การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 14

ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

วันจันทร์ที่ 11 มิถุนายน - วันศุกร์ที่ 15 มิถุนายน พ.ศ. 2561

โจทย์แบบฝึกหัด พร้อมเฉลย

คำแนะนำในการฝึกปฏิบัติการ

1. การไทเทรต
   - ✓ เทคนิคการไทเทรต
   - ✓ การใช้ปิเปตแบบใช้ตวง (graduated pipette)
   - ✓ การดูจุดยุติในการไทเทรต
2. การกรองสาร
   - ✓ การใช้กระดาษกรอง
   - ✓ การกรองร้อน การกรองเย็น

ข้อพึงปฏิบัติในการเขียนตอบข้อสอบภาคปฏิบัติ

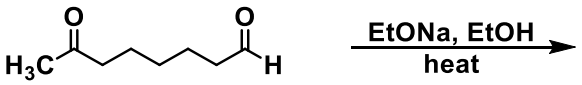
1) แสดงวิธีคำนวณโดยใช้วิธีแฟกเตอร์เปลี่ยนหน่วย (conversion factor) เท่านั้น

2) การตอบเลขนัยสำคัญให้ศึกษาเอกสาร “**การอ่านเลขนัยสำคัญ**” ที่แนบมาใน http://tcho14.sci.ubu.ac.th และ https://www.facebook.com/tcho14ubu/ ซึ่งอ้างอิงจากหนังสือ Christian, Gary D. “Analytical Chemistry”, 6th edition, John Wiley, Hoboken, N.J., 2004.

Organic Chemistry

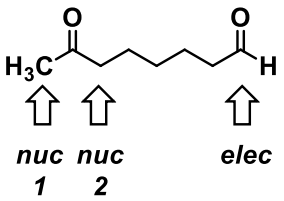
Students are advised to review the mechanism, reactivity and basic synthesis using aldol condensation, Claisen condensation, Dieckmann condensation and Robinson annulation. Some of these will also help answer the questions 1-3 below.

Question 1 Predict the major product from the following reaction.

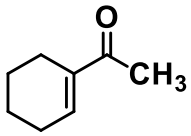


Answer to question 1

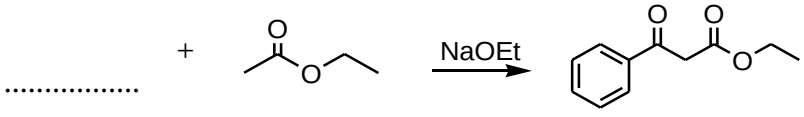
This is an intramolecular aldol condensation reaction resulting in a cyclic compound. When both ketone and aldehyde are present, the aldehyde is more likely to be an electrophile.



The major product will be the one that is more stable cyclic form (6-membered ring) resulting from *nuc2* rather than *nuc1*.

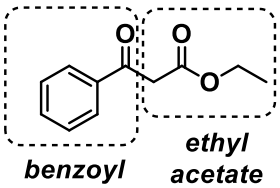


Question 2 Show a structure of the starting ester which gives the product as shown when mixed with ethyl acetate and sodium ethoxide.

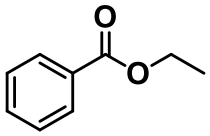


Answer to question 2

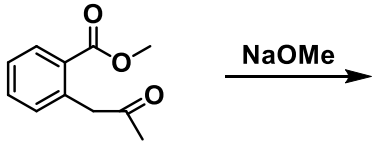
The only possible role of ethyl acetate in this reaction is the nucleophile since the acetyl group (CH_3CO-) is changed to CH_2CO- as shown in the right part of the structure below.



Working backward suggests that the benzoyl group (C_6H_5CO-) must be the electrophilic part of the starting ester in the Claisen condensation. An example of possible reactants is shown below.

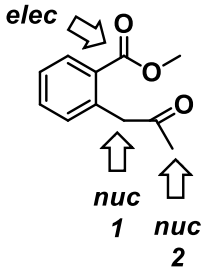


Question 3 Predict the main product of the intramolecular condensation of the following compound.

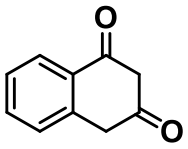


Answer to question 3

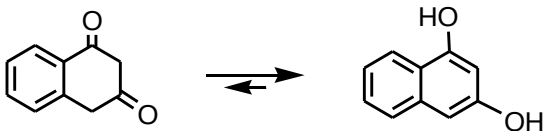
Intramolecular condensation will give the most stable cyclic product. In this case 6-membered ring resulting from *nuc2* is more preferable to 4-membered ring using *nuc1*.



