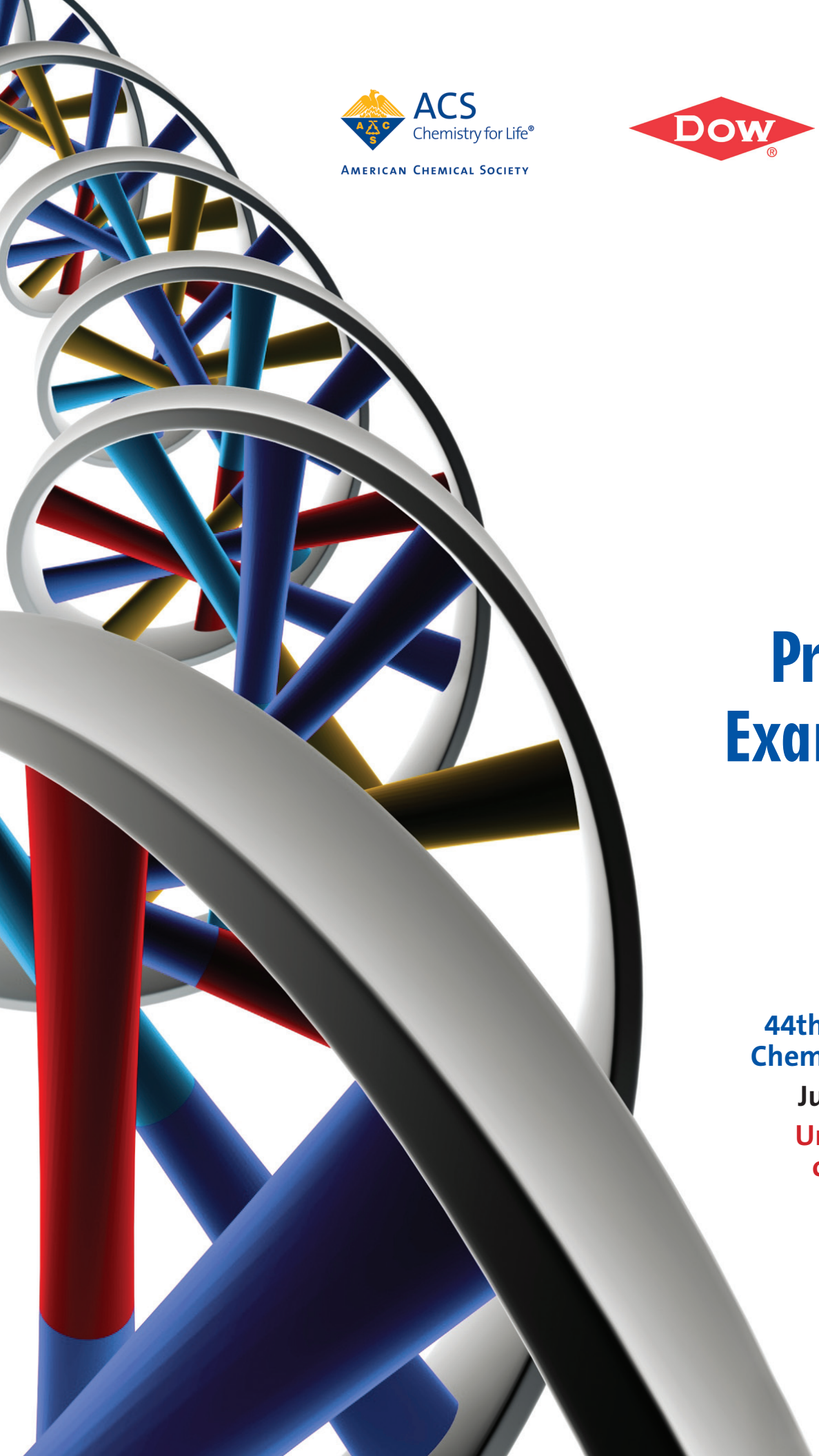


ACS Chemistry for Life®
American Chemical Society

DOW®

University of Maryland 1856

Washington, D.C. • USA
IChO 44
2012 International Chemistry Olympiad

Practical Examination

44th International Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States of America

Name: Code: **THA**

คำสั่ง (การทดลองที่ 1)

- ข้อสอบสำหรับการทดลองที่ 1 มี **10** หน้า โดยรวมทั้งโจทย์และกระดาษคำตอบไว้ในฉบับเดียวกัน
- นักเรียนมีเวลา 15 นาทีเพื่ออ่านโจทย์ก่อนเริ่มทำการทดลอง
- นักเรียนมีเวลา **2 ชั่วโมง 15 นาที** ในการทำ**การทดลองที่ 1** ให้เสร็จ
- เริ่มทำการทดลองเมื่อได้รับสัญญาณ **START** และหยุดทำการทดลองทันทีที่ได้รับสัญญาณ **STOP** หากไม่ยอมหยุดใน 5 นาทีนักเรียนจะถูกปรับตก นอกจากนี้เมื่อได้รับสัญญาณ **STOP ให้รออยู่ตรงที่ทำการทดลองของตนเอง** ผู้คุมแล็บจะมาตรวจ ให้วางโจทย์และกระดาษคำตอบไว้ที่โต๊ะปฏิบัติการ
- นักเรียนต้องปฏิบัติตาม***กฎด้านความปลอดภัย*** ซึ่งได้บัญญัติไว้ในระเบียบของ IChO เมื่ออยู่ในห้องปฏิบัติการ ต้อง**สวมแว่นนิรภัย (safety glasses) ตลอดเวลา** หรือสวมแว่นนิรภัยที่นักเรียนเตรียมมาโดยขออนุญาตไว้ก่อนแล้ว และใส่**ถุงมือ**เมื่อใช้สารเคมี
- นักเรียนจะได้รับ**คำเตือนเพียงครั้งเดียว**จากผู้คุมการทดลองหากนักเรียนฝ่าฝืนกฎด้านความปลอดภัย หากทำผิดกฎอีกนักเรียนจะถูกไล่ออกจากห้องทดลองและถูกปรับตกจากการสอบภาคปฏิบัติ
- ให้ถามผู้คุมการทดลองถ้าสงสัยเรื่องความปลอดภัยหรือถ้าจะออกจากห้องสอบ
- ให้ทำการทดลองในพื้นที่ของตนเท่านั้น
- ใช้เฉพาะปากกาที่จัดไว้ให้ ห้ามใช้ดินสอเขียนคำตอบ
- ใช้เครื่องคิดเลขที่จัดไว้ให้
- เขียนคำตอบในกรอบสี่เหลี่ยมในกระดาษคำตอบ จะไม่ได้รับคะแนนหากเขียนที่อื่น ใช้ด้านหลังข้อสอบเป็นกระดาษทดได้
- ทิ้งขวดขนาดเล็ก (vials) ที่ใช้แล้ว ในถัง "**Used Vials**"
- ทิ้ง waste ที่เป็นของเหลวในถัง "**Liquid Waste**"
- ทิ้งขวด ampule ในถัง "**Broken Glass Disposal**"
- นักเรียนขอ**เติมหรือเปลี่ยน**สารเคมีได้โดยไม่โดนหักคะแนนในครั้งแรก หากขอเติมหรือเปลี่ยนสารเคมีในครั้งต่อๆ ไป จะ**โดนหักทีละ 1 คะแนน** จากคะแนนเต็ม 40 คะแนนของภาคปฏิบัติ
- ขอข้อสอบภาษาอังกฤษมาดูได้เพื่อความกระจ่าง

