

การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 15

ณ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์

วันอังคารที่ 11 มิถุนายน พ.ศ. 2562

เวลา 8.00 – 13.00 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

1. ข้อสอบภาคทฤษฎีมี 12 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
 2. เอกสารข้อสอบภาคทฤษฎี มีทั้งหมด 2 ชุด ให้นักเรียนตรวจสอบรหัสประจำตัวสอบในแต่ละชุดว่า เป็นหมายเลขเดียวกันทุกหน้าและตรงกับรหัสประจำตัวสอบของผู้เข้าสอบก่อนลงมือทำ
 - 2.1. ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 17 หน้า (รวมปก คำชี้แจง ค่าที่กำหนดให้ และตารางธาตุ)
 - 2.2. กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 25 หน้า (รวมปก)
 3. เอกสารทั้งสองชุดอยู่ในสภาพเรียบร้อย และในแต่ละชุดห้ามแยกหรือฉีกกระดาษออกจากกัน
 4. ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำข้อสอบ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลาสอบ” นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที และวางเอกสารข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎี อุปกรณ์เครื่องเขียน เครื่องคิดเลข ไม้บรรทัด และรอให้กรรมการเก็บข้อสอบก่อนออกจากห้องสอบ
 5. การทำข้อสอบ มีระเบียบดังนี้
 - 5.1. ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบ ด้วยปากกาสีน้ำเงินที่วางไว้บนโต๊ะสอบเท่านั้น หากเขียนด้วยดินสอจะ ไม่ได้รับการตรวจ
 - 5.2. ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบให้ตรงกับข้อ ในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น ห้ามเขียนนอกกรอบหรือด้านหลังของกระดาษคำตอบ
 - 5.3. กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจนภายในกรอบที่กำหนดให้ ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด
 - 5.4. การทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระดาษข้อสอบภาคทฤษฎีเท่านั้น
 6. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีคำนวณตามคำสั่งของโจทย์ในแต่ละข้อ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ให้ตอบเป็นเลขทศนิยมหรือเลขนัยสำคัญตามที่กำหนดในโจทย์แต่ละข้อ หากข้อใดไม่ระบุให้ตอบโดยคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
 7. อนุญาตให้รับประทานอาหารว่างที่วางไว้บนโต๊ะในระหว่างการสอบได้
 8. อนุญาตให้เข้าห้องน้ำในกรณีจำเป็นเท่านั้น โดยยกมือ รอกรรมการผู้คุมสอบอนุญาต (กรรมการลงบันทึกในใบบันทึกรายงานเหตุการณ์ในระหว่างการสอบ)
 9. ไม่อนุญาตให้ออกนอกห้องสอบก่อนหมดเวลาสอบ ถ้านักเรียนทำข้อสอบเสร็จก่อนหมดเวลาสอบ สามารถยกมือให้กรรมการคุมสอบเก็บข้อสอบและกระดาษคำตอบ แต่นักเรียนต้องนั่งในห้องสอบจนกว่ากรรมการคุมสอบจะประกาศให้ “ออกจากห้องสอบได้”
 10. ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
 11. ห้ามนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
 12. ห้ามพูดคุย หรือปรึกษากันในระหว่างทำการสอบ หากฝ่าฝืนถือว่า พุจริตในการสอบ
- กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

กำหนดให้

$$\text{ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant)} = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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

$$\text{เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday's constant)} = 96,485 \text{ C / mol e}^{-}$$

$$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$$

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$$

$$1 \text{ g} = 1000 \text{ mg}$$

$$1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg (exactly)} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 14.70 \text{ psi (pound per square inch)}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

$$0 \text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$t / ^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5} (t / ^{\circ}\text{C}) + 32$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \cdot \text{V}$$

$$1 \text{ watt (W)} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

$$\text{อัตราเร็วแสงในสุญญากาศ } c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{สมการของเนิร์นสต์ : } E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad \text{ที่ } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{ค่าคงที่การลดลงของจุดเยือกแข็ง (freezing-point depression constant, } K_f) \text{ ของน้ำ} = 1.86 \text{ }^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$$

Periodic Table of the Elements

1 H 1.0																	2 He 4.0
												13 B 10.8	14 C 12.0	15 N 14.0	16 O 16.0	17 F 19.0	
3 Li 6.9	4 Be 9.0											13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.5	18 Ar 39.9
11 Na 23.0	12 Mg 24.3	3 Sc	4 Ti	5 V	6 Cr	7 Mn	8 Fe	9 Co	10 Ni	11 Cu	12 Zn	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8
37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 96.0	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 *	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 **	104 Rf (265)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (270)	108 Hs (277)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (289)	115 Mc (289)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)

