

การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 18

ประจำปี พ.ศ. 2565

โรงเรียนมหิดลวิทยานุสรณ์

วันอังคารที่ 26 กรกฎาคม 2565

เวลา 09.00-14.00 น.

ข้อสอบภาคปฏิบัติ

ข้อมูลประกอบการคำนวณ

มวลอะตอมของธาตุ

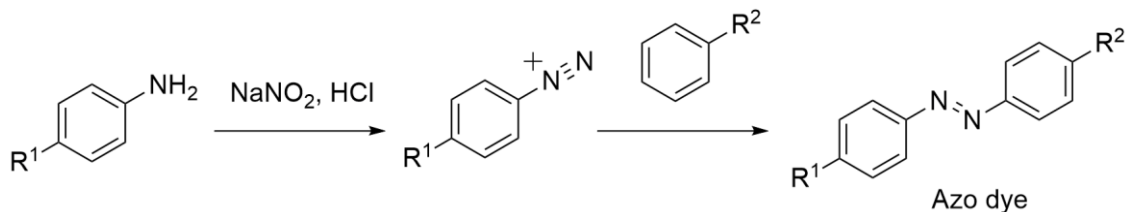
H = 1.01, C = 12.01, Na = 22.99, N = 14.01, O = 16.00, S = 32.06

การทดลองที่ 1 (20 คะแนน)
การสังเคราะห์และการระบุชนิดของสีเอโซ
 (Synthesis and identification of azo dye)

บทนำ

หมู่เอโซ (azo group) มีโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์คือ $R-N=N-R$ ซึ่ง R อาจจะเป็นหมู่แอลคิลหรือวงอะโรมาติก สารเอโซที่มีหมู่ R ทั้งสองตำแหน่งเป็นวงอะโรมาติกส่วนมากเป็นสารที่มีสี เรียกว่า สีเอโซ (azo dye) ซึ่งมีการใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมสีผสมอาหารและสีย้อม สีเอโซสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสองขั้นตอน (รูปที่ 1.1)

ขั้นที่ 1 การสังเคราะห์เกลือไดอะโซเนียม ($R-N_2^+$) โดยปฏิกิริยาระหว่างอนุพันธ์ของ aniline กับ $NaNO_2$ ในกรด เนื่องจากเกลือไดอะโซเนียมสลายตัวได้ง่าย จึงต้องทดลองในอ่างน้ำแข็ง **ขั้นที่ 2** การทำปฏิกิริยาระหว่างเกลือไดอะโซเนียมกับสารอะโรมาติกที่มีหมู่ให้อิเล็กตรอนสูง ได้สีเอโซเป็นสารผลิตภัณฑ์ซึ่งใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตกรด-เบส



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สีเอโซ

ในการทดลองนี้ใช้เทคนิคปฏิบัติการพื้นฐาน คือ โครมาโทกราฟีเยื่อบาง (thin-layer chromatography, TLC) โดยใช้ข้อมูลจากค่า R_f ที่ได้จากการทดลอง และการไทเทรตหาค่า pH ที่สาร X เปลี่ยนสีในการประมาณค่าคงที่การแตกตัวของกรด เพื่อระบุว่าสาร X เป็นอินดิเคเตอร์ A B หรือ C ซึ่งมีสมบัติดังตาราง

อินดิเคเตอร์	ค่า R_f เมื่อใช้ ethyl acetate เป็นเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase)	pK_a
A	0.02	3.5
B	0.79	5.0
C	0.00	7.9

การทดลองประกอบด้วย 3 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์อินดิเคเตอร์ X

