

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

สารประกอบแอลคีนจะทำปฏิกิริยากับ peroxoacids โดยการเติมออกซิเจนที่พันธะคู่ เกิดเป็นโครงสร้างสามเหลี่ยมที่มีอะตอมออกซิเจนอยู่ในวง ปฏิกิริยานี้เรียกว่า epoxidation ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ highly stereospecific นั่นคือหมู่ที่เกาะที่พันธะคู่จะอยู่ในตำแหน่งเดิม เมื่อออกซิเจนอะตอมเข้าไปสร้างพันธะเป็นวงสามเหลี่ยม

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

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

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

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

คำตอบ

1. สารประกอบไฮโดรคาร์บอน A และ B เป็นไอโซเมอร์กัน มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 85.7% โดยมวล

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

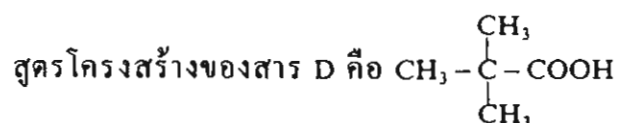
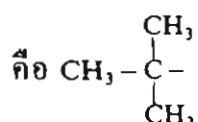
$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} &= \frac{85.7}{12} : \frac{14.3}{1} \\ &= 7.14 : 14.3 \\ &= 1 : 2 \end{aligned}$$

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

จากสูตรทั่วไปแสดงว่าสาร A และ B เป็นสารพวงแอลคีน

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

กรด D มีไฮโดรเจนทุกไฮโดรเจนเป็นไฮโดรเจนของหมู่เมทิล (จากข้อมูลทางสเปกตรัม) หลายหมู่ ยกเว้นไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลิก นั่นคือ หมู่แอลคิลของกรด D

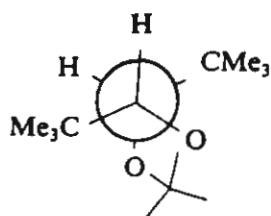


$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักโมเลกุลของสาร D} &\text{คือ } (12 \times 5) + (1 \times 10) + (16 \times 2) = 60 + 10 + 32 \\ &= 102 \end{aligned}$$

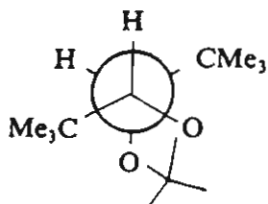
กรด D ในสภาพไอมีความหนาแน่น 9.1 g/l ที่สภาวะปกติ (0°C , 1 atm) นั่นคือกรด D ในสภาพไอ 1 โมล จะมีมวลเท่ากับ $9.1 \text{ g} \times 22.4 \text{ l}$ ซึ่งเท่ากับ 203.84 หรือประมาณ 204 g

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

โครงสร้างของ H_1

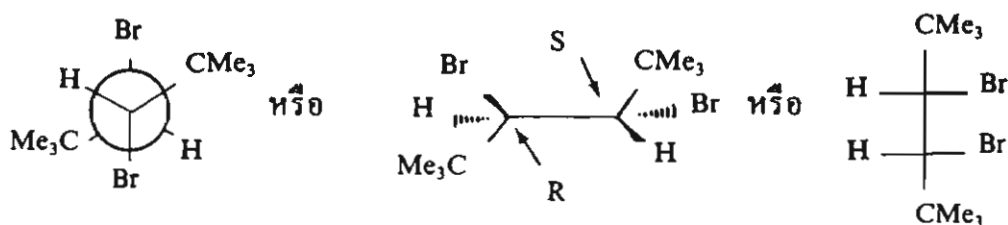


โครงสร้างของ H_2

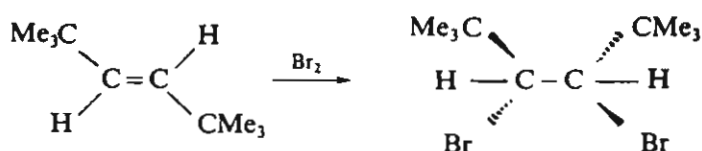


7. สาร A และสาร B สามารถทำปฏิกิริยากับ Br_2 สารหนึ่งที่เกิดขึ้นจัดเป็นสาร non-polar และเป็นสาร optically inactive

โครงสร้างของสาร non-polar ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโบรมิเนชันของสาร A

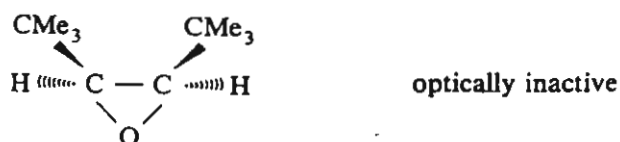


ปฏิกิริยาโบรมิเนชันของสาร B

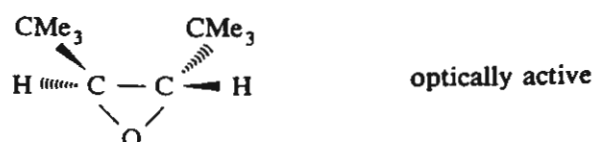


สาร A ถูกออกซิไดซ์ด้วย peroxoacetic acid ให้สาร K เพียงสารเดียว ส่วนสาร B ถูกออกซิไดซ์ด้วย peroxoacetic acid จะให้ของผสมของสาร L_1 และ L_2 ซึ่งเป็นไอโซเมอร์กันในอัตราส่วน 1 : 1

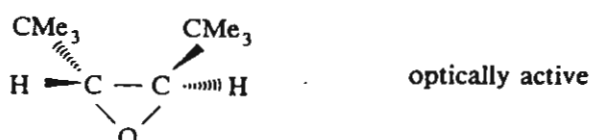
สูตรโครงสร้างของสาร K



สูตรโครงสร้างของสาร L_1



สูตรโครงสร้างของสาร L_2

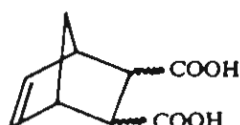


11. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 7 ปี 2539 (ประเทศรัสเซีย)

คำถาม

การทำ stereochemistry ของสารอินทรีย์ สามารถทำได้โดยการศึกษาสมบัติทางเคมีของสารนั้น

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



สูตรโครงสร้างของสาร X ที่ไม่แสดง stereochemistry

นำสาร X มาให้ความร้อน สาร X บางไอโซเมอร์เท่านั้นจะเกิดการสูญเสีย น้ำ เกิดเป็นสาร Y

สาร Y ละลายในสารละลาย NaOH ได้อย่างช้า ๆ และทำปฏิกิริยากับ NaOH ที่มากเกินไปเกิดเป็นสาร X_1 ซึ่งเป็นสารเดียวกันกับเมื่อนำสาร X มาทำปฏิกิริยากับ NaOH นำสารละลายของสาร X_1 มาทำปฏิกิริยากับ I_2 จะให้สารที่มีอะตอมไอโอดีนอยู่ในโมเลกุล เมื่อทำสารละลายนี้ให้เป็นกรด (acidify) จะได้ของผสมของสาร A และ B ซึ่งเป็นไอโซเมอร์

กัน 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

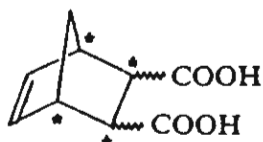
ปฏิกิริยาทั้งหลายจะต้องเขียนในรูปของสมการที่ดุลแล้วเท่านั้น ไม่จำเป็นต้องเขียนกลไกของปฏิกิริยา ถ้ากระดานคำตอบไม่พอให้ขอเพิ่มเติมจากอาจารย์ผู้ควบคุมการสอบ

คำถาม

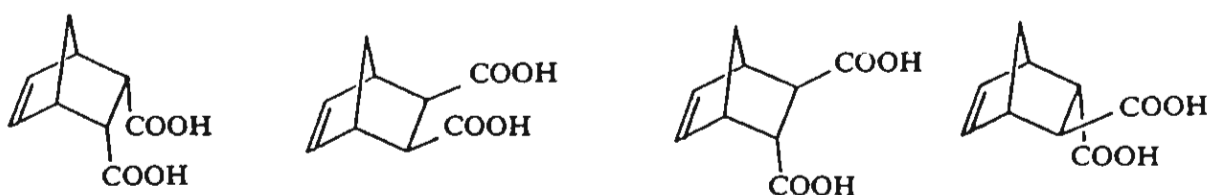
1. ให้เขียนคอกจันท์ (*) ที่ asymmetric carbon ทุกคาร์บอนในสูตรโครงสร้างของ 5-norbornene -2, 3-dicarboxylic acid
2. ให้เขียนสูตรโครงสร้างของ stereoisomer ทั้งหมดของสาร X ลงในคอลัมน์ทางซ้ายมือของกระดาษคำตอบ และให้เขียนสูตรโครงสร้างของ stereoisomer ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสูญเสียของสาร X ลงในคอลัมน์ทางขวามือของกระดาษคำตอบ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

คำตอบ

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



2. จำนวน stereoisomer ของสาร X มี 4 stereoisomer ดังนี้



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

โครงสร้างของสาร Y ที่เกิดจาก dehydration ของสาร X



3. ปฏิกิริยาระหว่างสาร X กับ NaOH ให้สาร X_1 ดังนี้

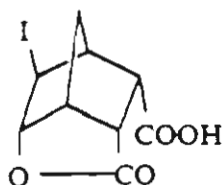


ปฏิกิริยาระหว่างสาร Y กับ NaOH ให้สาร X_1 ดังนี้

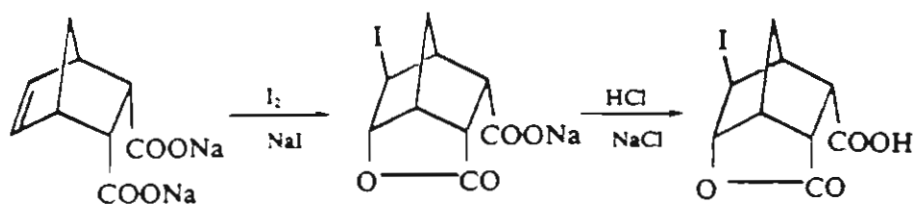


นำสารละลาย X_1 มาทำปฏิกิริยากับ I_2 จะได้สารประกอบที่มีอะตอมไอโอดีนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย เมื่อทำให้เป็นกรดจะได้ของผสมของสาร A และ B ซึ่งเป็นไอโซเมอร์กันในอัตราส่วน 3 : 1

โครงสร้างของสาร A คือ



4. ปฏิกิริยาการเกิดเป็นสาร A จาก X_1 เป็นดังนี้



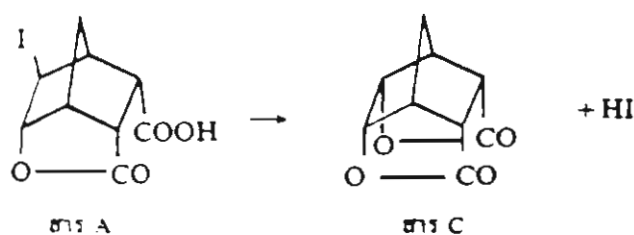
นำสาร A 0.3913 g มาไทเทรตกับ 0.1000 M NaOH จะต้องใช้สารละลาย NaOH จำนวน 12.70 ml

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

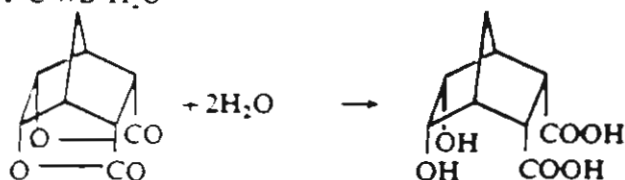
สาร A 1 โมล จะมีมวลเท่ากับ $0.3913 \text{ g} \times \frac{1000 \text{ ml}}{12.70 \text{ ml} \times 0.1000 \text{ mol}} = 308.11 \text{ g/mol}$

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

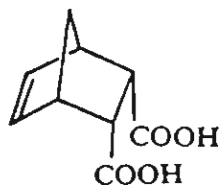
5. ปฏิกิริยาการเกิดสาร C จากสาร A



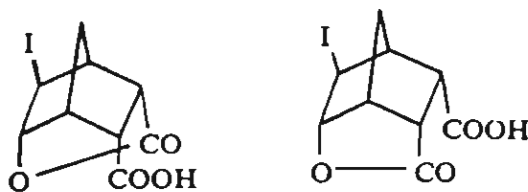
ปฏิกิริยาระหว่างสาร C กับ H_2O



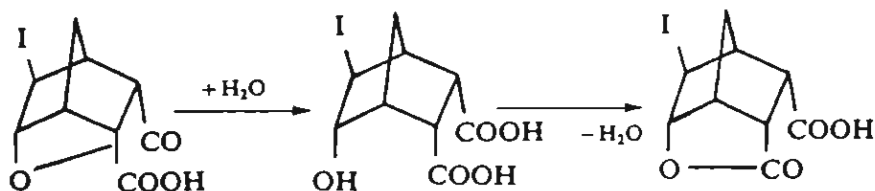
6. สูตรโครงสร้างของ X ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทุกขั้นตอน



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



สาร B ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นสาร C เมื่อนำสาร B ให้ความร้อน
ปฏิกิริยาการเปลี่ยนสาร B เป็นสาร A



สาร A และสาร B เป็นไอโซเมอร์กันแต่ไม่ใช่ diastereoisomer ซึ่งกันและกัน

12. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 1 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

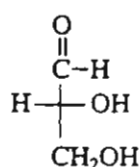
สาร X เป็นสารชนิด trisaccharide มีสมบัติดังนี้

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

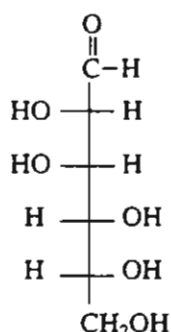
ชนิด คือ สาร A, B และ C

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

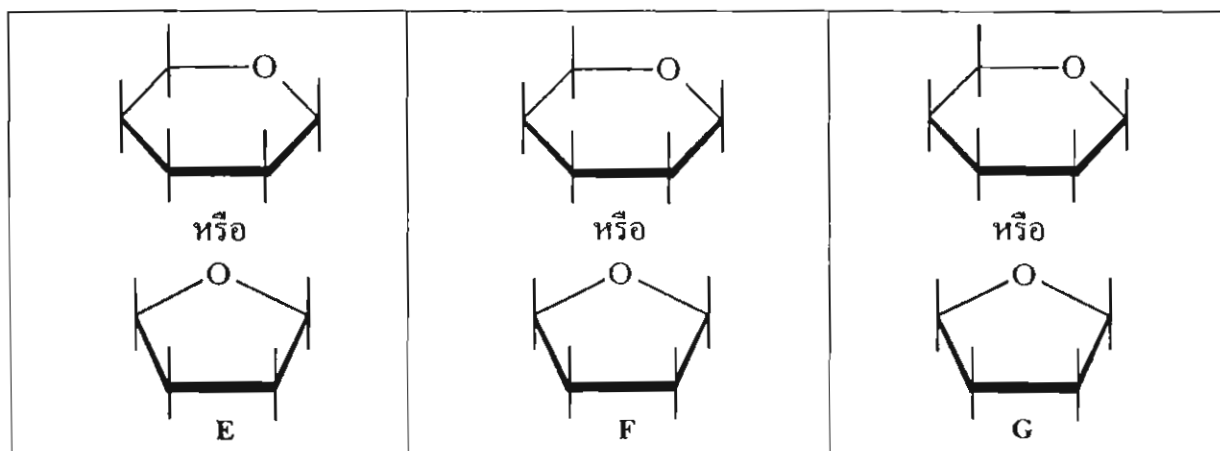
- สาร A ให้ formic acid 5 โมล, formaldehyde 1 โมล
- สาร B ให้ formic acid 3 โมล, formaldehyde 2 โมล, carbon dioxide 1 โมล

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

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



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

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

คำตอบ

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

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

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

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

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

หมายเหตุ A₅ แทนคาร์โบไฮเดรต A เมื่ออยู่ในรูปฟิวราโนส (วงห้าเหลี่ยม)
 A₆ แทนคาร์โบไฮเดรต A เมื่ออยู่ในรูปไพราโนส (วงหกเหลี่ยม)
 B₅ แทนคาร์โบไฮเดรต B เมื่ออยู่ในรูปฟิวราโนส (วงห้าเหลี่ยม)
 B₆ แทนคาร์โบไฮเดรต B เมื่ออยู่ในรูปไพราโนส (วงหกเหลี่ยม)
 C₅ แทนคาร์โบไฮเดรต C เมื่ออยู่ในรูปฟิวราโนส (วงห้าเหลี่ยม)
 C₆ แทนคาร์โบไฮเดรต C เมื่ออยู่ในรูปไพราโนส (วงหกเหลี่ยม)

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

13. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 4 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

HIn เป็นอินดิเคเตอร์ประเภทกรดอ่อน สมการการแตกตัวในเบสเป็นดังนี้



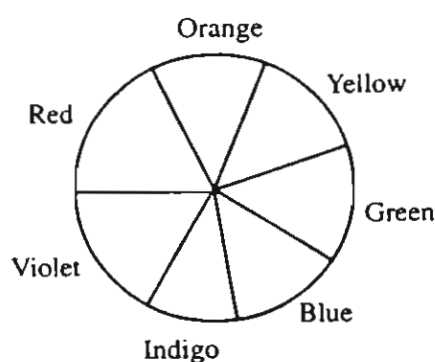
หรือ



ที่อุณหภูมิห้อง ค่าคงที่การแตกตัวเป็นไอออนของกรด (K_a) มีค่า 2.93×10^{-5} ถ้าการดูดกลืนแสง (เซลล์ขนาด 1.00 cm) ของสารละลายอินดิเคเตอร์ในกรดแก่และเบสแก่ที่มีความเข้มข้น $5.00 \times 10^{-4} \text{ M (mol·dm}^{-3}\text{)}$ 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



