



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 12
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

7 มิถุนายน 2559

เวลา 08.30 – 13.30 น.

๒
ข้อสอบภาคทฤษฎี

ศูนย์ สอวน.

เลขประจำตัวสอบ.....

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

1. ข้อสอบภาคทฤษฎีมีคะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็น 60 % ของคะแนนทั้งหมด
2. ตรวจสอบเอกสารก่อนลงมือทำ ดังนี้
 - 2.1 ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 19 หน้า (รวมปก)
 - 2.2 กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 30 หน้า (รวมปก)
 - 2.3 เลขประจำตัวสอบในข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎีถูกต้องทุกหน้า
3. ลงมือทำข้อสอบเมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลา” ให้หยุดทำข้อสอบทันที และรวบรวมกระดาษคำถามและกระดาษคำตอบใส่ในซองเอกสารตามเดิม และให้กรรมการคุมสอบลงนามก่อนออกจากห้องสอบ
4. เขียนตอบในกระดาษคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินที่จัดเตรียมให้เท่านั้น โดยเขียนในกรอบที่กำหนดให้ตรงกับข้อกรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทดหรือขีดเขียนอย่างอื่น อนุญาตให้ทำในกระดาษข้อสอบเท่านั้น
5. ใช้อุปกรณ์เครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขที่จัดเตรียมให้เท่านั้น ห้ามยืมผู้อื่นใช้โดยเด็ดขาด
6. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีทำอย่างละเอียดตามที่โจทย์กำหนด กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญและ/หรือเลขหลังจุดทศนิยมตามที่โจทย์ระบุ
7. ระหว่างการสอบ สามารถรับประทานอาหารว่างที่วางไว้บนโต๊ะได้ และอนุญาตให้เข้าห้องน้ำได้ในกรณีจำเป็น โดยมีเจ้าหน้าที่หรือนิสิตพี่เลี้ยงติดตามไปด้วย
8. ห้ามนำอุปกรณ์สื่อสารหรือเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
9. ห้ามคุยหรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนจะถือว่าทุจริต

กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

ข้อมูลที่กำหนดให้

ค่าคงที่การลดลงของจุดเยือกแข็งของน้ำ (K_f)	= $1.86\text{ }^{\circ}\text{C m}^{-1}$
ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant, R)	= $0.082\text{ L atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ = $8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$
ค่าคงที่ของริดเบิร์ก (Rydberg constant, R_H)	= $2.18 \times 10^{-18}\text{ J}$
ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant, h)	= $6.63 \times 10^{-34}\text{ J s}$
ความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในสุญญากาศ	= $3.0 \times 10^8\text{ m/s}$
1 atm	= 760 mmHg
0 $^{\circ}\text{C}$	= 273 K
ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant, F)	= $96,500\text{ C mol}^{-1}$
1 J	= 1 C V
1 watt (W)	= 1 J s^{-1}
1 L atm	= 101.4 J
1 ไร่	= 400 ตารางวา = 1,600 ตารางเมตร
สภาพละลายได้ (solubility) ของ NaCl	= 36 g/100 mL ที่ $30\text{ }^{\circ}\text{C}$
K_{sp} ของ CaSO_4	= 6.0×10^{-4}
K_{sp} ของ AgCl	= 1.8×10^{-10}

ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของครึ่งเซลล์ไฟฟ้า (E°)

	$E^{\circ}\text{ (V)}$
$\text{K}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{K(s)}$	-2.93
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca(s)}$	-2.87
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na(s)}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg(s)}$	-2.36
$2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + 2\text{OH}^{-}$	-0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn(s)}$	-0.76
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)}$	0.00
$\text{O}_2\text{(g)} + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O(l)}$	+1.23
$\text{Cl}_2\text{(g)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}$	+1.36
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.01