Name: Code: **THA**

สารเคมีและอุปกรณ์ (การทดลองที่ 1)

สารเคมี (ฉลากแปะหน้าขวดหรือซอง ให้ดูตามตัวหนา)

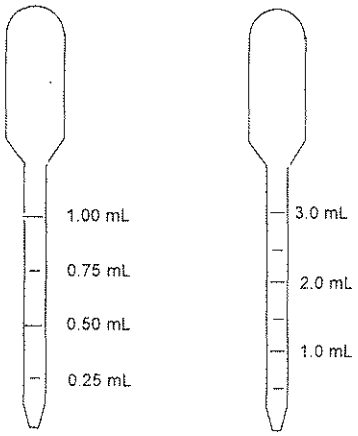
	Risk Phrase[+]	Safety Phrase[+]
~2 M HCl,* solution in water, 50 mL อยู่ในขวด	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI_3,* solution in water, 10 mL แปะข้างขวดว่า "**I_2**".		
Acetone, **$(CH_3)_2CO$**, M = 58.08 g mol^{-1}, density = 0.791 g mL^{-1}, 10.0 mL อยู่ใน vial	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d_6, $(CD_3)_2CO$, M = 64.12 g mol^{-1}, density = 0.872 g mL^{-1}, 3.0 mL อยู่ใน ampule	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

[+] อ่านหน้า 3 สำหรับความหมายของ Risk and Safety Phrases

* บนฝาขวดจะมีความเข้มข้นที่แน่นอนอยู่ข้างชื่อสารเคมี

ชุดอุปกรณ์ 1 (Kit #1)

- ขวดน้ำกลั่น
- ขวดฝาเกลียวขนาด 20 mL 15 ขวด
- 1-mL polyethylene transfer pipettes graduated in 0.25 mL increments 10 หลอด (ดูรูปด้านขวา)
- 3-mL polyethylene transfer pipettes graduated in 0.50 mL increments 10 หลอด (ดูรูปด้านขวา).
- นาฬิกาจับเวลา



Name: Code: **THA**

Risk and Safety Phrases (Task 1)

R11 Highly flammable

R34 Causes burns

R36 Irritating to eyes

R37 Irritating to respiratory system

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness

S9 Keep container in a well-ventilated place

S16 Keep away from sources of ignition

S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice

S45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately

Name: Code: **THA**

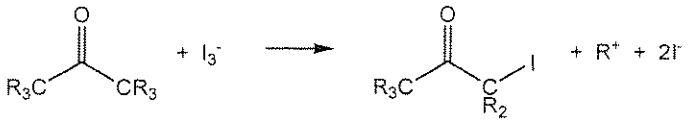
การทดลองที่ 1 **18% ของคะแนนทั้งหมด**

a	b	c	d	e	f	g	การทดลองที่ 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

จลนพลศาสตร์ ผลของไอโซโทป และกลไกการเกิดปฏิกิริยาไอโอดิเนชัน (Iodination) ของอะซีโตน

การค้นพบกลไก (mechanism) การเกิดปฏิกิริยา ก่อให้เกิดความก้าวหน้าในเรื่องการเร่งปฏิกิริยาและการสังเคราะห์ การศึกษาจลนพลศาสตร์ (kinetics) เป็นเครื่องมือหนึ่งที่สำคัญในการหากลไกของปฏิกิริยา เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับภาวะต่างๆ ของการทดลอง อันเป็นผลมาจากกลไกของปฏิกิริยานั่นเอง วิธีที่สำคัญวิธีที่สองในการศึกษากลไกคือการศึกษาโมเลกุลที่ถูกแทนที่ด้วยไอโซโทป (isotopically substituted molecules) ไอโซโทปที่แตกต่างให้รูปแบบการเกิดปฏิกิริยาที่เหมือนเดิม แต่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างออกไปเล็กน้อยขึ้นกับมวลนิวเคลียส

ในการทดลองนี้ นักเรียนจะใช้ทั้ง kinetics และ isotope effects เพื่อศึกษาปฏิกิริยาไอโอดิเนชันของอะซีโตนในสารละลายเอเควียสที่เป็นกรด (acidic aqueous solution):



R = H or D

ปฏิกิริยาเกิดขึ้นตามกฎอัตรา

$$\text{Rate} = k[\text{acetone}]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

เมื่อ k คือค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ส่วน m, n และ p คืออันดับปฏิกิริยา ซึ่งเป็นจำนวนเต็ม โดยให้นักเรียนหาค่า k และจำนวนเต็ม m, n และ p นี้ นอกจากนั้น นักเรียนจะต้องเปรียบเทียบความว่องไว (reactivity) ในการเกิดปฏิกิริยาของ acetone ปกติ กับ acetone-d_6 ซึ่งโปรเทียม (^{1}H) ทั้งหกอะตอมถูกแทนที่ด้วยดิวทีเรียม (^{2}H หรือ D) เพื่อศึกษาผลของไอโซโทป โดยหาอัตราส่วนของค่าคงที่ของสองกรณีนี้ (k_H/k_D) จากข้อมูลเหล่านี้ ให้นักเรียนสรุปเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยา

จงอ่านคำอธิบายทั้งหมดของการทดลองนี้และวางแผนการทดลองให้ดีก่อนเริ่มทำการทดลอง

Name: Code: **THA**

<u>วิธีการทดลอง</u>

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับอุณหภูมิ จงบันทึกอุณหภูมิห้องที่ทำการทดลอง (ถามผู้คุมแล็บ):

°C

วิธีการใช้นาฬิกาจับเวลา

(1) กดปุ่ม **[MODE]** จนกระทั่งเห็น **COUNT UP** ปรากฏขึ้นมา

(2) เริ่มจับเวลา โดยกดปุ่ม **[START/STOP]**

(3) หยุดจับเวลา โดยกดปุ่ม **[START/STOP]** อีกครั้ง

(4) ลบหน้าจอ โดยกดปุ่ม **[CLEAR]**

วิธีการทั่วไป

ปิเปตกรดไฮโดรคลอริก น้ำกลั่น และสารละลายโพแทสเซียม ไตรไอโอไดด์ (ขวดที่ติดฉลาก "I_2") ปริมาตรตามต้องการลงในขวดสำหรับทำปฏิกิริยา โดยความเข้มข้นเริ่มต้นของรีเอเจนต์แต่ละชนิดในสารละลายผสมควรอยู่ในช่วงต่อไปนี้ (นักเรียนไม่จำเป็นต้องทำให้ครบทั้งหมดตลอดทั้งช่วง แต่ค่าที่ได้ต้องไม่ออกนอกช่วง):