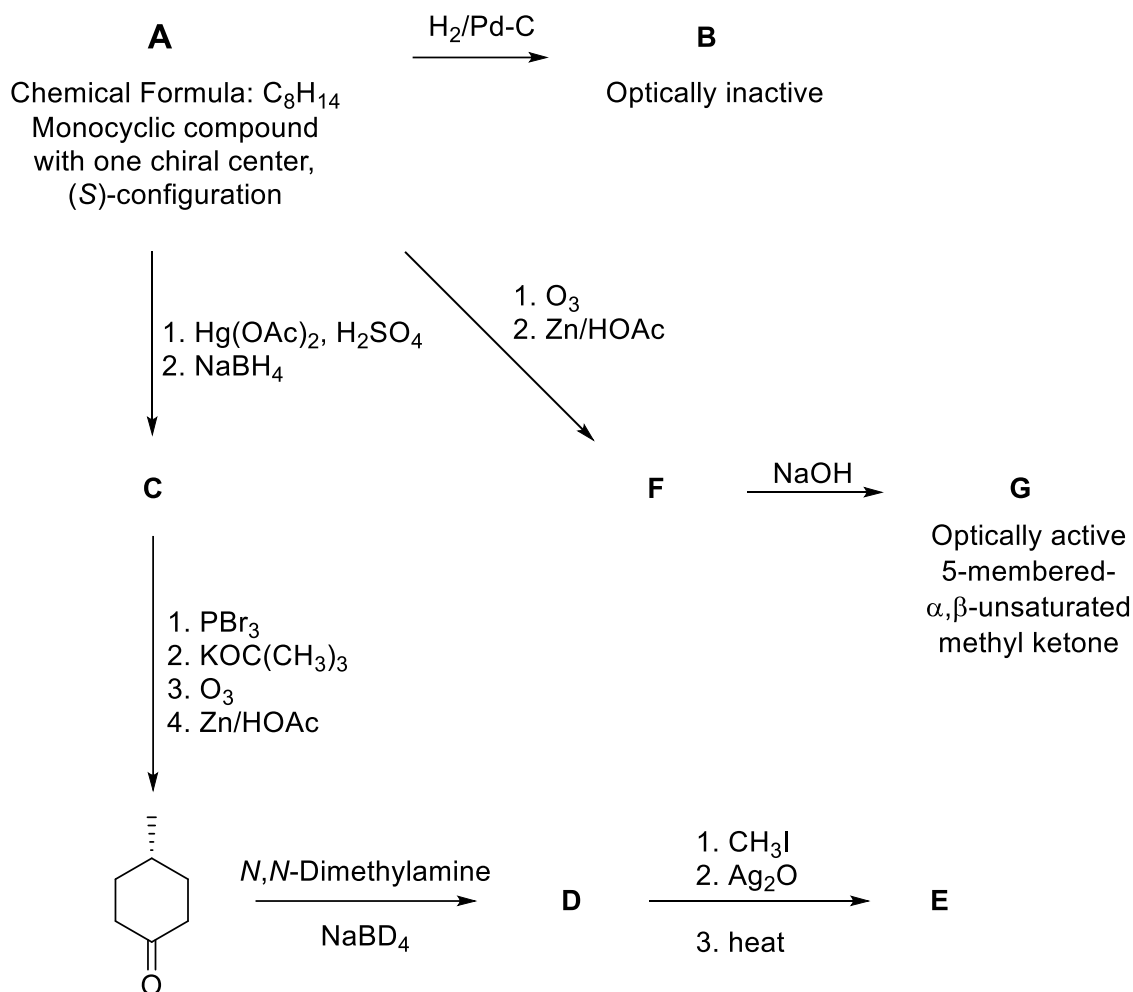
Lanthanoid *

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

Actinoid **

โจทย์ข้อที่ 1 (10 คะแนน)