ตารางธาตุ

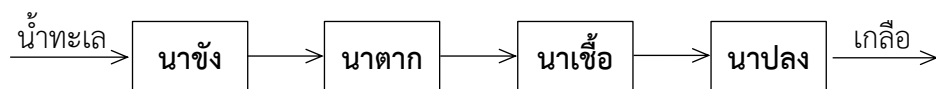
<div>1</div> <div>H</div> <div>Hydrogen</div> <div>1.00794</div>																	<div>2</div> <div>He</div> <div>Helium</div> <div>4.003</div>
<div>3</div> <div>Li</div> <div>Lithium</div> <div>6.941</div>	<div>4</div> <div>Be</div> <div>Beryllium</div> <div>9.012182</div>	<div>Atomic number</div> <div>Symbol</div> <div>Name</div> <div>Atomic weight</div>										<div>5</div> <div>B</div> <div>Boron</div> <div>10.811</div>	<div>6</div> <div>C</div> <div>Carbon</div> <div>12.0107</div>	<div>7</div> <div>N</div> <div>Nitrogen</div> <div>14.00674</div>	<div>8</div> <div>O</div> <div>Oxygen</div> <div>15.9994</div>	<div>9</div> <div>F</div> <div>Fluorine</div> <div>18.9984032</div>	<div>10</div> <div>Ne</div> <div>Neon</div> <div>20.1797</div>
<div>11</div> <div>Na</div> <div>Sodium</div> <div>22.989770</div>	<div>12</div> <div>Mg</div> <div>Magnesium</div> <div>24.3050</div>											<div>13</div> <div>Al</div> <div>Aluminium</div> <div>26.981538</div>	<div>14</div> <div>Si</div> <div>Silicon</div> <div>28.0855</div>	<div>15</div> <div>P</div> <div>Phosphorus</div> <div>30.973761</div>	<div>16</div> <div>S</div> <div>Sulfur</div> <div>32.066</div>	<div>17</div> <div>Cl</div> <div>Chlorine</div> <div>35.4527</div>	<div>18</div> <div>Ar</div> <div>Argon</div> <div>39.948</div>
<div>19</div> <div>K</div> <div>Potassium</div> <div>39.0983</div>	<div>20</div> <div>Ca</div> <div>Calcium</div> <div>40.078</div>	<div>21</div> <div>Sc</div> <div>Scandium</div> <div>44.955910</div>	<div>22</div> <div>Ti</div> <div>Titanium</div> <div>47.867</div>	<div>23</div> <div>V</div> <div>Vanadium</div> <div>50.9415</div>	<div>24</div> <div>Cr</div> <div>Chromium</div> <div>51.9961</div>	<div>25</div> <div>Mn</div> <div>Manganese</div> <div>54.938049</div>	<div>26</div> <div>Fe</div> <div>Iron</div> <div>55.845</div>	<div>27</div> <div>Co</div> <div>Cobalt</div> <div>58.933200</div>	<div>28</div> <div>Ni</div> <div>Nickel</div> <div>58.6934</div>	<div>29</div> <div>Cu</div> <div>Copper</div> <div>63.546</div>	<div>30</div> <div>Zn</div> <div>Zinc</div> <div>65.39</div>	<div>31</div> <div>Ga</div> <div>Gallium</div> <div>69.723</div>	<div>32</div> <div>Ge</div> <div>Germanium</div> <div>72.61</div>	<div>33</div> <div>As</div> <div>Arsenic</div> <div>74.92160</div>	<div>34</div> <div>Se</div> <div>Selenium</div> <div>78.96</div>	<div>35</div> <div>Br</div> <div>Bromine</div> <div>79.904</div>	<div>36</div> <div>Kr</div> <div>Krypton</div> <div>83.80</div>
<div>37</div> <div>Rb</div> <div>Rubidium</div> <div>85.4678</div>	<div>38</div> <div>Sr</div> <div>Strontium</div> <div>87.62</div>	<div>39</div> <div>Y</div> <div>Yttrium</div> <div>88.90585</div>	<div>40</div> <div>Zr</div> <div>Zirconium</div> <div>91.224</div>	<div>41</div> <div>Nb</div> <div>Niobium</div> <div>92.90638</div>	<div>42</div> <div>Mo</div> <div>Molybdenum</div> <div>95.94</div>	<div>43</div> <div>Tc</div> <div>Technetium</div> <div>(98)</div>	<div>44</div> <div>Ru</div> <div>Ruthenium</div> <div>101.07</div>	<div>45</div> <div>Rh</div> <div>Rhodium</div> <div>102.90550</div>	<div>46</div> <div>Pd</div> <div>Palladium</div> <div>106.42</div>	<div>47</div> <div>Ag</div> <div>Silver</div> <div>107.8682</div>	<div>48</div> <div>Cd</div> <div>Cadmium</div> <div>112.411</div>	<div>49</div> <div>In</div> <div>Indium</div> <div>114.818</div>	<div>50</div> <div>Sn</div> <div>Tin</div> <div>118.710</div>	<div>51</div> <div>Sb</div> <div>Antimony</div> <div>121.760</div>	<div>52</div> <div>Te</div> <div>Tellurium</div> <div>127.60</div>	<div>53</div> <div>I</div> <div>Iodine</div> <div>126.90447</div>	<div>54</div> <div>Xe</div> <div>Xenon</div> <div>131.29</div>
<div>55</div> <div>Cs</div> <div>cesium</div> <div>132.90545</div>	<div>56</div> <div>Ba</div> <div>barium</div> <div>137.327</div>	<div>57</div> <div>La</div> <div>Lanthanum</div> <div>138.9055</div>	<div>72</div> <div>Hf</div> <div>Hafnium</div> <div>178.49</div>	<div>73</div> <div>Ta</div> <div>Tantalum</div> <div>180.9479</div>	<div>74</div> <div>W</div> <div>Tungsten</div> <div>183.84</div>	<div>75</div> <div>Re</div> <div>Rhenium</div> <div>186.207</div>	<div>76</div> <div>Os</div> <div>Osmium</div> <div>190.23</div>	<div>77</div> <div>Ir</div> <div>Iridium</div> <div>192.217</div>	<div>78</div> <div>Pt</div> <div>Platinum</div> <div>195.078</div>	<div>79</div> <div>Au</div> <div>Gold</div> <div>196.96655</div>	<div>80</div> <div>Hg</div> <div>Mercury</div> <div>200.59</div>	<div>81</div> <div>Tl</div> <div>Thallium</div> <div>204.3833</div>	<div>82</div> <div>Pb</div> <div>Lead</div> <div>207.2</div>	<div>83</div> <div>Bi</div> <div>Bismuth</div> <div>208.98038</div>	<div>84</div> <div>Po</div> <div>Polonium</div> <div>(209)</div>	<div>85</div> <div>At</div> <div>Astatine</div> <div>(210)</div>	<div>86</div> <div>Rn</div> <div>Radon</div> <div>(222)</div>
<div>87</div> <div>Fr</div> <div>Francium</div> <div>(223)</div>	<div>88</div> <div>Ra</div> <div>Radium</div> <div>(226)</div>	<div>89</div> <div>Ac</div> <div>Actinium</div> <div>(227)</div>	<div>104</div> <div>Rf</div> <div>Rutherfordium</div> <div>(261)</div>	<div>105</div> <div>Db</div> <div>Dubnium</div> <div>(262)</div>	<div>106</div> <div>Sg</div> <div>Seaborgium</div> <div>(263)</div>	<div>107</div> <div>Bh</div> <div>Bohrium</div> <div>(262)</div>	<div>108</div> <div>Hs</div> <div>Hassium</div> <div>(265)</div>	<div>109</div> <div>Mt</div> <div>Meitnerium</div> <div>(266)</div>	<div>110</div> <div></div> <div>(269)</div>	<div>111</div> <div></div> <div>(272)</div>	<div>112</div> <div></div> <div>(277)</div>	<div>113</div> <div></div> <div></div>	<div>114</div> <div></div> <div></div>				

โจทย์ข้อที่ 1 (14 คะแนน)

น้ำทะเลในอ่าวไทยมีความหนาแน่น 1.020 kg/L มีองค์ประกอบหลักของตัวละลายดังนี้

	Chloride	Sodium	Sulphate	Magnesium	Calcium	Potassium
ร้อยละโดยน้ำหนัก	55.29	30.74	7.75	3.69	1.18	1.14
ความเข้มข้น (mmol/L)	557	478	29	54	10.5	10.4

การทำนาเกลือ เริ่มจากการกักเก็บน้ำทะเลไว้ใน นาขัง เพื่อให้สารแขวนลอยและสิ่งปนเปื้อนตกตะกอน จากนั้นสูบน้ำที่ได้เข้าสู่ นาตาก เพื่อให้น้ำระเหยด้วยความร้อนจากแสงแดด เมื่อความเข้มข้นของเกลือพอเหมาะจึงปล่อยน้ำที่ได้เข้าสู่ นาเชื้อ ตากแดดให้น้ำระเหยซึ่งจะเกิดผลึกของสารเจือปนก่อน จากนั้นจึงปล่อยน้ำเข้าสู่ นาปลง ตากแดดต่ออีก 3-5 วัน เกลือจึงตกผลึก



กำหนดให้ ความเค็ม (salinity) = มวลรวมในหน่วยกรัมของของแข็งที่ละลายได้ในน้ำทะเล 1 กิโลกรัม