$[H^+]$: ระหว่าง 0.2 และ 1.0 M

$[I_3^-]$: ระหว่าง 0.0005 และ 0.002 M

[acetone]: ระหว่าง 0.5 และ 1.5 M

เริ่มปฏิกิริยาโดยการเติมอะซีโตนปริมาตรที่ต้องการลงในสารละลายที่มีรีเอเจนต์ต่างๆ ข้างต้น ปิดฝาขวดอย่างรวดเร็ว แล้วเริ่มจับเวลา เขย่าขวดอย่างแรงหนึ่งครั้ง แล้ววางขวดไว้บนแผ่นพื้นขาว (white background) บันทึกปริมาตรของรีเอเจนต์ต่างๆ ที่ใช้ลงในตาราง (a) ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป อย่าจับหรือสัมผัสขวดตรงส่วนล่างที่มีของเหลวอยู่ ความก้าวหน้าของปฏิกิริยาสามารถดูได้จากการหายไปของสีเหลือง-น้ำตาลของไตรไอโอไดด์ไอออน บันทึกเวลาที่สีหายไป เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ ให้วางขวดไว้ด้านข้างและปิดฝาเพื่อป้องกันการสัมผัสกับไอของไอโอโดอะซีโตน

ทำการทดลองใหม่กี่ครั้งก็ได้ตามต้องการโดยเปลี่ยนใช้ความเข้มข้นของรีเอเจนต์เป็นค่าต่างๆ รายงานความเข้มข้นของรีเอเจนต์ที่นักเรียนใช้ในตาราง (c) ข้างล่างนี้ *คำแนะนำ: เปลี่ยนความเข้มข้นของสารทีละตัวในแต่ละครั้ง*

เมื่อศึกษาอัตราของปฏิกิริยาของอะซีโตนเสร็จแล้ว ให้ตรวจสอบอัตราของปฏิกิริยาของ acetone-d_6 โปรดระลึกด้วยว่า แม้ว่านักเรียนจะมีอะซีโตนในปริมาณพอสมควร แต่นักเรียนมี acetone-d_6 อยู่ในหลอดเพียง 3.0 mL เท่านั้น เพราะมีราคาแพง ดังนั้น การขอ acetone-d_6 เพิ่มจะถูกหักหนึ่งคะแนน **เมื่อต้องการใช้รีเอเจนต์นี้ ให้ยกมือและผู้คุมแล็บจะเป็นคนเปิดขวด (ampule) ให้** โดยทั่วไป ปฏิกิริยาของสารประกอบ

ที่ถูกแทนที่ด้วยดิวทีเรียม (deuterium-substituted compounds) จะช้ากว่าปฏิกิริยาของสารประกอบที่ถูกแทนที่ด้วยโปรเทียม (protium-substituted compounds) ดังนั้น ในการทำงานกับ $(CD_3)_2CO$ นักเรียนจึงควรเลือกใช้ภาวะที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็ว

เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้น:

a) เทน้ำกลั่นในขวดทิ้ง แล้วเก็บขวดและอุปกรณ์ทุกชนิดที่ไม่ใช้แล้วกลับลงในกล่องที่เขียนว่า "Kit #1";

b) นำปิเปตและขวดปิดผนึกที่ใช้แล้วไปทิ้งลงในภาชนะที่จัดไว้ในตู้ควัน;

c) ทิ้งทุกส่วนของขวด ampule ลงในภาชนะที่เขียนข้างขวดว่า **Broken Glass Disposal**

นักเรียนอาจทำความสะอาดพื้นที่ทำงานหลังจากคำสั่ง STOP

Name: Code: **THA**

a. บันทึกผลสำหรับอะซีโตน, $(CH_3)_2CO$, ลงในตารางข้างล่างนี้ *นักเรียนไม่จำเป็นต้องเติมให้เต็มทั้งตาราง*

Run #	Volume HCl solution, mL	Volume H_2O, mL	Volume I_3^- solution, mL	Volume $(CH_3)_2CO$, mL	Time to disappearance of I_3^-, s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. บันทึกผลสำหรับ acetone-d_6, $(CD_3)_2CO$, ลงในตารางข้างล่างนี้ *นักเรียนไม่จำเป็นต้องเติมให้เต็มทั้งตาราง*

Run #	Volume HCl solution, mL	Volume H_2O, mL	Volume I_3^- solution, mL	Volume $(CD_3)_2CO$, mL	Time to disappearance of I_3^-, s
1d					
2d					
3d					
4d					

c. จงใช้ตารางต่าง ๆ ข้างล่างนี้ในการคำนวณความเข้มข้นและอัตราเฉลี่ยสำหรับปฏิกิริยาที่นักเรียนศึกษา โดยให้ถือว่าปริมาตรรวมของสารผสมปฏิกิริยา (reaction mixture) มีค่าเท่ากับผลรวมของปริมาตรขององค์ประกอบต่าง ๆ **นักเรียนไม่จำเป็นต้องใช้ผลการทดลองทุก "Run" ในการคำนวณหาค่า k (ในข้อ e และ f) แต่นักเรียนต้องระบุ "run" หรือ "runs" ที่ใช้ในการคำนวณโดยให้ทำเครื่องหมายลงในคอลัมน์ขวาว่าใช้ "Run" นั้น ๆ หรือไม่**

$(CH_3)_2CO$:

Run #	Initial $[H^+]$, M	Initial $[I_3^-]$, M	Initial $[(CH_3)_2CO]$, M	อัตราเฉลี่ยของการหายไปของ I_3^-, $M\ s^{-1}$	ใช้ Run นี้ในการคำนวณ k_H หรือไม่? **Yes** **No**
1					☐ ☐
2					☐ ☐
3					☐ ☐
4					☐ ☐
5					☐ ☐
6					☐ ☐
7					☐ ☐
8					☐ ☐

$(CD_3)_2CO$:

Run #	Initial $[H^+]$, M	Initial $[I_3^-]$, M	Initial $[(CD_3)_2CO]$, M	อัตราเฉลี่ยของการหายไปของ I_3^-, $M\ s^{-1}$	ใช้ Run นี้ในการคำนวณ k_D หรือไม่? **Yes** **No**
1d					☐ ☐
2d					☐ ☐
3d					☐ ☐
4d					☐ ☐

d. จงบอกอันดับของปฏิกิริยาเป็นจำนวนเต็ม ในแง่ของอะซีโตน, ไตรไอโอไดด์และไฮโดรเจนไอออน

$$\text{rate} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

m = n = p =

e. จงคำนวณหาค่าคงที่อัตรา k_H สำหรับปฏิกิริยาของอะซีโตน, $(CH_3)_2CO$ และจงระบุหน่วยของค่านี้ด้วย