ตอนที่ 2 การระบุชนิดของอินดิเคเตอร์ X โดยใช้ TLC

ตอนที่ 3 การระบุชนิดของอินดิเคเตอร์ X โดยการไทเทรต

การทดลอง

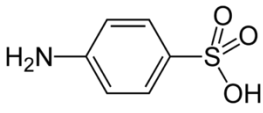
เครื่องแก้วและวัสดุอุปกรณ์

ลำดับที่	รายการเครื่องแก้วและวัสดุอุปกรณ์	จำนวน	หน่วย
1	บีกเกอร์ขนาด 250 mL	1	ใบ
2	บีกเกอร์ขนาด 100 mL	2	ใบ
3	ขวดรูปชมพู่ขนาด 125 mL	6	ใบ
4	กระบอกตวงขนาด 10 mL	1	อัน
5	ปิเปตขนาด 10 mL	1	อัน
6	บิวเรตขนาด 50 mL	1	อัน
*7	ลูกยาง	1	อัน
8	ชุดขาตั้งบิวเรต	1	ชุด
*9	ขวดน้ำกลั่น	1	ขวด
*10	แท่งแก้ว	1	แท่ง
11	จานพลาสติกใส่พร้อมฝาปิด	1	ชุด
12	หลอดทดลองพลาสติกมีสเกลพร้อมฝาปิดขนาด 15 mL	1	หลอด
*13	ที่วางหลอดทดลอง	1	อัน
14	หลอดหยดพลาสติก	5	อัน
15	กระดาษกรอง	3	แผ่น
16	แผ่น TLC พร้อมสติ๊กเกอร์ใส ในถุงซิปล็อค	3	แผ่น
17	หลอดคะปิลลารี	4	อัน
18	ขวดแก้วพร้อมฝาปิด (TLC chamber)	1	ใบ
19	ขวดแก้วพร้อมฝาปิดสำหรับของเสียตัวทำละลายอินทรีย์	1	ใบ
20	กระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์	1	ชุด
*21	นาฬิกาจับเวลา	1	เรือน
*22	ถังขยะ	1	ใบ
*23	กระดาษทิชชู	1	ห่อ
*24	กระดาษสติ๊กเกอร์ label	1	แผ่น

ลำดับที่	รายการเครื่องแก้วและวัสดุอุปกรณ์	จำนวน	หน่วย
*25	ปากกา permanent	1	แท่ง
26	ดินสอ	1	แท่ง
*27	ถุงมือ (สามารถขอเปลี่ยนขนาดได้)	3	คู่
28	ปากคีบพลาสติก	1	อัน

หมายเหตุ *ใช้ร่วมกับการทดลองที่ 2

สารเคมี

ลำดับที่	รายการสารเคมี	ลักษณะ	ความเข้มข้น	ปริมาณ	ความปลอดภัย
1	สารละลาย sulfanilic acid 	หลอดทดลอง พลาสติกมีฝาปิด ขนาด 15 mL	5% (w/v)	0.4 mL	 irritant
2	สารละลาย sodium nitrite	ขวดหยด	5% (w/v)	2 mL	 toxic
3	<i>N,N</i> -dimethylaniline	ขวดหยด	สารบริสุทธิ์	1 mL	 toxic
4	สารละลาย HCl	ขวดหยด	6 M	2 mL	 corrosive
5	สารละลาย NaOH	ขวดหยด	2 M	4 mL	 corrosive
6	สารละลาย HCl	ขวดพลาสติก	ไม่ระบุ	150 mL	
7	สารละลายมาตรฐาน NaOH	ขวดพลาสติก	ประกาศในห้องสอบ	100 mL	
8	ethanol	ขวดแก้ว	95% (v/v)	10 mL	 irritant
9	ethyl acetate	ขวดแก้ว	สารบริสุทธิ์	10 mL	 irritant

ลำดับที่	รายการสารเคมี	ภาชนะ	ความเข้มข้น	ปริมาณ	ความปลอดภัย
10	hexane	ขวดแก้ว	สารบริสุทธิ์	10 mL	 irritant
11	ชุดสารละลายอินดิเคเตอร์ X, A, B, C	หลอดพลาสติกใน ถุงซิปล็อค	< 1% (w/v)	0.5 mL	
12	สารละลาย bromothymol blue	ขวดหยด	< 1% (w/v)	1 mL	