- 1.1 (3 คะแนน) จงหาค่าความเค็มของน้ำทะเลข้างต้น
- 1.2 (2.5 คะแนน) ถ้าต้องการหาความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนในน้ำทะเลในนาขังโดยการไทเทรตแบบทำให้ตกตะกอนด้วยสารละลายซิลเวอร์ไนเทรตเข้มข้น 0.1 mol/L หากต้องการปริมาตรของไทเทรนต์ที่จุดยุติประมาณ 20 mL และต้องการปิเปตสารตัวอย่าง 25.00 mL จะต้องเจือจางน้ำทะเลก่อนการไทเทรตเป็นกี่เท่า
- 1.3 (5 คะแนน) หากความสูงของน้ำทะเลในนาขังเริ่มต้นเท่ากับ h ต้องตากแดดให้ความสูงของน้ำทะเลในนาเชื้อเหลือเป็นกี่เท่าของ h สารเจือปนจึงเริ่มตกผลึก สมมติว่า น้ำที่หายไปเกิดจากการระเหยเท่านั้น
- 1.4 (3.5 คะแนน) ถ้าระดับความสูงของน้ำทะเลในนาขังเท่ากับ 50 cm นาแต่ละแปลงมีพื้นที่ 10 ไร่ ตากแดดจนเหลือระดับน้ำทะเลในนาปลงสูงเท่ากับ 1 cm จะได้เกลือกี่ตัน สมมติว่า เกลือที่เกิดขึ้นเป็นเกลือโซเดียมคลอไรด์เท่านั้น และอุณหภูมิของน้ำทะเลเท่ากับ 30 °C

โจทย์ข้อที่ 2 (7 คะแนน)

กำหนดให้ $\text{H}_2\text{CO}_3 : K_{a1} = 4.200 \times 10^{-7}$ และ $K_{a2} = 5.600 \times 10^{-11}$

น้ำทะเลมี pH ประมาณ 8–8.1 ซึ่งเป็นเบสเล็กน้อย การเปลี่ยนแปลง pH ขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น การสังเคราะห์แสงของพืชในน้ำ การหายใจของสัตว์น้ำ รวมทั้งปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศที่ละลายลงในทะเล

- 2.1 (3 คะแนน) ถ้าน้ำทะเลบริเวณบางแสนมี pH 8.0000 และมีคาร์บอนไดออกไซด์ละลายอยู่ในรูปไฮโดรเจนคาร์บอเนตและคาร์บอเนต โดยมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนคาร์บอเนตและคาร์บอเนตรวมเป็น $2.300 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ จงหาความเข้มข้นของไอออนแต่ละชนิดโดยถือว่า ไอออนชนิดอื่น ๆ ในน้ำทะเลมีผลต่อ pH น้อยมาก
- 2.2 (4 คะแนน) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศที่มีปริมาณมาก จะละลายในน้ำทะเลได้มากขึ้น ทำให้มีความเป็นกรดมากขึ้น เรียกว่า ปรากฏการณ์ทะเลกรด (ocean acidification) ซึ่งส่งผลกระทบต่อการดำรงชีวิตของพืชและสัตว์น้ำ

สมมติให้อากาศบริเวณบางแสนมีปริมาณแก๊สชนิดต่าง ๆ ดังตาราง

แก๊ส	ไนโตรเจน	ออกซิเจน	อาร์กอน	คาร์บอนไดออกไซด์	อื่น ๆ
ร้อยละโดยปริมาตร	78.05	20.90	0.92	0.12	0.01

pH ของน้ำทะเลที่บางแสนจะเปลี่ยนเป็นเท่าใด ถ้าการละลายของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศในน้ำทะเลเป็นไปตามกฎของเฮนรี (Henry's law) ดังนี้

$$C_g = kP_g$$

เมื่อ C_g คือ ค่าการละลายของแก๊ส (mol/L)

P_g คือ ค่าความดันย่อยของแก๊ส (atm)

k คือ ค่าคงที่ของเฮนรี = $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ สำหรับแก๊ส CO_2

โจทย์ข้อที่ 3 (10 คะแนน)

กำหนดให้ น้ำทะเลมีความหนาแน่นเท่ากับ 1.020 kg/L ประกอบด้วยไอออนชนิดต่าง ๆ โดยมี pH 8.00

- 3.1 (3 คะแนน) ปลาทะเลชนิดหนึ่งสามารถรักษาความเข้มข้นของเกลือในเลือดให้มีความดันออสโมติก (osmotic pressure) เท่ากับน้ำทะเลซึ่งมีจุดเยือกแข็ง $-2.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้โดยไม่มีการสูญเสียน้ำออกสู่ภายนอกโดยวิธีออสโมซิส ถ้าต้องการนำมาเลี้ยงในพิพิธภัณฑ์สัตว์น้ำ (aquarium) ที่ใช้น้ำทะเลเทียม (artificial seawater, ASW) ความดันออสโมติกของน้ำทะเลเทียมต้องมีค่าเท่าใดที่อุณหภูมิ $27.0\text{ }^{\circ}\text{C}$

สมมติว่า เกลือทั้งหมดในน้ำทะเลและน้ำทะเลเทียมอยู่ในรูปของ sodium chloride และ van't Hoff factor (i) เป็นไปตามทฤษฎี

- 3.2 (7 คะแนน) ใน ค.ศ. 1973 มีข้อเสนอให้กู้เรือไททานิกซึ่งจมในมหาสมุทรแอตแลนติกที่ความลึก 2 ไมล์ ซึ่งมีความดันสูงมากถึง 300 atm ไม่สามารถสูบลูบอากาศลงไปยกเรือให้ลอยขึ้นได้ จึงมีข้อเสนอให้ใช้วิธีแยกสลายน้ำทะเลด้วยไฟฟ้า (electrolysis) ซึ่งจะแยกสลายน้ำทะเลทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน โดยประมาณว่า ต้องใช้แก๊สไฮโดรเจน $7.0 \times 10^8\text{ mol}$ ที่ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพื่อให้เกิดแรงลอยตัวเพียงพอที่จะยกเรือไททานิกขึ้นสู่ผิวน้ำได้
(ที่มา: *Journal of Chemical Education*, vol. 50, p. 61, 1973)

- 3.2.1 การแยกสลายน้ำทะเลด้วยไฟฟ้าเพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนตามต้องการนี้ต้องใช้ประจุไฟฟ้ากี่คูลอมบ์
- 3.2.2 ถ้าเรือจมอยู่ที่ความลึก 2 ไมล์ ซึ่งมีความดัน 300 atm ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุดที่ต้องใช้แยกสลายน้ำทะเลทำให้เกิด H_2 และ O_2 เป็นเท่าใด
- 3.2.3 งานทางไฟฟ้าต่ำสุด (ΔG , J) ที่ต้องใช้ในการยกเรือไททานิกโดยการแยกสลายน้ำทะเลด้วยไฟฟ้าเป็นเท่าใด
- 3.2.4 ค่าใช้จ่ายต่ำสุดของพลังงานไฟฟ้าในการผลิต H_2 เป็นเท่าใด ถ้าอัตราค่าไฟฟ้าสำหรับกิจการชั่วคราวเป็น 6.3434 บาทต่อหน่วย (kilowatt-hour)