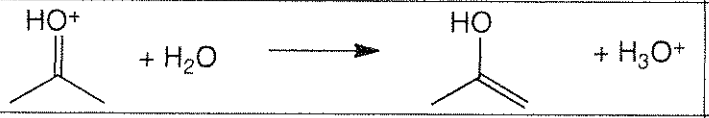
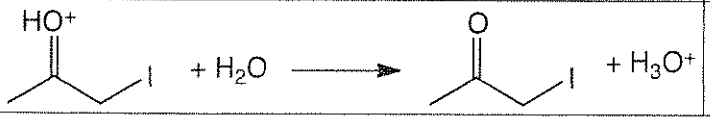
k_H =

f. จงคำนวณหาค่าคงที่อัตรา k_D สำหรับปฏิกิริยาของ acetone-d_6, $(CD_3)_2CO$ และจงคำนวณหาอัตราส่วน k_H/k_D (ผลของไอโซโทปต่อปฏิกิริยา)

k_D = k_H/k_D =

g. จากข้อมูลทาง kinetics และ isotope effect นักเรียนอาจสรุปข้อมูลบางประการเกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยาได้ กลไกข้างล่างนี้เป็นกลไกที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยาไอโอดิเนชันของอะซีโตน ซึ่งมีเพียงขั้นตอนเดียวเท่านั้นที่เป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining step, R.D.S.) โดยทุกขั้นตอนก่อนหน้าขั้นตอนนี้จะเข้าสู่สมดุลอย่างรวดเร็ว ซึ่งสมดุลนี้จะอยู่ค่อนไปทางสารตั้งต้นมากกว่า

ในคอลัมน์แรกของแต่ละขั้นตอน จงทำเครื่องหมายถูก (✔) หากกฎอัตรา *(rate law) ที่ได้จากการทดลอง* (ในข้อ **d**) **สอดคล้อง**กับการสมมติให้ขั้นตอนนั้นๆ เป็น rate-determining step หรือทำเครื่องหมายผิด (**X**) หากกฎอัตราที่วัดได้**ไม่สอดคล้อง**กับการที่สมมติให้ขั้นตอนนั้นๆ เป็น rate-determining step ส่วนในคอลัมน์ขวาสุดของแต่ละขั้นตอน จงทำเครื่องหมายถูก (✔) หากผลจากไอโซโทป *(isotope effect) ที่ได้จากการทดลอง* (ในข้อ **f**) **สอดคล้อง**กับการสมมติให้ขั้นตอนนั้นๆ เป็น rate-determining step หรือทำเครื่องหมายผิด (**X**) หากผลของไอโซโทป**ไม่สอดคล้อง**กับการที่สมมติให้ขั้นตอนนั้นๆ เป็น rate-determining step

	ถ้าขั้นนี้เป็น R.D.S. จะสอดคล้องกับ rate law จากการทดลองหรือไม่?	ถ้าขั้นนี้เป็น R.D.S. จะสอดคล้องกับ isotope effect จากการทดลองหรือไม่?
		
		

Name: Code: **THA**

คำสั่ง (การทดลองที่ 2)

- ข้อสอบและกระดาษคำตอบสำหรับการทดลองที่ 2 มีทั้งหมด 13 หน้า คือหน้า 11-23
- นักเรียนมีเวลา 15 นาทีในการอ่านโจทย์ก่อนเริ่มทำการทดลอง
- นักเรียนมีเวลา **2 ชั่วโมง 45 นาที**ในการทำ**การทดลองที่ 2** ให้เสร็จ วางแผนการทดลองให้ดีเพราะมีขั้นตอนหนึ่งที่ต้องใช้เวลาถึง 30 นาที
- เริ่มทำการทดลองเมื่อได้รับคำสั่ง **START** และต้องหยุดทันทีเมื่อมีคำสั่ง **STOP** ถ้าไม่หยุดภายใน 5 นาที จะถูกปรับตกภาคปฏิบัติ หลังจากได้ยินคำสั่ง **STOP** ให้**รออยู่ตรงที่ทำการทดลองของตนเอง**เพื่อให้ผู้คุมแล็บมาตรวจสอบ และ**ให้วางของต่อไปนี้ไว้บนโต๊ะ**:

  โจทย์และกระดาษคำตอบ (ข้อสอบฉบับนี้)

  แผ่น TLC หนึ่งแผ่นใส่ในซองซิปที่มีรหัสของนักเรียน

  ขวดขนาดเล็ก (vial) ที่ติดฉลาก "Product"

  นักเรียนต้องปฏิบัติตาม**กฎด้านความปลอดภัย** ซึ่งได้บัญญัติไว้ในระเบียบของ IChO เมื่ออยู่ในห้องปฏิบัติการ ต้อง**สวมแว่นนิรภัย (safety glasses) ตลอดเวลา** หรือสวมแว่นนิรภัยที่นักเรียนเตรียมมาโดยขออนุญาตไว้ก่อนแล้ว ให้ใช้**ลูกยางสามทาง**ที่เตรียมไว้ให้ และใส่**ถุงมือ**เมื่อใช้สารเคมี
- ถ้านักเรียนไม่ปฏิบัติตามกฎด้านความปลอดภัยจะได้รับ**คำเตือนเพียงครั้งเดียว**จากผู้คุมแล็บ ถ้าหากละเมิดกฎอีกเป็นครั้งที่สอง นักเรียนจะถูกเชิญออกจากออกห้องสอบและได้ศูนย์คะแนนสำหรับคะแนนภาคปฏิบัติทั้งหมด
- หากมีข้อสงสัยเกี่ยวกับเรื่องความปลอดภัยหรือต้องการออกจากห้องสอบ อย่าลังเลที่จะบอกผู้คุมแล็บ
- ให้ทำการทดลองในพื้นที่ที่กำหนดให้เท่านั้น
- ให้ใช้ปากกาที่เตรียมไว้ให้เขียนคำตอบ ห้ามใช้ดินสอ
- ให้ใช้เครื่องคิดเลขที่เตรียมไว้ให้
- ให้เขียนผลการทดลองทั้งหมดในช่องสี่เหลี่ยมในกระดาษคำตอบ หากเขียนที่อื่นจะไม่ตรวจให้คะแนน นักเรียนสามารถทดด้านหลังของข้อสอบได้
- ทิ้งขวดขนาดเล็ก (vial) ที่ใช้แล้วในถัง "**Broken Glass Disposal**"
- ทิ้ง waste ที่เป็นของเหลวในถัง "**Liquid Waste**"
- นักเรียนสามารถ**ขอเติมหรือเปลี่ยน**สารเคมีได้หนึ่งครั้งโดยไม่ถูกตัดคะแนน การขอในครั้งต่อๆ ไป**จะถูกหักทีละ 1 คะแนน**จากคะแนนเต็มในภาคปฏิบัติ 40 คะแนน.
- นักเรียนสามารถขอข้อสอบภาษาอังกฤษมาดูได้เพื่อความกระจ่าง