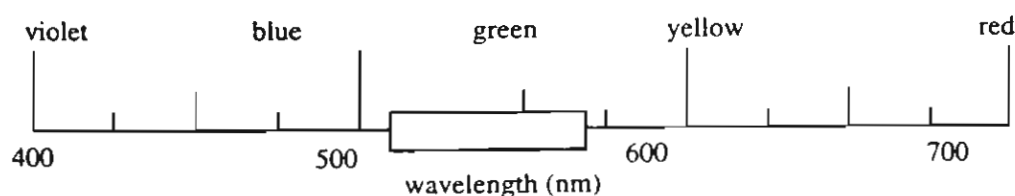
จากข้อมูลในตาราง

i) จงทำนายสีของอินดิเคเตอร์

a) ในรูปกรด

b) ในรูปเบส

โดยระบายช่วงความยาวคลื่นที่เกิดขึ้นนั้น 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 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ เมื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 545 nm ในเซลล์ขนาด 2.50 cm

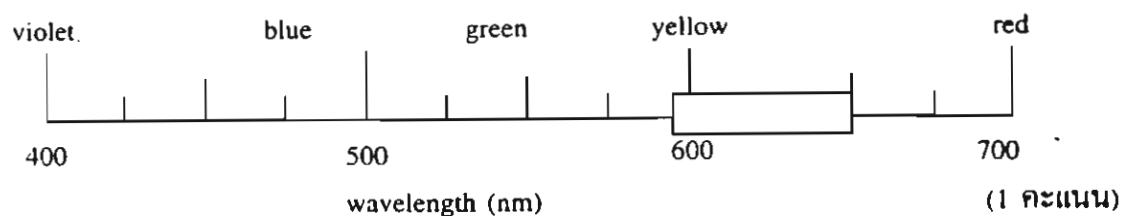
v) สารละลายอินดิเคเตอร์ที่เตรียมในสารละลายกรด HCl (pH = 1) และสารละลายอินดิเคเตอร์ที่เตรียมในสารละลายเบส NaOH (pH = 13) ดังแสดง linear relationship ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความเข้มข้นได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อวัดที่ความยาวคลื่น 490 nm และ 625 nm ตามลำดับ ค่า molar absorptivity ที่ความยาวคลื่นทั้งสอง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

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

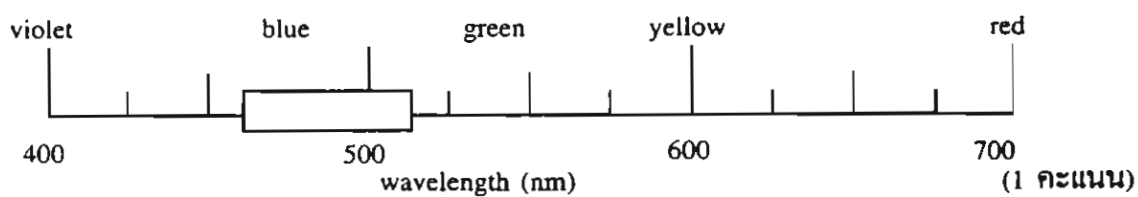
จงคำนวณค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอินดิเคเตอร์ซึ่งมีความเข้มข้น $1.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ วัดด้วยเซลล์ขนาด 1.00 cm ที่ความยาวคลื่น 490 nm และ 625 nm

คำตอบ

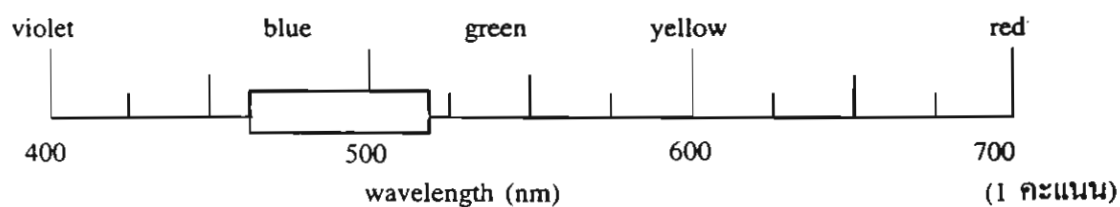
i) a) สีของอินดิเคเตอร์ที่ pH 1.00 เป็นดังนี้



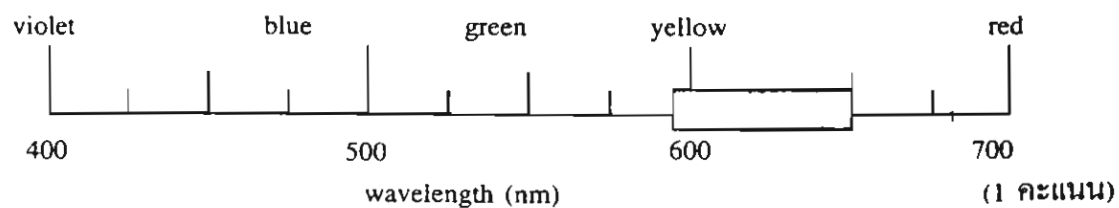
b) สีของอินดิเคเตอร์ที่ pH 13.00 เป็นดังนี้



ii) สีของตัวกรองแสงที่เหมาะสมเป็นดังนี้



iii) ช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมเป็นดังนี้



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

จากกฎของเบียร์ $A = \epsilon \ell c$

ℓ = ความยาวของ cell

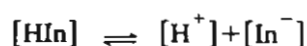
c = ความเข้มข้นของสารละลาย

ϵ = molar absorptivity

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

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

- v) dissociation reaction ของ indicator เป็น



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

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

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

แทน (1) และ (2) ใน (3);

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

ถ้าเราจัดใหม่ให้เป็น quadratic expression จะได้เป็น

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

จะได้ผลเป็น

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

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

ค่าการดูดกลืนแสงของความยาวคลื่นทั้งสองจะให้ผลดังนี้

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

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

14. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

เหล็กหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1,811 K ที่อุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิห้องกับจุดหลอมเหลวเหล็ก จะมีรูปผลึกต่างกันดังนี้

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

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

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

คำถาม

- i) กำหนดให้ความหนาแน่นของเหล็กบริสุทธิ์มีค่าเป็น $7.874 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ที่ 293 K
 - a) จงคำนวณหารัศมีอะตอมของเหล็ก (หน่วยเป็น cm)
 - b) จงคำนวณหาความหนาแน่นของเหล็กที่อุณหภูมิ 1,250 K (หน่วยเป็น $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

ข้อสังเกต

- ไม่ต้องคำนึงถึงผลต่างๆ ที่เกิดจากการขยายตัวของโลหะที่อุณหภูมิสูง
 - ถ้าใช้อักษรย่อใดๆ ให้อธิบายความหมายของอักษรย่อด้วย
- เช่น r = รัศมีอะตอมของ Fe

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

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

คำถาม

- ii) สมมติให้คาร์บอนกระจายตัวอยู่ในโครงผลึกของเหล็กอย่างสม่ำเสมอ
 - a) จงคำนวณหาค่าเฉลี่ยของจำนวนอะตอมของคาร์บอนต่อ 1 หน่วยเซลล์ ของ α -iron ใน martensite ซึ่งมีคาร์บอนอยู่ 4.3% โดยมวล
 - b) จงคำนวณหาความหนาแน่นของ martensite (หน่วยเป็น $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

กำหนดค่า molar mass และค่าคงที่ ดังนี้

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

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

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

คำตอบ

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

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

วิธีคิด

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

Fe 1 mol หนัก 55.847 g (M_{Fe})

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

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

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

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

$$= 2.356 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ ต่อหนึ่งหน่วยเซลล์} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

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

$$= 2.867 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

สำหรับโครงสร้าง bcc ค่าของ d_1 แสดงได้ดังนี้

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

ดังนั้น ค่าของ r เป็นดังนี้

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

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

$$= 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

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

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

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

$$= 3.511 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (1 \text{ คะแนน})$$

$$V_2 = d_2^3 = (3.511 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$$

$$= 4.327 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad (1 \text{ คะแนน})$$

มวล m ของ Fe 4 อะตอมในหน่วยเซลล์แบบ fcc เป็น

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

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

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

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

หรือคำนวณอีกวิธีหนึ่งได้ดังนี้

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

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

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

$$= 68.02\% \quad (1 \text{ คะแนน})$$

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

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

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

$$= 74.05\% \quad (1 \text{ คะแนน})$$

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

$$= 1.089$$

(1 คะแนน)

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

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

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

(1 คะแนน)

ii) a) ค่าเฉลี่ยของจำนวนอะตอมของคาร์บอนต่อหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 0.42

(2 คะแนน)

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

(5 คะแนน)

15. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 7 ปี 2540 (ประเทศแคนาดา)

คำถาม

a) ตาม Ideal gas law เราพอจะสรุปได้ว่า แก๊สคลอรีน (Cl_2) 1 โมล ซึ่งเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 300 K ความดัน $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$ เมื่อขยายตัวด้านกับความดันภายนอกซึ่งมีค่าคงที่ที่ $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ จนมีความดันสุดท้ายเป็น $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ผลของการขยายตัวทำให้แก๊สนี้มีอุณหภูมิลดลงเป็น 239 K และเกิดการควบแน่นจนได้คลอรีนที่เป็นของเหลว 0.100 mol (จุดเดือดปกติของแก๊สคลอรีนคือ 234 K)

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

- molar heat capacity ของแก๊สคลอรีนเมื่อปริมาตรคงที่คือ C_V ซึ่งมีค่าเท่ากับ $28.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ความหนาแน่นของคลอรีนเหลวเท่ากับ $1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ที่ 239 K

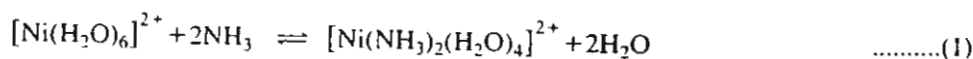
- assume ว่า molar heat capacity ของแก๊สคลอรีนเมื่อความดันคงที่คือ $C_p = C_V + R$

- $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 0.0820584 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

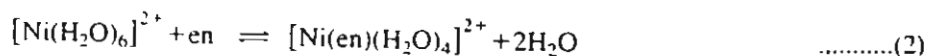
i) จงเขียน molecular orbital energy diagram ซึ่งประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนและชนิดของพันธะในแต่ละออร์บิทัลของการเกิด Cl_2 รวมทั้งทำนาย bond order ของ Cl_2 และบอกด้วยว่าโมเลกุลนี้เป็น diamagnetic, ferromagnetic หรือ paramagnetic

ii) จงคำนวณ internal energy (ΔE) ของการเปลี่ยนแปลงทั้งหมด และคำนวณ entropy ของระบบ (ΔS_{sys}) สำหรับการเปลี่ยนสถานะของคลอรีนตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

b) ปฏิริยาต่อไปนี้เกิดขึ้นในสารละลายเจือจาง (dilute aqueous solution) ที่อุณหภูมิ 298 K



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

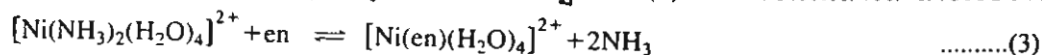


$$\ln K_C = 17.78, \Delta H^\circ = -37.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

en = ethylenediamine (a neutral bidentate ligand)

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

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

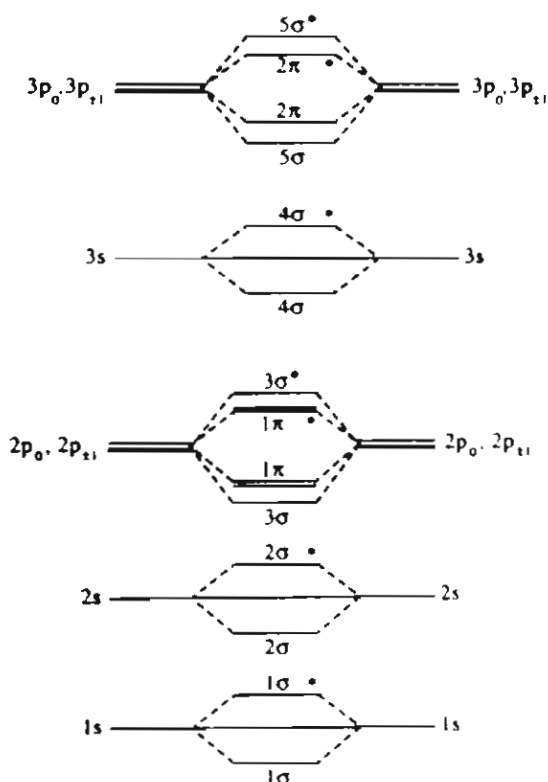


คำตอบ

a) i) molecular orbital energy diagram ของ Cl_2 เขียนได้ดังนี้

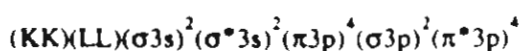
ในการเกิด Cl_2 มี electron ทั้งสิ้น $2 \times 17 = 34$ อิเล็กตรอน นำไปใส่ molecular orbital

(0.5 คะแนน)

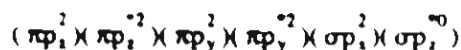
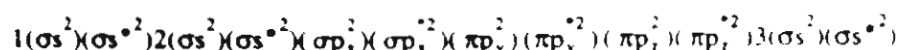


(1.5 คะแนน)

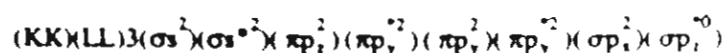
หรือ



หรือ



หรือ



* 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 + $\frac{(2 - 2)}{2}$

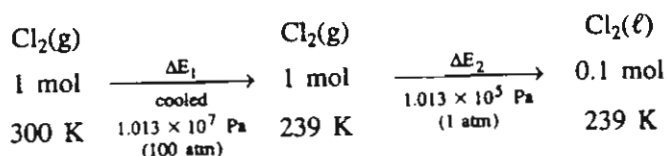
สำหรับ 3p + $\frac{(2 - 2)}{2}$ สำหรับ 3p + $\frac{(2 - 0)}{2}$ สำหรับ 3p = $0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 1 = 1$

โมเลกุลของ Cl_2 มีสมบัติเป็น diamagnetic

(0.5 คะแนน)

(การหาสมบัติความเป็นแม่เหล็กของโมเลกุลต้องสอดคล้องกับการตอบ bond order ด้วย
จึงจะได้คะแนน)

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



กระบวนการ 1 :

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

กระบวนการ 2 : เพื่อความสะดวกจะใช้หน่วย atm

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

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

$$\Delta E_2 = \Delta H_2 - \int P_{\text{ext}} dV (\text{phase change}) = \Delta H_2 - P_{\text{ext}}(V_1 - V_g) \quad (1 \text{ คะแนน})$$

แต่ V_1 เข้าใกล้ศูนย์ สามารถตัดทิ้งได้

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

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

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

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

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R = 28.66 + 8.314 = 36.97 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

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

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

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

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

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

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

วิธีคิด

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

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

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

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

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

ทำนองเดียวกัน :

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

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

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

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

หรือคิดอีกวิธีหนึ่งดังนี้

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

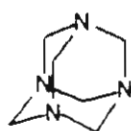
16. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 1 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

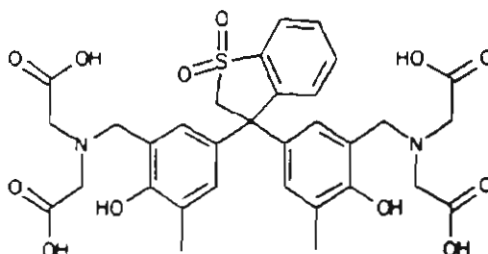
ข้อความต่อไปนี้ ทั้ง 8 ขั้นตอนกล่าวถึงกระบวนการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นโลหะผสมระหว่างตะกั่วกับดีบุก

- 1 นำโลหะผสม จำนวน 0.4062 กรัม มาละลายในของผสมของ 11 M HCl และ 16 M HNO₃ ในบีกเกอร์ขนาดเล็ก ให้ความร้อนสารผสมในบีกเกอร์จนโลหะผสมละลายหมดพอดี ขั้นตอนนี้จะกัดจะถูออกซิไดซ์เป็น Pb (II) และดีบุกจะถูกออกซิไดซ์เป็น Sn (IV)
- 2 ให้ความร้อนกับสารผสมประมาณ 5 นาที เพื่อขับไล่ออกไซด์ของไนโตรเจนและก๊าซคลอรีน เมื่อทั้งสารละลายนี้ให้เย็นลงจะมีตะกอนของสารประกอบของดีบุกและตะกั่วตกตะกอนลงมา
- 3 เติมสารละลายของ 0.2000 M Na₂H₂EDTA จำนวน 25 mL ลงไป ตะกอนทั้งหมดจะละลายและได้สารละลายใสไม่มีสี
- 4 ถ่ายสารละลายทั้งหมดลงไปในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250.0 mL และเติมน้ำกลั่นลงไปจนถึงขีดบอ ปริมาตร 250.0 mL พอดี
- 5 ปีบดสารละลายในข้อ 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 โทเทรตสารละลายสีเหลือง (จากข้อ 5) กับสารละลายมาตรฐานของ lead nitrate 0.009970 M จนสารละลายเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีแดง (จุดยุติจะมีสีส้ม) ปริมาตรสารละลายมาตรฐานที่ใช้เท่ากับ 24.05 mL
- 7 เติม NaF ของแข็งจำนวน 2.0 g ลงไปในของผสมข้อ 6 สารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเหลืองใหม่
- 8 ทำการโทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน lead nitrate 0.009970 M ใหม่ จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดงใหม่ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ใช้เท่ากับ 15.00 mL

สูตร โครงสร้างของ Hexamine และ Xylenol orange แสดงดังนี้



Hexamine



Xylenol Orange (XO)