โจทย์ข้อที่ 4 (9 คะแนน)

พิจารณาข้อมูลต่อไปนี้

- ก. ธาตุ Q เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ผิวเป็นมันวาว นำไฟฟ้าได้ดี อยู่ในคาบไม่เกิน 4 และมีเลขออกซิเดชันสูงสุดเท่ากับ +4 การเตรียมในอุตสาหกรรมทำได้โดยรีดิวซ์สารประกอบคลอไรด์ QCl_4 ด้วยแมกนีเซียมที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน
- อย่างไรก็ตาม ถ้ารีดิวซ์ QCl_4 ด้วยสังกะสีในกรดไฮโดรคลอริกจะได้ QCl_3 ซึ่งถูกรีดิวซ์ต่อไปเป็น QCl_2 (ไม่ได้ธาตุ Q) และ QCl_2 จะถูกออกซิไดส์กลายเป็น QCl_3 เมื่อทิ้งไว้ในอากาศ
- QCl_4 เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง เมื่อสัมผัสน้ำหรือความชื้นจะเกิดปฏิกิริยาทันที เห็นเป็นควันสีขาวซึ่งเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ของสารประกอบออกไซด์ที่มีน้ำลิกอยู่ เมื่อนำสารที่เกิดขึ้นไปอบแห้งจะได้ผลึกสีขาวที่มีจุดหลอมเหลวสูง
- ข. ธาตุ R อยู่คนละหมู่กับ Q และมีมวลอะตอมน้อยกว่า สารประกอบ RCl_4 เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง และถูกไฮโดรไลสในน้ำอย่างรวดเร็วคล้าย QCl_4
- ค. ธาตุ Z เป็นของแข็งที่ไม่ระเหิดง่าย อยู่ในกลุ่ม p เป็นธาตุองค์ประกอบหนึ่งในสิ่งมีชีวิต สารประกอบคลอไรด์ชนิดหนึ่งของ Z มีสูตร ZCl_5 ในสถานะของแข็ง ผลึก ZCl_5 ประกอบด้วยไอออนประจุ +1 และ -1 โดยแต่ละไอออนมีพันธะโคเวเลนต์ Z-Cl และเลขออกซิเดชันของ Z ไม่เปลี่ยนแปลง

กำหนด ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (E°) ในสารละลายกรดเพิ่มเติมดังนี้

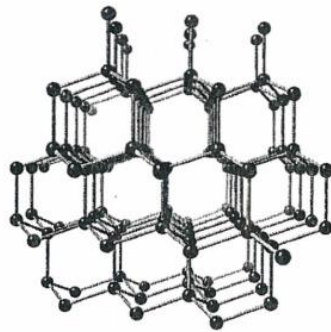
	E° (V)
(*) $\text{QO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Q}^{3+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.15
$\text{Q}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Q}^{2+}$	-0.37
$\text{Q}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Q}(\text{s})$	-1.63

(*) เป็นฟอร์มที่เสถียรของเลขออกซิเดชันนี้เมื่ออยู่ในสารละลาย

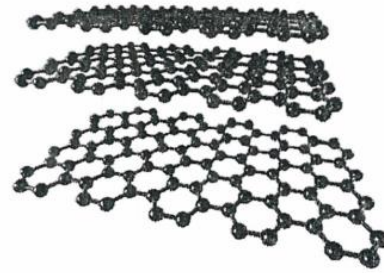
- 4.1 (2 คะแนน) เหตุใด Zn/HCl จึงไม่สามารถรีดิวซ์ QCl_4 ไปเป็นธาตุ Q อธิบายโดยใช้การคำนวณประกอบ
- 4.2 (2 คะแนน) จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในข้อ ก. มา 4 สมการเท่านั้น โดยใช้สัญลักษณ์ของธาตุตามที่ปรากฏในตารางธาตุ
- 4.3 (2 คะแนน) จงหาค่า E° ของครึ่งปฏิกิริยา $\text{Q}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Q}(\text{s})$
- 4.4 (1 คะแนน) R ควรเป็นธาตุอะไร และ 1 อะตอมมีอิเล็กตรอนเดี่ยวจำนวนเท่าใด
- 4.5 (2 คะแนน) ไอออนในข้อ ค. มีสูตรเคมีและรูปทรงเป็นอย่างไรตามหลัก VSEPR (ตอบโดยใช้สัญลักษณ์ของธาตุตามตารางธาตุ)

โจทย์ข้อที่ 5 (10 คะแนน)

แกรไฟต์และเพชรเป็นอัญรูปของธาตุคาร์บอนโดยทั้งสองอัญรูปมีโครงสร้างแบบ covalent network



โครงสร้างของเพชร



โครงสร้างแกรไฟต์

สารที่มีความเป็นผลึกประกอบด้วยระยะห่างของอะตอมที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ และมี pattern ซ้ำที่สม่ำเสมอ (periodic arrays) สามารถทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) เมื่อมุมที่รังสีเอกซ์ตกกระทบ ระยะห่างเท่ากับมุมการเลี้ยวเบน (θ) และทำให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริม (constructive interference) ส่งผลให้เกิดสัญญาณที่สามารถวัดได้

นักเรียนสามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระยะห่างของอะตอม (d) จากมุม θ และความยาวคลื่นของรังสีตกกระทบ (λ) โดยใช้ Bragg's Law:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{เมื่อ } n \text{ เป็นเลขจำนวนเต็ม}$$

หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Powder X-ray Diffraction, PXRD) นี้ถูกนำมาใช้ในเทคนิควิเคราะห์สารที่มีความเป็นผลึก โดยให้สเปกตรัมซึ่งเป็นสัญญาณที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ และความเข้ม (intensity)

การวัด PXRD ของสารตัวอย่างแกรไฟต์ชนิดหนึ่งให้สัญญาณที่ 27.0°

- 5.1 (1 คะแนน) ถ้าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้เท่ากับ $1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$ ระยะห่างระหว่างระนาบคาร์บอนที่ใกล้กันที่สุดของแกรไฟต์เป็นกี่เมตร
- 5.2 (3.5 คะแนน) ภาพล่างซ้ายแสดงการจัดเรียงอะตอมในแกรไฟต์ซึ่งมีประเภท packing แบบ ABABAB... ภาพล่างขวาแสดง unit cell ของแกรไฟต์ ซึ่งเป็นแบบ hexagonal unit cell โดยความยาวของ unit cell เป็นดังนี้

