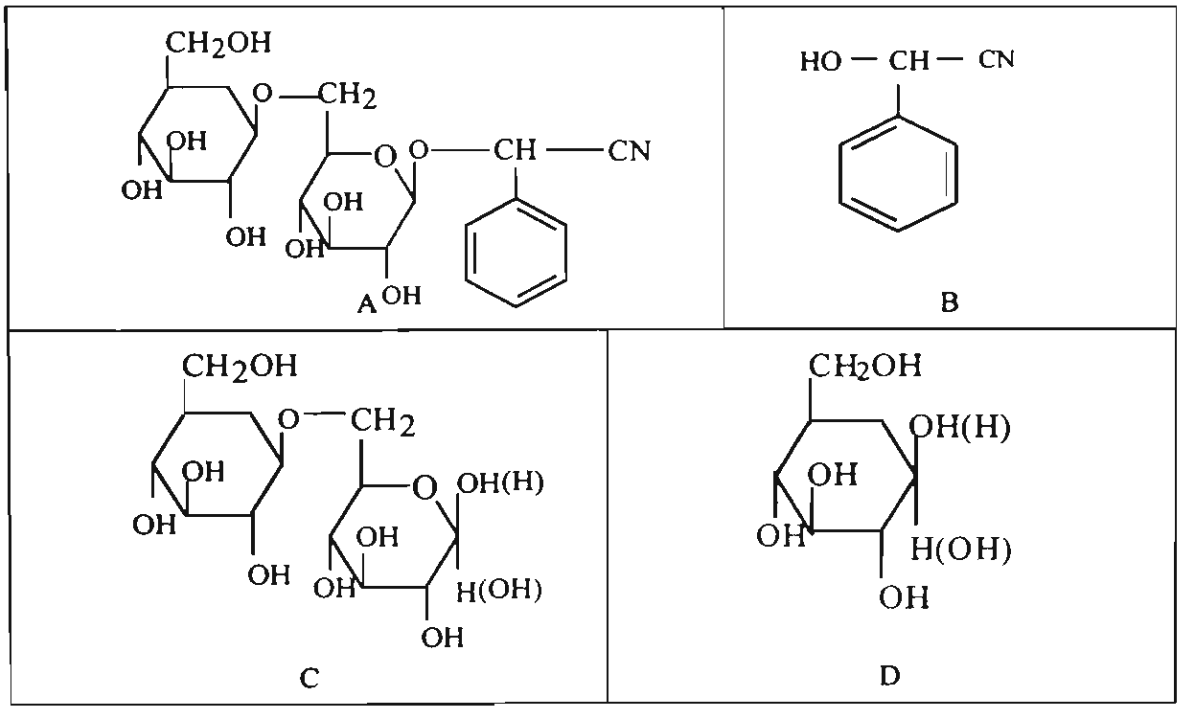
5-4. เลือกกลไกการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาของสาร O ไปเป็น(-) 1-phenylethane-*1-d*.

ตาราง 5.1 แสดงการดูดกลืนอินฟาเรด

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≡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≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

คำตอบ

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



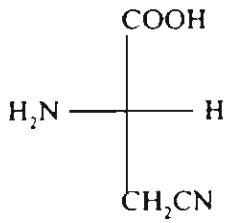
5–2. จงเขียนสูตรโมเลกุลของสารประกอบ F และ G และสูตรโครงสร้างของสารประกอบ H และ I พร้อมแสดงลักษณะทางสเตอริโอเคมี ของสารประกอบ H ด้วย

สูตรโมเลกุลของสารประกอบ

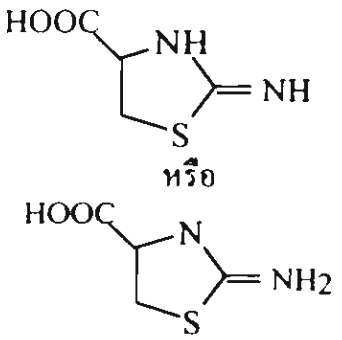
F = HCN

สูตรโมเลกุลของสารประกอบ

G = H_2S

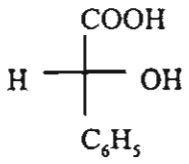
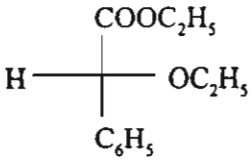
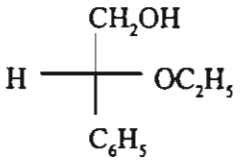
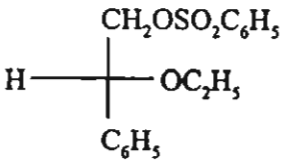
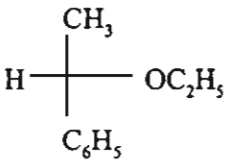
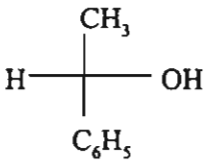
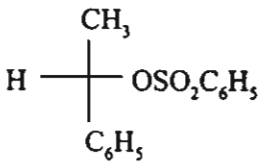
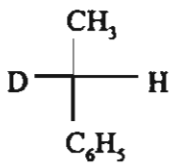


สารประกอบ H

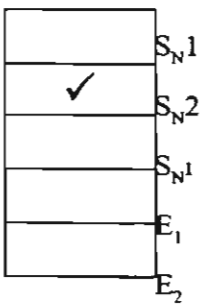


สารประกอบ I

5–3. จงหาการจัดเรียงตัวสัมบูรณ์ (absolute configuration) ของสาร (–) E และโครงสร้าง พร้อมลักษณะการจัดเรียงตัวของอินเตอมิเดียท(J–O) รวมทั้งบอกด้วยว่าเป็นการจัดเรียงตัวแบบ R หรือ S

 (–)E ☑R หรือ☐ S	 (–) J	 (–)K	 สารประกอบ L
 (–)M	 (–)N ☐R หรือ ☑ S	 สารประกอบ O	 (–)1-phenylethane-1-d ☑ R หรือ ☐S

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



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** ด้วยกรดฟอร์มิก 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 กี่หมู่

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 ไม่ว่าจะมีอะไรติดอยู่ก็ตามยังมีโครงสร้างเหมือนเดิม

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. เมื่อให้เพปไทด์ B8 ทำปฏิกิริยากับ DNFB แล้วย่อยด้วยกรดแก่อย่างสมบูรณ์ได้ DNP-Cya เป็นองค์ประกอบตัวหนึ่ง จงเขียนลำดับกรดอะมิโนของ B8