วิธีทดลอง

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์อินดิเคเตอร์ X

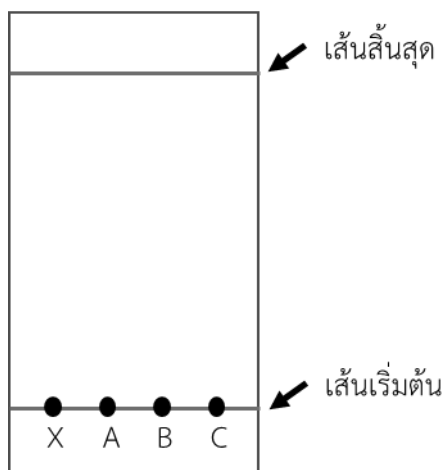
- นำหลอดทดลองที่บรรจุสารละลาย sulfanilic acid 0.4 mL ไปแช่ในอ่างน้ำแข็ง 3 นาที แล้วเติมสารละลาย sodium nitrite 5 หยด และ สารละลาย 6 M HCl 5 หยด เขย่าให้เข้ากัน รอ 2 นาที แล้วเติม *N,N*-dimethylaniline 1 หยด เขย่าให้เข้ากัน
- เติมสารละลาย 2 M NaOH ทีละหยด (ไม่เกิน 2 หยดต่อนาที) จนสารละลายมีสมบัติเป็นเบส เขย่าเป็นครั้งคราวให้สารในปฏิกิริยาเป็นสารผสมเนื้อเดียว
ข้อแนะนำ ควรเจือจางสารละลายที่มีสีเข้มและหนืดก่อนนำไปทดสอบความเป็นกรดเบส
- นำหลอดทดลองออกจากอ่างน้ำแข็ง ปิดฝาให้สนิท แล้วทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 5 นาที เขย่าเป็นครั้งคราว
- ใช้ปากกา permanent เขียนเลขประจำตัวสอบที่ฝาหลอดทดลอง จากนั้นนำไปต้มในอ่างน้ำร้อน 3 นาที เพื่อกำจัดเกลือไดอะโซเนียมที่เหลือ รอให้เย็น
- นำหลอดทดลองเปล่ามาเติมน้ำกลั่นให้มีปริมาตรเท่ากับหลอดทดลองในข้อ 4 นำหลอดทดลองทั้งสองไปปั่นเหวี่ยงคู่กันเป็นเวลา 3 นาที จากนั้นเทน้ำกลั่นทิ้ง และเก็บตะกอนจากหลอดที่ใช้ทดลองโดยรินสารส่วนที่เป็นของเหลวทิ้งในหลอดเปล่า
- ตกผลึกโดยเติมน้ำกลั่นลงในหลอดทดลองที่มีตะกอนให้ได้ปริมาตรรวม 2 mL ปิดฝาให้สนิท นำไปต้มในอ่างน้ำร้อนประมาณ 5 นาที นำหลอดขึ้นมาเขย่าจนตะกอนละลายหมด (หากตะกอนละลายไม่หมด ให้ต้มต่ออีก 5 นาที) รอให้สารตกผลึก หากของแข็งที่ได้เป็นผงละเอียด สามารถนำไปให้ความร้อนเพื่อตกผลึกใหม่อีกครั้ง
- ส่งหลอดทดลองที่มีผลึกสาร X ในสารละลาย ปิดฝาให้สนิท ใส่ลงถุงที่กำหนด โดยเขียนเลขประจำตัวสอบที่ข้างหลอดทดลองและข้างถุง

ตอนที่ 2 การระบุชนิดของอินดิเคเตอร์โดย TLC

ให้นักเรียนทดลองทำ TLC โดยเลือก mobile phase ที่เป็นสารผสมโดยปริมาตรจากตัวเลือกต่อไปนี้ สามารถทำการทดลองได้มากกว่า 1 ระบบ แต่ส่งตรวจเพียง 1 แผ่นจากระบบที่ดีที่สุด

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 1) 1:4 ethyl acetate : ethanol | 4) 1:4 ethyl acetate : hexane |
| 2) 1:1 ethyl acetate : ethanol | 5) 1:1 ethyl acetate : hexane |
| 3) 4:1 ethyl acetate : ethanol | 6) 4:1 ethyl acetate : hexane |

1. ชีดเส้นเริ่มต้นและเส้นสิ้นสุดบนแผ่น TLC ให้มีระยะห่าง 5 cm จากนั้นนำสารละลายอินดิเคเตอร์ X, A, B, C ในชุดที่เตรียมให้ จุด (spot) ลงบนแผ่น TLC และเขียนระบุชนิดของจุดสาร ตามลำดับในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 องค์ประกอบของแผ่น TLC