Name: code: THA

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1.00794 **H** 0.28																	2 4.00260 **He** 1.40
2	3 6.941 **Li**	4 9.01218 **Be**											5 10.811 **B** 0.89	6 12.011 **C** 0.77	7 14.0067 **N** 0.70	8 15.9994 **O** 0.66	9 18.9984 **F** 0.64	10 20.1797 **Ne** 1.50
3	11 22.9898 **Na**	12 24.3050 **Mg**											13 26.9815 **Al**	14 28.0855 **Si** 1.17	15 30.9738 **P** 1.10	16 32.066 **S** 1.04	17 35.4527 **Cl** 0.99	18 39.948 **Ar** 1.80
4	19 39.0983 **K**	20 40.078 **Ca**	21 44.9559 **Sc**	22 47.867 **Ti** 1.46	23 50.9415 **V** 1.33	24 51.9961 **Cr** 1.25	25 54.9381 **Mn** 1.37	26 55.845 **Fe** 1.24	27 58.9332 **Co** 1.25	28 58.6934 **Ni** 1.24	29 63.546 **Cu** 1.28	30 65.39 **Zn** 1.33	31 69.723 **Ga** 1.35	32 72.61 **Ge** 1.22	33 74.9216 **As** 1.20	34 78.96 **Se** 1.18	35 79.904 **Br** 1.14	36 83.80 **Kr** 1.90
5	37 85.4678 **Rb**	38 87.62 **Sr**	39 88.9059 **Y**	40 91.224 **Zr** 1.60	41 92.9064 **Nb** 1.43	42 95.94 **Mo** 1.37	43 (97.905) **Tc** 1.36	44 101.07 **Ru** 1.34	45 102.906 **Rh** 1.34	46 106.42 **Pd** 1.37	47 107.868 **Ag** 1.44	48 112.41 **Cd** 1.49	49 114.818 **In** 1.67	50 118.710 **Sn** 1.40	51 121.760 **Sb** 1.45	52 127.60 **Te** 1.37	53 126.904 **I** 1.33	54 131.29 **Xe** 2.10
6	55 132.905 **Cs**	56 137.327 **Ba**	57-71 **La-Lu**	72 178.49 **Hf** 1.59	73 180.948 **Ta** 1.43	74 183.84 **W** 1.37	75 186.207 **Re** 1.37	76 190.23 **Os** 1.35	77 192.217 **Ir** 1.36	78 195.08 **Pt** 1.38	79 196.967 **Au** 1.44	80 200.59 **Hg** 1.50	81 204.383 **Tl** 1.70	82 207.2 **Pb** 1.76	83 208.980 **Bi** 1.55	84 (208.98) **Po** 1.67	85 (209.99) **At**	86 (222.02) **Rn** 2.20
7	87 (223.02) **Fr**	88 (226.03) **Ra** 2.25	89-103 **Ac-Lr**	104 (261.11) **Rf**	105 (262.11) **Db**	106 (263.12) **Sg**	107 (262.12) **Bh**	108 (265) **Hs**	109 (266) **Mt**	110 (271) **Ds**	111 (272) **Rg**	112 (285) **Cn**	113 (284) **Uut**	114 (289) **Fl**	115 (288) **Uup**	116 (292) **Lv**	117 (294) **Uus**	118 (294) **UUo**

Atomic number → 1 / 1.00794 / H / 0.28 ← Atomic weight; ← Atomic symbol; ← Covalent radius, Å

57 138.906 **La** 1.87	58 140.115 **Ce** 1.83	59 140.908 **Pr** 1.82	60 144.24 **Nd** 1.81	61 (144.91) **Pm** 1.83	62 150.36 **Sm** 1.80	63 151.965 **Eu** 2.04	64 157.25 **Gd** 1.79	65 158.925 **Tb** 1.76	66 162.50 **Dy** 1.75	67 164.930 **Ho** 1.74	68 167.26 **Er** 1.73	69 168.934 **Tm** 1.72	70 173.04 **Yb** 1.94	71 174.04 **Lu** 1.72
89 (227.03) **Ac** 1.88	90 232.038 **Th** 1.80	91 231.036 **Pa** 1.56	92 238.029 **U** 1.38	93 (237.05) **Np** 1.55	94 (244.06) **Pu** 1.59	95 (243.06) **Am** 1.73	96 (247.07) **Cm** 1.74	97 (247.07) **Bk** 1.72	98 (251.08) **Cf** 1.99	99 (252.08) **Es** 2.03	100 (257.10) **Fm**	101 (258.10) **Md**	102 (259.1) **No**	103 (260.1) **Lr**

Name: code: THA

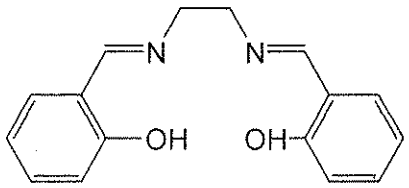
สารเคมีและอุปกรณ์ (การทดลองที่ 2)

สารเคมีและวัสดุ (ฉลากที่ปิดหน้าภาชนะที่ใส่สารเคมีจะเขียนด้วยตัวหนา)

	Risk Phrase[+]	Safety Phrase[+]
(salen)H_2,[a] ~1.0 g[b] in a vial	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
$Mn(OOCCH_3)_2$ $4H_2O$, ~1.9 g[b] in a vial	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution, LiCl, 1M solution in ethanol, 12 mL in a bottle	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol, 70 mL in a bottle	R11	S7 S16
Acetone, **$(CH_3)_2CO$**, 100 mL in a bottle	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)$MnCl_x$,[c] ~32 mL of a ~3.5 mg/mL[b] solution in a bottle		
KI_3, ~0.010 M solution in water,[b] 50 mL in a bottle, สารละลายนี้ติดฉลากว่า "**I_2**".		
Ascorbic Acid, ~0.030 M solution in water,[b] 20 mL in a bottle		
1% Starch, solution in water, 2 mL in a bottle		
แผ่น TLC ขนาด 5 cm × 10 cm silica gel strip 1 แผ่นในถุงซิป		

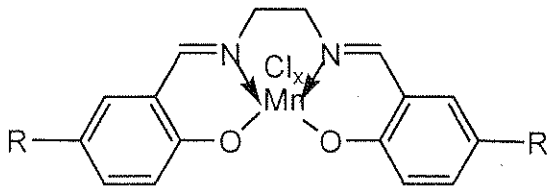
[+] อ่านหน้า 14 สำหรับความหมายของ Risk and Safety Phrases

[a] (salen)H_2:



[b] ค่าที่แน่นอนได้ระบุไว้แล้วบนฉลาก

[c] (salen*)$MnCl_x$ (หมู่ R ทั้งสองหมู่จะเหมือนกันซึ่งอาจเป็น H, หรือ COOH หรือ SO_3H):



Name: code: THA .