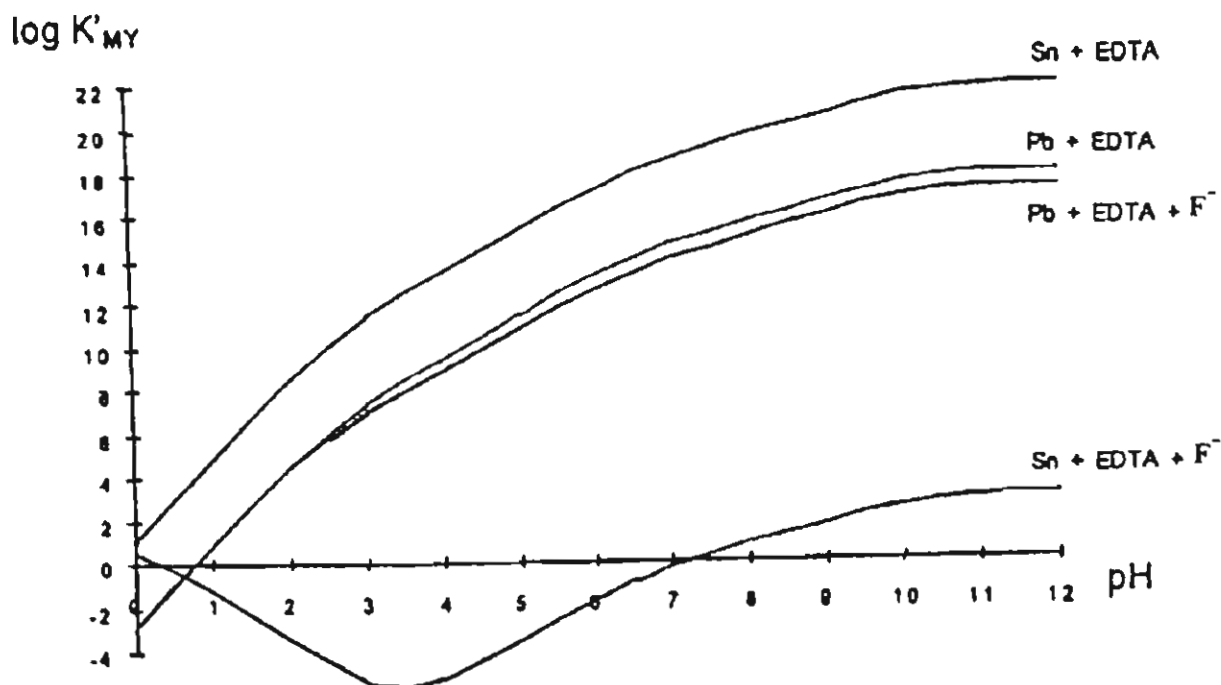
pK_b ของ hexamine = 9.5

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

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

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

เมื่อมี fluoride และไม่มี fluoride อยู่ด้วย แสดงดังรูป



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

คำตอบ

1-1. สารประกอบของตะกั่วที่ตกตะกอนออกมาในขั้นตอนที่ 2 คือ

PbCl_2 หรือสารประกอบไฮดรอกไซด์อื่น ๆ

1 คะแนน

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



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

1-3. วัตถุประสงค์ในการเติม hexamine ลงไปในขั้นตอนที่ 5 คือ

☐
☒
☐
☐

ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับคลีนิก

ทำหน้าที่เป็น pH buffer

ไปทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของไนโตรเจนและคลอรีน

ทำหน้าที่เป็น pH indicator

1 คะแนน

1-4. วัตถุประสงค์ในการเติม xylene orange คือ

☐
☐
☒
☐

ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับคลีนิก

ทำหน้าที่เป็น pH buffer

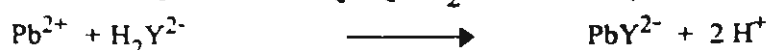
ทำหน้าที่เป็น metallochromic indicator

ทำหน้าที่เป็น pH indicator

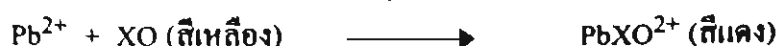
1 คะแนน

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 $\text{pH} = 6$ ส่วนใหญ่ของ EDTA อยู่ในรูป H_2Y^{2-} ดังนั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



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



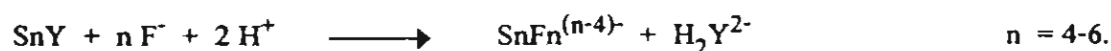
2 คะแนน

1-6. วัตถุประสงค์ในการเติม NaF ในขั้นตอนที่ 7 คือ

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ☒ | ไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับคีนุก |
| ☐ | ทำหน้าที่เป็น pH buffer |
| ☐ | เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับตะกั่ว |
| ☐ | ไปทำปฏิกิริยากับ Xylenol Orange |

1-7. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 7 ได้ดังนี้

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



1 คะแนน

1-8. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้ว ซึ่งอธิบายการเปลี่ยนแปลงสีจากสีแดงเป็นสีเหลืองในขั้นตอนที่ 7 ได้ดังนี้

การหลุดออกของ EDTA จะทำลาย PbXO (สีแดง) ปริมาณเล็กน้อยทำให้เกิด XO ซึ่งมีสีเหลือง

$$\text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{PbXO}^{2+} \longrightarrow \text{PbY}^{2-} + \text{XO (สีเหลือง)} + 2\text{H}^+$$

1 คะแนน

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

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

$$\text{H}^+ + \text{F}^- \longrightarrow \text{HF}$$

1 คะแนน

1-10. คำนวณร้อยละโดยมวลของ Sn และ Pb ในโลหะผสม ได้ดังนี้

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

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

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

คำนวณหาปริมาณ EDTA เริ่มต้น ที่มีในสารละลายของโลหะผสม จำนวน 25.00 cm^3 :

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

คำนวณหาปริมาณ EDTA ที่รวมตัวกับ Pb^{2+} และ Sn^{4+} ที่มีในสารละลายของโลหะผสม

$$\begin{aligned} \text{จำนวน } 25.00 \text{ cm}^3 : n(\text{EDTA ที่ถูกใช้ไป}) &= 5.000 \times 10^{-4} - 2.398 \times 10^{-4} \text{ mol} \\ &= 2.602 \times 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{Pb}^{2+} + \text{Sn}^{4+}) \text{ ในสารละลายตัวอย่าง } 25 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

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

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

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

นั่นคือ ในโลหะผสม 0.4062 g :

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

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

ดังนั้น ร้อยละโคสมวลของตะกั่วและดีบุกคือ

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

ข้อสังเกต

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

17. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 2 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

ส่วนที่ 1 : ประวัติการหาอายุ (Dating) โดยใช้ Pb-210

Nathan Thompson ได้ปลูกต้นไม้ไว้ในสวนของเขาต้นหนึ่ง โดยเขาไม่ได้จดวันที่เริ่มปลูกต้นไม้ไว้ เมื่อเวลาผ่านไปพบว่าไม้เรณู (poller) จากต้นไม้ที่เขาปลูกไว้สะสมอยู่ใต้ทะเลสาปใกล้ ๆ บ้านของ Nathan และมีธาตุกัมมันตรังสี Pb - 210 (ครึ่งชีวิต = 22 ปี) ปริมาณเล็กน้อยสะสมอยู่ตลอดมาจนถึงทุกวันนี้ (ต้นไม้ที่ Nathan ปลูก จะผลิตเรณูในปีแรกของการเจริญเติบโต)

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

การตรวจวิเคราะห์ตะกอนตัวอย่าง พบว่า

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

2-1. Nathan Thompson เริ่มปลูกต้นไม้ในปีอะไร

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

- การสลายตัวของ U-238 เป็นดังนี้ :

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

- * มีครึ่งชีวิตสั้นมาก : เป็นนาทีและวินาที

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

ส่วนที่ 2 : การแยก Radionuclides เพื่อใช้ในการแพทย์

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

ตารางที่ 1

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

Cu-64 และ Co-55 มีครึ่งชีวิตที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานทางการแพทย์ จึงได้ทำการแยกจากน้ำล้าง resin

ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (D) คือค่าการกระจายตัวของไอออนของโลหะระหว่าง ion-exchange resin และน้ำล้าง

ดังนั้นค่า D จึงหาได้จากความสัมพันธ์ ดังนี้

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

สำหรับกระบวนการแยกไอออนของโลหะ 2 ชนิดที่ทำได้เหมาะสม จะได้ค่า D แยกต่างกันอย่างน้อย 10 หน่วย

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

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

ข้อความต่อไปนี้ ข้อใดถูกและข้อใดผิด

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

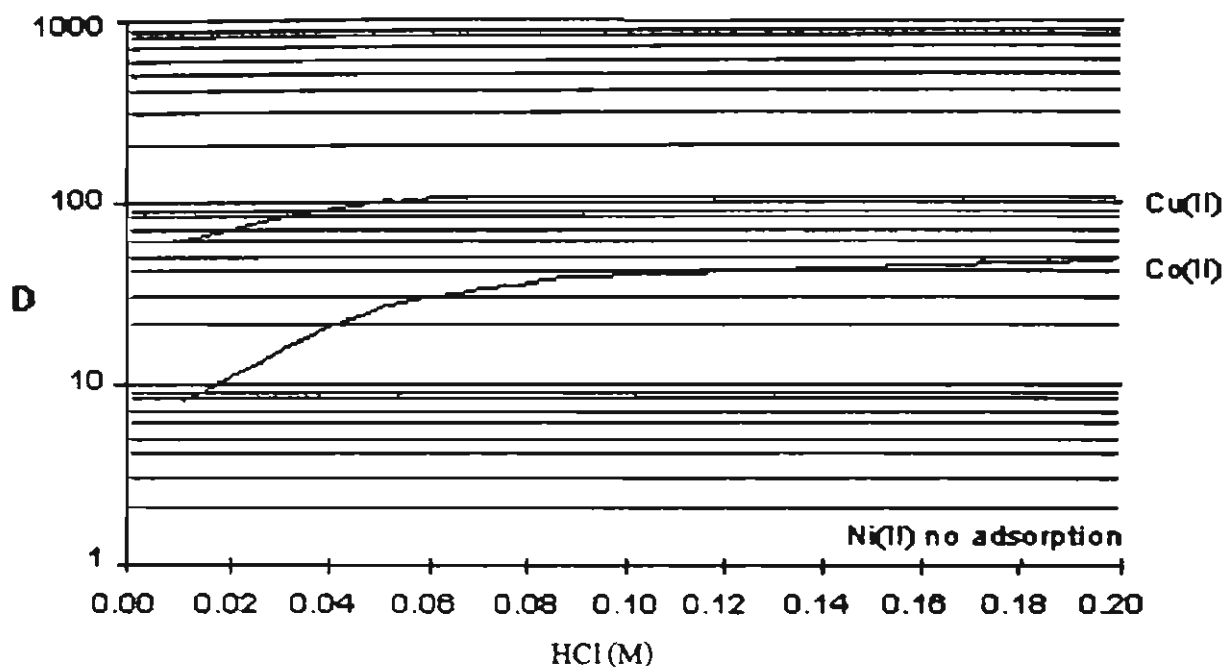
- 2-5. ถ้ามี radionuclides อื่น ๆ ปนเปื้อนอยู่กับ Cu-64 หรือ Co-55 หรือ Ga-67 วิธีใดที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ลดปริมาณการปนเปื้อนของ radionuclide

ข้อความต่อไปนี้ข้อใดถูกและข้อใดผิด

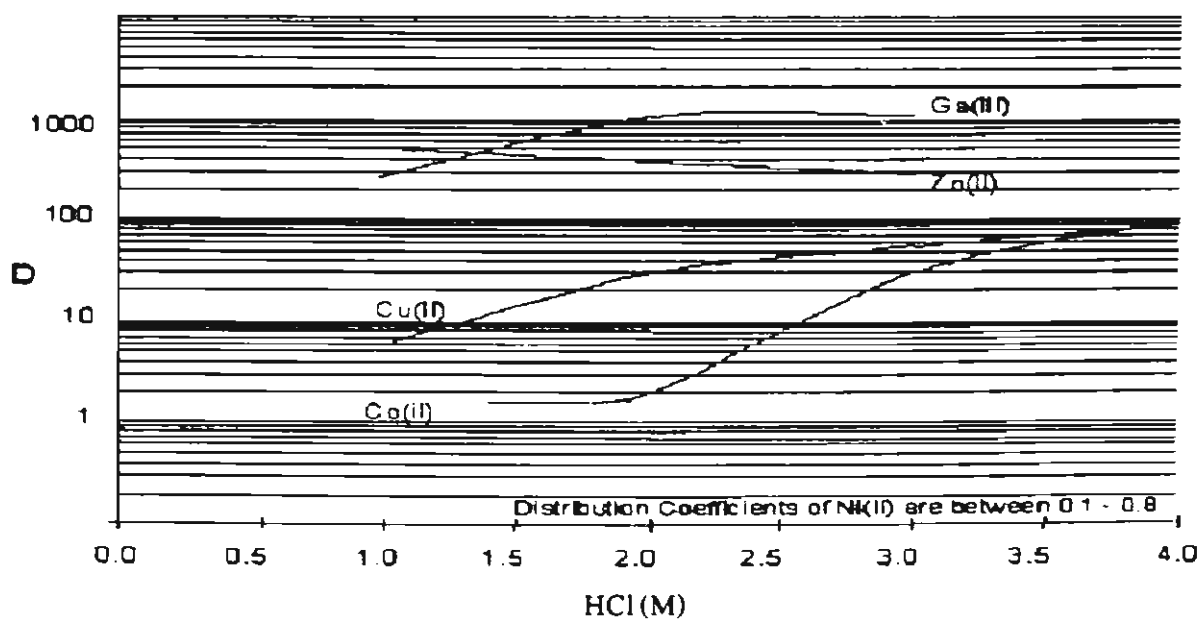
ก	กำจัด Ni-57 ออกก่อนแยก Co-55
ข	แยก Ni-57 ออกจากเป้าหมายของการยิง (bombard) ก่อนการแยก Ga-67
ค	แยก radionuclides ออกมา ช่วงก่อนเสร็จสิ้นการยิงเล็กน้อย
ง	ปล่อยให้ Ni-57 สลายตัวก่อนทำการแยก Co-55

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

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



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



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

คำตอบ

2-1. Nathan Thompson เริ่มปลูกต้นไม้ในปี 1819

แสดงการคำนวณ:

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

2 คะแนน

ถ้าปี 1995 เป็นปีที่เก็บตัวอย่าง ปีที่เริ่มปลูกต้นไม้คือปี

$$1995 - 176 = 1819 \text{ } (\pm 2)$$

1 คะแนน

3 คะแนน

2-2. จากการสลายตัวของ U-238 ขั้นตอน que แสดงการเข้าไปอยู่ในน้ำฝนของ 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 ข้อความต่อไปนี้จะข้อใดถูก 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	✓	

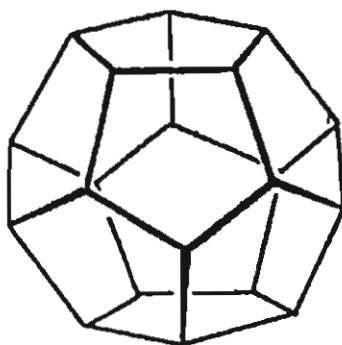
4 คะแนน

18. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 3 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

จงพิจารณาโครงสร้างของโมเลกุลต่อไปนี้

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



และ Ovalene, $C_{32}H_{14}$



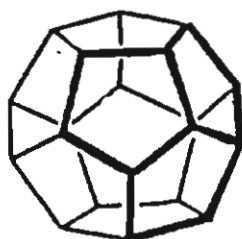
วงแหวน 5 เหลี่ยมแต่ละวงใน dodecahedrane เป็นวงแหวนขนาด 5 เหลี่ยมปกติ (regular pentagon) ขณะที่วงแหวน 6 เหลี่ยมใน ovalene จัดเป็นวงแหวนขนาด 6 เหลี่ยมปกติ (regular hexagon)

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

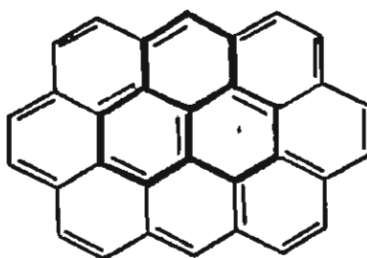
3-2 จงระบุโครงแบบ (configuration) ของมุม $\angle(CCC)$ ใน dodecahedrane และ ใน ovalene ว่าใกล้เคียงกับแบบใดที่สุด (trigonal planar, 120° ; tetrahedral, 109.5° ; or octahedral, 90°)

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

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



และวงแหวน 6 เหลี่ยม 3 วงใน ovalene



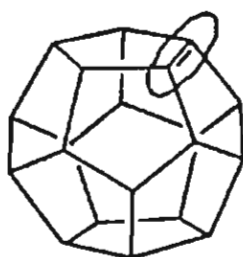
พิจารณาแกนที่ตัดผ่าน C อะตอมกลางของแต่ละ juncture ดังภาพ



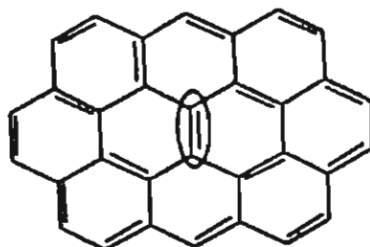
- 3-4. จงประมาณค่ามุมระหว่างแกนที่ตัดผ่าน C อะตอมกลาง กับพันธะระหว่าง C-C (มุมที่แสดงในภาพด้วย ลูกศร)
- 3-5. เมื่อนำค่ามุมที่ประมาณได้ในข้อ 3-4 มาหักลบ 90° จะทราบว่าแต่ละ juncture เบี่ยงเบนจากโครงสร้างที่แบนราบเท่าใด นักเรียนคิดว่า juncture ของวงแหวนใน dodecahedrane หรือ ovalene ที่แบนราบ

เมื่อพิจารณา polycyclic alkenes ต่อไปนี้

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



และใน ovalene



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

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

เมื่อพิจารณาโมเลกุลของ fullerenes เป็นที่ทราบกันแล้วว่าการเบี่ยงเบนจากระนาบของแต่ละ juncture ใน fullerenes จะน้อยกว่ากรณีของ dodecahedrane



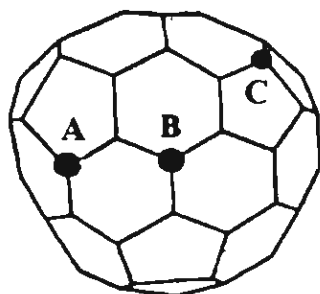
สำหรับ C_{60} นั้น ทุก juncture จะเหมือนกันหมด เมื่อพิจารณาการเติม H_2 เข้าที่พันธะ $C=C$ ของ C_{60} (วงกลมในรูป)