2. ทำการทดลอง TLC เมื่อแผ่น TLC แห้งแล้วให้ใช้สติ๊กเกอร์ใสปิดทับเพื่อป้องกันการซีดจางของจุดสี ห้ามวงล้อมรอบจุดสี มิฉะนั้นจะไม่ได้รับการตรวจให้คะแนน
3. นักเรียนสามารถทำการทดลองซ้ำได้อีก 2 ครั้ง ตามต้องการ โดยใช้ mobile phase เดิมหรือเปลี่ยนเป็นระบบอื่น ทั้งตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้แล้วในขวดแก้วที่มีฉลาก “ของเสียตัวทำละลายอินทรีย์”
4. บันทึกค่าระยะทางการเคลื่อนที่ของจุดสารสี และคำนวณค่า R_f โดยใช้ข้อมูลจากแผ่น TLC ที่ดีที่สุด 1 แผ่น
5. เขียนเลขประจำตัวสอบเหนือเส้นสิ้นสุดแผ่น TLC ที่ใช้บันทึกผลการทดลอง ส่งแผ่น TLC ในข้อ 5 ใส่ในถุงที่กำหนดและเขียนเลขประจำตัวสอบที่ข้างถุง

ตอนที่ 3 การระบุชนิดของอินดิเคเตอร์ X โดยการไทเทรต**3.1 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย HCl**

1. บันทึกความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน NaOH
2. ปิเปตสารละลายมาตรฐาน NaOH 10.00 mL ลงในขวดรูปชมพู่ เติมโบรโมไทมอลบลู (เปลี่ยนสีจากเหลืองเป็นน้ำเงินในช่วง pH 6.0-7.6) 1-2 หยด ไทเทรตด้วยสารละลาย HCl จนถึงจุดยุติ
3. ทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง

ยกมือแจ้งกรรมการคุมสอบเพื่อตรวจสอบและลงนาม

4. คำนวณความเข้มข้นของสารละลาย HCl

3.2 การหาค่า pH ที่สาร X เปลี่ยนสี

1. ปิเปตสารละลายมาตรฐาน NaOH 10.00 mL ลงในขวดรูปชมพู่ เติมอินดิเคเตอร์ X 1-2 หยด (ใช้สาร X จากชุดอินดิเคเตอร์ที่เตรียมไว้ให้) ไทเทรตด้วยสารละลาย HCl จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีส้ม
2. ทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง

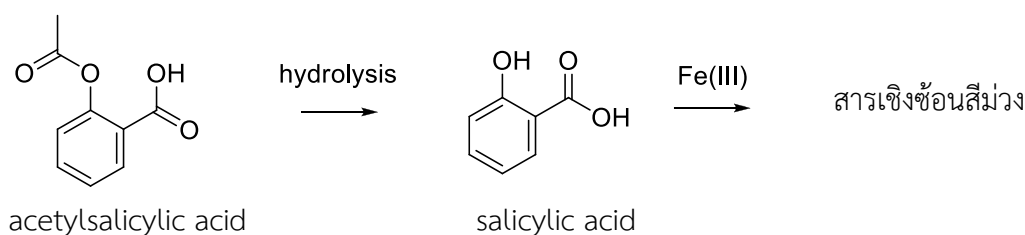
ยกมือแจ้งกรรมการคุมสอบเพื่อตรวจสอบและลงนาม

3. คำนวณค่า pH ที่สาร X เปลี่ยนสี

การทดลองที่ 2 (20 คะแนน)
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแอสไพริน
 (Hydrolysis reaction of aspirin)

บทนำ

แอสไพริน หรือ acetylsalicylic acid เป็นยาแก้ปวด ลดไข้ วิธีหนึ่งที่ใช้วิเคราะห์ปริมาณแอสไพริน คือ การวิเคราะห์สีของสารเชิงซ้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาสองขั้นตอน (รูปที่ 2.1) **ขั้นที่ 1** ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแอสไพรินให้กรดซาลิซิลิก (salicylic acid) เป็นสารผลิตภัณฑ์ **ขั้นที่ 2** การเกิดสารเชิงซ้อนของกรดซาลิซิลิกกับเหล็ก(III) ในอัตราส่วน 1 : 1 ให้สารละลายสีม่วง ปริมาณของสารเชิงซ้อนมีความสัมพันธ์กับการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 520 nm สามารถตรวจวัดโดยใช้ UV-visible spectrophotometer การหาปริมาณกรดซาลิซิลิกทำได้โดยเทียบค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่างกับกราฟมาตรฐานที่ได้จากสารละลายกรดซาลิซิลิกที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน นอกจากนี้หากวัดค่าการดูดกลืนแสงดังกล่าวที่เวลาต่าง ๆ ระหว่างเกิดปฏิกิริยายังใช้ศึกษาอัตราการสลายตัวของแอสไพรินด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เพื่อเป็นข้อมูลในการเก็บรักษา