6-4. ทำการพิสูจน์ได้ว่าเพปไทด์ B9 มี Asp เป็น N-terminal amino acids และมี Leu เป็น C-terminal amino acids จงเขียนลำดับกรดอะมิโนของ B9

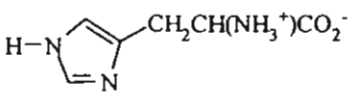
6-5. เขียนโครงสร้างของเพปไทด์ A ตั้งต้นให้สมบูรณ์ที่สุดเท่าที่มีข้อมูลถึงขั้นนี้ เวลาเขียนให้ใช้อักษรย่อสำหรับกรดอะมิโนดังแสดงในตารางที่ 1 ให้แสดงพันธะ disulfide ด้วย

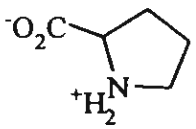
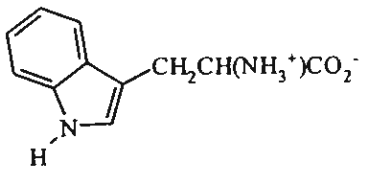
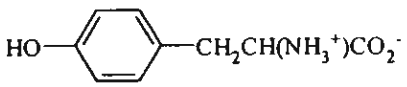
เมื่อคำนวณมวลโมเลกุลของเพปไทด์ A จากสายเพปไทด์ที่เขียนข้างต้นพบว่าค่าของมวลโมเลกุลที่คำนวณได้มีค่าสูงกว่าค่ามวลโมเลกุลจริงของ A อยู่ 2 mass units เมื่อพิจารณาดูกระบวนการทดลองให้ดีแล้วจะทราบว่าในตอนแรกที่ย่อยเพปไทด์ A อย่างสมบูรณ์ด้วยกรดแก่นั้นพบว่ามีแอมโมเนียเกิดขึ้น 3 โมล ในขณะที่ได้กรดอะมิโนอย่างละ 1 โมล

6-6. เขียนโครงสร้างของเพปไทด์ A โดยใช้อักษรย่อให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้นโดยใช้ข้อมูลใหม่นี้ พร้อมทั้งเขียนวงกลมล้อมรอบส่วนของเพปไทด์ที่เป็นแหล่งของแอมโมเนียมทุกส่วน

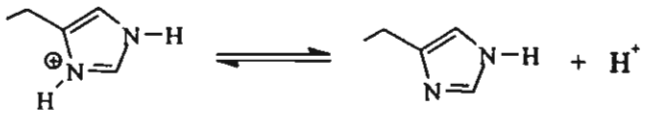
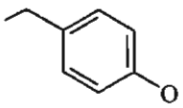
6-7. จงคำนวณหาค่า the isoelectric point (pI) ของ A โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ 2

ตาราง 1: สูตรและสัญลักษณ์ของกรดอะมิโนที่ isoelectric point

Name	Formula	Three-letter symbol
Alanine	$CH_3CH(NH_3^+)CO_2^-$	Ala
Arginine	$H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_3^+)CO_2^-$	Arg
Asparagine	$H_2NCOCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-$	Asn
Aspartic Acid	$HO_2CCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-$	Asp
Cysteine	$HSCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-$	Cys
Cystine	$[SCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-]_2$	-
Glutamic Acid	$HO_2CCH_2CH_2CH(NH_3^+)CO_2^-$	Glu
Glutamine	$H_2NCOCH_2CH_2CH(NH_3^+)CO_2^-$	Gln
Glycine	$^+H_3NCH_2CO_2^-$	Gly
Histidine		His

Name	Formula	Three-letter symbol
Isoleucine	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_3^+)CO_2^-$	Ile
Leucine	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-$	Leu
Lysine	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_3^+)CO_2^-$	Lys
Methionine	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_3^+)CO_2^-$	Met
Phenylalanine	$PhCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-$	Phe
 Proline		Pro
Serine	$HOCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-$	Ser
Threonine	$CH_3CH(OH)CH(NH_3^+)CO_2^-$	Thr
Tryptophan		Trp
Tyrosine		Tyr
Valine	$(CH_3)_2CHCH(NH_3^+)CO_2^-$	Val

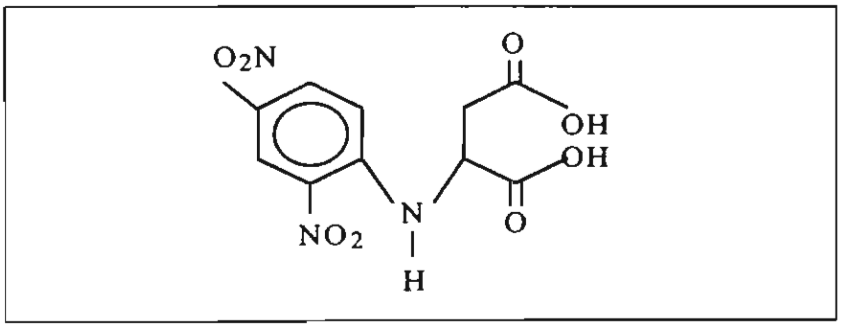
ตาราง 2: pK_a ของ Groups ที่สำคัญในกรดอะมิโน

Groups	Equilibrium	pK_a
Terminal Carboxyl	$-CO_2H \rightleftharpoons -CO_2^- + H^+$	3.1
Asp /or Glu side-chain carboxyl	$-CO_2H \rightleftharpoons -CO_2^- + H^+$	4.4
His side-chain		6.5
Terminal amino	$-NH_3^+ \rightleftharpoons -NH_2 + H^+$	8.0
Cys side-chain	$-SH \rightleftharpoons -S^- + H^+$	8.5
 Tyr side-chain		10.0
Lys side-chain Amino	$-NH_3^+ \rightleftharpoons -NH_2 + H^+$	10.0
Arg side-chain	$-NH(NH_2)C{=}NH_2^+ \rightleftharpoons -NH(NH_2)C{=}NH + H^+$	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 – NH_2

6–6. จงเขียนโครงสร้าง A ที่ปรับปรุงแล้วและวงรอบส่วนที่เป็นแหล่งของแอมโมเนีย

Cys – Tyr – Ile – Glu – Asn – Cys – Pro – Leu – Gly – NH_2

6–7. ค่า isoelectric point ของ A คือ 9

25. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2534 (ประเทศโปแลนด์)