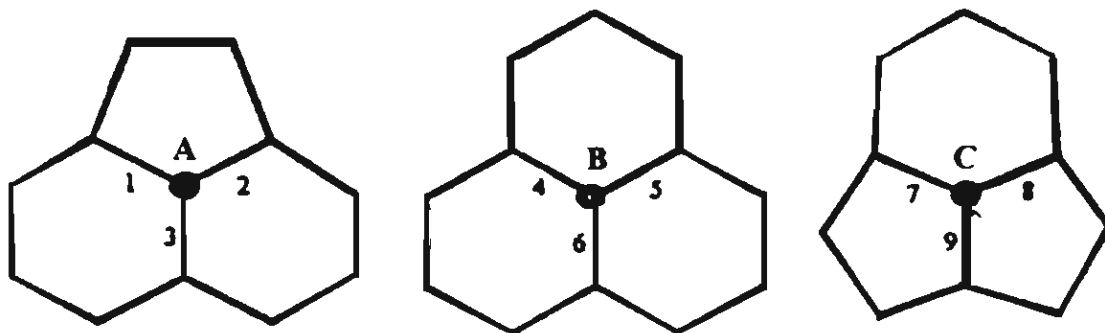
3-7. ปฏิริยาการเติม H_2 เข้าที่พันธะ $C=C$ ใน C_{60} หรือใน dodecahedrene หรือใน ovalene ที่ให้พลังงานออกมามากที่สุด (สมมุติให้พันธะคู่อยู่กับที่)

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

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



เมื่อนำ junction ที่มีอะตอมกลางเป็น A, B และ C มาแสดงแยกกันได้ดังรูป

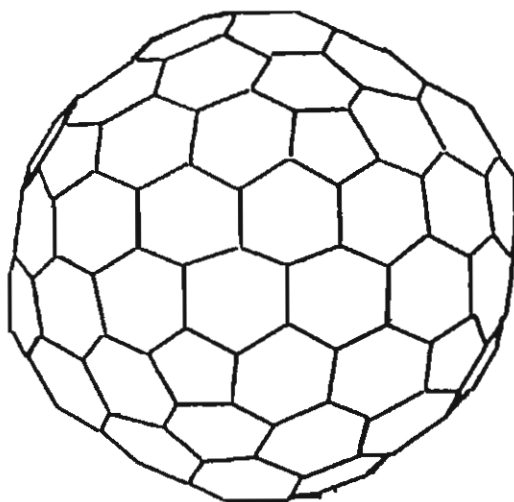


3-9. junction ใดที่เบี่ยงเบนจากระนาบแบนราบน้อยที่สุด

3-10. junction ใดที่เบี่ยงเบนจากระนาบแบนราบมากที่สุด

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

เมื่อพิจารณาโมเลกุล fullerene ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เช่น C_{180}



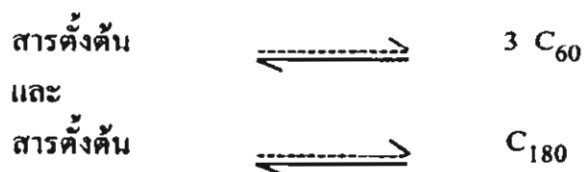
ถ้าประมาณให้ C_{60} และ C_{180} มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่สมบูรณ์แบบ

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

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

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

3-14. ในกระดานคำตอบ จงเลือกกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์กับการดำเนินไปของ
ปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



คำตอบ

3-1. มุม $\angle(\text{CCC})$ ภายในวงแหวนใน dodecahedrane และ ovalene มีค่าเท่าใด

	มุม $\angle(\text{CCC})$ (องศา)
Dodecahedrane	108
Ovalene	120

2 คะแนน

3-2. ระบุโครงแบบ (configuration) ของมุม $\angle(\text{CCC})$ 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, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ Ovalene, $\text{C}_{32}\text{H}_{14}$

109-115	องศา
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. ปฏิกริยาการเติม H_2 เข้าที่ $C=C$ ใน Dodecahedrene และ Ovalene ปฏิกริยาที่ให้พลังงานมากกว่า คือ

Dodecahedrene

Ovalene

✓

1 คะแนน

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

C_{60}

Dodecahedrene

Ovalene

✓

1 คะแนน

- 3-8. ปฏิกริยาการเติม 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. จากการเปรียบเทียบรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุล C_{60} , C_{180} และ graphite จงเลือกข้อที่ถูกต้องที่สุด
ในกระดาษคำตอบ (เกี่ยวกับค่า enthalpies of formation)

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

2 คะแนน

19. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

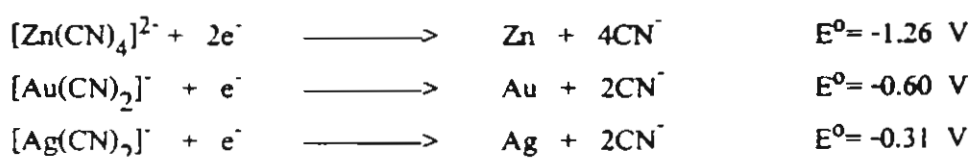
โลหะทอง มักพบอยู่ในหินพวก aluminosilicate และจะกระจายตัวอยู่ในแร่ต่าง ๆ การสกัดโลหะทองออกจากหินที่บดแล้วทำได้โดยใช้สารละลาย sodium cyanide ที่มีอากาศอยู่ ระหว่างกระบวนการสกัดโลหะทองจะถูกเปลี่ยนเป็น $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ อย่างช้า ๆ และสารเชิงซ้อนนี้จะละลายได้ในน้ำ (ปฏิกิริยา 1)

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

5-1. จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่ 1 และ 2

ทองในธรรมชาติมักอยู่ในรูปโลหะผสมกับเงิน ซึ่งเงินถูกออกซิไดซ์ด้วยสารละลาย sodium cyanide ที่มีอากาศอยู่ได้เช่นเดียวกัน

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



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

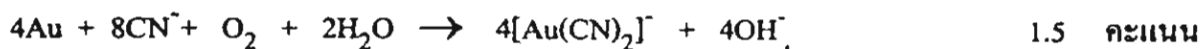
$$\text{กำหนดให้ } [\text{Au}(\text{CN})_2]^- : K_f = 4 \times 10^{28}$$

5-4. เพราะเหตุใดจึงได้มีการปรับปรุงกระบวนการสกัดทองเพื่อนำมาใช้แทนวิธีที่กล่าวมาแล้วให้เลือกคำตอบจากกระดาษคำตอบของนักเรียน

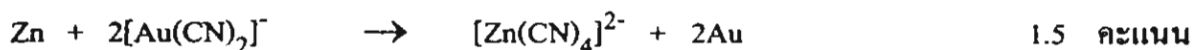
คำตอบ

5-1. เขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่ 1 และ 2 ได้ดังนี้

ปฏิกิริยา 1:



ปฏิกิริยา 2:



3 คะแนน

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

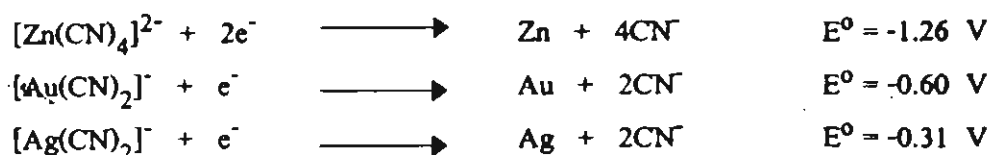
$$\text{ความเข้มข้นของ } [\text{Au}(\text{CN})_2]^- \text{ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด} = 0.010 \times 3 = 0.030 \text{ M}$$

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

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

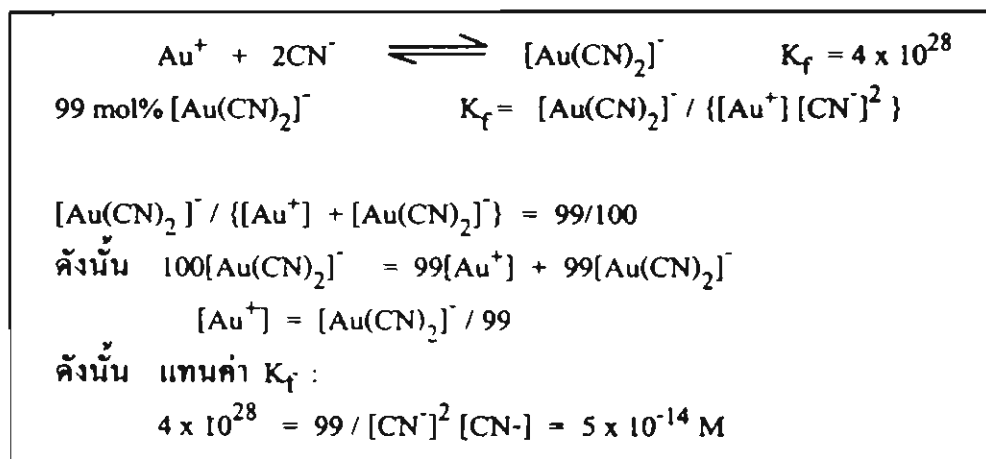
$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 0.002 \text{ M}$$

5 คะแนน



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

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



6 คะแนน

5-4. เหตุผลที่ได้มีการปรับปรุงกระบวนการสกัดทองเพื่อนำมาใช้แทนวิธีที่กล่าวมาแล้ว คือ

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

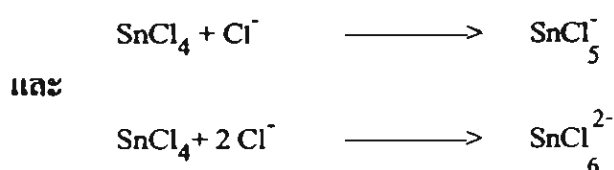
20. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 6 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

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



6-2. จงเขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตที่เป็นไปได้ ทั้ง 3 แบบของ SnCl_5^-

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

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

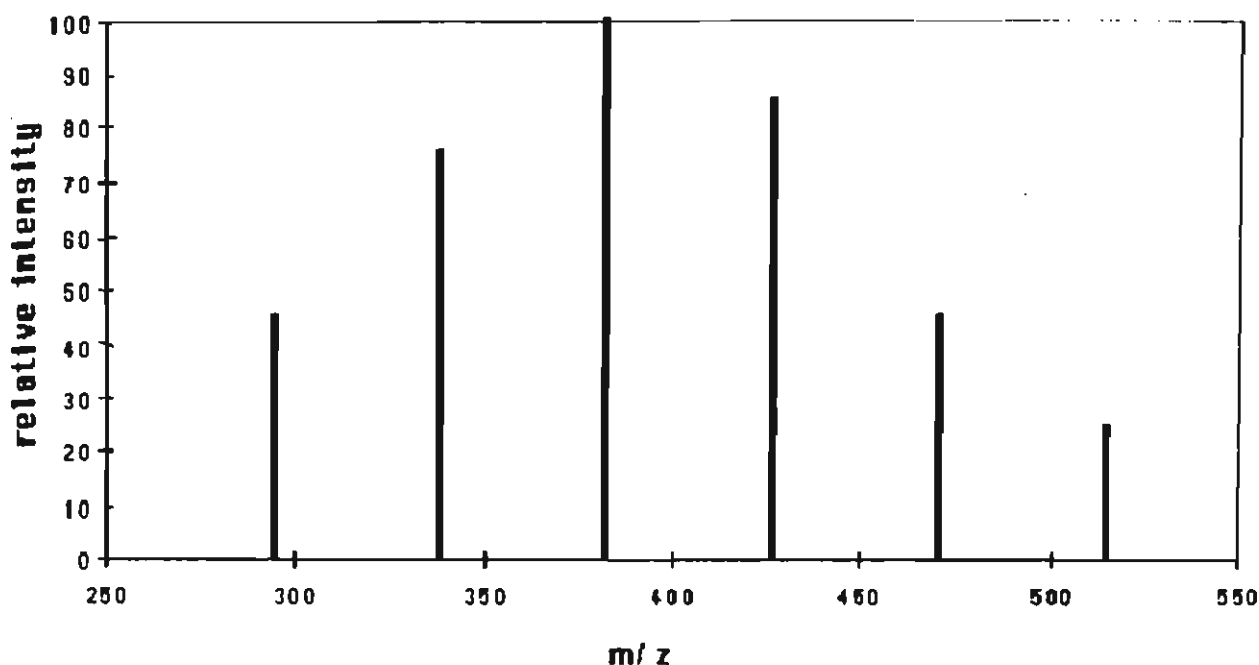
6-5. จงใช้ทฤษฎี VSEPR คาดคะเนโครงสร้างเรขาคณิตที่เหมาะสมที่สุดของ SnCl_6^{2-} เมื่อทำการวิเคราะห์สารละลายที่มี SnCl_6^{2-} (อยู่ในรูป tetrabutyl ammonium salt) โดยใช้ negative ion electrospray mass spectrometry (ESMS) พบว่าเกิดสัญญาณที่มีค่า $m/z = 295$ สมมุติให้อิโซโทปของดีบุกและโบรมีนที่มีในสารดังกล่าวคือ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

6-6. จงเขียนสูตรเคมีของสารประกอบดีบุกที่วิเคราะห์โดย ESMS ดังกล่าว

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

6-7. จงเขียนสูตรเคมีของสารประกอบดีบุกที่วิเคราะห์โดย ESMS ดังกล่าว

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



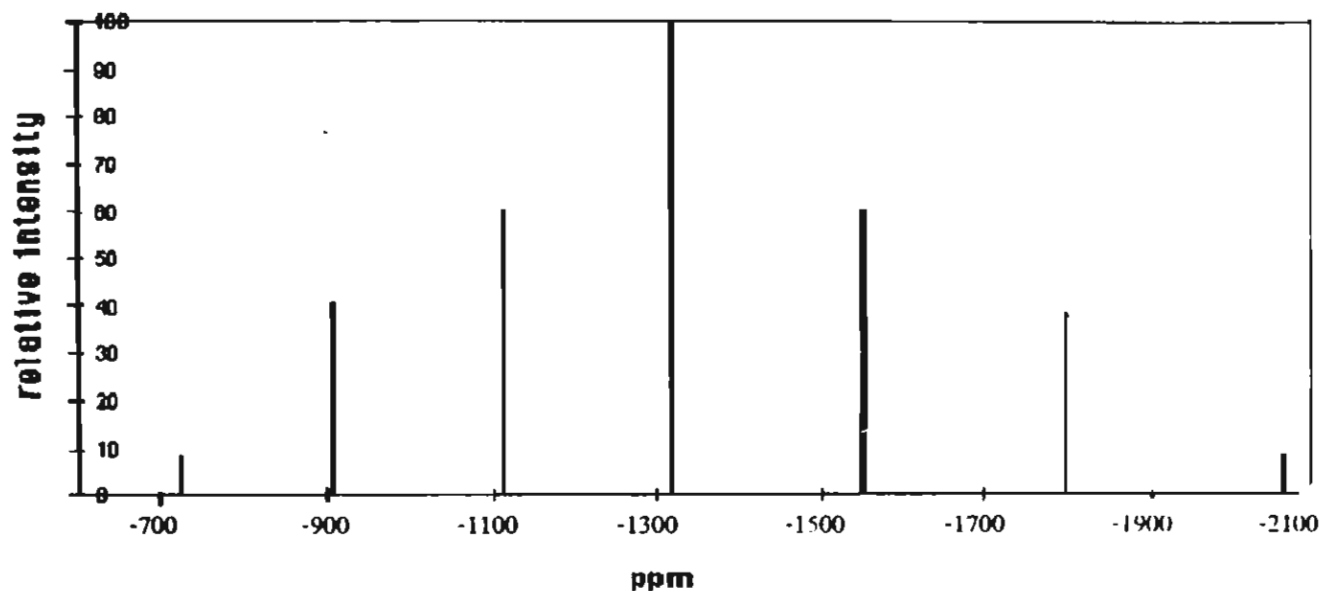
6-8. จงเขียนสูตรของสารเชิงซ้อน 4 ชนิดที่เกิดขึ้นใหม่ และแสดงค่า m/z ตามที่ระบุไว้ในกระดาษคำตอบ

^1H และ ^{13}C NMR ใช้ตรวจวิเคราะห์ชนิดของโปรตอนและ ^{13}C ที่อยู่ในสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ กัน สัญญาณจะวัดออกมาในหน่วย 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

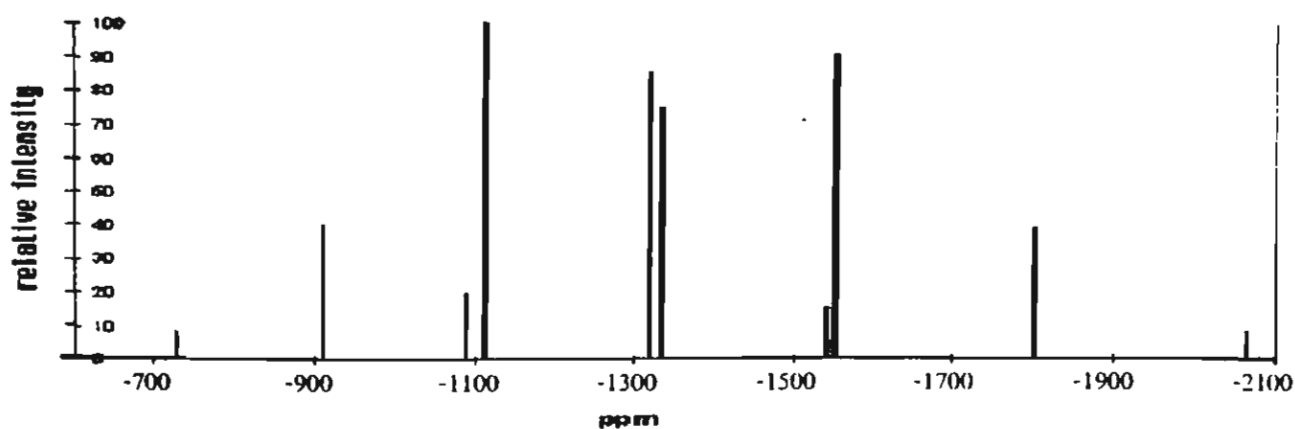
^{119}Sn NMR spectrum ของสารละลายที่มี SnCl_6^{2-} และ SnBr_6^{2-} ในอัตราส่วนจำนวนโมลเท่ากัน จะแสดงสัญญาณ 7 แห่ง (ที่ 60°C)