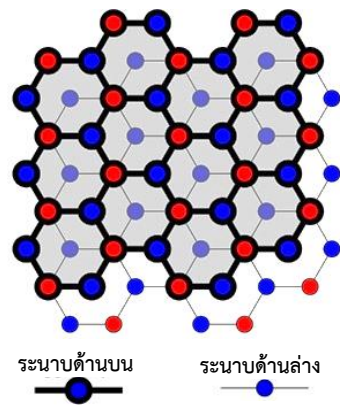
$$C1-C2 = C2-C3 = a \quad \text{และ} \quad C1-C6 = c$$

และมุมของ unit cell เป็นดังนี้

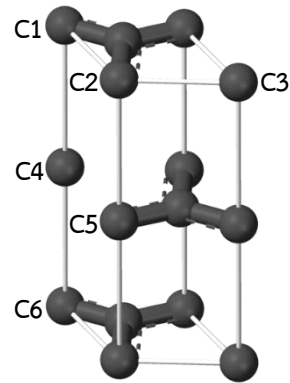
$$C2-C1-C4 = C1-C2-C5 = 90^\circ \quad \text{และ} \quad C1-C2-C3 = 120^\circ$$

ปริมาตรของ unit cell หาได้จากสมการ :

$$V = a^2 \times c \times \sin 120^\circ$$



การจัดเรียงอะตอมในแกรไฟต์



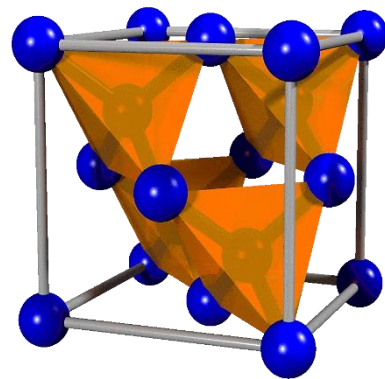
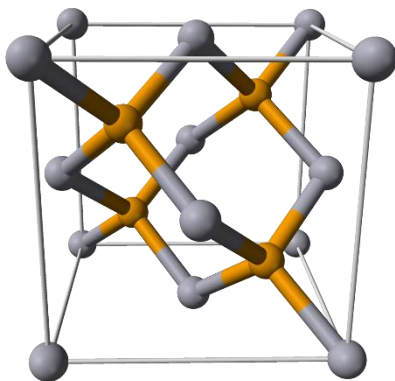
unit cell ของแกรไฟต์

จงหาจำนวนอะตอม C ต่อ unit cell ของแกรไฟต์ และปริมาตรของ unit cell ของแกรไฟต์ในหน่วย m^3 โดยแสดงวิธีคำนวณให้ชัดเจน

กำหนดให้ รัศมีของอะตอม C (r) มีค่าเท่ากับ $0.710 \times 10^{-10} \text{ m}$ (0.710 \AA)

และใช้คำตอบที่ได้ในข้อ 5.1 ประกอบการคำนวณ

- 5.3 (3 คะแนน) จากภาพด้านล่างแสดง unit cell ของเพชรที่เป็นแบบ cubic และอะตอมที่ชิดกันที่สุด ได้แก่ อะตอม C ที่มุมของ unit cell และอะตอม C ที่ใกล้ที่สุดภายใน unit cell (หรืออะตอม C ที่อยู่ภายในโครงสร้าง tetrahedron ดังแสดงในรูปด้านขวา)



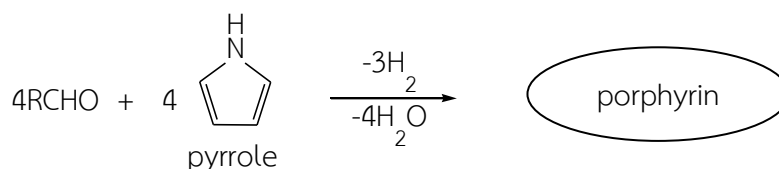
จงหาจำนวนอะตอม C ต่อ unit cell ของเพชร และปริมาตรของ unit cell นี้ในรูปของ r เมื่อ r คือรัศมีของอะตอม C โดยแสดงวิธีคำนวณให้ชัดเจน

- 5.4 (2.5 คะแนน) จงหาค่าร้อยละประสิทธิภาพการบรรจุอะตอมใน unit cell (% packing efficiency) ของเพชรและแกรไฟต์

โจทย์ข้อที่ 6 (10.5 คะแนน)

สารกลุ่มพอร์ไฟริน (porphyrin) เป็น conjugated heterocyclic macrocycle ที่มีบทบาทสำคัญ เช่น เป็น ส่วนประกอบของฮีโมโกลบินในเม็ดเลือดแดงที่ทำหน้าที่ขนส่งออกซิเจน หรือคลอโรฟิลล์ในพืชที่ทำหน้าที่สังเคราะห์แสง การวาดรูปสารเชิงซ้อนของพอร์ไฟรินนิยมใช้รูปวงรีแทนวงแมโครไซเคิล

ปฏิกิริยาอย่างง่ายที่ใช้ในการสังเคราะห์พอร์ไฟรินจากแอลดีไฮด์และ pyrrole แสดงได้ดังนี้



พอร์ไฟราซีน (porphyrazine หรือ tetraazaporphyrin) เป็นอนุพันธ์หนึ่งของพอร์ไฟรินที่มีอะตอมไนโตรเจน แทนที่ตำแหน่งของคาร์บอนซึ่งเชื่อมระหว่างวง pyrrole ความสามารถในการแทนที่ไฮโดรเจนบนวง pyrrole ของ พอร์ไฟราซีนด้วยอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ทำให้นำพอร์ไฟราซีนไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น เซนเซอร์ สารย้อมสี เป็นต้น สูตรของสารเชิงซ้อนของพอร์ไฟราซีนนิยมใช้ตัวย่อ Pz แทนพอร์ไฟราซีนในสูตร

ในการศึกษาสารประกอบโคออร์ดิเนชัน X ของพอร์ไฟราซีน Y ซึ่งไม่มีหมู่แทนที่พบว่า สารประกอบนี้ประกอบไปด้วย พอร์ไฟราซีน เหล็ก และ pyridine (py) ชนิดละ 1 equivalent