<u>อุปกรณ์</u>

อุปกรณ์ส่วนกลาง : เครื่องชั่ง

- ขาตั้ง 2 อัน พร้อม **clamps** ติดรหัสของนักเรียนแต่ละคน ตั้งอยู่ใต้ hood
- **Hot plate stirrer** 1 เครื่อง
- ไม้บรรทัดขนาด **300 mm** 1 อัน
- ดินสอ 1 แท่ง

ชุดอุปกรณ์ 2 (Kit #2):

- ขวดรูปกรวยขนาด **250 mL** 2 ใบ (ใบแรกใช้ในการสังเคราะห์ ส่วนอีกใบหนึ่งใช้ในการตกผลึก)
- กระบอกตวงขนาด 50 mL 1 ใบ
- แท่งแม่เหล็กยาว **20 mm** 1 อัน
- **Hirsch funnel** 1 อัน
- กระดาษกรองสำหรับ Hirsch funnel และ TLC chamber
- **suction flask ขนาด 125 mL** 1 ขวด **สำหรับการกรองดูด**
- **Rubber adapter** สำหรับ suction flask
- อ่างน้ำแข็งพลาสติก (Plastic ice bath) ขนาด 0.5 L 1 อัน
- แท่งแก้วคน 1 อัน
- plastic transfer pipettes ขนาด 1 mL 2 อัน (ดูรูปทางขวามือ)
- plastic spatula 1 อัน
- **4 mL snap-cap vial** ติดป้าย "Product" สำหรับใส่สารที่สังเคราะห์ได้

ชุดอุปกรณ์ 3 (Kit #3):

- ขวดขนาดเล็กที่มีฝาเกลียว **(small screw-cap vials)** 3 ใบ (สำหรับใส่สารละลายที่ใช้ทำTLC)
- **capillary tubes (100 mm)** สำหรับทำ spot TLC 10 อัน
- กระจกนาฬิกา (สำหรับ TLC chamber) 1 อัน
- บีกเกอร์ขนาด **250 mL** 1 ใบ สำหรับเป็น TLC chamber

ชุดอุปกรณ์ 4 (Kit #4) :

- บิวเรตขนาด **25 mL** 1 อัน
- small **plastic funnel** 1 อัน
- ขวดรูปกรวย ขนาด **125 mL** 4 ใบ
- ลูกยางสามทางสำหรับปิเปต 1 อัน
- **volumetric pipette ขนาด 10 mL** 1 อัน
- **volumetric pipette ขนาด 5 mL** 1 อัน

Name: code: THA

Risk and Safety Phrases (Task 2)

R11 Highly flammable

R36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin

R62 Possible risk of impaired fertility

R63 Possible risk of harm to the unborn child

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness

S7 Keep container tightly closed

S9 Keep container in a well-ventilated place

S16 Keep away from sources of ignition

S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.

S28A After contact with skin, wash immediately with plenty of water.

S37 Wear suitable gloves.

S37/39 Wear suitable gloves and eye/face protection.

S45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately

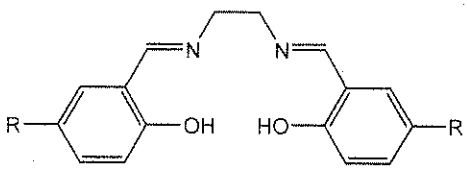
Name: code: THA

การทดลองที่ 2 **22% ของคะแนนทั้งหมด**

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซาเลนแมงกานีส (Salen manganese) และการหาสูตรโมเลกุล (formula) ของผลิตภัณฑ์

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	การทดลองที่ 2	22%
10	15	4	4	2	35	

เป็นที่ทราบกันดีว่าสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะแทรนซิชันใน 3*d*-block และลิแกนด์ bis(salicylidene)ethylenediamine หรือเรียกว่า salen นั้น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์หลายชนิดในการสังเคราะห์สารอินทรีย์



(salen)H_2, R = H

(salen*)H_2, R = H, COOH, or SO_3H

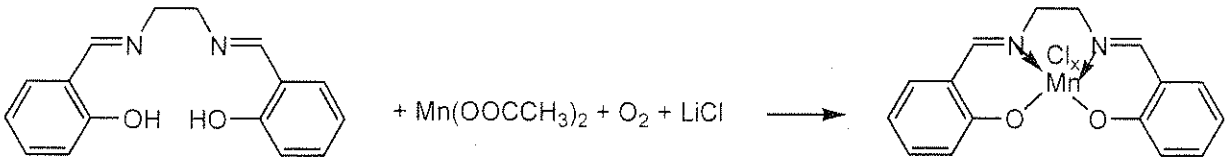
การทดลองนี้เกี่ยวข้องกับความสามารถของลิแกนด์ salen ในการช่วยทำให้ธาตุใน 3*d*-block ที่มีเลขออกซิเดชันสูงๆ นั้นเสถียรได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง salen สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับแมงกานีส โดยแมงกานีสมีเลขออกซิเดชันตั้งแต่ +2 ถึง +5 ขึ้นกับสภาวะของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ในการทดลองนี้ นักเรียนจะต้องเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน manganese-salen โดยให้ (salen)H_2 ทำปฏิกิริยากับ Mn(II) acetate ในเอทานอลในอากาศโดยมีลิเทียมคลอไรด์อยู่ด้วย ภายใต้สภาวะดังกล่าว นักเรียนอาจได้สารเชิงซ้อนที่มีสูตร (salen)$MnCl_x$, เมื่อ x = 0, 1, 2, หรือ 3.

นักเรียนจะต้อง 1) หามวลของผลิตภัณฑ์, 2) ตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้ thin-layer chromatography (TLC), และ 3) ตรวจสอบและระบุเลขออกซิเดชันของโลหะในสารประกอบเชิงซ้อนโดยการทำ iodometric redox titration สำหรับการทำ redox titration นี้ นักเรียนจะได้รับสารละลายที่ได้เตรียมไว้ให้แล้วซึ่งเป็นสารที่คล้ายคลึงกัน (analogue) ของสารประกอบเชิงซ้อน (salen*)$MnCl_x$ ที่นักเรียนสังเคราะห์ได้ โดยที่โลหะแมงกานีสในสารนี้มีเลขออกซิเดชันเดียวกันกับผลิตภัณฑ์ของนักเรียน แต่หมู่แทนที่ R บนวงเบนซีนอาจเป็น H, COOH, หรือ SO_3H

จงอ่านวิธีทำการทดลองนี้ให้จบทั้งหมดเพื่อวางแผนการทดลอง ก่อนที่จะลงมือทำการทดลองจริง การทดลองบางส่วนอาจจะต้องทำไปพร้อมๆ กันกับการทดลองส่วนอื่น เพื่อให้ทำการทดลองได้เสร็จทันเวลา

วิธีการทดลอง:

A. การสังเคราะห์ (salen)$MnCl_x$



(salen)$MnCl_x$

1) แบ่งผลึก (salen)H_2 เพียงเล็กน้อย ประมาณ 2-3 เกล็ดใส่ไว้ในขวดขนาดจิ๋ว เพื่อไว้ใช้ทำ TLC ต่อไป
2) ถ่ายเทสาร (salen)H_2 ที่ได้ชั่งน้ำหนักประมาณ 1.0 g ไว้ให้เรียบร้อยแล้ว ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 mL และใส่แท่งคนแม่เหล็ก พร้อมทั้งเติม absolute ethanol ปริมาตร 35 mL ลงไป
3) วาง flask บน hot plate/stirrer ให้ความร้อนพร้อมกวนตลอดเวลาจนกระทั่งของแข็งละลายหมด (โดยปกติ, การละลายจะเกิดสมบูรณ์เมื่อ ethanol ใกล้เดือด) แล้วปรับอุณหภูมิให้ลดลงเพื่อทำให้อุณหภูมิของผสมใกล้เคียงจุดเดือดแต่ต่ำกว่าจุดเดือด อย่าให้ของผสมเดือดเพื่อให้คอของ flask เย็นพอที่จะจับได้ แต่ถ้า flask ร้อนเกินไปให้ใช้ผ้าช่วยจับ
4) นำ flask ออกจาก hot plate แล้วเติม $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ที่ชั่งน้ำหนักไว้ให้แล้วประมาณ 1.9 g ลงในของผสม จะเห็นของผสมเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล นำ flask กลับไปวางบน hot plate ทันที ให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องและกวนของผสมตลอดเวลาเป็นเวลา 15 นาที อย่าให้ของผสมเดือดเพื่อให้คอของ flask เย็นพอที่จะจับได้
5) นำ flask ออกจาก hot plate แล้วเติมสารละลาย 1 M LiCl ใน ethanol (12 mL ซึ่งเป็นปริมาณที่มากเกินพอ) นำ flask กลับไปให้ความร้อนบน hot plate พร้อมกวนตลอดเวลาอย่าให้ของผสมเดือดเพื่อให้คอของ flask เย็นพอที่จะจับได้
6) หลังจากนั้นนำขวดรูปกรวยลงจาก hot plate นำไปใส่ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้ตกผลึก โดยให้ใช้แท่งแก้วขูดผนังด้านในของขวดรูปกรวยเบาๆ ใต้ระดับของเหลวทุกๆ 5 นาที เพื่อเร่งให้ (salen)$MnCl_x$ ตกผลึก ผลึกอาจเริ่มตกทันทีหลังจากแช่อ่างน้ำแข็งหรืออาจตกออกมาหลังจากเวลาผ่านไป 10-15 นาที
7) กรองดูดเพื่อเก็บผลึกที่ได้ผ่าน Hirsch funnel และขวดดูด โดยใช้สายยางที่ต่อกับก๊อกสุญญากาศที่มีประจำอยู่ในตู้ควัน (ซึ่งก๊อกนั้นเขียนคำว่า "Vacuum" ไว้) ใช้หลอดหยดดูดอะซีโตนมาล้างผลึกราว 2-3 หยดโดยไม่ต้องดึงสายยางสุญญากาศออกขณะล้าง จากนั้นทิ้งให้ขวดดูดต่ออยู่กับระบบสุญญากาศต่อไปอีกเป็นเวลา 10-15 นาที เพื่อให้ผลึกแห้งสนิท

8) ถ่ายเทผลึกลงในขวดขนาดเล็กที่มีฉลากติดไว้ว่า "Product" โดยให้รายงานมวล (m_p) ลงในช่องว่างข้างล่าง และให้รายงานมวลของรีเอเจนต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อไปนี้: มวลของ (salen)H_2 (m_S), และมวลของ $Mn(OOCCH_3)_2{\cdot}4H_2O$ (m_{Mn})

9) ใส่ขวดขนาดเล็กที่บรรจุผลิตภัณฑ์และมีฉลากติดไว้ลงในถุงซิปพลาสติก

มวลของขวดเปล่าขนาดเล็กสำหรับใส่ผลิตภัณฑ์: _____ g

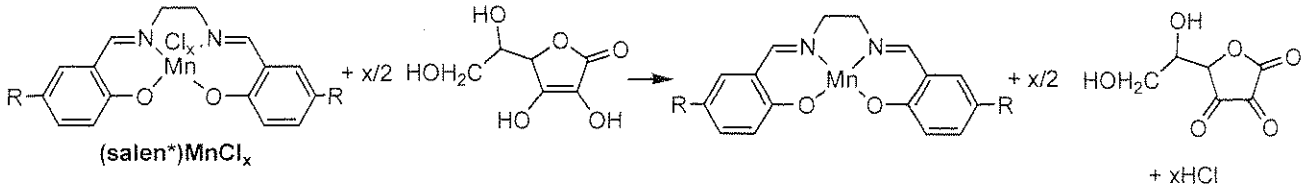
มวลของขวดขนาดเล็กที่บรรจุผลิตภัณฑ์แล้ว: _____ g

มวลของผลิตภัณฑ์, m_p: _____ g

มวลของ(salen)H_2 จากฉลากบนขวด, m_S: _____ g
(ให้ลอกค่ามวลจากฉลาก)

มวลของ $Mn(OOCCH_3)_2{\cdot}4H_2O$ จากฉลากบนขวด, m_{Mn}: _____ g
(ให้ลอกค่ามวลจากฉลาก)

B. การวิเคราะห์เชิงปริมาตรของสารประกอบ (salen*)$MnCl_x$ ที่เตรียมไว้ให้



R = H, COOH, or SO_3H

วิธีใช้ลูกยางสามทาง (squeeze bulb)

1) ประกบลูกยางสามทางกับปิเปต
2) บีบลูกยางสามทาง
3) บีบตรงลูกศรชี้ขึ้นเพื่อที่จะดูดสารละลายเข้าไปในปิเปต
4) บีบตรงลูกศรชี้ลงเพื่อที่จะปล่อยสารละลายออกจากปิเปตใส่ใน flask ที่ต้องการ

หมายเหตุ: ใช้ปิเปตและบิวเรตได้เลย โดยไม่ต้องชะ

วิธีทดลอง

1) ดูด 10.00 mL ของสารละลาย (salen*)$MnCl_x$ ที่เตรียมไว้ให้ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 125 mL โดยใช้ volumetric pipette
2) เติมสารละลายกรดแอสคอร์บิก 5.00 mL ลงในสารละลายข้างต้น ผสมให้เข้ากัน แล้วตั้งสารละลายไว้ 3 - 4 นาที
3) เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิกด้วย O_2 ให้รีบไทเทรตสารละลายนี้ทันทีกับสารละลาย KI_3 โดยใช้สารละลายน้ำแป้งเข้มข้น 1% ปริมาณ 5 หยดเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติควรปรากฏสีน้ำเงินหรือน้ำเงิน-เขียวคงไว้เป็นเวลาอย่างน้อย 30 วินาที
4) ถ้ามีเวลาเหลือ ให้ทำไทเทรตซ้ำอีก 1-2 ครั้ง เพื่อเพิ่มความถูกต้องของการทดลอง บันทึกผลการไทเทรตในตารางข้างล่างนี้:

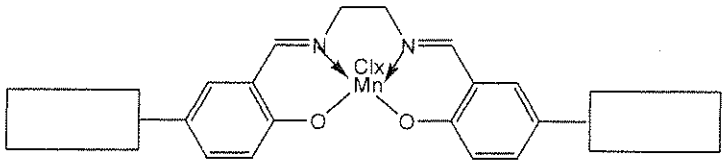
ครั้งที่	ปริมาตรเริ่มต้นของสารละลาย KI_3 ในบิวเรต, mL	ปริมาตรสุดท้ายของสารละลาย KI_3 ในบิวเรต, mL	ปริมาตรของสารละลาย KI_3 ที่ใช้, mL
1			
2			
3			

i. ระบุปริมาตรของสารละลาย KI_3 ที่ใช้ ในหน่วย mL (เลือกครั้งที่ดีที่สุดหรือใช้ค่าเฉลี่ย) เพื่อนำไปใช้คำนวณหามวลโมเลกุลของ (salen*)$MnCl_x$:

ปริมาตรของสารละลาย KI_3 ที่ใช้ในการคำนวณ _____ mL

ความเข้มข้นของ (salen*)$MnCl_x$ (ดูจากฉลากบนขวด)	_____ mg/mL
ความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิก (ดูจากฉลากบนขวด)	_____ M

ii. จากข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต และข้อมูลจากตารางข้างล่าง ให้หาค่าของ x และเลขออกซิเดชันของแมงกานีส รวมทั้งระบุชนิดของหมู่แทนที่ (R = H, COOH, SO_3H) บน salen ligand:



x = _____

เลขออกซิเดชันของแมงกานีส : _____

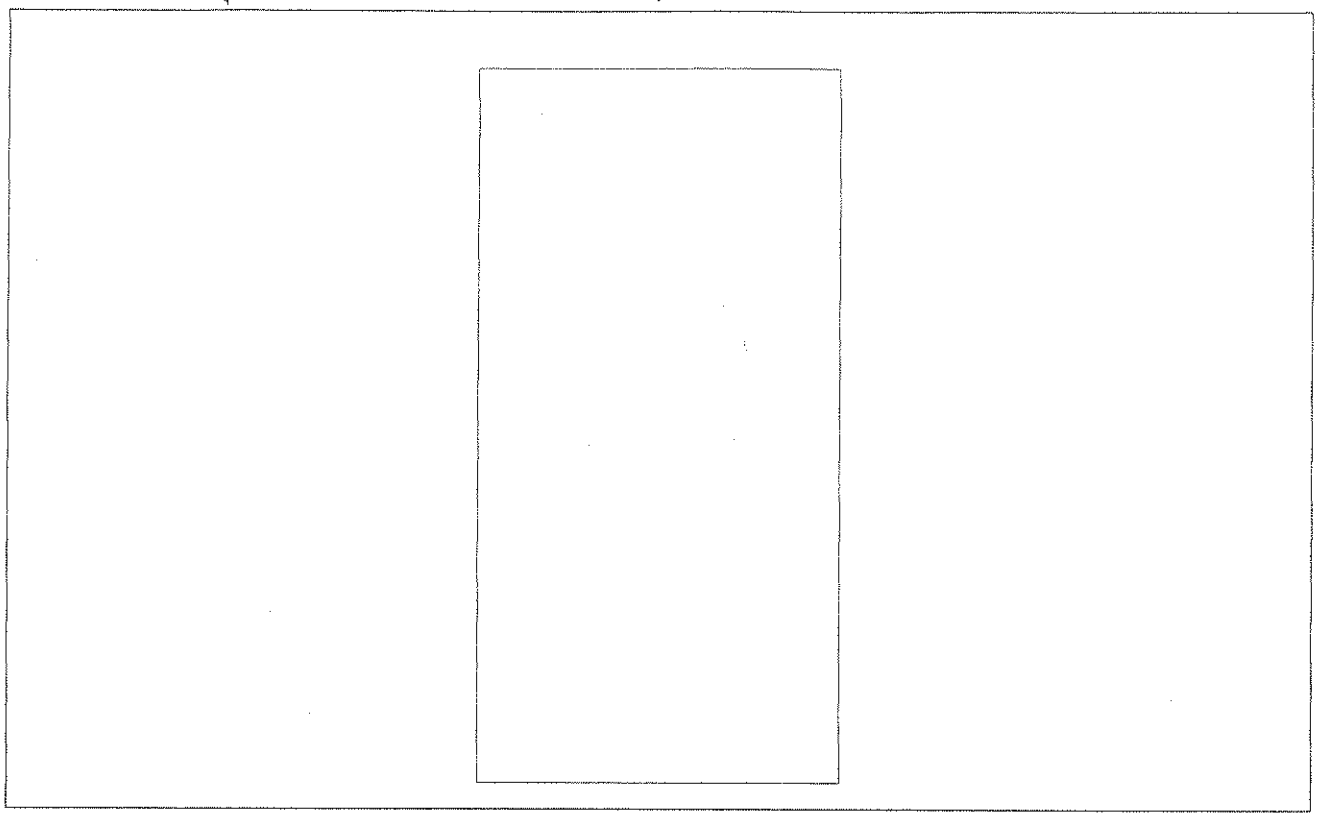
R	x	(Theoretical molar mass)/x g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO_3H	1	517
SO_3H	2	276
SO_3H	3	196

C. การตรวจสอบ (salen)$MnCl_x$ ด้วย TLC

1) ละลายผลึก (salen)$MnCl_x$ ที่นักเรียนเตรียมได้ด้วย absolute ethanol ในขวดขนาดเล็ก โดยใช้หลอดหยด
2) ละลายผลึก (salen)H_2 ที่ให้ ด้วย absolute ethanol ในขวดขนาดเล็กอีกขวดหนึ่ง โดยใช้หลอดหยด
3) ถ้าจำเป็น ให้ใช้กรรไกร (ซึ่งขอได้จากผู้คุมแล็บ) ตัดแผ่น TLC ให้มีขนาดเล็กลงพอที่จะใส่ลงในบีกเกอร์ที่ใช้เป็น TLC chamber ได้
4) พับหรือตัดกระดาษกรองแผ่นกลมใหญ่ ใส่ลงในบีกเกอร์เพื่อให้พอดีหรือเกือบพอดีกับความสูงของบีกเกอร์ เพื่อช่วยให้ chamber อิ่มตัวด้วยไอของเอทานอล เติมเอทานอลให้เพียงพอที่จะทำให้กระดาษกรองชุ่ม และยังเหลือเอทานอลที่ก้นบีกเกอร์สูงราว 3-4 mm ปิดปากบีกเกอร์ด้วยกระจกนาฬิกา
5) ขีดเส้นแสดงจุดเริ่มต้นบนแผ่น
6) ใช้หลอดคะปิลลารีเพื่อจุดสารละลายทั้งสองชนิดลงบนแผ่น TLC
7) Run TLC ในบีกเกอร์ที่ปิดด้วยกระจกนาฬิกา
8) ขีดเส้นแสดง solvent front และวงกลมรอบตำแหน่งจุดสีของสารที่ปรากฏ
9) ทิ้งแผ่น TLC ให้แห้ง <u>ก่อนใส่กลับลงไปในถุงซิป</u>
10) คำนวณค่า R_f ของ (salen)H_2 และ (salen)$MnCl_x$

Name: code: THA ..

i. วาดภาพแสดงจุดสารที่เห็นบนแผ่น TLC อย่างคร่าวๆ ลงในที่ว่างด้านล่าง



ii. คำนวณและรายงานค่า R_f ของ (salen)H_2 และ (salen)$MnCl_x$

R_f, (salen)H_2: _____

R_f, (salen)$MnCl_x$: _____

เมื่อทำการทดลองเสร็จ ให้นักเรียน:

ก) ทิ้งของเสียที่เป็นของเหลวลงในภาชนะที่ติดป้ายไว้ว่า **Liquid Waste**

ข) ทิ้งขวดขนาดเล็กที่ใช้แล้วลงในภาชนะที่ติดป้ายไว้ว่า **Broken Glass Disposal**.

ค) เก็บอุปกรณ์ทุกอย่างกลับคืนในกล่อง Kit #2", "Kit #3" and "Kit #4" ตามเดิม