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแอสไพริน

การทดลองประกอบด้วย 2 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 การวิเคราะห์ปริมาณแอสไพรินในตัวอย่างยาแก้ปวด

ตอนที่ 2 การหากฎอัตราของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแอสไพริน

เครื่องแก้วและวัสดุอุปกรณ์

ลำดับที่	รายการเครื่องแก้วและวัสดุอุปกรณ์	จำนวน	หน่วย
1	บีกเกอร์ขนาด 100 mL	5	ใบ
2	ปิเปตขนาด 2 mL	1	อัน
3	ปิเปตขนาด 5 mL	1	อัน
4	ปิเปตขนาด 10 mL	1	อัน
*5	ลูกยาง	1	อัน

ลำดับที่	รายการเครื่องแก้วและวัสดุอุปกรณ์	จำนวน	หน่วย
*6	ขวดนึ่งน้ำกลั่น	1	ขวด
*7	แท่งแก้ว	1	แท่ง
8	กรวยแก้ว	1	อัน
9	ขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 mL	1	ขวด
10	หลอดทดลองพลาสติกมีสเกลพร้อมฝาปิดขนาด 15 mL	10	หลอด
11	หลอดทดลองพลาสติกมีสเกลพร้อมฝาปิดขนาด 50 mL	1	หลอด
12	หลอดทดลองแก้ว	2	อัน
*13	ที่วางหลอดทดลอง	1	อัน
14	หลอดหยดพลาสติก	3	อัน
15	คีมเวต (9 อัน) พร้อมที่ใส่คีมเวต	1	ชุด
16	กระดาษกรอง	2	แผ่น
*17	ปากกา permanent	1	แท่ง
*18	นาฬิกาจับเวลา	1	เรือน
*19	ถังขยะ	1	ใบ
20	ขวดทิ้งของเสียจากการทดลองที่ 2	1	ขวด
*21	กระดาษทิชชู	1	ห่อ
*22	กระดาษสติ๊กเกอร์ Label	1	แผ่น
*23	ถุงมือ	3	คู่

หมายเหตุ *ใช้ร่วมกับการทดลองที่ 1

สารเคมี

ลำดับที่	รายการสารเคมี	ภาชนะ	ความเข้มข้น	ปริมาณ	ความปลอดภัย
1	ยาดัวอย่าง	หลอดพลาสติกมีฝาปิด	-	ระบุที่ หลอด	 irritant
2	สารละลาย FeCl_3	ขวดพลาสติก	0.5% (w/v)	200 mL	 corrosive
3	สารละลาย NaOH	ขวดพลาสติก	0.08 M	30 mL	 corrosive

วิธีทดลอง

ตอนที่ 1 การวิเคราะห์ปริมาณแอสไพรินในยาตัวอย่าง

1. บันทึกหมายเลข และน้ำหนักของยาตัวอย่างลงในกระดาษคำตอบ
2. เติมน้ำกลั่นประมาณ 40 mL ลงในหลอดทดลองพลาสติกที่มียาตัวอย่าง ปิดฝาให้สนิท (ใช้ปากกา permanent เขียนเลขประจำตัวสอบที่ฝาหลอด) ต้มในอ่างน้ำร้อน 10 นาที ทิ้งให้เย็น
3. กรองสารที่ได้ลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จะได้สารละลาย **S1**
4. เตรียมสารละลาย **S2** โดยปิเปตสารละลาย **S1** 5.00 mL และสารละลาย 0.08 M NaOH 5.00 mL ลงในหลอดทดลองพลาสติกแบบมีฝาปิดขนาด 15 mL ปิดฝา เขย่าให้เข้ากัน (ใช้ปากกา permanent เขียนเลขประจำตัวสอบที่ฝาหลอด) ต้มในอ่างน้ำร้อน 10 นาที ทิ้งให้เย็น
5. เตรียมสารละลาย **S3** โดยปิเปตสารละลาย FeCl_3 8.00 mL ลงในหลอดทดลองพลาสติกแบบมีฝาปิดขนาด 15 mL หลอดใหม่ จากนั้นปิเปตสารละลาย **S2** 2.00 mL ลงไป เขย่าให้เข้ากัน
6. รินสารละลาย **S3** ลงในคิ่วเวตพลาสติกประมาณ 3 ใน 4 ของความสูงคิ่วเวต แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เครื่อง spectrophotometer พร้อมกับสารละลายมาตรฐานกรดซาลิซิลิกความเข้มข้น 0.020–0.080 mg/mL ที่อยู่บริเวณเครื่อง spectrophotometer ต่อเนื่องกันในครั้งเดียว