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

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

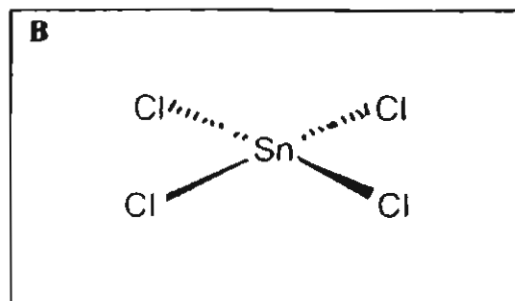
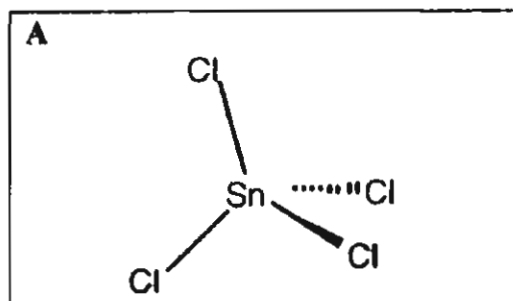
6-10. จงเขียนโครงสร้างเรขาคณิตของสารเชิงซ้อนดีบุก 4 สาร ที่อยู่ในสารละลายที่ $T = -30^\circ\text{C}$ ซึ่งให้สัญญาณ ^{119}Sn NMR ที่ -1092 และ -1115 ; -1322 และ -1336 ppm



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

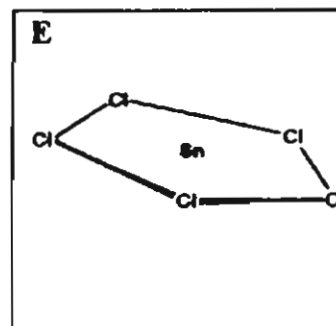
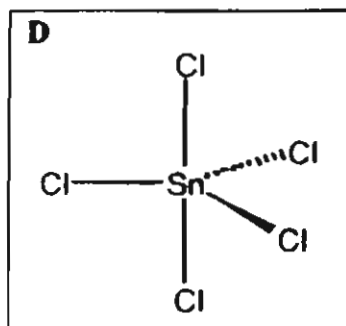
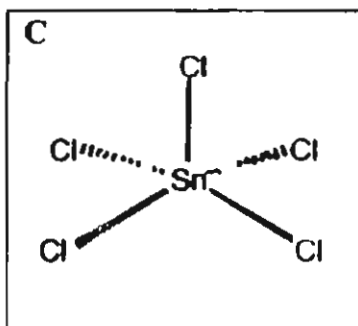
คำตอบ

6-1. เขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตที่เป็นไปได้ 2 แบบของ SnCl_4 ได้ดังนี้



1 คะแนน

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



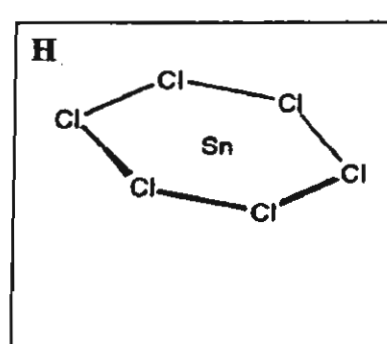
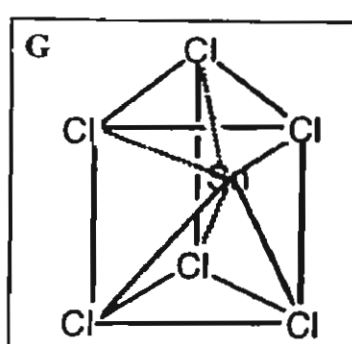
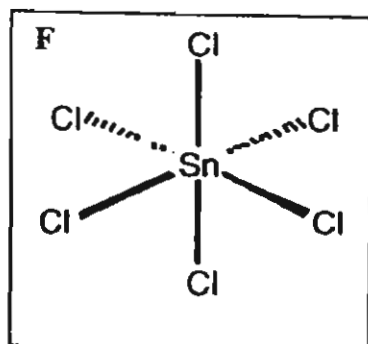
1.5 คะแนน

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

แบบ C ☐แบบ D ☒แบบ E ☐

0.5 คะแนน

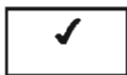
6-4. เขียนสูตรโครงสร้างเรขาคณิตทั้ง 3 โครงสร้างของ SnCl_6^{2-} ได้ดังนี้



1.5 คะแนน

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

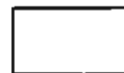
แบบ F



หรือ แบบ G

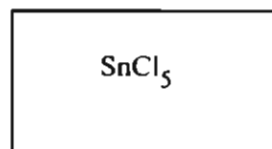


หรือ แบบ H



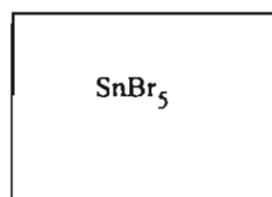
0.5 คะแนน

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



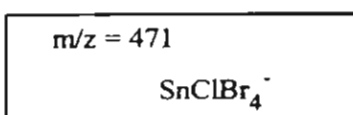
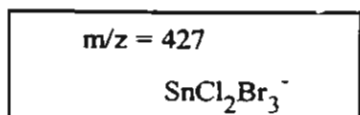
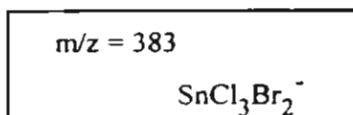
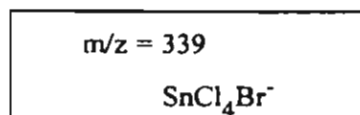
1 คะแนน

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



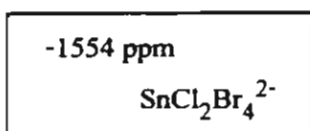
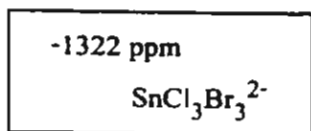
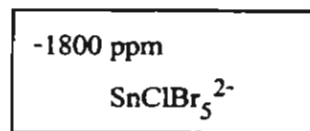
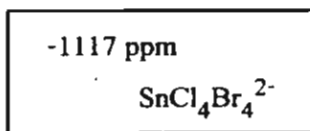
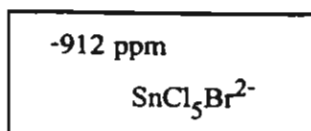
1 คะแนน

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



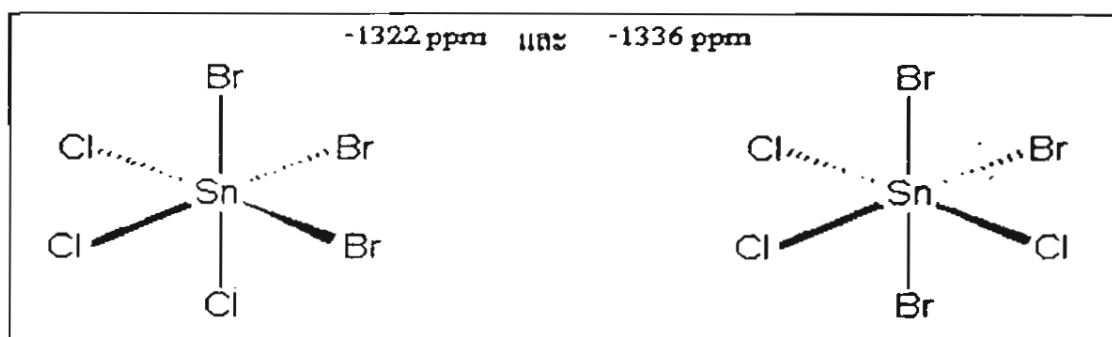
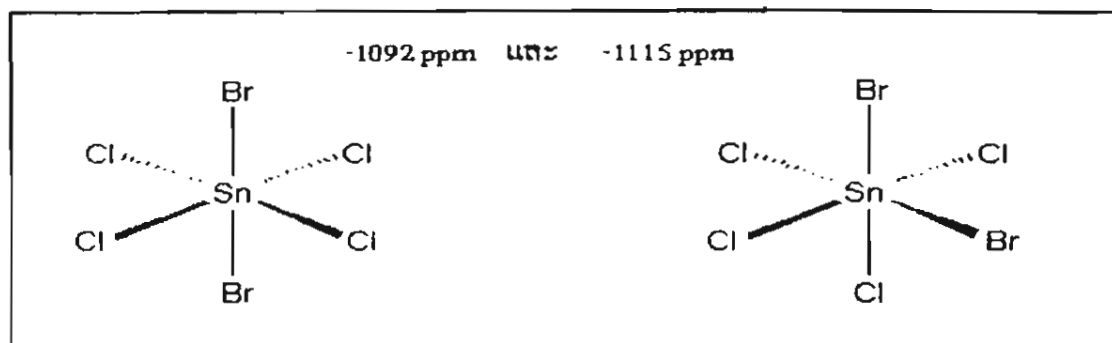
4 คะแนน

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



5 คะแนน

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



21. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 7 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

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

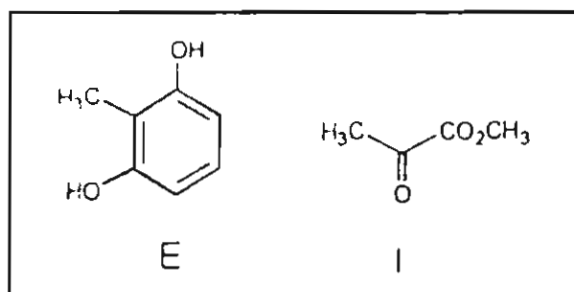
ทั้ง A และ B ละลายได้ในสารละลาย NaOH แต่ไม่ละลายในสารละลาย $NaHCO_3$

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 1H 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

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



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 ซึ่งมี conjugation เพิ่มขึ้น เพียงสารเดียว

Ozonolysis ของสาร H แล้วหยุดปฏิกิริยาโดยไม่ทำปฏิกิริยารีดักชัน 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

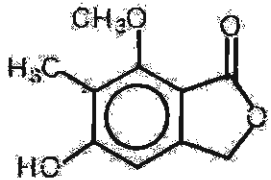
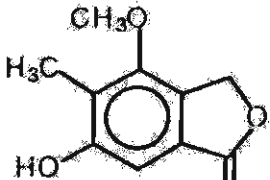
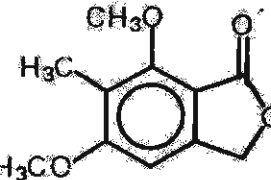
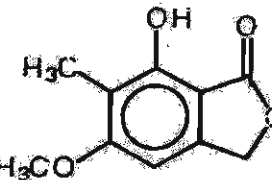
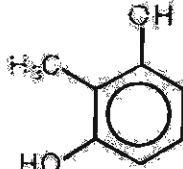
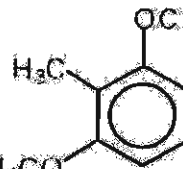
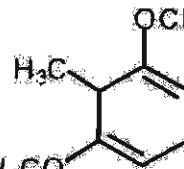
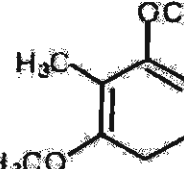
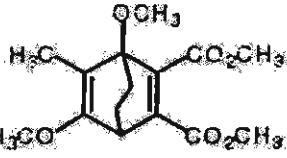
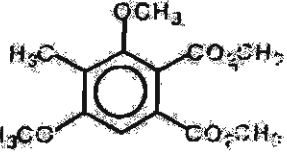
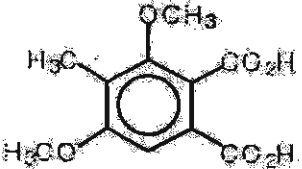
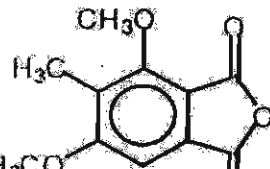
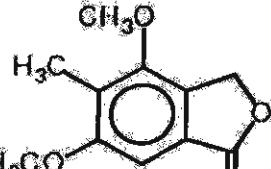
เมื่อนำสาร M มาให้ความร้อนภายใต้สุญญากาศ จะเกิดสาร N ($C_{11}H_{10}O_5$) สาร N ทำปฏิกิริยารีดักชันกับ $NaBH_4$ ใน dimethyl formamide ให้สาร C และ isomeric lactone O สาร O ได้จากปฏิกิริยา methylation ของสาร B

7-1. จงเขียนสูตรโครงสร้างของ A-O ลงในช่องสี่เหลี่ยมที่กำหนดไว้ในกระดาษคำตอบ

7-2. จงเขียนสูตรโครงสร้างอีกแบบหนึ่งของสาร B ลงในช่องสี่เหลี่ยมช่องสุดท้ายในกระดาษคำตอบ

คำตอบ

7-1. เขียนสูตรโครงสร้างของ A-O ลงในช่องที่เลขที่ที่กำหนดให้ได้ดังนี้

 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

เอนทัลปีของการเกิด (standard enthalpy of formation) ของ $\text{CO}_2(\text{g})$ และ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ที่ 25.00°C คือ -393.51 และ $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ตามลำดับ ค่าคงที่ของแก๊ส (R) คือ $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (มวลอะตอม : H = 1.0, C = 12.0, O = 16)

สารตัวอย่างของแข็ง Qหนัก 0.6000 g ซึ่งเผาไหม้กับออกซิเจนที่มากเกินไปในบอมบ์แคลอริมิเตอร์ ซึ่งมีน้ำอยู่ 710.0 g ที่ 25.000°C หลังจากปฏิกิริยาเสร็จสิ้นสมบูรณ์ พบว่าน้ำมีอุณหภูมิเป็น 27.250°C ได้ $\text{CO}_2(\text{g})$ 1.5144 g และ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 0.2656 g

- 1.1 จงหาสูตรโมเลกุลของ Q และเขียนสมการที่ดุลแล้วพร้อมระบุสถานะของสารทุกตัว สำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ของ Q

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

- 1.2 จงคำนวณความจุความร้อนของแคลอริมิเตอร์ (ไม่รวมน้ำ)
- 1.3 จงคำนวณเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิด (ΔH_f°) ของ Q

ส่วน B

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

สมมติว่ามี 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

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

เมื่อ T_f คือจุดเยือกแข็งของสารละลาย T_f^0 คือจุดเยือกแข็งของตัวทำละลาย ΔH_f คือความร้อนของการหลอม (heat of fusion) ของตัวทำละลาย และ X_s คือเศษส่วน โมล (mole fraction) ของตัวถูกละลาย มวลโมเลกุลของเบนซีนคือ 78.0 g mol^{-1} ที่ 1 atm เบนซีนบริสุทธิ์แข็งตัวที่ 5.40°C . 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

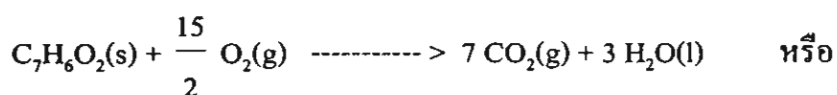
- 1-1. จงหาสูตรโมเลกุลของ Q และเขียนสมการที่ดุลแล้วพร้อมระบุสถานะของสารทุกตัว สำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ของ Q

การคำนวณ

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

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

มวลสูตรของ $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = 122$



1. จงคำนวณค่าความจุความร้อนของแคลอริมิเตอร์(ไม่รวมน้ำ)

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

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

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

$$= 6730 \text{ J K}^{-1}$$

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

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

ความจุความร้อนของแคลอริมิเตอร์ = 3759 J K⁻¹

1. หงคำนวณ เอนทาลปีมาตรฐานของการเกิด (ΔH°) ของ Q

การคำนวณ

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

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

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

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

 ΔH°_f ของ Q คือ -532 kJ mol^{-1}

ส่วน B

1-4. จงแสดงการคำนวณว่า Q เป็นโมโนเมอร์ หรือไดเมอร์เมื่ออยู่ในเบนซีน โดยคิดว่า Q เป็นโมโนเมอร์ในน้ำ

คำนวณ

$C_B(\text{mol L}^{-1})$	0.0118	0.0478	0.0981	0.156
$C_W(\text{mol L}^{-1})$	0.00281	0.00566	0.00812	0.0102
Either $C_B \cdot C_W$	4.20	8.44	12.1	15.3
หรือ $C_B^2 \cdot C_W$	1.49×10^3	1.49×10^3	1.49×10^3	1.50×10^3
หรือ $\sqrt{C_B \cdot C_W}$	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 เป็นไคเมอร์ในเบนซีน มวลโมเลกุลจะเท่ากับ 244

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

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

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

T_f ของสารละลายคือ 4.54 $^\circ\text{C}$

23. ข้อสอบภาคทฤษฎี ข้อ 5 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

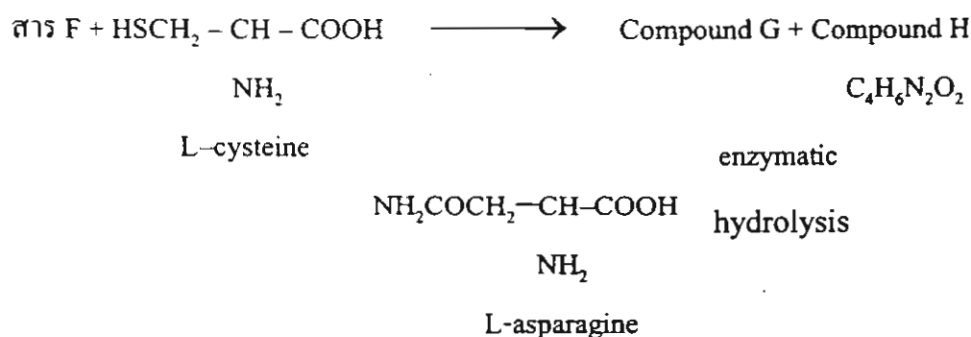
เมล็ดของพืชตระกูล *Rosaceae* มี Glycoside A ($C_{20}H_{27}NO_{11}$) ซึ่งไม่เกิดปฏิกิริยากับสารละลาย Benedicts' หรือสารละลาย Fehling's การย่อย A ด้วยเอนไซม์ได้ (-) B, C_8H_7NO และ C, $C_{12}H_{22}O_{11}$, แต่การย่อยอย่างสมบูรณ์ด้วยกรดได้สาร (+) D, $C_6H_{12}O_6$ and (-) E, $C_8H_8O_3$

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

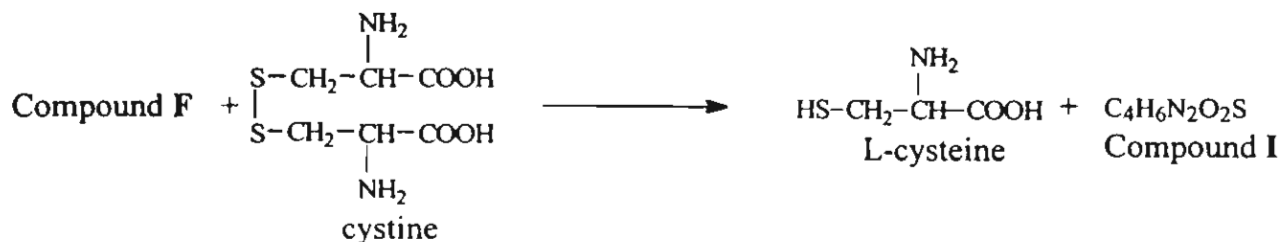
($\pm$) B เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง benzaldehyde, $NaHSO_3$ และ $NaCN$ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรด (acidic hydrolysis) ได้สาร ($\pm$) E, $C_8H_8O_3$.