คำถาม

ปัญหาข้อที่ 2

การหาค่าคงที่ของการเกิดไอออนเชิงซ้อน (Formation Constant หรือ Stability Constant) $Cu(NH_3)_4^{2+}$ และ $Zn(NH_3)_4^{2+}$

I. อุปกรณ์ประกอบด้วย

1. บีกเกอร์แห้ง 2 ใบ สำหรับคอปเปอร์อิเล็กโทรด และสังกะสีอิเล็กโทรด
2. ขวด 3 ใบ บรรจุสารละลายในน้ำของ $CuSO_4$, $ZnSO_4$ และ NH_3
3. บีกเกอร์บรรจุแถบกระดาษกรองที่ตัดตามยาว เพื่อใช้เตรียมสะพานอิออน (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 cm^3 และสารละลาย $ZnSO_4$ 20 cm^3 ลงไปตามลำดับเพื่อให้เกิดครึ่งเซล Cu/Cu^{2+} และ Zn/Zn^{2+}
   - พาดแถบกระดาษบนแท่งแก้วให้ปลายทั้งสองห้อยลงเสมอกัน จุ่มปลายทั้งสองนั้น ลงในสารละลาย KNO_3 แล้วให้สารละลายซึมขึ้นบนแถบกระดาษ จนแถบกระดาษเปียกหมาด ๆ แล้วยกขึ้น นำปลายหนึ่งจุ่มลงในสารละลาย $ZnSO_4$ ดังในภาพที่ 2
   - ต่อสายไฟปลายสีแดงเข้ากับขั้วทองแดง สีน้ำเงินเข้ากับขั้วสังกะสี
2. การวัดค่า EMF ของเซลล์แดเนียล (E_4)
   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 จึงอ่านและบันทึกค่านั้น ค่าที่ได้ คือ E_4

3. การวัดค่า EMF ของเซลล์ (E_b)

หลังจากเติมสารละลายที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน (สารละลาย NH_3) ลงใน Cu/Cu^{2+} อิเล็กโทรด ใช้ปิเปตพร้อมลูกยางดูดสารละลายแอมโมเนียขึ้นมา 20 cm^3 แล้ว ถ่ายลงในสารละลาย $CuSO_4$ คนด้วยแท่งแก้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายอยู่แล้วอย่างช้า ๆ และหลาย ๆ ครั้ง จนกระทั่งได้สารละลายสีน้ำเงินแก่ที่มีความเข้มข้นสม่ำเสมอ อย่ายกแท่งแก้วออกจากสารละลาย วัด EMF ดังข้อ 2 เพื่อบันทึกค่า E_b

4. การวัด EMF ของเซลล์ (E_c)

หลังจากการเติมสารละลาย NH_3 เพื่อไปเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (สารละลาย NH_3) ลงใน Zn/Zn^{2+} อิเล็กโทรด โดยปล่อย $Cu/Cu(NH3)_4^{2+}$ ไว้อย่างเดิม เติมสารละลาย NH_3 20 cm^3 ลงใน $ZnSO_4$ โดยใช้ปิเปตกับลูกยางดูด NH_3 โดยไม่ทำอะไรกับอิเล็กโทรดเลย วัดค่า EMF ของเซลล์ตามข้อ 3 จงบันทึกค่าที่วัดได้ให้เป็นค่า E_c

จงระวัง : ดูด NH_3 ด้วยปิเปตกับลูกยางเท่านั้น (ดูภาพประกอบ)

II. การคำนวณตามทฤษฎี

1. สมการของเนินสต์ แสดงความสัมพันธ์ของค่าเหล่านี้กับอัตราส่วนความเข้มข้นของสารละลาย

ค่าคงที่สำหรับการคำนวณ กำหนดให้ดังนี้

ค่าคงที่ของแกส $R = 8.314\ J.mol^{-1}\ K^{-1}$

ค่าคงที่ฟาราเดย์ $F = 96,487$ คูลอมม์ต่อโมล

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

สำหรับ $CuSO_4$ คือ $^dCuSO_4 = 1.0923\ (kg.dm^{-3}) - 0.0002700\ (kg.dm^{-3}.K^{-1}) \times T$

สำหรับ $ZnSO_4$ คือ $^dZnSO_4 = 1.0993\ (kg.dm^{-3}) - 0.0002900\ (kg.dm^{-3}.K^{-1}) \times T$

สำหรับ NH_3 คือ $^dNH_3 = 1.0740\ (kg.dm^{-3}) - 0.0002800\ (kg.dm^{-3}.K^{-1}) \times T$

3. ในการแปลงค่าความเข้มข้นที่เป็นโมลต่อลิตร (c_i) ให้เป็นค่าที่เหมาะสมของ ionic activity (a_i) จำเป็นต้องทราบ activity coefficient (f_i) ของอิออนต่างๆ 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 สำหรับท่าปฏิกิริยาเชิงซ้อนแล้ว มีไอออนอยู่เพียง 4 ชนิดเท่านั้น คือ $Cu^{2+}_{(aq)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, และ $Zn(NH_3)_4^{2+}$
5. ความต่างศักย์เนื่องจากการแพร่กระจายผ่านสะพานไอออนระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสองถือว่าน้อยมากจนไม่มีนัยสำคัญ

III. จงตอบคำถามต่อไปนี้

1. คำนวณค่าความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) ของไอออน Cu^{2+} และ Zn^{2+} ในเซลล์แดเนียล ก่อนที่จะเติมสารละลาย NH_3
2. หาค่า EMF มาตรฐาน (ΔE°) ของเซลล์แดเนียลของท่านโดยใช้สมการของเนินสต์
3. คำนวณความเข้มข้นทั้งหมดของสารละลาย NH_3 ในแต่ละครึ่งเซลล์
4. คำนวณความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) ของ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ และความเข้มข้นของแอมโมเนียอิสระ (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 $\ln k_b$ และ β_4 หรือ K_b สำหรับ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ อิออน
6. คำนวณความเข้มข้น $Zn(NH_3)_4^{2+}$ และความเข้มข้นของแอมโมเนียอิสระ $[NH_3]_c$ ในสารละลายของเซลล์แบบ C หลังจากการเติม NH_3 ให้แก่ Zn/Zn^{2+} อิเล็กโทรด
7. จงหาค่า formation constant ทางเทอร์โมไดนามิกส์ คือ ค่าคงที่รวม $\ln \beta_4$ หรือ $\ln K_c$ และ β_4 หรือ K_c สำหรับ $Zn(NH_3)^{2+}_4$ อิออน
8. กรอกผลในตาราง