บันทึกผลในกระดาษคำตอบแล้วให้กรรมการประจำเครื่อง spectrophotometer ลงนามทันที

7. คำนวณปริมาณกรดซาลิซิลิกในสารละลาย **S3** และร้อยละโดยมวลของแอสไพรินในยาตัวอย่าง

ตอนที่ 2 การหากฎอัตราของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแอสไพริน

1. ปิเปตสารละลาย FeCl_3 8.00 mL ลงในหลอดทดลองพลาสติกแบบมีฝาปิดขนาด 15 mL 8 หลอด พร้อม label ชื่อหลอดตามตารางบันทึกผลในกระดาษคำตอบข้อ 2.1 ($A_0, A_1, A_2, A_4, A_6, A_8, A_{10}$ และ A_{final})
2. ปิเปตน้ำกลั่น 1.00 mL และสารละลาย **S1** 1.00 mL ลงในหลอด A_0
3. ปิเปตสารละลาย **S1** 10.0 mL ลงในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิดขนาด 50 mL
4. ปิเปตสารละลาย 0.08 M NaOH 10.00 mL ใส่ลงในหลอดทดลองแก้ว แล้วเทสารทั้งหมดลงในหลอดข้อ 3 เริ่มจับเวลาทันที จากนั้นปิดฝาแล้วเขย่าให้สารผสมกัน
5. ปิเปตสารละลายในข้อ 4 ปริมาตร 2.00 mL ที่เวลา 1, 2, 4, 6, 8 และ 10 นาที ลงในหลอด A_1, A_2, A_4, A_6, A_8 และ A_{10} ตามลำดับ ปิดฝาให้สนิท เขย่าให้เข้ากันเพื่อหยุดปฏิกิริยา
6. นำสารละลายผสมที่เหลือ ไปต้มในอ่างน้ำร้อน 10 นาที เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ (ใช้ปากกา permanent เขียนเลขประจำตัวสอบที่ฝาหลอด) ทิ้งให้เย็น จากนั้นปิเปตสารละลาย 2.00 mL ใส่ในหลอด A_{final}
7. รินสารละลาย $A_0, A_1, A_2, A_4, A_6, A_8, A_{10}$ และ A_{final} ลงในคิ่วเวตพลาสติกประมาณ 3 ใน 4 ของความสูงคิ่วเวต แล้วนำคิ่วเวตทั้ง 8 อัน ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เครื่อง spectrophotometer ต่อเนื่องกันในครั้งเดียว

***บันทึกผลในกระตาดำตอบชุด A

แล้วให้กรรมการประจำเครื่อง spectrophotometer ลงนามทันที***

***หากจำเป็นต้องมีการทดลองซ้ำ ให้บันทึกผลในกระตาดำตอบชุด B

แล้วให้กรรมการประจำเครื่อง spectrophotometer ลงนามทันที***

8. เขียนกราฟระหว่างฟังก์ชันต่าง ๆ ของ $(A_{\text{final}} - A_t)$ กับ เวลาในหน่วยนาที่ ของปฏิกิริยาทั้งอันดับศูนย์ อันดับหนึ่ง และอันดับสอง เพื่อหาอันดับของปฏิกิริยา พร้อมทั้งคำนวณค่าคงที่อัตรา (k_{obs})

หมายเหตุ สำหรับผู้ที่ทำการทดลองซ้ำ ให้ระบุชุดข้อมูลที่เลือกใช้ในการตรวจให้คะแนนในกระตาดำตอบหน้าสุดท้าย