Hence, the final product is likely to have the structure as shown below.



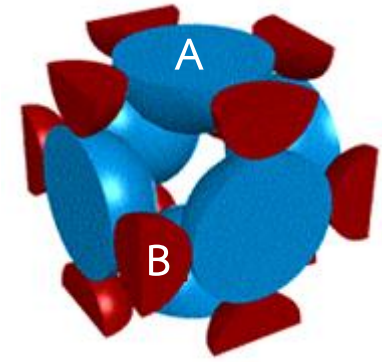
Since this structure is 1,3-diketone fused with an aromatic ring, it can tautomerize to a more stable enol form as shown.

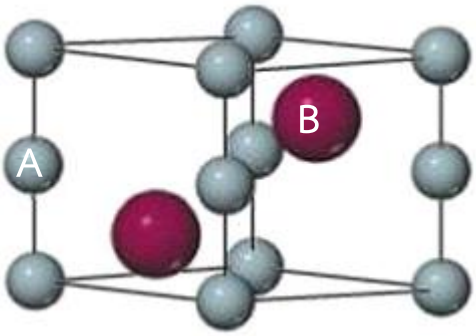


โจทย์ข้อที่ 4 กำหนดให้ค่า EA ของ C, N, O และ F เป็น -123, +7, -143 และ -331 kJ/mol ตามลำดับ เหตุใดค่า EA ของ N จึงไม่เป็นไปตามแนวโน้มตามคาบ

เฉลยโจทย์ข้อที่ 4 เพราะ N มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบ half-filled

โจทย์ข้อที่ 5 สูตรอย่างง่ายของสารที่มีหน่วยเซลล์ (unit cell) ดังรูปเป็นอย่างไร





เฉลยโจทย์ข้อที่ 5 รูปซ้ายเป็น AB และ รูปขวาเป็น AB

โจทย์ข้อที่ 6 สารเชิงซ้อนออกตะฮีดรอลระหว่างโลหะ M ที่เป็นธาตุทรานซิชันในอนุกรมที่ 1 และลิแกนด์ X และ Y มีสมบัติเป็น paramagnetic และ diamagnetic ตามลำดับ

6.1 ธาตุ M ควรเป็นธาตุใด และมีเลขออกซิเดชันเป็นเท่าใดได้บ้าง (คำนึงถึงความเป็นไปได้ และความเสถียร)

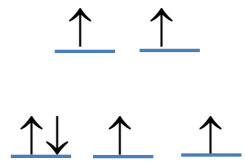
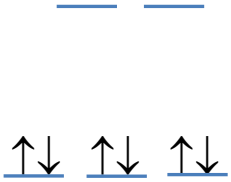
6.2 เขียนการบรรจุอิเล็กตรอนลงใน d-orbital ของสารเชิงซ้อนทั้งสอง

6.3 ลักษณะสปินของสารเชิงซ้อนทั้งสองเป็นแบบใด

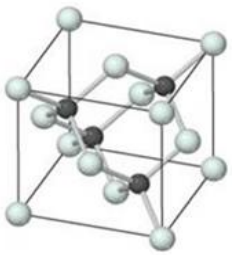
6.4 X และ Y ควรมีความแรงของสนามลิแกนด์เป็นอย่างไร

เฉลยโจทย์ข้อที่ 6

6.1 ธาตุ M ควรเป็น Fe ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2 หรือเป็น Co ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3

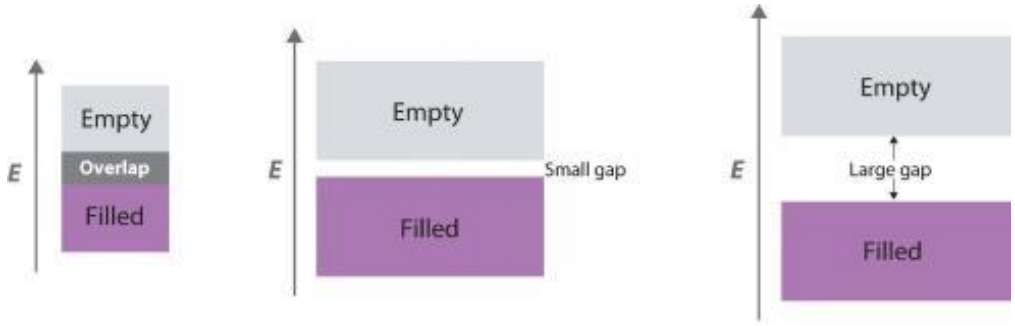
	MX_6 paramagnetic	MY_6 diamagnetic
6.2		
6.3	High spin complex	Low spin complex
6.4	Weak field ligand	Strong field ligand