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
$^{f}Cu^{2+}$	dm^3mol^{-1}	0.17		
$^{f}Zn^{2+}$	dm^3mol^{-1}	0.24		
$^{c}Cu^{2+}$	$mol\ dm^{-3}$	0.0909	0.5	(>5%) 0
$^{c}Zn^{2+}$	$mol\ dm^{-3}$	0.0048	0.5	(>5%) 0
$^{c}NH_3$	$mol\ dm^{-3}$	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

26. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 1 ปี 2537 (ประเทศนอร์เวย์)

คำถาม

น้ำแป้งและสารละลาย 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

คำเตือน 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 ของสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์ หนัก 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
ขวดก้นกลมขนาด 250 mL
condenser
บิวเรต ขนาด 50 mL
ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 mL 3 ใบ
ปิเปตขนาด 25 mL 10 mL 2 mL
กรวยแก้ว
แท่งแก้ว

สำหรับขวดก้นกลมและ condenser จะเตรียมไว้ให้ในตู้ควัน

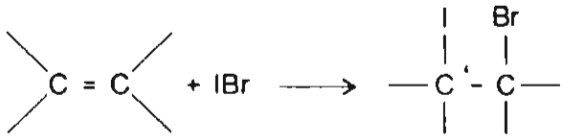
วิธีทดลอง ปิเปตสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์ ปริมาณ 2.00 mL ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 mL จากนั้นให้เติมสารละลายมาตรฐาน KOH ใน EtOH 0.5000 M จำนวน 25.0 mL แล้วทำการ reflux ของผสมนี้ด้วย heating mantle ในตู้ควัน **เป็นเวลา 30 นาที** (ในการใช้ heating mantle ให้นักเรียนเปิดไปที่หมายเลข 10 เป็นเวลา 7 นาที แล้วให้ลดลงมาเป็นหมายเลข 5) เมื่อ reflux ครบ 30 นาทีแล้ว ให้ปิดเครื่อง heating mantle แล้วนำขวดก้นกลมขณะร้อนออกจากตู้ควันมาทำให้เย็นด้วยน้ำประปา 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 ทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวดังสมการ



สำหรับปฏิกิริยานี้จะใช้สารละลาย Hanus (เป็นสารละลายของ IBr ในกรดแอซิติก) เติมในปฏิกิริยาในปริมาณมากเกินพอ 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 แล้วนำไปเก็บในที่มืดใต้ตู้ควัน **เป็นเวลา 30 นาที** ในระหว่างที่เก็บไว้ใต้ตู้ควันให้นักเรียนเขย่าขวดรูปชมพู่เป็นครั้งคราว 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) ในสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์ หนัก 1 กรัม

คำตอบ

นักเรียนนำปริมาตรเฉลี่ยที่ได้จากการไทเทรดในแต่ละการทดลองมาคำนวณ

1) การหา acid number

สมมติให้ปริมาตรเฉลี่ย สารละลาย 0.100 M KOH ที่ใช้ไทเทรดตัวอย่าง 20.4 mL

มวลโมเลกุล KOH = 56.11

mmol ของ KOH ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรด = 0.100 x 20.4 = 2.04 mmol

mg ของ KOH ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดในตัวอย่าง 1 g = 2.04 x 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 ในการไทเทรด 17.3 mL

mmol KOH ทั้งหมดที่เติม = 0.5000 x 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 x 56.11 = 216.0 mg

Saponification number = 216.0

3) การหา Iodine number

สมมติให้ปริมาตรของสารละลาย 0.2000 M $Na_2S_2O_3$ ที่ใช้ไทเทรต 33.1 mL

IBr จากสารละลาย 0.2000 M Hanus เข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่

$$IBr + C = C \longrightarrow -\overset{I}{\underset{|}{C}} - \overset{Br}{\underset{|}{C}} - \qquad (1)$$

IBr ที่เหลือทำปฏิกิริยากับ I^- จาก KI ได้ไอโอดีน I_2Br^-

$$IBr + I^- \longrightarrow I_2Br^- \qquad (2)$$

(ที่เหลือ)

ไทเทรต I_2Br^- กับโซเดียมไธโอซัลเฟต

$$I_2Br^- + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + Br^- + S_4O_6^{2-} \qquad (3)$$

จาก (2) และ (3) : $\frac{\text{mmol } I_2Br^-}{\text{mmol } S_2O_3^{2-}} = \frac{1}{2}$

mmol I_2Br^- = mmol IBr = $\frac{1}{2}$ mmol $S_2O_3^{2-}$ = $\frac{1}{2}$ (0.2000 x 33.1)

= 3.31 mmol

∴ mmol IBr ที่เข้าทำปฏิกิริยารวมตัวกับพันธะคู่ = (0.2000x25.0)-3.31 mmol

= 5.00 - 3.31 = 1.69 mmol

mg I ที่เข้าทำปฏิกิริยารวมตัวทั้งหมด = 1.69 x 126.9 = 214.5 mg

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

∴ Iodine number = 42.9 %

4) ให้ใช้ผลจาก 1) และ 2) หาจำนวน mol ของเอสเทอร์ในสารผสมกรดและเอสเทอร์ จำนวน 1 g

จำนวน mol ของเอสเทอร์ = จำนวน mol กรดที่แยกออกจากเอสเทอร์

= จำนวน mol KOH ทั้งหมดที่ใช้ - จำนวน mol ของกรดไม่อิ่มตัวในตัวอย่าง

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

จำนวน mol ของเอสเทอร์ในตัวอย่าง 1 g = 1.81×10^{-3} mol

1. การไทเทรต

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้.....

ค่า Acid Number.....

2. การไทเทรต

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้.....

ค่า Saponification Number.....

3. การไทเทรต

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้.....

ค่า Iodine Number.....

4. จำนวนโมลของเอสเทอร์ในสารตัวอย่างกรดและเอสเทอร์หนัก 1 กรัม

.....

27. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2537 (ประเทศนอร์เวย์)

คำถาม

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

สิ่งที่นักเรียนควรระวัง

นักเรียนจะต้องคำนึงถึงเรื่องของตัวเลขนัยสำคัญที่มีผลต่อการทดลอง

นักเรียนจะต้องทำการทดลองการวิเคราะห์โดยใช้สารละลายตัวอย่าง silver nitrate และ potassium thiocyanate ที่จัดไว้ให้เท่านั้น หากนักเรียนใช้หมดจะไม่ได้รับเพิ่มเติม

นักเรียนจะได้รับปิเปตขนาด 25 mL เพียง 1 อัน

หลักการ

โบรไมด์จะตกตะกอนในรูปของซิลเวอร์โบรไมด์ได้ภายหลังจากการเติมซิลเวอร์ไอออนที่มากเกินพอลงไปดังสมการ

$$Ag^+(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow AgBr(s)$$

(faint yellow-green)

ปริมาณของซิลเวอร์ไอออนที่เกิน จะทำปฏิกิริยากับสารละลาย thiocyanate ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน (ค่าความเข้มข้นของ thiocyanate ได้จากการเทียบมาตรฐานที่ทำมาก่อนหน้านี้แล้ว)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการไทเทรตระหว่างซิลเวอร์ไอออนที่เกินกับสารละลาย thiocyanate ได้ผลผลิตเป็นตะกอนของ silver thiocyanate ดังสมการ

$$Ag^+(aq) + SCN^-(aq) \longrightarrow AgSCN(s)$$

(white)

สารละลายของ Fe (III) ที่เติมเป็นอินดิเคเตอร์ในปฏิกิริยา จะมีสีแดงเมื่อถึงจุดสมมูล (equivalence point)

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \longrightarrow \underset{(red)}{FeSCN^{2+}(aq)}$$

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 สำหรับความเข้มข้นที่ถูกต้องของ 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 I

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

กำหนดค่า Ksp (AgBr) = 5.00×10^{-13}

Ksp (AgSCN) = 1.00×10^{-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/dm^3

.....

b)

คำตอบ

a) การเทียบหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไธโอไซยาเนต

สมมติให้ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลายมาตรฐานไธโอไซยาเนตที่ใช้ไทเทรต 31.21 mL

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

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไธโอไซยาเนต 0.08010 M

การหาปริมาณโบรไมด์ในตัวอย่าง

ให้ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย KSCN ที่ใช้ 18.80 mL

ปฏิกิริยาที่ใช้ไทเทรต : $Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr(s)$ --(1)

$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN(s)$ --(2)

จำนวน mol Br^- ในตัวอย่าง

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

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

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

$= 0.791\ g$

มวลโบร์ไมด์ในตัวอย่าง 0.791 g

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

สมการสมดุลมวล : $[Ag^+] = [SCN^-] + [Br^-]$ -- (1)

(หรือสมการสมดุลประจุ : $[H^+] + [Ag^+] = [SCN^-] + [Br^-] + [OH^-]$

ซึ่งที่ pH 7 สมการสมดุลมวลและสมดุลประจุเหมือนกันเพราะ pH = pOH)

สมการผลคูณการละลาย

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

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

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

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

และ (1)

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

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

แทนลงใน (6) :

$$\frac{1.00 \times 10^{-12}}{[SCN^-]} = [SCN^- + \frac{5.00 \times 10^{-13}}{1.00 \times 10^{-12}} [SCN^-]$$

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

$$1.00 \times 10^{-12} = 1.5 [SCN^{-2}]$$

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

แทน $[SCN^-]$ ลงใน (5)

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

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

แทนลงใน (1)

$$[Br^-] = [Ag^+] - [SCN^-]$$

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

หรือถ้าแทนลงใน (3)

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

(คำตอบทั้งสองแตกต่างกันเล็กน้อย)

28. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

การวิเคราะห์สารผสมที่ประกอบไปด้วยสารเชิงซ้อนของ Co(III)

การเตรียมสารเชิงซ้อนของ $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ ในห้องปฏิบัติการมักจะมีสาร $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ปนอยู่ด้วยในปริมาณพอควร

การทดลองนี้ นักเรียนต้องหาปริมาณ $[Co(NH_3)_5 NO_2]Cl_2$ ในสารตัวอย่างที่มี $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ผสมอยู่เท่านั้น โดยใช้การแลกเปลี่ยนไอออนบวกเรซิน (resin) ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นชนิด polystyrene ชนิดกรดแก่ซึ่งมีหมู่ $-SO_3H$ ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนกับ H^+ สารละลายที่มี M^{n+} 1 โมลทำปฏิกิริยากับเรซิน เรซินจะปล่อย H^+ n โมลออกมา ในการทดลองนี้สารละลายที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนของสารเชิงซ้อนโคบอลต์ ที่มีประจุบวกทั้งสองไอออนจะนำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH

การเตรียมเรซินสำหรับใช้แลกเปลี่ยนไอออนบวก

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

1. ถ่ายเรซินจากภาชนะที่ได้รับลงในบีกเกอร์ขนาด 250 cm^3 โดยการใช้น้ำประมาณ 50 cm^3 ชะลงมาให้หมด ทิ้งให้เรซินนอนก้นสัก 2 - 3 นาที
2. รินสารละลายกรดตอนบนของเรซิน 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 ให้ทิ้งสารละลายตอนบนของเรซินทั้งหมดที่ชะล้างออกมาลงในขวดน้ำทิ้งที่ปิดฉลากว่า "acid waste" ห้ามทิ้งลงในอ่างน้ำ และอย่าปล่อยให้เรซินแห้งเด็ดขาด

การเตรียมและการเทียบมาตรฐานสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 0.0125 M

4. เตรียมสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 0.0125 M จำนวน 250 cm^3 โดยการเจือจางสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 0.012 M ด้วยน้ำกลั่นและใช้ขวดวัดปริมาตร
5. ไทเทรตสารละลาย NaOH ที่เจือจางในข้อ 1 ครั้งละ 25.00 cm^3 ด้วยสารละลายมาตรฐาน HCl เข้มข้น 0.01253 M ที่นักเรียนได้รับ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็น indicator และให้ทำมากกว่า 1 ครั้ง

ขั้นตอนการวิเคราะห์

นักเรียนได้รับสารละลาย HCl เข้มข้น 0.005000 M ปริมาตรมากกว่า 40 cm^3 เล็กน้อย สารละลายกรดนี้มีสารเชิงซ้อนผสมของ $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ และ $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ อยู่ 0.2000 กรัมต่อ 40.00 cm^3