- 6.1 (1 คะแนน) วาดรูปโครงสร้างของพอร์ไฟราซีน Y
- 6.2 (5 คะแนน) วาดรูปโครงสร้างโดยใช้วงรีแทนพอร์ไฟราซีน เขียนสูตร และชื่อเป็นภาษาอังกฤษของไอโซเมอร์ ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน X โดยแสดงส่วนที่เป็นสารเชิงซ้อนให้ชัดเจน
- 6.3 (2 คะแนน) หากสารละลาย X 0.010 M 50.00 mL สามารถทำปฏิกิริยากับ AgNO_3 ได้ จะต้องใช้ AgNO_3 กี่กรัมละลายในน้ำ 75.00 mL จึงจะทำปฏิกิริยากันพอดี สารละลายของ X มีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับ สารใดต่อไปนี้ที่ความเข้มข้นเท่ากันระหว่าง KNO_3 , $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, CaCl_2 และ glucose
- 6.4 (1.5 คะแนน) หากนำ X ไปทำรีดักชันที่โลหะอะตอมกลางแล้วได้สารประกอบโคออร์ดิเนชัน W ที่มีเลข โคออร์ดิเนชันลดลง มวลโมเลกุลของ W จะเปลี่ยนไปอย่างไรเมื่อเทียบกับ X เพราะเหตุใด
- 6.5 (1 คะแนน) พอร์ไฟราซีน Z เกิดจากการนำ Y ไปแทนที่ไฮโดรเจนด้วยหมู่ CN^- 2 หมู่บนวง pyrrole วงหนึ่ง และด้วยหมู่ CH_3 2 หมู่บนวง pyrrole ถัดไป สารเชิงซ้อนของ $\text{Co}(\text{II})$ กับ Z คลอไรด์ และ pyridine มี จำนวนไอโซเมอร์ได้ทั้งหมดกี่ไอโซเมอร์

โจทย์ข้อที่ 7 (15 คะแนน)

กำหนดให้ สัดส่วนของคาร์บอนในธรรมชาติมี C-12 = 99.0 % และ C-14 = 1.0 %

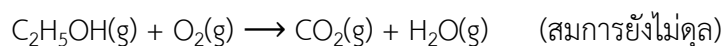
ค่าครึ่งชีวิตของ C-14 = 5,730 ปี

Average Bond Enthalpies (kJ/mol)

C-H	413	C-O	358	O-H	463
C-C	348	C=O	799	O-O	146
C=C	614	C≡O	1072	O=O	495
C≡C	839	C-N	293	N-H	391
		C=N	615	N-N	163
		C≡N	891	N=N	416
				N≡N	941

7.1 (3 คะแนน) ปะการังดูดซับแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) และไฮโดรเจนคาร์บอเนตไอออน (HCO_3^-) จากน้ำทะเล มาทำปฏิกิริยาเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อใช้เป็นโครงสร้างเปลือกแข็งของปะการัง ถ้าปะการังชิ้นหนึ่งประกอบด้วย C-12 อยู่ 99.9 % ปะการังนี้มีอายุน้อยอย่างน้อยกี่ปี

7.2 (3.5 คะแนน) เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ใช้เป็นเชื้อเพลิงและเป็นองค์ประกอบของแก๊สโซฮอล์ โดยเกิดการสันดาป ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



กำหนดให้

การสันดาปเอทานอลด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ ที่อุณหภูมิคงที่ เป็นเวลา 10 วินาที ได้ผลดังตาราง

การทดลองที่	ความเข้มข้น $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ เริ่มต้น (M)	ความเข้มข้น O_2 เริ่มต้น (M)	ความเข้มข้น CO_2 ที่เกิดขึ้น (M)
1	a	b	x
2	a	2b	y
3	3a	b	z

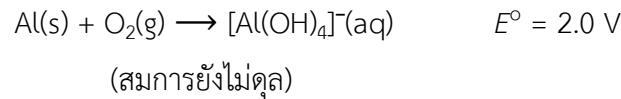
7.2.1 จงหาอันดับของปฏิกิริยาการสันดาปของเอทานอลในรูปของตัวแปร

7.2.2 จงหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ของปฏิกิริยานี้ในรูปของตัวแปรโดยใช้ข้อมูลจากการทดลองที่ 1

- 7.3 (5 คะแนน) การสันดาป เอทานอล และ 1-โพรพานอล สารใดให้ความร้อนต่อน้ำหนักของสารสูงกว่ากันเท่าใด ให้แสดงตัวอย่างการคำนวณหาพลังงานที่ได้จากการเผาไหม้ของ เอทานอล หรือ 1-โพรพานอล ภายใต้สภาวะบรรยากาศ (ออกซิเจนมากเกินไป) มา 1 ตัวอย่าง
- 7.4 (3.5 คะแนน) หากเปลวไฟที่เกิดจากการสันดาปเอทานอลเป็นแสงสีแดงและมีความยาวคลื่นเท่ากับ 656 nm แสงสีแดงนี้จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนเปลี่ยนระดับพลังงานจากระดับพลังงานใด (n_i) ไปยังระดับพลังงานใด (n_f)

โจทย์ข้อที่ 8 (15 คะแนน)

- 8.1 (4.5 คะแนน) แบตเตอรี่อากาศเป็นพัฒนาการของแบตเตอรี่ที่ใช้ในรถยนต์ซึ่งเป็นเซลล์ที่ใช้ออกซิเจนในอากาศเป็นตัวออกซิไดส์ร่วมกับขั้วไฟฟ้าโลหะ เช่น แบตเตอรี่อากาศอะลูมิเนียม ใช้อะลูมิเนียมและแท่งคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ในสารละลาย OH^- ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์ และเกิดปฏิกิริยาของเซลล์ดังนี้



- 8.1.1 จงเขียนปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และปฏิกิริยาของเซลล์ที่ดุลแล้ว

- 8.1.2 ถ้าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เพิ่มขึ้น $1.0 \times 10^{-4} \text{ V}$ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทุก ๆ 1°C และ $\Delta S = nFx$

เมื่อ n คือ จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา

F คือ Faraday's constant

x คือ การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าต่อ 1 หน่วยอุณหภูมิ

จงคำนวณ ΔG° , ΔS° และ ΔH° ของเซลล์แบตเตอรี่อากาศอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิ 25°C

- 8.2 (6 คะแนน) Adiabatic expansion หมายถึง การเปลี่ยนแปลงที่ไม่มีการถ่ายเทความร้อนหรือพลังงานระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ($q = 0$) โดยมีความสัมพันธ์ระหว่างความดัน (P) กับปริมาตร (V) ดังนี้

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\text{เมื่อ} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

C_p และ C_v คือ ความจุความร้อนเมื่อความดันและปริมาตรคงที่ตามลำดับ ซึ่งกำหนดให้มีค่าคงที่

เมื่อนำแก๊ส He ซึ่งเป็น ideal gas จำนวน 1 โมล มาทำให้ขยายตัวแบบ adiabatic ที่อุณหภูมิเริ่มต้น 300 K โดยมีความดันเริ่มต้นและความดันสุดท้ายเป็น 10.0 และ 1.0 atm ตามลำดับ จงคำนวณปริมาตรเริ่มต้น ปริมาตรสุดท้าย อุณหภูมิสุดท้าย และงานจากการขยายตัวนี้