โจทย์ข้อที่ 7 ซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon carbide, SiC) มีโครงสร้างสามมิติดังแสดง พันธะเด่นใน SiC ควรมีลักษณะเด่นเป็นแบบใด (ไอออนิก โลหะหรือโคเวเลนต์)



เฉลยโจทย์ข้อที่ 7 พันธะโคเวเลนต์

โจทย์ข้อที่ 8 จงเรียงลำดับค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ A, B และ C ซึ่งมีแผนภาพแสดงแถบพลังงาน (energy band diagram) ดังต่อไปนี้



A B C

รูปจาก https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Howard_University/General_Chemistry%3A_An_Atoms_First_Approach/Unit_5%3A_States_of_Matter/Chapter_12%3A_Solids/Chapter_12.06%3A_Metals_and_Semiconductors

เฉลยโจทย์ข้อที่ 8 A > B > C

โจทย์ข้อที่ 9 จากแผนภาพของเซลล์ที่อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1 atm ต่อไปนี้

แผนภาพของเซลล์	$E°_{cell}$(V)
$Ni(s)\|Ni^{2+}(1.0\ M)\|\|H^{+}(1.0\ M)\|H_2(1\ atm)\|Pt(s)$	− 0.25
$Co(s)\|Co^{2+}(1.0\ M)\|\|Sn^{2+}(1.0\ M)\|Sn(1.0\ M)$	+ 0.14
$Ni(s)\|Ni^{2+}(1.0\ M)\|\|Sn^{2+}(1.0\ M)\|Sn(1.0\ M)$	+ 0.11

เมื่อนำครึ่งเซลล์ $Co(s)|Co^{2+}(0.2\ M)$ และ $Ni(s)|Ni^{2+}(0.8\ M)$ มาสร้างเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่อุณหภูมิ 25°C

9.1 จงหา E_{cell} และ ΔG ของเซลล์

9.2 เมื่อเซลล์เข้าสู่ภาวะสมดุล จงคำนวณความเข้มข้นของ Ni^{2+}, Co^{2+}, ค่าคงที่สมดุล และ $\Delta G°$ ของเซลล์

เฉลยโจทย์ข้อที่ 9

9.1 E_{cell} = 0.05 V และ ΔG ของเซลล์ = −9,650 J

9.2 ความเข้มข้นของ Ni^{2+} = 0.09 mol/L ความเข้มข้นของ Co^{2+} = 0.91 mol/L
ค่าคงที่สมดุล = 10.35 และ $\Delta G°$ ของเซลล์ = -5.79×10^{3} J

โจทย์ข้อที่ 10 จงทำนายว่าสารละลาย $Al_2(SO_4)_3$ และ CH_3COONH_4 เป็นกรด เบส หรือกลาง พร้อมให้เหตุผล กำหนดให้ K_a ของ $Al(H_2O)_6^{3+}$ = 1.4×10^{-5}, K_{a2} ของ H_2SO_4 = 1.2×10^{-2}, K_b ของ NH_3 = 1.75×10^{-5} และ K_a ของ CH_3COOH = 1.75×10^{-5}

เฉลยโจทย์ข้อที่ 10 $Al_2(SO_4)_3$ เป็นกรด เนื่องจาก K_a ของ $Al(H_2O)_6^{3+}$ > K_b ของ SO_4^{2-}

CH_3COONH_4 เป็นกลาง เนื่องจาก K_a ของ NH_4^{+} = K_b ของ CH_3COO^{-}

โจทย์ข้อที่ 11 จงคำนวณ pH ของสารละลาย $AlCl_3$ ความเข้มข้น 0.020 M
กำหนดให้ K_a ของ $Al(H_2O)_6^{3+}$ $=1.4\times10^{-5}$

เฉลยโจทย์ข้อที่ 11 pH = 3.28

โจทย์ข้อที่ 12 ต้องเติมเกลือโซเดียมแอซิเทต (CH_3COONa) กี่กรัมลงในสารละลายกรดแอซิติกเข้มข้น 1.0 M ปริมาตร 500 mL จึงจะได้สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.5