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

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



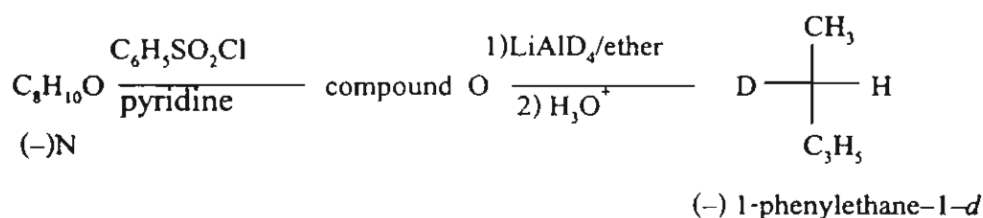
สำหรับสาร F ที่มีอยู่ในร่างกายมนุษย์ในปริมาณน้อยนั้น เชื่อกันว่าจะถูกลดความเป็นพิษลงโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างสาร F กับ cystine เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ L-cysteine และสาร I, $C_4H_6N_2O_2S$ ซึ่งร่างกายจะขับสาร I ออกมาทางปัสสาวะดังสมการ (ไม่ได้แสดงลักษณะทางสเตอริโอเคมี)



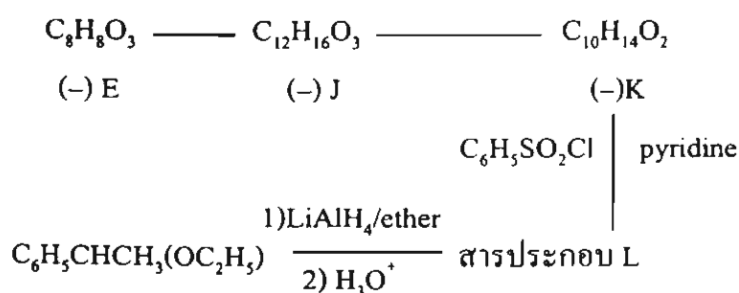
สาร I ไม่ดูดกลืนแสง IR ในช่วง $2150-2250 \text{ cm}^{-1}$ แต่ดูดกลืนที่ 1640 cm^{-1} และยังพบการดูดกลืนของหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group)

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

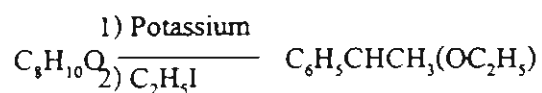
(-) เตรียม 1-Phenylethane-1-d, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$) สามารถเตรียมได้ในรูป optically active และการเบนแสงระนาบเดียว $[\alpha]_D$ ของสารนี้มีค่าเท่ากับ -0.6.



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



สารประกอบ (-) M เตรียมได้จากสารประกอบ (-) N ดังสมการ



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

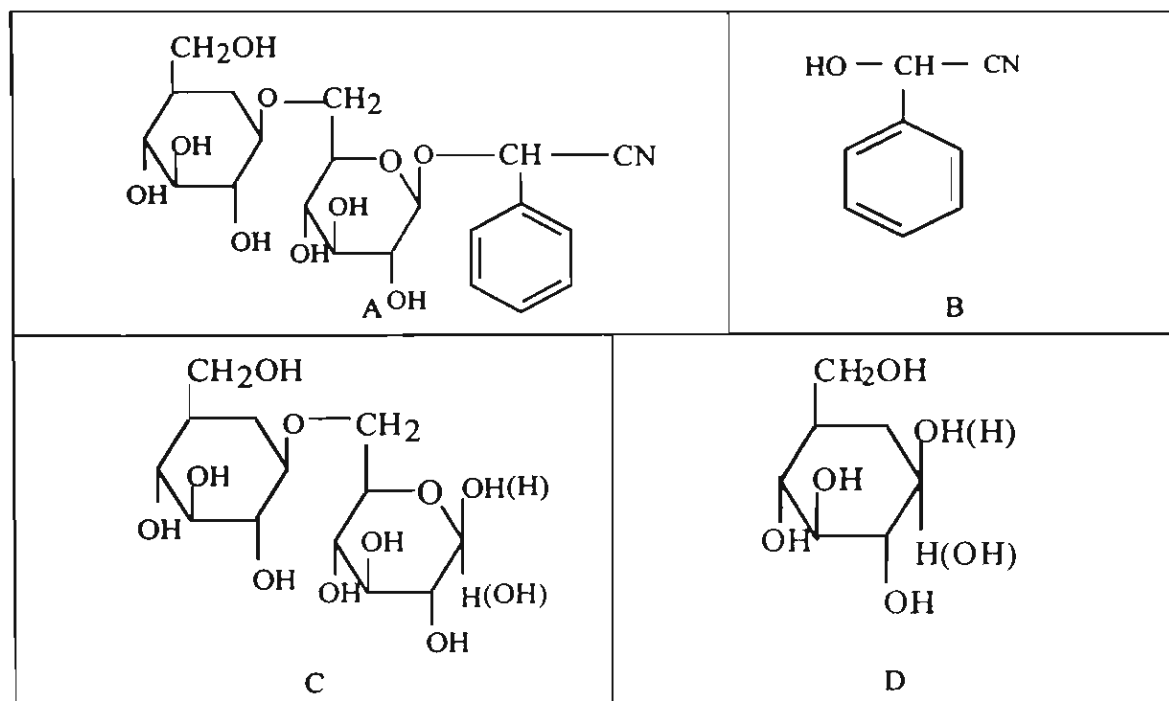
5-4. เลือกกลไกการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาของสาร O ไปเป็น (-) 1-phenylethane-1-d.

ตาราง 5.1 แสดงการดูดกลืนอินฟราเรด

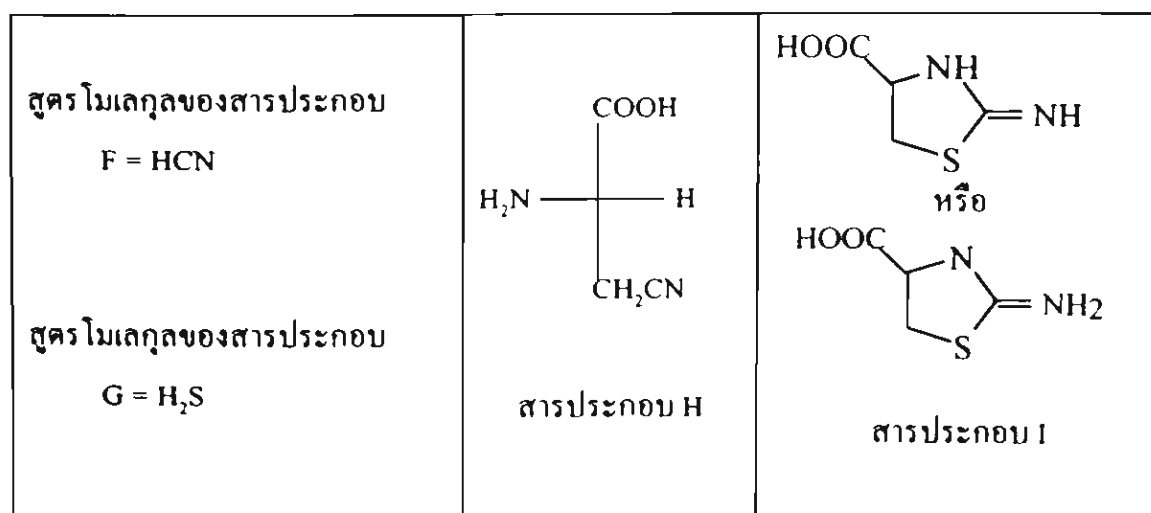
การสั่นแบบยืด	ช่วงเลขคลื่น(cm^{-1})	การสั่นแบบยืด	ช่วงเลขคลื่น(cm^{-1})
C-H (alkane)	2850-2960	O-H (free alcohol)	3400-3600
C-H (alkene)	3020-3100	O-H (H-bonded alcohol)	3300-3500
C=C	1650-1670	O-H (acid)	2500-3100
C-H (alkyne)	3300	C-O	1030-1150
$\text{C}\equiv\text{C}$	2100-2260	NH, NH_2	3310-3550
C-H (aromatics)	3030	C-N	1030, 1230
C=C (aromatics)	1500-1600	C=N	1600-1700
C-H (aldehyde)	2700-2775, 2820-2900	$\text{C}\equiv\text{N}$	2210-2260
C=O	1670-1780		

คำตอบ

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



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



5-3. จงหาการจัดเรียงตัวสัมบูรณ์ (absolute configuration) ของสาร (-) E และโครงสร้าง พร้อม
ลักษณะการจัดเรียงตัวของอินเดอมิเคียท(J-O) รวมทั้งบอกด้วยว่าเป็นการจัดเรียงตัวแบบ R
หรือ S

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

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

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

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 ที่หมู่

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

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

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

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

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

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

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

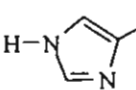
B7	Gly-NH ₂ (Glycinamide)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

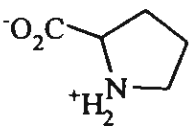
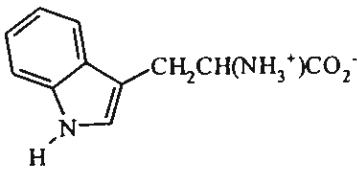
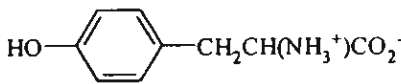
- 6-3. เมื่อให้เปปไทด์ B8 ทำปฏิกิริยากับ DNFB แล้วย่อยด้วยกรดแก่อย่างสมบูรณ์ได้ DNP-Cys เป็นองค์ประกอบตัวหนึ่ง จงเขียนลำดับกรดอะมิโนของ B8
- 6-4. ทำการพิสูจน์ได้ว่าเปปไทด์ B9 มี Asp เป็น N-terminal amino acids และมี Leu เป็น C-terminal amino acids จงเขียนลำดับกรดอะมิโนของ B9
- 6-5. เขียนโครงสร้างของเปปไทด์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

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

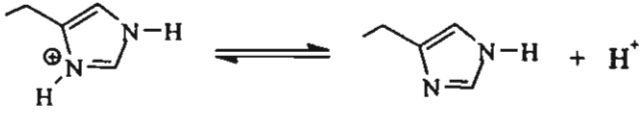
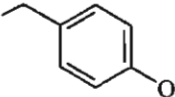
- 6-6. เขียนโครงสร้างของเปปไทด์ A โดยใช้อักษรย่อให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น โดยใช้ข้อมูลใหม่นี้ พร้อมทั้งเขียนวงกลมล้อมรอบส่วนของเปปไทด์ที่เป็นแหล่งของแอมโมเนียทุกส่วน
- 6-7. จงคำนวณหาค่า the isoelectric point (pI) ของ A โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ 2

ตาราง 1: สูตรและสัญลักษณ์ของกรดอะมิโนที่ isoelectric point

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

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

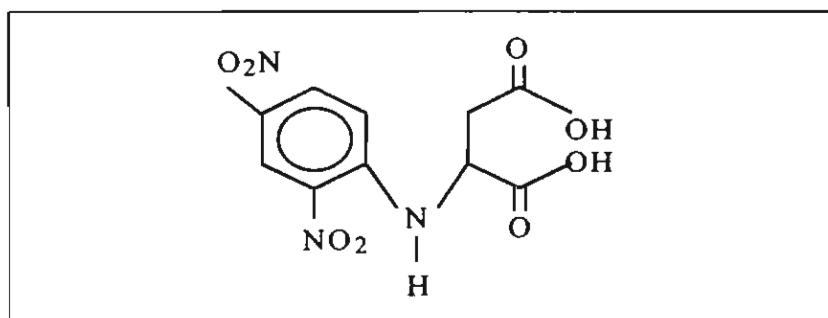
ตาราง 2: pK_a ของ Groups ที่สำคัญในกรดอะมิโน

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

คำตอบ

6-1. 2 จำนวนหมู่ sulfonic acid ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ disulfide bond

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



6-3. ลำดับกรดอะมิโนของ B8 คือ

Cys – Tyr – Ile – Glu

6-4. ลำดับกรดอะมิโนของ B9 คือ

Asp – Gya – Pro – Leu

6-5. โครงสร้างของ A คือ

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

6-6. จงเขียนโครงสร้าง A ที่ปรับปรุงแล้วและวงรอบส่วนที่เป็นแหล่งของแอมโมเนีย

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

6-7. ค่า isoelectric point ของ A คือ

9

25. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2534 (ประเทศโปแลนด์)

คำถาม

ปัญหาข้อที่ 2

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

I. อุปกรณ์ประกอบด้วย

1. บีกเกอร์แห้ง 2 ใบ สำหรับคอปเปอร์อิเล็กโทรด และสังกะสีอิเล็กโทรด
2. ขวด 3 ใบ บรรจุสารละลายในน้ำของ CuSO_4 , ZnSO_4 และ NH_3
3. บีกเกอร์บรรจุแถบกระดาษกรองที่ตัดตามยาว เพื่อให้เตรียมสะพานไอออน (Salt Bridge)
4. บีกเกอร์บรรจุสารละลายในน้ำของ KNO_3
5. ปิเปต 3 อัน สำหรับใช้กับสารละลาย CuSO_4 , ZnSO_4 , NH_3 ตามแถบสีข้างขวด
6. คิววิตโวลต์มิเตอร์ 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 ลงไปตามลำดับเพื่อให้เกิดครึ่งเซลล์ Cu/Cu^{2+} และ Zn/Zn^{2+}
 - ผสมแถบกระดาษบนแท่งแก้วให้ปลายทั้งสองห้อยลงเสมอกัน จุ่มปลายทั้งสองนั้นลงในสารละลาย KNO_3 แล้วให้สารละลายซึมขึ้นบนแถบกระดาษ จนแถบกระดาษเปื้อกหมด ๆ แล้วยกขึ้น นำปลายหนึ่งจุ่มลงในสารละลาย ZnSO_4 ดังในภาพที่ 2
 - ต่อสายไฟปลายสีแดงเข้ากับขั้วทองแดง สีน้ำเงินเข้ากับขั้วสังกะสี
2. การวัดค่า EMF ของเซลล์แดเนียล (E_x)

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

3. การวัดค่า EMF ของเซลล์ (E_o)

หลังจากเติมสารละลายที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน (สารละลาย NH_3)

ลงใน Cu/Cu^{2+} อิเล็กโทรด

ใช้ปิเปตพร้อมลูกยางดูดสารละลายแอมโมเนียขึ้นมา 20 cm^3 แล้ว ถ่ายลง

ในสารละลาย CuSO_4 คนด้วยแท่งแก้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายอยู่แล้วอย่างช้า ๆ

และหลาย ๆ ครั้ง จนกระทั่งได้สารละลายสีน้ำเงินแก่ที่มีความเข้มข้นสม่ำเสมอ

อย่างคนแท่งแก้วออกจากสารละลาย วัด EMF ดังข้อ 2 เพื่อบันทึกค่า E_o

4. การวัด EMF ของเซลล์ (E_c)

หลังจากการเติมสารละลาย NH_3 เพื่อไปเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (สาร

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

ไว้อย่างเดิม เติมสารละลาย NH_3 20 cm^3 ลงใน ZnSO_4 โดยใช้ปิเปต

กับลูกยางดูด NH_3 โดยไม่ทำอะไรกับอิเล็กโทรดเลย วัดค่า EMF ของเซลล์

ตามข้อ 3 จงบันทึกค่าที่

วัดได้ให้เป็นค่า E_c

จงระวัง : คูณ NH_3 ด้วยปิเปตกับลูกยางเท่านั้น (คุณภาพประกอบ)

II. การคำนวณตามทฤษฎี

1. สมการของเนินส์ แสดงความสัมพันธ์ของค่าเหล่านี้กับอัตราส่วนความเข้มข้นของสารละลาย

ค่าคงที่สำหรับการคำนวณ กำหนดให้ดังนี้

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

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

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

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

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

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

3. ในการแปลงค่าความเข้มข้นที่เป็นโมลต่อลิตร (c_i) ให้เป็นค่าที่เหมาะสมของ

ionic activity (a_i) จำเป็นต้องทราบ activity coefficient (f_i) ของไอออนต่างๆ ซึ่งคำนวณได้จากสมการ $a_i = f_i \times c_i$ ค่า f_i ให้ไว้ในกระดาษค่าต่อส่วน activity coefficient ของ NH_3 ถือว่าเท่ากับ 1

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

III. จงตอบคำถามต่อไปนี้

1. คำนวณค่าความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) ของไอออน Cu^{2+} และ Zn^{2+} ในเซลล์แดเนียล ก่อนที่จะเติมสารละลาย NH_3
2. หาค่า EMF มาตรฐาน (ΔE°) ของเซลล์แดเนียลของท่านโดยใช้สมการของเนิร์นสต์
3. คำนวณความเข้มข้นทั้งหมดของสารละลาย NH_3 ในแต่ละครึ่งเซลล์
4. คำนวณความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) ของ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และ ความเข้มข้นของแอมโมเนียอิสระ (NH_3) ที่ยังไม่ได้รวมกับ Cu^{2+} ในเซลล์แบบ B หลังการเติมสารละลาย NH_3 กับสารละลาย CuSO_4 แล้ว
5. คำนวณค่าคงที่ของการเกิด (formation constant) ทางเทอร์โมไดนามิกส์ คือ ค่าคงที่รวม $\ln \beta_4$ หรือ $\ln K_4$ และ β_4 หรือ K_4 สำหรับ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ อีออน
6. คำนวณความเข้มข้น $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และความเข้มข้นของแอมโมเนียอิสระ $[\text{NH}_3]_e$ ในสารละลายของเซลล์แบบ C หลังจากการเติม NH_3 ให้แก่ Zn/Zn^{2+} อิเล็กโทรด
7. จงหาค่า formation constant ทางเทอร์โมไดนามิกส์ คือ ค่าคงที่รวม $\ln \beta_4$ หรือ $\ln K_4$ และ β_4 หรือ K_4 สำหรับ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ อีออน
8. กรอกลงในตาราง