- 8.3 (4.5 คะแนน) ของเหลวชนิดหนึ่งมีสมบัติดังนี้

$$\text{ความหนาแน่น} = 1.2 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{ความร้อนแฝงของการเกิดไอ} = 40,000 \text{ J/mol}$$

$$\text{จุดเดือดที่ } 1 \text{ atm} = 115^\circ \text{C}$$

เมื่อนำของเหลวชนิดนี้ 2 โมล ทำให้กลายเป็นไอจนหมดที่ 115°C , 1 atm จงคำนวณปริมาตรไอ ปริมาตรของเหลว และพลังงานของการเปลี่ยนแปลง (ΔE)

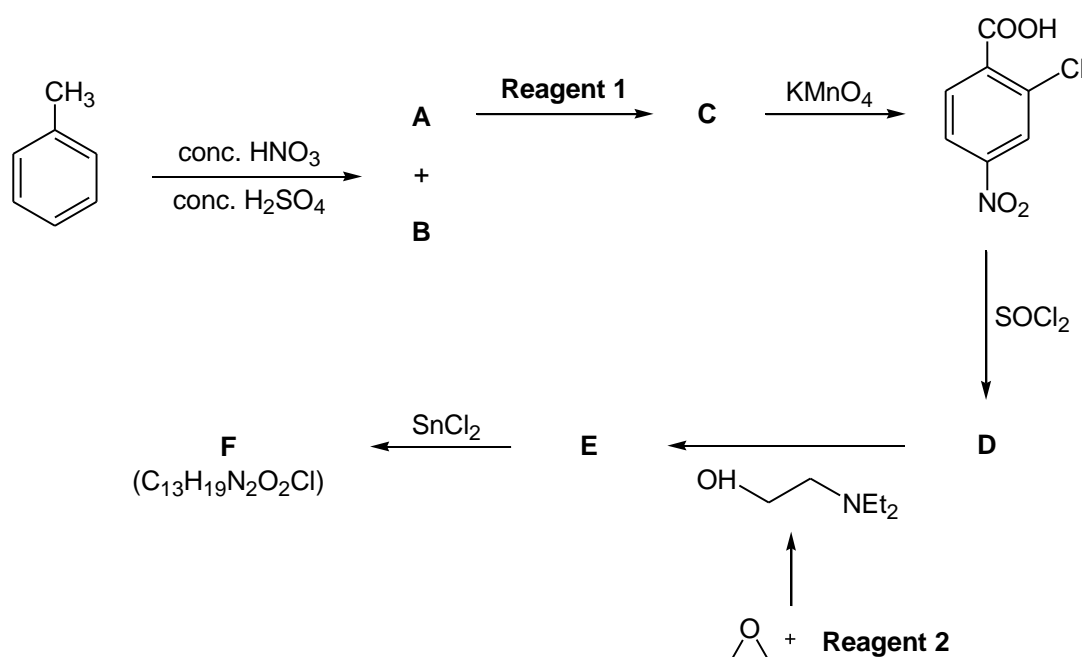
กำหนดให้ ของเหลวมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 30 และไอของของเหลวมีพฤติกรรมเป็น ideal gas

Problem 9 (14.5 points)

Having had a very bad toothache for a week, Lily went to see a dentist. She was put under a local anesthetic (pain killer) procaine. A decayed tooth was treated with a root canal procedure and the dentist prescribed her with some medicine. Chloramphenicol was prescribed to prevent bacterial infection while Naproxen sodium was for her pain. Synthetic routes for the chloroprocaine (a derivative of procaine), chloramphenicol, and Naproxen sodium are as follows:

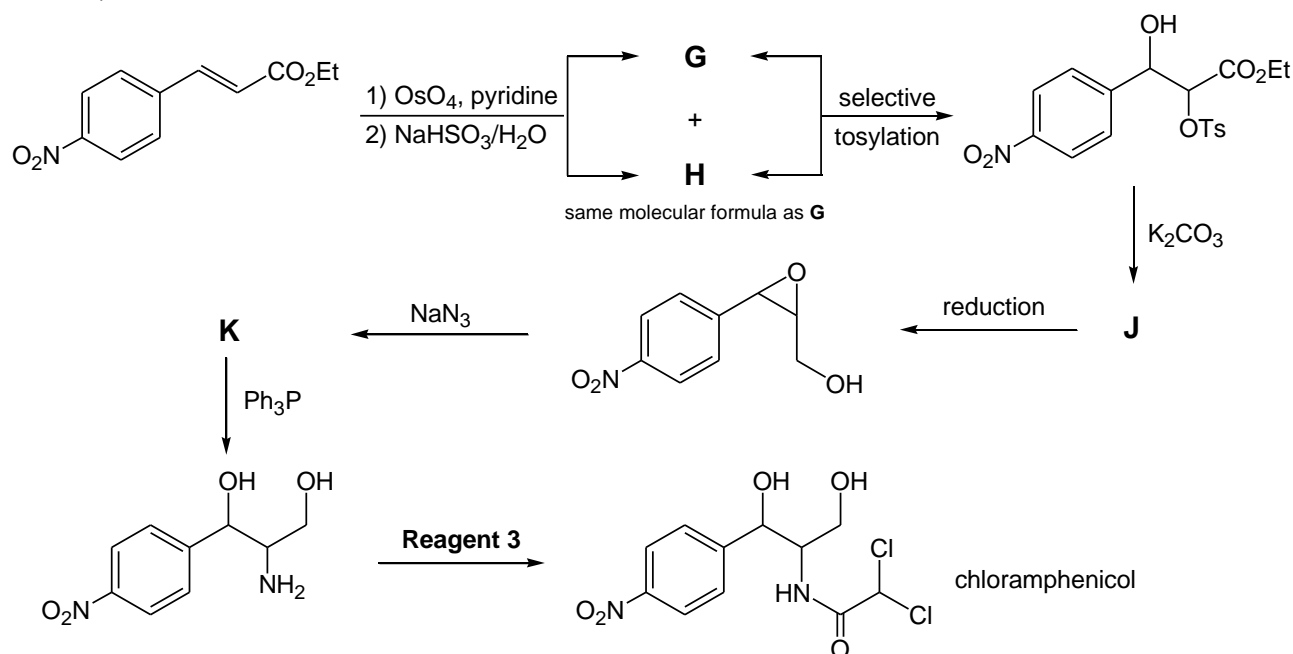
9.1 Synthesis of chloroprocaine

Toluene was converted to products **A** and **B**. Compound **A** was further treated with **Reagent 1** to afford **C**. The rest of the scheme is shown below.