เฉลยโจทย์ข้อที่ 12 22.7 กรัม

โจทย์ข้อที่ 13 เกลือซัลเฟตชนิดหนึ่งประกอบด้วยไอออนบวกสองชนิด คือ NH_4^+ และ Fe^{2+} จงทดลองหาปริมาณของ NH_4^+

เฉลยโจทย์ข้อที่ 13 ต้องทดลองหาปริมาณ Fe^{2+} โดยใช้การไทเทรตกับ $KMnO_4$ และทดลองหา SO_4^{2-} โดยใช้วิธี gravimetric method จึงจะคำนวณหาปริมาณของ NH_4^+ ได้

โจทย์ข้อที่ 14 การทดลองวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 530 nm ของสารละลาย $Fe(SCN)^{2+}$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ค่าดังตาราง

ขวดที่	ความเข้มข้น (C) ของ $Fe(SCN)^{2+}$ (mM)	Absorbance (A)
1	10.00	0.210
2	20.00	0.430
3	30.00	0.590
4	40.00	0.870
5	50.00	1.070

14.1 จงเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (A) กับค่าความเข้มข้น (c)

14.2 จงหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง $Fe(SCN)^{2+}$ ที่มีค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 0.520

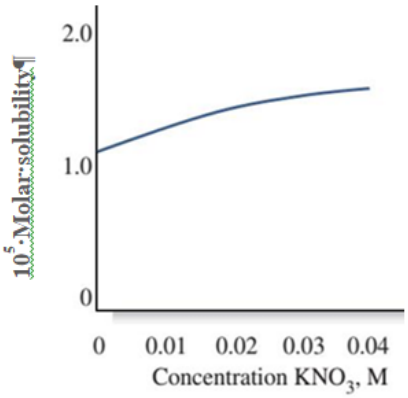
เฉลยโจทย์ข้อที่ 14

14.1 $A = 0.0216C - 0.014$

หมายเหตุ ความชัน = 0.0216 และ จุดตัดแกน Y = –0.014

14.2 ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง $Fe(SCN)^{2+}$ = 24.26 mM

โจทย์ข้อที่ 15 จากรูปแสดงความสามารถในการละลายของ AgCl ในสารละลาย KNO_3 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จงอธิบายว่าเพราะเหตุใดเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KNO_3 เพิ่มขึ้น สภาพการละลายของ AgCl จึงเพิ่มขึ้น



เฉลยโจทย์ข้อที่ 15 เนื่องจาก K^+ จะล้อมรอบไอออนลบ Cl^- และ NO_3^- จะล้อมรอบไอออนบวก Ag^+ ส่งผลให้ Ag^+ และ Cl^- มีโอกาสเข้าใกล้กันน้อยลง การละลายจึงเพิ่มขึ้น

โจทย์ข้อที่ 16 ความแรงไอออน (ionic strength, I) ของสารละลาย คืออะไร

เฉลยโจทย์ข้อที่ 16 ปริมาณที่แสดงความแรงของสนามไฟฟ้าซึ่งมีค่าเท่ากับครึ่งหนึ่งของผลรวมของผลคูณระหว่างความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์กับกำลังสองของประจุของทุกไอออนในสารละลาย

โจทย์ข้อที่ 17 จงหาเอนทัลปีของการเกิดอะตอม ($\Delta H°_{atom}$) ของแกรไฟต์

$$C(graphite) \longrightarrow C(g)$$

กำหนดให้

$$C(graphite) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H° = -74.9\ kJ \qquad (1)$$

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g) \qquad \Delta H° = 1660.0\ kJ \qquad (2)$$

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \qquad \Delta H° = 432.0\ kJ \qquad (3)$$

เฉลยโจทย์ข้อที่ 17 721.0 kJ

โจทย์ข้อที่ 18 จงหาค่า $\Delta H°_{rxn}$, $\Delta S°_{rxn}$ และ $\Delta G°_{rxn}$ ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 25 °C

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

กำหนดให้ค่า $S°$ และ $\Delta H_f°$ ที่ 25 °C และ 1 atm เป็นดังนี้

แก๊ส	$S°$ (J/K mol)	$\Delta H_f°$ (kJ/mol)
NO_2	239.9	33.2
NO	210.6	90.3
O_2	205.0	0

เฉลยโจทย์ข้อที่ 18 $\Delta H°_{rxn} = -114.2$ kJ, $\Delta S°_{rxn} = -146.5$ J/K และ $\Delta G°_{rxn} = -70.5$ kJ