6. ใช้ปิเปตกระเปาะแก้วปิเปตสารละลายเชิงซ้อนของโคบอลต์ที่ผสมในกรด (ข้างต้น) จำนวน 25 cm^3 ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 cm^3 (บีกเกอร์หมายเลข 1) เติมน้ำลงไปประมาณ 25 cm^3
7. ใช้ช้อนพลาสติกตักเรซินเปียกประมาณครึ่งหนึ่งของเรซินเปียกที่เตรียมไว้ (ประมาณ 5 กรัม) ใส่ในสารละลายเชิงซ้อน Co(III) และตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 5 นาที เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและปล่อย H^+ ออกมาจากเรซิน นักเรียนควรแกว่งบีกเกอร์เบา ๆ เป็นครั้งคราวเพื่อให้กระบวนการการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดได้เร็วขึ้น
8. เทสารละลายกรดที่เกิดขึ้นลงในบีกเกอร์ขนาด 250 cm^3 (บีกเกอร์หมายเลข 2) และล้างเรซินในบีกเกอร์หมายเลข 1 ด้วยน้ำกลั่นประมาณ 20 cm^3 เทน้ำตอนบนรวมกับสารละลายกรดในบีกเกอร์หมายเลข 2 พยายามอย่าทำให้เรซินไหลลงมารวมด้วย จะสังเกตได้ว่าสารละลายมีสีจางลงมากซึ่งหมายถึงว่าสารเชิงซ้อนโคบอลต์ส่วนใหญ่ได้เกาะกับเรซินแล้ว นักเรียนต้องกำจัด Co(III) ที่เหลือทั้งหมด จากสารละลายโดยใช้เรซินที่ยังไม่ได้ใช้
9. เติมเรซินที่เหลือส่วนใหญ่ (ประมาณ 4 กรัม) ลงในสารละลายในบีกเกอร์หมายเลข 2 และทิ้งไว้อย่างน้อย 5 นาที เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบวกและปล่อย H^+ เพิ่มขึ้น เมื่อกระบวนการนี้เสร็จสมบูรณ์แล้ว สารละลายควรจะมีไม่มีสี ถ้ายังมีสีอยู่ให้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนและทำการล้างซ้ำ โดยใช้เรซินที่เหลือส่วนสุดท้าย (ประมาณ 1 กรัม) (นักเรียนอาจจะไม่ได้ทิ้งให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนนานพอก็ได้)
10. กรองเรซินจากทั้งสองบีกเกอร์ผ่านกระดาษกรองที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่นเรียบร้อยแล้วและรวบรวมสิ่งกรองในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 cm^3 ชะล้างเรซินด้วยน้ำปริมาตรน้อย ๆ หลาย ๆ ครั้ง อย่างระมัดระวัง ลงในขวดวัดปริมาตร โดยระวังอย่าให้ถึงขีดบอกปริมาตร นำเอากรวยกรองออก จากนั้นปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

11. นำสารละลายกรดนี้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH 25.00 cm^3 ไว้แล้ว ให้ทำซ้ำอีกหนึ่งครั้งหรือมากกว่า

จงคำนวณจำนวนโมลของ H^+ ที่ปล่อยออกมาจากเรซินโดยสารเชิงซ้อนผสม Co(III) 25 cm^3 และรายงานปริมาณร้อยละ (โดยน้ำหนัก) ของ $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ 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 cm^3 ± 0.03 cm^3 ((±0.12% ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์)

<u>การคำนวณ</u>

$$[NaOH] = (0.01250\ mol/dm^3)\ (24.12\ cm^3) / (25.00\ cm^3)$$
$$= 0.01026\ mol/dm^3$$

ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของ NaOH	=	0.01206	M

ปริมาตรสารละลายตัวอย่าง Cobalt complex ที่ใช้สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน : 25 cm^3

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 cm^3 ± 0.06 cm^3 (± 0.25% ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์)

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

$$= 0.01351\ mol/dm^3$$

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

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

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

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

จำนวนโมล H^+ ที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออน

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

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

ให้ X = มวลของ $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ ในสารละลายตัวอย่างโคบอลต์ 25.00 cm^3

มวลของผสมที่ได้แลกเปลี่ยนไอออน = (25.00 cm^3/40 cm^3)(0.2000 g)

= 0.1250 g

ดังนั้น มวล $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ในสารละลายตัวอย่าง = (0.1250-X) g

จำนวนโมล H^+ ที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออนของ

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ = 2(X g)/261.00 g/mol

= 0.007663 x mol

จำนวนโมล H^+ ที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออนของ

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ = 3(0.1250-X)g/267.50 g/mol

= (0.001402-0.011214X) mol

นั่นคือ 0.007663X + (0.001402-0.011214X) = 0.001226

X = 0.04956 g

% $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ = 100 (0.04956 g/0.1250 g)

= 39.6 % w/w

(5 คะแนน สำหรับการคำนวณที่ถูกต้อง)

ค่า % เฉลี่ยของ $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ ในสารละลายตัวอย่าง = 39.6 % w/w

29. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 1 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

การศึกษาจลนพลศาสตร์ (kinetic study) ของปฏิกิริยาระหว่างอะซีโตนและไอโอดีนที่เป็นสารละลายในน้ำ (aqueous solution)

บทนำ

ปฏิกิริยาระหว่างอะซีโตนและไอโอดีนในสารละลายในน้ำซึ่งใช้ H^+ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3\,(aq) + I_2\,(aq) \xrightarrow{H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2I\,(aq) + H^+(aq) + I^-(aq)$$

ในการทดลองนี้เป็นการวัดวัดจลนพลศาสตร์ (kinetic) ของการเติมไอโอดีนเพื่อหาอัตราเร็วของปฏิกิริยา สมการอัตราเร็วของการสูญเสีย I_2 (aq) ดังแสดง

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

เมื่อ H^+ คือตัวเร่งปฏิกิริยา.

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

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

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 จึงต้องไทเทรททันทีหลังจากการเติมสารละลายโซเดียมอะซีเตต

I_2 (aq) ที่เหลืออยู่ หาได้โดยการไทเทรทกับ $Na_2S_2O_3$. เมื่อเข้าใกล้จุดยุติสารละลายจะมีสีเหลืองอ่อน เติมน้ำแป้งและไทเทรทต่อไปจนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป

<u>อุปกรณ์</u>

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

<u>สารเคมี</u>

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.	น้ำแป้ง 7 mL	

<u>การใช้นาฬิกาจับเวลา</u>

A = ปุ่ม Mode (ขวาล่าง)

B = ปุ่ม Start/Stop (ขวาบน)

C = ปุ่ม Split/Reset button (บนซ้าย)

Mode ตั้งไว้เรียบร้อยแล้ว ห้ามกดปุ่ม A

1. ตรวจสอบว่าแสดงอยู่ที่เลข 0.00∞ ถ้าไม่เป็นดังนี้แจ้งผู้ควบคุม
2. เริ่มจับเวลา กด B
3. หยุดปฏิกิริยา กด B
4. เริ่มใช้นาฬิกาจับเวลาใหม่ กด C