คำตอบ

II

	หน่วย	ค่าที่ตอบ	คะแนน	
T	K	303		
$^d\text{CuSO}_4$	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.0105	0.5	(> 2%) 0
$^d\text{ZnSO}_4$	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.0114	0.5	(> 2%) 0
$^d\text{NH}_3$	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.9891	0.5	(> 2%) 0
$^f\text{Cu}^{2+}$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	0.17		
$^f\text{Zn}^{2+}$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	0.24		
$^c\text{Cu}^{2+}$	mol dm^{-3}	0.0909	0.5	(> 5%) 0
$^c\text{Zn}^{2+}$	mol dm^{-3}	0.0048	0.5	(> 5%) 0
$^c\text{NH}_3$	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

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

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

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 ของสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์หนัก 1 กรัม
3. ค่า iodine number หมายถึง มวลของ iodine (I) ในหน่วยกรัม ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์หนัก 100 กรัม

กำหนดค่า มวลอะตอมของ

$$\begin{array}{ll} \text{I} = 126.90 & \text{O} = 16.00 \\ \text{K} = 39.10 & \text{H} = 1.01 \end{array}$$

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 ลงในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 mL เติมสารละลายผสมระหว่าง ethanol: ether (1:1) ประมาณ 100 mL จากนั้นเติมอินดิเคเตอร์ จำนวน 5 หยด แล้วทำการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน KOH 0.1000 M

จงคำนวณหาค่า acid number

2. การหาค่า saponification number

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

สำหรับขวดกั่นกลมและ condenser จะเตรียมไว้ให้ในตู้ควัน

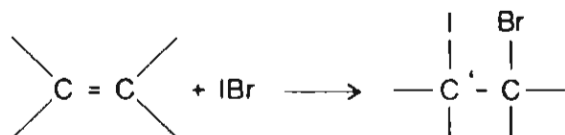
วิธีทดลอง ปิเปตสารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์ ปริมาณ 2.00 mL ลงในขวดกั่นกลมขนาด 250 mL จากนั้นให้เติมสารละลายมาตรฐาน KOH ใน EtOH 0.5000 M จำนวน 25.0 mL แล้วทำการ reflux ของผสมนี้ด้วย heating mantle ในตู้ควัน เป็นเวลา 30 นาที (ในการใช้ heating mantle ให้นักเรียนเปิดไปที่หมายเลข 10 เป็นเวลา 7 นาที แล้วให้ลดลงมาเป็นหมายเลข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

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

จงคำนวณหาค่า saponification number

3. การหาค่า iodine number

สำหรับการทดลองนี้จะใช้ iodobromine ทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในกรดไขมันไม่อิ่มตัวดังสมการ



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



ซึ่งปริมาณของ iodine ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา สามารถหาได้โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน thiosulphate

คำเตือน ให้นักเรียนระวังการใช้สารละลาย IBr หากทำหกให้นำสารละลาย thiosulphate มาดองบน IBr ทันที

สารเคมีและอุปกรณ์ : สารละลายตัวอย่างกรดและเอสเทอร์
 สารละลาย Hanus 0.2000 M (IBr in AcOH)
 Dichloromethane
 สารละลาย KI ในน้ำกลั่น 15 %
 น้ำกลั่น
 สารละลาย sodium thiosulphate 0.2000 M
 น้ำแข็ง
 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 แล้วนำไปเก็บในที่มืดได้ดั่งวัน เป็นเวลา 30 นาที ในระหว่างที่เก็บไว้ได้ดั่งวันให้นักเรียนเขย่าขวดรูปชมพู่เป็นครั้งคราว เมื่อครบ 30 นาทีแล้วให้นำขวดรูปชมพู่ออกมาเติมสารละลาย KI เข้มข้น 15% ปริมาณ 10 mL แล้วเขย่าให้เข้ากัน เติมน้ำกลั่นปริมาณ 100 mL ลงไป ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย sodium thiosulphate 0.2000 M จนกระทั่งสารละลายเริ่มเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน แล้วเติมน้ำแข็งปริมาณ 3 mL ลงไป ทำการไทเทรตต่อจนกระทั่งสารละลายสีน้ำเงินจางหายไป

จงคำนวณหาค่า Iodine number

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

คำตอบ

นักเรียนนำปริมาตรเฉลี่ยที่ได้จากการไทเทรตในแต่ละการทดลองมาคำนวณ

1) การหา acid number

สมมติให้ปริมาตรเฉลี่ย สารละลาย 0.100 M KOH ที่ใช้ไทเทรตตัวอย่าง 20.4 mL

มวลโมเลกุล KOH = 56.11

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

mg ของ KOH ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดในตัวอย่าง 1 g = 2.04×56.11

Acid number = 114.46 mg

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

2) การหา Saponification number

ในการทดลองนี้ สมมติให้ใช้ปริมาตร 0.100 M HCl ในการไทเทรต 17.3 mL

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

mmol HCl ที่พอดีกับ KOH ที่เหลือจากปฏิกิริยา Saponification

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

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

mg ของ KOH ที่ใช้สำหรับปฏิกิริยา Saponification

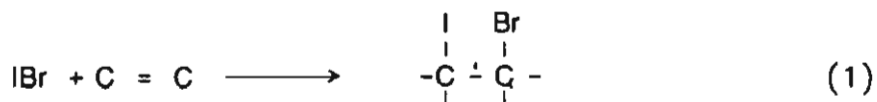
$$= 3.85 \times 56.11 = 216.0 \text{ mg}$$

Saponification number

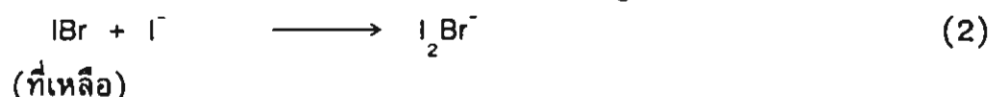
$$= 216.0$$

3) การหา Iodine number

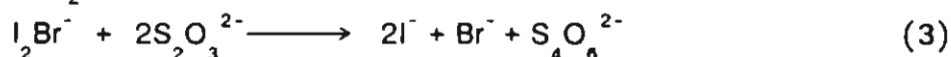
สมมติให้ปริมาตรของสารละลาย 0.2000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่ใช้ไทเทรต 33.1 mL
 IBr จากสารละลาย 0.2000 M Hanus เข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่



IBr ที่เหลือทำปฏิกิริยากับ I^- จาก KI ได้ไอโอดีน I_2Br^-



ไทเทรต I_2Br^- กับโซเดียมไธโอซัลเฟต



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

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

$$= 3.31 \text{ mmol}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. การไทเทรต

ปริมาณเฉลี่ยที่ได้.....

ค่า Acid Number.....

2. การไทเทรต

ปริมาณเฉลี่ยที่ได้.....

ค่า Saponification Number.....

3. การไทเทรต

ปริมาณเฉลี่ยที่ได้.....

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 (การหาปริมาณโบรไมด์ด้วยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ กับสารละลายไซโอไซยาเนตหลังจากตกตะกอนด้วยซิลเวอร์ไอออนที่มากเกินไป)

สิ่งที่นักเรียนควรระวัง

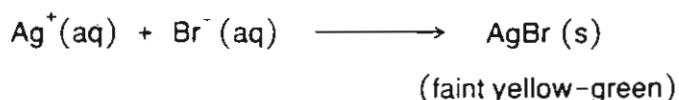
นักเรียนจะต้องคำนึงถึงเรื่องของตัวเลขนัยสำคัญที่มีผลต่อการทดลอง

นักเรียนจะต้องทำการทดลองการวิเคราะห์โดยใช้สารละลายตัวอย่าง silver nitrate และ potassium thiocyanate ที่จัดไว้ให้เท่านั้น หากนักเรียนใช้หมดจะไม่ได้รับเพิ่มเติม

นักเรียนจะได้รับปิเปตขนาด 25 mL เพียง 1 อัน

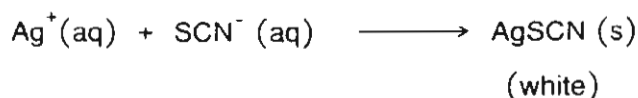
หลักการ

โบรไมด์จะตกตะกอนในรูปของซิลเวอร์โบรไมด์ได้ภายหลังจากการเติมซิลเวอร์ไอออน ที่มากเกินไปลงไปถึงสมการ

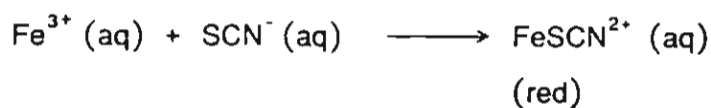


ปริมาณของซิลเวอร์ไอออนที่เกิน จะทำปฏิกิริยากับสารละลาย thiocyanate ที่ทราบ ความเข้มข้นที่แน่นอน (ค่าความเข้มข้นของ thiocyanate ได้จากการเทียบมาตรฐานที่ทำมาก่อนหน้านี้แล้ว)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการไทเทรตระหว่างซิลเวอร์ไอออนที่เกินกับสารละลาย thiocyanate ได้ผลผลิตเป็นตะกอนของ silver thiocyanate ดังสมการ



สารละลายของ Fe (III) ที่เดิมเป็นอินดิเคเตอร์ในปฏิกิริยา จะมีสีแดงเมื่อถึงจุดสมมูล (equivalence point)



a. วิธีทดลอง

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

I. การหา bromide ในสารละลายตัวอย่าง

จากสารละลายตัวอย่าง bromide ในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 mL เติมน้ำจนถึง ขีดบอกริมาตร

ปิเปตสารละลายตัวอย่างที่เตรียมได้ ครึ่งละ 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) ในระหว่างการไทเทรตที่ใกล้ถึงจุดยุติจะต้องเขย่าขวดอย่างแรงและล้าง ขอบขวดด้วยน้ำกลั่น 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 1
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

$$\begin{aligned}\text{กำหนดค่า } K_{sp}(\text{AgBr}) &= 5.00 \times 10^{-13} \\ K_{sp}(\text{AgSCN}) &= 1.00 \times 10^{-12}\end{aligned}$$

ในการคำนวณไม่ต้องคำนึงถึงผลของ pH และ Fe(III) ที่มีอยู่ในสารละลาย

หมายเหตุ ในกระดาษคำตอบนักเรียนควรแสดงวิธีการคำนวณของการได้มาของคำตอบด้วย

a)

i. การไทเทรตหาปริมาณ bromide

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้.....

ii. การไทเทรตหาปริมาณ thiocyanate

ปริมาตรเฉลี่ยที่ได้

ความเข้มข้นของ สารละลาย KSCN =
(โมลต่อลิตร)

ความเข้มข้นของ สารละลาย bromide ในหน่วย กรัม/dm³

.....

b)

คำตอบ

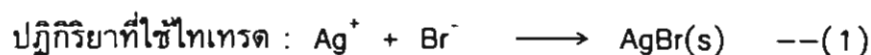
- a) การเทียบหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไทโอไซยาเนต
สมมติให้ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลายมาตรฐานไทโอไซยาเนตที่ใช้ไทเทรต 31.21 mL

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

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไทโอไซยาเนต 0.08010 M

การหาปริมาณโบรไมด์ในตัวอย่าง

ให้ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย KSCN ที่ใช้ 18.80 mL



จำนวน mol Br^- ในตัวอย่าง

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

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

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

$$= 0.791 \text{ g}$$

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

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

3 สมการเป็นอย่างน้อย

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

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

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

สมการผลคูณการละลาย

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

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

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

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

และ (1) $\frac{1.00 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + [\text{Br}^-]$ --- (6)

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

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

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

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

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

แทน $[\text{SCN}^-]$ ลงใน (5)

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

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

แทนลงใน (1)

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

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

หรือถ้าแทนลงใน (3)

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

(คำตอบทั้งสองแตกต่างกันเล็กน้อย)

28. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2541 (ประเทศออสเตรเลีย)

คำถาม

การวิเคราะห์สารผสมที่ประกอบไปด้วยสารเชิงซ้อนของ Co(III)

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

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

การเตรียมเรซินสำหรับใช้แลกเปลี่ยนไอออนบวก

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

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

* ข้อควรระวัง ให้ทิ้งสารละลายคอนบนของเรซินทั้งหมดที่ชะล้างออกมาลงในขวดน้ำทิ้งที่ปิดฉลากว่า "acid waste" ห้ามทิ้งลงในอ่างน้ำ และอย่าปล่อยให้เรซินแห้งเด็ดขาด

การเตรียมและการเทียบมาตรฐานสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 0.0125 M

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

ขั้นตอนการวิเคราะห์

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

6. ใช้ปิเปตกระเปาะแก้วปิเปตสารละลายเชิงซ้อนของโคบอลต์ ที่ผสมในกรด (ข้างต้น) จำนวน 25 cm³ ลงใน บีกเกอร์ขนาด 250 cm³ (บีกเกอร์หมายเลข 1) เติมน้ำลงไปประมาณ 25 cm³
7. ใช้ช้อนพลาสติกตักเรซินเปียกประมาณครึ่งหนึ่งของเรซินเปียกที่เตรียมไว้ (ประมาณ 5 กรัม) ใส่ในสารละลายเชิงซ้อน Co(III) และตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 5 นาที เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและปล่อย H^+ ออกจากเรซิน นักเรียนควรแกว่งบีกเกอร์เบา ๆ เป็นครั้งคราวเพื่อให้กระบวนการการแลกเปลี่ยนไอออน เกิดได้เร็วขึ้น
8. เทสารละลายกรดที่เกิดขึ้นลงในบีกเกอร์ขนาด 250 cm³ (บีกเกอร์หมายเลข 2) และล้างเรซินในบีกเกอร์ หมายเลข 1 ด้วยน้ำกลั่นประมาณ 20 cm³ เทน้ำคอกบนบนรวมกับสารละลายกรดในบีกเกอร์หมายเลข 2 พยายามอย่าทำให้เรซินไหลลงมารวมด้วย จะสังเกตได้ว่าสารละลายมีสีจางลงมากซึ่งหมายความว่าสารเชิงซ้อนโคบอลต์ส่วนใหญ่ได้เกาะกับเรซินแล้ว นักเรียนต้องกำจัด Co(III) ที่เหลือทั้งหมด จากสารละลาย โดยใช้เรซินที่ยังไม่ได้ใช้
9. เติมเรซินที่เหลือส่วนใหญ่ (ประมาณ 4 กรัม) ลงในสารละลายในบีกเกอร์หมายเลข 2 และทิ้งไว้อย่างน้อย 5 นาที เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบวกและปล่อย H^+ เพิ่มขึ้น เมื่อกระบวนการนี้เสร็จสมบูรณ์แล้ว สารละลายควรจะมีไม่มีสี ถ้ายังมีสีอยู่ให้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนและทำการล้างซ้ำ โดยใช้เรซินที่เหลือส่วนสุดท้าย (ประมาณ 1 กรัม) (นักเรียนอาจจะไม่ได้ทิ้งให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนนานพอก็ได้)
10. กรองเรซินจากทั้งสองบีกเกอร์ผ่านกระดาษกรองที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่นเรียบร้อยแล้วและรวบรวม สิ่งกรองในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 cm³ ชะล้างเรซินด้วยน้ำปริมาณน้อย ๆ หลาย ๆ ครั้ง อย่างระมัดระวัง ลงในขวดวัดปริมาตร โดยระวังอย่าให้ถึงขีดบอกปริมาตร นำเอากรวยกรองออก จากนั้นปรับ ปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

11. นำสารละลายกรดนี้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH 25.00 cm³ ไว้แล้ว ให้ทำซ้ำอีกหนึ่งครั้ง หรือมากกว่า

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

มวลอะตอม Co = 58.93 กรัม/โมล
 N = 14.01 กรัม/โมล
 H = 1.01 กรัม/โมล
 Cl = 35.45 กรัม/โมล
 O = 16.00 กรัม/โมล

คำตอบ

การเทียบมาตรฐานของสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 0.0125 M

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

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

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

การคำนวณ

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

ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของ NaOH = 0.01206 M

ปริมาตรสารละลายตัวอย่าง Cobalt complex ที่ใช้สำหรับการแลกเปลี่ยนไอออน : 25 cm³

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

การคำนวณ

ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลายกรด = 22.32 cm³ ± 0.06 cm³ (± 0.25% ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยสัมพัทธ์)

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

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

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

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

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

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

จำนวนโมล H⁺ ที่ได้จากการแลกเปลี่ยนไอออน

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

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

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

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

$$= 0.1250 \text{ g}$$

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

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

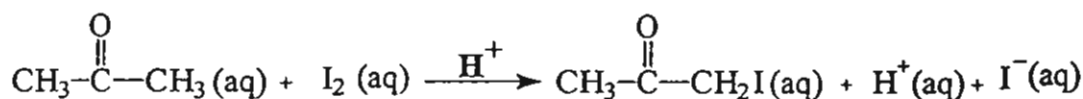
29. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 1 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

การศึกษาจลนพลศาสตร์ (kinetic study) ของปฏิกิริยาระหว่างอะซีโตนและไอโอดีนที่เป็นสารละลายในน้ำ (aqueous solution)

บทนำ

ปฏิกิริยาระหว่างอะซีโตนและไอโอดีนในสารละลายในน้ำซึ่งใช้ H^+ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



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

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

เมื่อ H^+ คือตัวเร่งปฏิกิริยา.