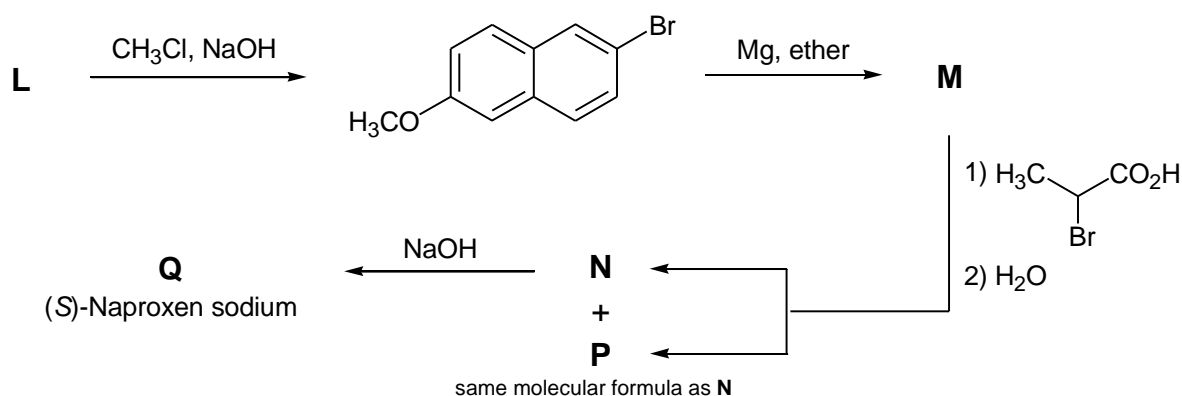
Scheme 1. A synthetic route for chloroprocaine (F).

9.2 Synthesis of chloramphenicol



Scheme 2. A synthetic route for chloramphenicol.

9.3 Synthesis of (S)-Naproxen sodium



Scheme 3. A synthetic route for Naproxen sodium.

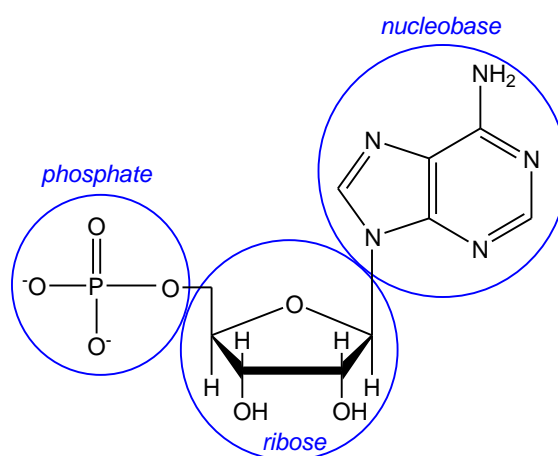
Questions:

- 9.1 (6 points) From the synthetic pathway for chloroprocaine shown in Scheme 1, write structural formula of compounds A, B, C, D, E, F and Reagents 1 and 2.
- 9.2 (5 points) From the synthetic pathway for chloramphenicol shown in Scheme 2, write structural formula of compounds G, H, J, K and Reagent 3.
- 9.3 (3.5 points) From the synthetic pathway for (S)-Naproxen sodium shown in Scheme 3, write structural formula of compounds L, M, N, P and Naproxen sodium (Q).

Problem 10 (9 points)

Nucleic acids are a class of important biomolecules found in all living organisms and have an important role of storing genetic information. They are categorized into deoxyribonucleic acids (DNA) and ribonucleic acids (RNA), differing by the structures of the sugar units.

In essence, biomolecules like this can be considered as “biopolymers”, which are bio-synthesized from three parts of monomer units, ribose or deoxyribose (five-carbon sugar), a nucleobase, and a phosphate group. The structure of adenosine monophosphate (AMP), a monomer unit of RNA, is shown below.



Adenosine monophosphate (AMP)

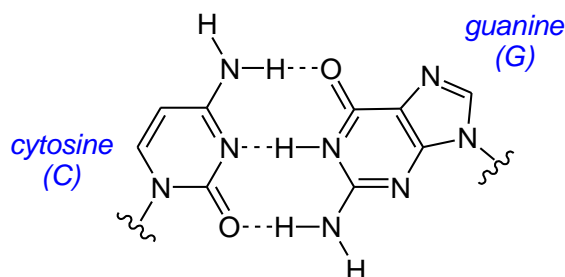
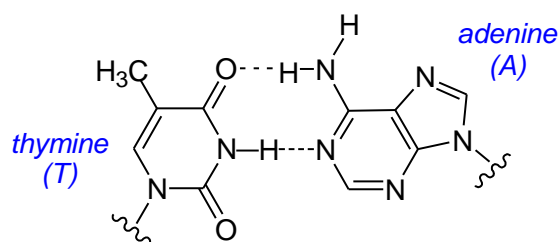
10.1 (3 points) Suggest the major structure of AMP at pH 3 and 14 using the following pK_a data.

Group	pK_a
phosphate	0.9, 6.05
adenine	3.74
ribose	13.06

10.2 (1 point) From the structure given in the answer sheet, identify all stereogenic centers by writing an asterisk (*) next to the stereogenic atoms.

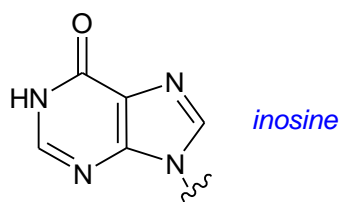
10.3 (2 points) DNA usually forms a stable double helix with another DNA strand, a finding that made James Watson and Francis Crick won the Noble Prize in medicine in 1962. The nucleobase unit of DNA plays a critical role in maintaining this orientation as each standard nucleobase has a specific nucleobase partner that can reproducibly form hydrogen bonds with.

The hydrogen bonding patterns of common partners (A-T and C-G) are shown below.



Standard partners. A is paired with T and C is paired with G.

Inosine, a special nucleobase, can form hydrogen bonds with several standard bases. Suggest a possible hydrogen bonding pattern between inosine and adenine in the DNA double helix structure.



10.4 (1 point) Tautomerism, an isomerization process commonly found in carbonyl compound, can also occur to the nucleobases with nitrogen replacing the α -carbon.

Suggest the structure of tautomer of inosine.

10.5 (2 points) Write the hydrogen bonding pattern between a standard base (A, T, C, or G as shown above) and tautomeric form of inosine (structure of your answer to question 10.4).

Problem 11 (6 points)

Based on the following scheme, write structural formula of compounds **A**, **B**, **C**, **D**, and **E**.

Also identify **Reagents 1** and **2**.