<u>วิธีทดลอง</u>

A. <u>การเทียบมาตรฐานสารละลายไอโอดีน (Standardization of Iodine Solution)</u>

1. ปิเปตสารละลายไอโอดีน 5.00 mL ลงในขวดรูปกรวยที่สะอาดขนาด 125 mL
2. เติมน้ำกลั่น 10 mL โดยใช้กระบอกตวง
3. ไทเทรทไอโอดีนด้วยสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟทมาตรฐานเข้มข้น 0.02xxx M จนกระทั่งสีของสารละลายเป็นสีเหลืองอ่อน อย่าไทเทรทมากเกินจนสารละลายใส
4. เติมน้ำแป้ง 3 - 4 หยด และไทเทรทต่อไปจนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป
5. บันทึกปริมาตรตั้งต้นและปริมาตรสุดท้ายของสารละลายไธโอซัลเฟท และปริมาตรที่ใช้ลงในกระดาษคำตอบ.
6. ไทเทรทซ้ำเท่าที่จำเป็น ถ้ามีเวลาทำ 2 หรือ 3 ครั้ง (คือทดลอง ข้อ 1 ถึง 5)
7. เขียนปริมาตรของสารละลายไธโอซัลเฟทที่ใช้ไทเทรทลงในกระดาษคำตอบ เพื่อนำไปคำนวณ
8. คำนวณความเข้มข้นของไอโอดีน.

B. <u>การศึกษาจลนพลศาสตร์ (kinetic study) ของปฏิกิริยาระหว่างอะซีโตนและไอโอดีนที่เป็นสารละลายในน้ำ (aqueous solution)</u>

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

   ปิดจุดทันทีหลังจากการเติมสารละลายอะซีโตน

ขวดหมายเลข.	ปริมาตร (mL)		
	น้ำ	0.100 M HCl	อะซีโตน50%
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 0.00∞
5. ปิเปตสารละลายไอโอดีน 5.00 mL ลงในขวดรูปกรวยมีจุกหมายเลข I.
   เริ่ม จับเวลาทันทีที่ตั้งแต่หยดแรกของการเติมสารละลายไอโอดีน
6. ปิดจุกขวดและแกว่งตลอดเวลา
7. ก่อนถึง 7.0 นาที ขยับจุกขวดให้หลวมเตรียมไว้ให้พร้อม พอถึง 7.0 นาที เทสารละลายโซเดียมอะซีเตต (จากข้อ 3) 10 mL ลงไปในขวดทำปฏิกิริยาทันที เขย่าให้เข้ากันดี
8. ไทเทรทไอโอดีนที่เหลืออยู่ด้วยสารละลายมาตรฐานไธโอซัลเฟท
9. บันทึกปริมาตรสารละลายไธโอซัลเฟทที่ใช้.
10. ทำเหมือนเดิม (ข้อ 3 ถึง 9) สำหรับขวดหมายเลข II, III และ IV แต่ เติมสารละลาย I_2(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 อะซีโตน และ HCl ในขวดหมายเลข I ถึง IV

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

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

B-4. อัตราเร็วของปฏิกิริยา

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

คำนวณอันดับของปฏิกิริยา x, y และ z จากอัตราเร็วตั้งต้นและความเข้มข้นตั้งต้นของอะซีโตน 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 $Na_2S_2O_3$ ในขวด .....0.02017..... M

	ปริมาตร		
การไทเทรตครั้งที่	**1**	**2**	**3**
สารละลาย I_2(mL)	5.00	5.00	5.00
สเกลบิวเรตเริ่มต้น (mL)	0	*	*
สเกลบิวเรตสุดท้าย(mL)	9.69	*	*
สารละลายมาตรฐาน $Na_2S_2O_3$(mL)	9.69	*	*

ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการคำนวณ = 9.69 mL

การคำนวณความเข้มข้นของไอโอดีน

อัตราส่วนของ $I_2 : S_2O_3^{2-}$ = 1 : 2

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$[I_2]\cdot V_{I_2} = \frac{\left[S_2O_3^{2-}\right]\cdot V_{S_2O_3^{2-}}}{2}$$

$$[I_2] = \frac{0.02017 \times 9.69}{2 \times 5.00} = 0.0195\ M$$

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})

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

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

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

อัตราของปฏิกิริยา = $k[CH_3COCH_3][H^+]$

B–5. การคำนวณค่าคงที่อัตราเร็ว, k, สำหรับขวดหมายเลข I ถึง IV พร้อมหน่วยที่เหมาะสม

ขวดหมายเลข	I	II	III	IV
การคำนวณ				
ค่าคงที่อัตราเร็ว k =	6.15×10^{-5}	5.63×10^{-5}	7.16×10^{-5}	6.65×10^{-5}
หน่วย	$M^{-1}S^{-1}$	$M^{-1}S^{-1}$	$M^{-1}S^{-1}$	$M^{-1}S^{-1}$

B–6. ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราเร็ว = 6.40×10^{-5} $M^{-1}s^{-1}$

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.	(ที่วางขวดก้นกลม) 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 <u>สารที่กลั่นได้</u> 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 ที่หุ้มปลายด้วยสำลี ดูด dichloromethane ใส่ลงในขวดใส่สาร (conical vial) ที่แห้ง ขนาด 5 mL (ให้นักเรียนใช้ความระมัดระวังไม่ให้ Na_2SO_4 ถูกดูดขึ้นมากับ dichloromethane)

ใช้ dichloromethane จำนวนเล็กน้อยล้าง Na_2SO_4 ที่เหลือ แล้วทำการดูด dichloromethane ใส่ลงในขวดใส่สารข้างต้นด้วยวิธีเดียวกัน

ทำการกลั่น dichloromethane ที่ได้โดยใช้ชุดกลั่น Hickman และคอนเดนเซอร์ที่แห้ง (ดูรูปที่ 2) จนกระทั่งเหลือปริมาตร 1 mL ใช้ Pasteur pipette หรือ syringe ดูด dichloromethane ที่กลั่นได้ทิ้งลงในขวดใส่สาร (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 นำสารละลายใสที่ได้ไปใช้ต่อไป

Q.2) ให้นักเรียนแสดงผลการตรวจสอบในกระดาษคำตอบ พร้อมทั้งบอกหมู่ฟังก์ชันที่พบ

การวิเคราะห์โครงสร้างของสารในน้ำมันหอมระเหย (S): เมื่อนำน้ำมันหอม (S) มาทำปฏิกิริยากับ CH_3I โดยมี K_2CO_3 อยู่ด้วย จะได้สาร **X** ($C_{11}H_{14}O_2$). แต่ถ้านำสาร **X** มาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อจะได้ **Y** ($C_{10}H_{12}O_4$) เป็นผลผลิตและ CO_2.