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

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

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

ถ้าวัดอัตราเร็วเริ่มต้นเมื่อใช้สารตั้งต้นความเข้มข้นต่าง ๆ กัน จะสามารถหาอันดับของสารตั้งต้นแต่ละชนิดได้

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

เนื่องจากการหุขปฏิกิริยานี้ไม่เป็นการหุขแบบถาวร จึงต้องไทเทรตทันทีหลังจากการเติมสารละลายโซเดียมอะซีเตต

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

อุปกรณ์

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. กระดาษคิปปาย	1

สารเคมี

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

การใช้นาฬิกาจับเวลา

A = ปุ่ม Mode (ขวาด่าง)

B = ปุ่ม Start/Stop (ขวาบวม)

C = ปุ่ม Split/Reset button (บนซ้าย)

Mode ตั้งไว้เรียบร้อยแล้ว ห้ามกดปุ่ม A

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

วิธีทดลอง

A. การเทียบมาตรฐานสารละลายไอโอดีน (Standardization of Iodine Solution)

1. ปิเปิดสารละลายไอโอดีน 5.00 mL ลงในขวดรูปกรวยที่สะอาดขนาด 125 mL
2. เติมน้ำกลั่น 10 mL โดยใช้กระบอบอกดวง
3. ไทเทรทไอโอดีนด้วยสารละลายโซเดียมไธโอซัลเฟตมาตรฐานเข้มข้น 0.02xxx M จนกระทั่งสีของสารละลายเป็นสีเหลืองอ่อน อย่าไทเทรตมากเกินไปจนสารละลายใส
4. เติมน้ำแบ่ง 3 - 4 หยด และไทเทรตต่อไปจนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป
5. บันทึกปริมาตรตั้งต้นและปริมาตรสุดท้ายของสารละลายไธโอซัลเฟต และปริมาตรที่ใช้ลงในกระดาษคำตอบ.
6. ไทเทรทซ้ำเท่าที่จำเป็น ถ้ามีเวลาทำ 2 หรือ 3 ครั้ง (คือทดลอง ข้อ 1 ถึง 5)
7. เขียนปริมาตรของสารละลายไธโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตลงในกระดาษคำตอบ เพื่อนำไปคำนวณ
8. คำนวณความเข้มข้นของไอโอดีน.

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

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

ปิดจุดทันทีหลังจากการเติมสารละลายอะซีโตน

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

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

ขวดหมายเลข II: สารละลายไอโอดีน 10.00 mL

ขวดหมายเลข III: สารละลายไอโอดีน 5.00 mL

ขวดหมายเลข IV: สารละลายไอโอดีน 5.00 mL

การคำนวณ

- B-1. คำนวณความเข้มข้นเริ่มต้น (M) ของสารละลายไอโอดีน อะซิโตน และ HCl ในขวดหมายเลข I ถึง IV
- B-2. คำนวณความเข้มข้น (M) ของสารละลายไอโอดีนที่เหลืออยู่ ในขวดหมายเลข I ถึง IV ที่ 7.0 นาที
- B-3. คำนวณอัตราเร็วเริ่มต้นของขวดหมายเลข I ถึง IV เป็น M s^{-1} .
- B-4. อัตราเร็วของปฏิกิริยา
- $$\text{Rate} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [\text{I}_2]^y [\text{H}^+]^z$$

คำนวณอันดับของปฏิกิริยา x, y และ z จากอัตราเร็วตั้งต้นและความเข้มข้นตั้งต้นของอะซิโตน ไอโอดีน และ HCl ค่าของ x, y และ z ควรปัดให้เป็นเลขจำนวนเต็มแล้วเติมลงในกระดาษคำตอบ เขียนสมการอัตราเร็วหรือกฎอัตรา

- B-5. คำนวณค่าคงที่อัตราเร็ว, k, สำหรับขวดหมายเลข I ถึง IV พร้อมหน่วยที่เหมาะสม
- B-6. แสดงค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราเร็ว

คำตอบ

การทดลองที่ 1

ผลการทดลอง

A. การเทียบมาตรฐานสารละลายไอโอดีน (Standardization of Iodine Solution)

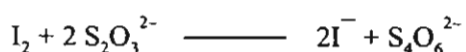
ความเข้มข้นของสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ในขวด0.02017 M

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

ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการคำนวณ = 9.69 mL

การคำนวณความเข้มข้นของไอโอดีน

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



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

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

ความเข้มข้นของ I_2 0.0195 M

B. การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างแอซีไคนและไอโอดีนในน้ำเมื่อมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

B-1. การคำนวณความเข้มข้นเริ่มต้น (M) ในสารละลายของผสม

	ความเข้มข้นในขวดหมายเลข			
	I	II	III	IV
$[I_2], M$	0.00488	0.00975	0.00488	0.00488
[แอซีไคน], 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 $M s^{-1}$)

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

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

B-4 การคำนวณอันดับของปฏิกิริยา x , y และ z

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

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

จงเขียนสมการอัตราหรือกฎอัตรา

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

B-5. การคำนวณค่าคงที่อัตราเร็ว, k, สำหรับขบวนการเลข I ถึง IV พร้อมหน่วยที่เหมาะสม

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

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

30. ข้อสอบภาคปฏิบัติการ ข้อ 2 ปี 2542 (ประเทศไทย)

คำถาม

ในการทดลองนี้ นักเรียนจะต้องทำการกลั่นไอน้ำและหาสูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) จากสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติและผลผลิตที่เกิดขึ้น (unknown Y). จากการทำปฏิกิริยาเคมีของน้ำมันหอมระเหยนั้น

สำหรับการหาโครงสร้างของสาร นักเรียนจะต้องทำการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารอินทรีย์ในการหาหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในสาร โดยใช้ตัวทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่จัดไว้ให้บนโต๊ะปฏิบัติการ รวมถึงนักเรียนจะได้ข้อมูลทาง NMR เพิ่มเติมประกอบการหาสูตรโครงสร้าง เมื่อนักเรียนทำการทดสอบหมู่ฟังก์ชันของสารเรียบร้อยแล้ว

สารเคมีที่กำหนดให้

สารตัวอย่าง Sample (บรรจุอยู่ใน vial จำนวน 1 กรัม)

Unknown Y (บรรจุอยู่ใน vial)

Anhydrous Na_2SO_4 (in a plastic vial)

Dichloromethane

Ceric ammonium nitrate solution

2,4-Dinitrophenylhydrazine (labelled as 2,4-DNP)

2% aq. NH_3

5% aq. AgNO_3

5% aq. HCl

5% aq. NaOH

5% aq. NaHCO_3

1% FeCl_3 in EtOH

0.2% aq. KMnO_4 Decolourised with easily oxidised functional groups.

Acetone (for washing)

อุปกรณ์และเครื่องแก้ว

1. Microscale kit	1 set
2. Round bottomed flask, 25 mL	1
3. Hotplate-stirrer/stand/clamps	1 set
4. Sand bath	1
5. Beaker (250 mL)	1
6. Test tube	16
7. Test tube rack	1
8. Pasteur pipette	8
9. Rubber bulb	1
10. Microspatula	1
11. Rubber tubing (1 m)	2
12. Thermometer	2
13. (ที่วางขวดกันกลม) Wooden ring	2
14. A bag of tissue paper	1
15. A bag of cotton/a piece of paper	1 set
16. Cotton gloves	1 pair
17. Vial (for recovered dichloromethane)	1
18. Wooden stick	1
19. Ice (in a bucket in each lab)	1

วิธีทดลอง

การเตรียมเครื่องมือ: ให้นักเรียนประกอบชุดกลั่น (ตามรูปที่ 1) โดยใช้ขวดกันกลมขนาด 25 mL สำหรับใส่สารที่จะกลั่นและขวดกันกลมขนาด 10 mL สำหรับรองรับสารที่กลั่นได้ ให้นักเรียนทำการเปิดแท่นให้ความร้อนสำหรับอ่างทรายจนมีอุณหภูมิประมาณ 150°C ก่อนทำการทดลองต่อไป

การกลั่นไอน้ำ: ผสมสารตัวอย่างที่ทำการบดละเอียดแล้วจำนวน 1 กรัม กับน้ำ 15 mL ในขวดกันกลมขนาด 25 mL พร้อมใส่แท่งแม่เหล็กสำหรับกวน ตั้งให้สารตัวอย่างแช่น้ำพร้อมกวนไว้ประมาณ 10 นาที ก่อนทำการกลั่นไอน้ำ เปิดน้ำที่คอนเดนเซอร์แล้วต้มสารตัวอย่าง (ควรให้อ่างทรายมีอุณหภูมิสูงกว่า 170°C ขณะทำการกลั่นเพื่อให้สารกลั่นออกมาอย่างสม่ำเสมอ) จนกระทั่งได้ปริมาณอย่างน้อย 5 mL จากนั้นให้ปิดแท่นให้ความร้อนเมื่อทำการกลั่นเสร็จ นักเรียนควรทำคอนเดนเซอร์ให้แห้งเพื่อใช้ในการทดลองต่อไป (รูปที่ 1)

Q.1) ให้นักเรียนนำ สารที่กลั่นได้ แสดงให้ผู้คุมปฏิบัติการดู พร้อมให้ผู้คุมปฏิบัติการลงลายมือชื่อในกระดาษคำตอบ ก่อนที่นักเรียนจะทำการทดลองต่อไป

การสกัดน้ำมันหอมระเหย: นำสารที่กลั่นได้ถ่ายลงในหลอดฝาเกลียวขนาด 15 mL จากนั้นเติม dichloromethane จำนวน 1 mL เพื่อทำการสกัด ให้นักเรียนทำการสกัดโดยปิดฝาเกลียวให้สนิทพร้อมทั้งเขย่าอย่างรุนแรง จากนั้นแช่ขวดไว้ในน้ำแข็งแล้วปล่อยให้สารแยกชั้น

ใช้ Pasteur pipette ดูดชั้น dichloromethane มายังหลอดทดสอบขนาด 10 mL หลังจากนั้นให้ทำการสกัดอีก 2 ครั้ง ด้วย dichloromethane ครั้งละ 1 mL แล้วนำ dichloromethane ที่สกัดได้มารวมกัน

การทำให้แห้ง: ทำ dichloromethane ให้แห้งโดยการเติม anhydrous Na_2SO_4 ลงไปและทำการกวนเป็นครั้งคราวเป็นเวลา 10 นาที

การระเหย: ให้นักเรียนใช้ Pasteur pipette 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 ที่กลั่นได้ทั้งลงในขวดใส่สาร (vial) ที่เตรียมไว้ใส่ (recovered dichloromethane)

ให้นักเรียนเก็บสารที่เหลือจากการกลั่นไปตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันต่อไป

การตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชัน: ทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันของสารที่เหลือจากการกลั่น (จำนวน 1 mL) ด้วยตัวทำปฏิกิริยาที่จัดเตรียมไว้ให้บนโต๊ะปฏิบัติการ

Tollen's Reagent: เตรียมโดยเติม 5% aq. AgNO_3 จำนวน 1 หยด ลงในหลอดทดสอบขนาดเล็ก จากนั้นเติม in 5% aq. NaOH จำนวน 1 หยด นักเรียนจะได้ตะกอนสีน้ำตาลเกิดขึ้น จากนั้นเติม 2% aq. NH_3 ลงในหลอดทดสอบจนกระทั่งตะกอนหายไป นำสารละลายที่ได้ไปใช้ต่อไป

Q.2) ให้นักเรียนแสดงผลการตรวจสอบในกระดาษคำตอบ พร้อมทั้งบอกหมู่ฟังก์ชันที่พบ

การวิเคราะห์โครงสร้างของสารในน้ำมันหอมระเหย (S): เมื่อนำน้ำมันหอม (S) มาทำปฏิกิริยากับ CH_3I โดยมี K_2CO_3 อยู่ด้วย จะได้สาร X ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$). แต่ถ้านำสาร X มาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อจะได้ Y ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$) เป็นผลผลิตและ CO_2 .

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

เมื่อเสร็จแล้ว ให้นักเรียนเซ็นชื่อและส่งกระดาษคำตอบส่วนที่ I ฉบับผู้คุมปฏิบัติการให้แก่ผู้คุมปฏิบัติการ เพื่อรับกระดาษข้อมูล ^1H NMR และกระดาษคำตอบในส่วนที่ II. ข้อมูลสเปกตรัม ^1H NMR นี้ผู้คุมปฏิบัติการจะมอบให้นักเรียน เมื่อนักเรียนส่งผลการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันเสร็จเรียบร้อยแล้วเท่านั้น

Q.4) ให้นักเรียนเขียนสูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) ที่กลั่นได้จากสารตัวอย่าง พร้อมทั้งให้บอกด้วยว่าสัญญาณ ^1H NMR ในสเปกตรัมเป็นของโปรตอนใดในโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย ให้เขียนคำตอบลงในกระดาษคำตอบ

Q.5) ให้นักเรียนเขียนสูตรโครงสร้างสาร X และ unknown Y พร้อมทั้งให้บอกด้วยว่า ^1H NMR ในสเปกตรัมของ unknown Y เป็นของโปรตอนใดในโครงสร้าง Y

คำตอบ

ตอนที่ 1

- ให้นักเรียนแสดงสารที่ได้จากการกลั่น (ควรมีปริมาณ ≥ 5 mL) แก่ผู้คุมปฏิบัติการเพื่อให้ ผู้คุมปฏิบัติการลงลายมือชื่อ
- การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันหอมระเหยที่กลั่นได้ (S) :

โปรดทำเครื่องหมาย ✓ ลงในช่องที่นักเรียนทดสอบได้

Reagents	Positive test	Negative test
0.2% KMnO_4	✓	
1% FeCl_3	✓	
2,4 -DNP		✓
Ceric ammonium nitrate	✓	
Tollen's Reagent		✓

Functional groups in S	Present	Not present
-C=C-	✓	
-OH(alcoholic)		✓
-OH(phenolic)	✓	
-CHO		✓
-CO-		✓
-COOH		✓

1. การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ Unknown Y:

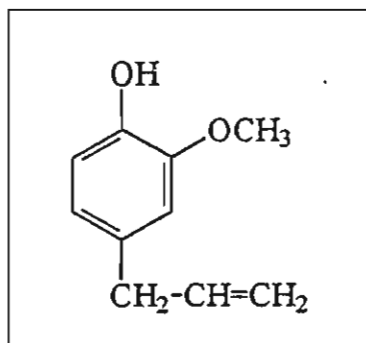
โปรดทำเครื่องหมาย ✓ ลงในช่องที่นักเรียนทดสอบได้

Reagents	Positive test	Negative test
5% HCl		✓
5% NaOH	✓	
5% NaHCO ₃	✓	
0.2% KMnO ₄		✓
1% FeCl ₃		✓
2,4-DNP		✓
Ceric ammonium nitrate		✓
Tollen's Reagent		✓
Functional groups in Unknown Y	Present	Not present
-C=C-		✓
-OH(alcoholic)		✓
-OH(phenolic)		✓
-CHO		✓
-CO-		✓
-COOH	✓	

ตอนที่ 2

1. การวิเคราะห์สูตรโครงสร้าง

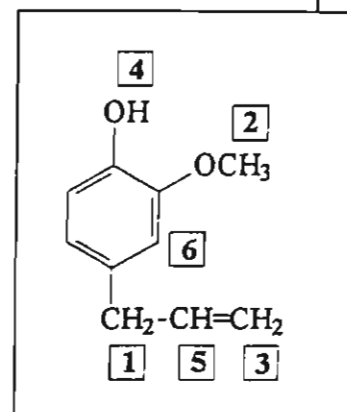
สูตรโครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) คือ :



การวิเคราะห์สัญญาณ NMR ของน้ำมันหอมระเหย (S) :

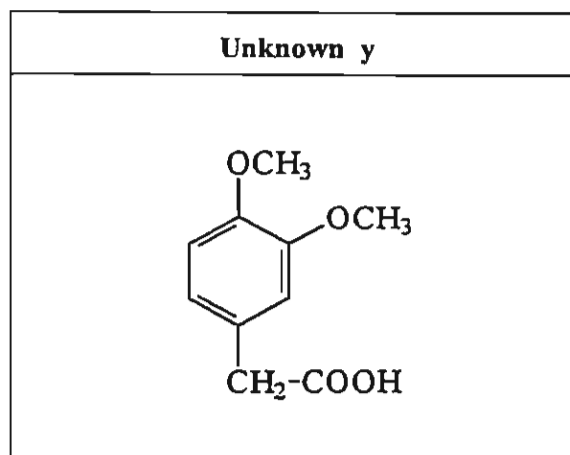
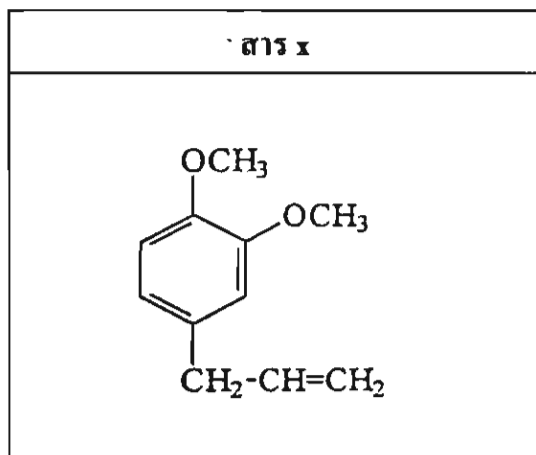
(ให้นักเรียนดูหมายเลขของสัญญาณจากข้อมูลในสเปกตรัม) ^1H NMR

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



สูตร โครงสร้างของน้ำมันหอมระเหย (S) และแสดงให้เห็นว่าสัญญาณหมายเลขใดเป็นของโปรตอนใดในสูตรโครงสร้าง

1. สูตรโครงสร้างของสาร x และ unknown y;



สัญญาณ NMR ของ Unknown y :

ให้นักเรียนดูหมายเลขของสัญญาณจากข้อมูลในสเปกตรัม ^1H NMR สัญญาณของโปรตอนที่ labile จะไม่ปรากฏในสเปกตรัม

Peak No.	Chemical shift (δ , ppm)	No. of proton(s)	Multiplicity	การวิเคราะห์สัญญาณ ^1H NMR
1	3.59	2H	s	(สูตร โครงสร้างของ Unknown y และ แสดงให้เห็นว่าสัญญาณหมายเลขใดเป็นของโปรตอนใดในสูตร โครงสร้าง)
2	3.86	3H	s	
3	3.88	3H	s	
4	6.81	3H	s d m	