Q.3) ให้นักเรียนตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสาร Y (สารนี้จะอยู่ในขวดใส่สาร (conical vial) โดยใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่จัดเตรียมไว้บนโต๊ะปฏิบัติการ เขียนผลที่ได้ในกระดาษคำตอบ พร้อมทั้งบอกหมู่ฟังก์ชันที่พบ

เมื่อเสร็จแล้ว ให้นักเรียนเซ็นชื่อและส่งกระดาษคำตอบส่วนที่ I ฉบับผู้คุมปฏิบัติการให้แก่ผู้คุมปฏิบัติการ เพื่อรับกระดาษข้อมูล ^{1}H NMR และกระดาษคำตอบในส่วนที่ **II**. ข้อมูลสเปคตรัม ^{1}H NMR นี้ผู้คุมปฏิบัติการจะมอบให้นักเรียน เมื่อนักเรียนส่งผลการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันเสร็จเรียบร้อยแล้วเท่านั้น

Q.4) ให้นักเรียนเขียนสูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) ที่กลั่นได้จากสารตัวอย่าง พร้อมทั้งให้บอกด้วยว่าสัญญาณ ^{1}H NMR ในสเปคตรัมเป็นของโปรตอนใดในโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย ให้เขียนคำตอบลงในกระดาษคำตอบ

Q.5) ให้นักเรียนเขียนสูตรโครงสร้างสาร X และ unknown Y พร้อมทั้งให้บอกด้วยว่า ^{1}H NMR ในสเปคตรัมของ unknown Y เป็นของโปรตอนใดในโครงสร้าง Y

คำตอบ

ตอนที่ 1

1. ให้นักเรียนแสดงสารที่ได้จากการกลั่น (ควรมีปริมาณ $\geq$ 5 mL) แก่ผู้คุมปฏิบัติการเพื่อให้ ผู้คุมปฏิบัติการลงลายมือชื่อ
2. 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 persent
-C=C-	✓	
-OH(alcoholic)		✓
-OH(phenolic)	✓	
-CHO		✓
-CO-		✓
—COOH		✓

1. การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ Unknown Y:

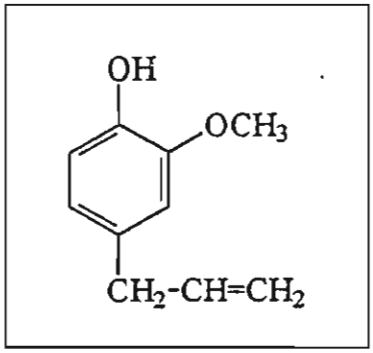
โปรดทำเครื่องหมาย ✓ ลงในช่องที่นักเรียนทดสอบได้

Reagents	Positive test	Negetive 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 persent
-C=C-		✓
-OH(alcoholic)		✓
-OH(phenolic)		✓
-CHO		✓
-CO-		✓
—COOH	✓	

ตอนที่ 2

1. การวิเคราะห์สูตรโครงสร้าง

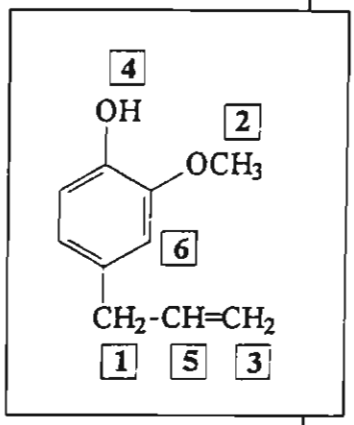
สูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) คือ :



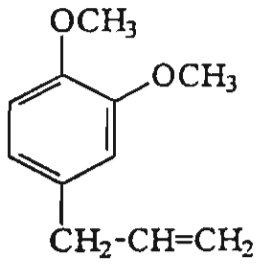
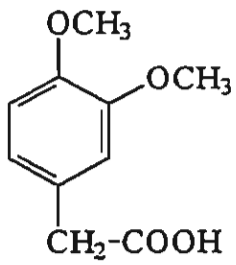
การวิเคราะห์สัญญาณ NMR ของน้ำมันหอมระเหย (S) :

(ให้นักเรียนดูหมายเลขของสัญญาณจากข้อมูลในสเปกตรัม) ^{1}H NMR

Peak NO.	Chemical shift (δ, ppm)	No. of protcn(s)	Multiplicity	^{1}H NMR Assignment
1	3.31	2H	d	
2	3.84	3H	s	6 หรือ 7 หรือ 7 หรือ 6
3	5.0 – 5.1	2H	m	
4	5.6	1H	s	
5	5.9-6.0	1H	m	
6	6.7	2H	s d หรือ m	สูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) และแสดงให้เห็นว่าสัญญาณหมายเลขใดเป็นของโปรตอนใดในสูตรโครงสร้าง
7	6.87	1H	d	

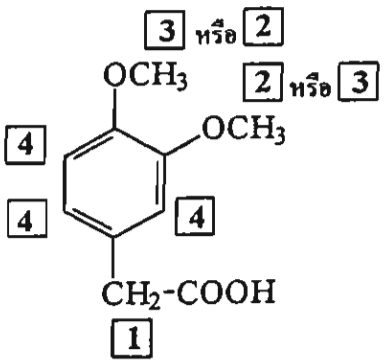


1. สูตรโครงสร้างของสาร x และ unknown y;

สาร x	Unknown y
	

สัญญาณ NMR ของ Unknown y :

ให้นักเรียนดูหมายเลขของสัญญาณจากข้อมูลในสเปกตรัม ^{1}H NMR สัญญาณของโปรตอน ที่ labile จะไม่ปรากฏในสเปคตรัม

Peak No.	Chemical shift (δ, ppm)	No. of proton(s)	Multiplicity	การวิเคราะห์สัญญาณ ^{1}H NMR
1	3.59	2H	s	
2	3.86	3H	s	
3	3.88	3H	s	
4	6.81	3H	s d m	(สูตรโครงสร้างของ Unknown y และแสดงให้เห็นว่าสัญญาณหมายเลขใดเป็นของโปรตอนใดในสูตรโครงสร้าง)