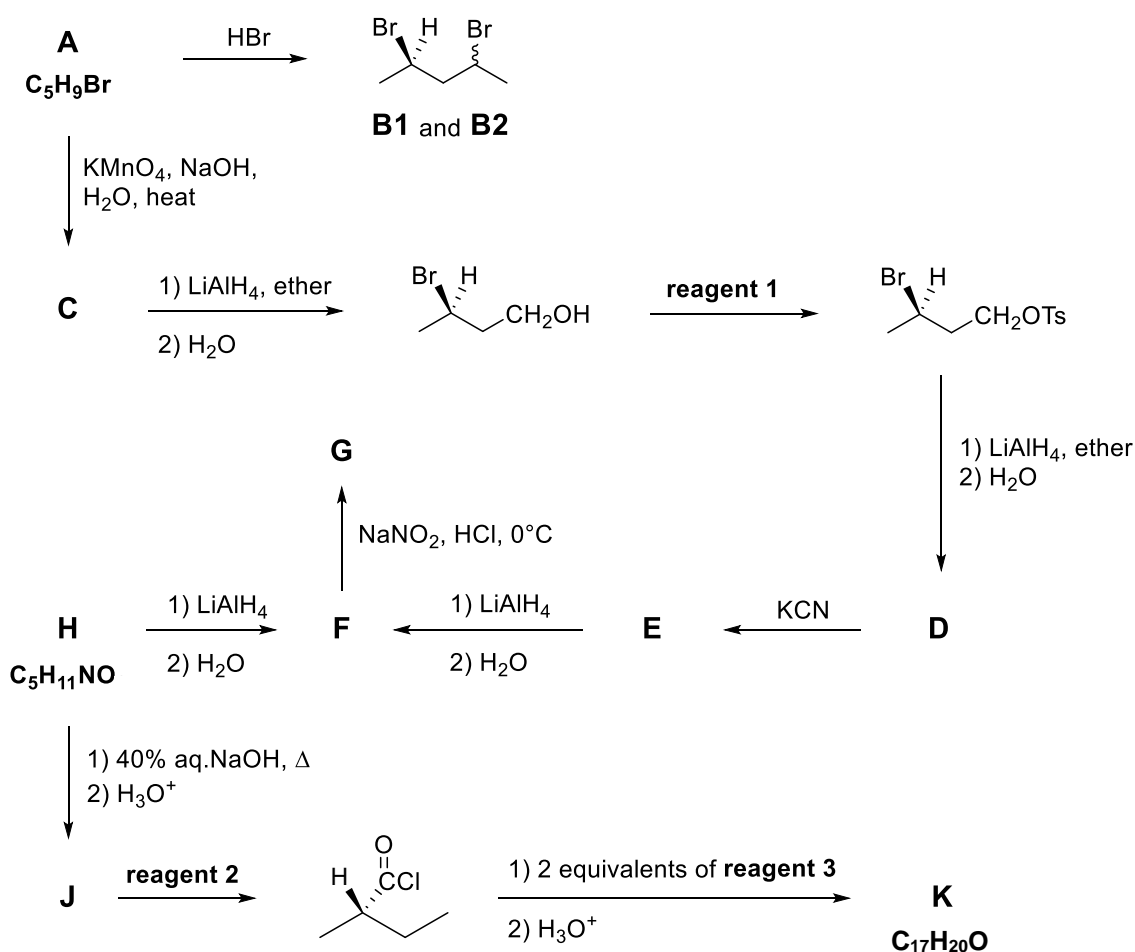
From the following scheme,



- 1.1 (6 points) Draw all possible structures with stereochemistry of compounds A–F.
- 1.2 (2 points) Draw the structure with stereochemistry of compound G. Clearly label each chiral carbon in this molecule with an asterisk (*). What is the absolute configuration at the chiral center?
- 1.3 (1 point) Compound A has a specific rotation of -50° , show your work to calculate the specific rotation of the reaction mixture if only 25% of compound A is converted to compound B, given that there are no other products formed in this reaction.
- 1.4 (1 point) Among A–G, which compound(s) gives a positive result towards 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNP) test?

โจทย์ข้อที่ 2 (10 คะแนน)

Bella carried out her synthetic scheme, laid out below, as her special project.



Bella observed the following findings.

Finding 1: Compound **A** was converted to isomers **B1** and **B2** in the same amount.

Finding 2: **B2** is optically active while **B1** is not.

Finding 3: An amount of gaseous product **X** was also formed in the conversion of **A** to **C**

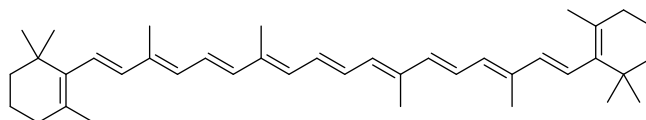
Finding 4: Upon treating **F** with a mixture of sodium nitrite and HCl at 0°C , the desired compound **G** was not detected. Instead, a continuous stream of gas **Y** was observed.

- 2.1 (5 points) Draw a structure for Compounds **A**, **C**, **D**, **E**, **F**, **H**, **J** and **K** with correct stereochemistry where applicable.
- 2.2 (2 points) Specify correct wedge-and-dash structures of isomers **B1** and **B2**. Also draw corresponding Fischer projections of **B1** and **B2**.
- 2.3 (1.5 point) What are reagents 1–3?
- 2.4 (0.5 point) What is the structure of the desired Compound **G**?
- 2.5 (1 point) What are Gas **X** (Finding 3) and Gas **Y** (Finding 4)?

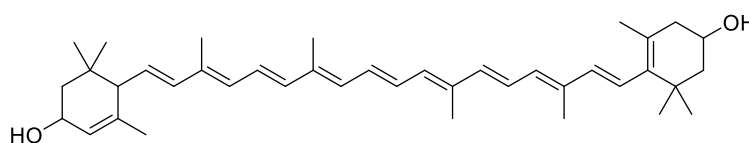
โจทย์ข้อที่ 3 (10 points)

Carotenoids are natural products found in many kinds of organisms like plants, algae or fungi. They usually have colors in the range of yellow, orange or red.

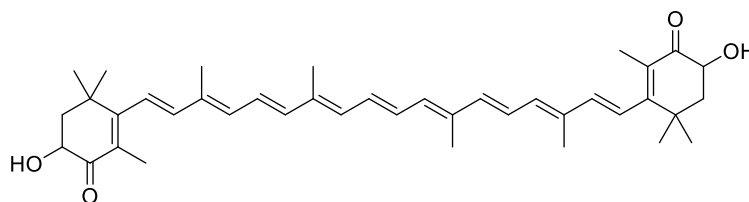
- 3.1** (0.5 point) What is the most likely UV-visible spectrum for a carotenoid? Circle the letter of the correct answer in the answer sheet.
- 3.2** (1 point) According to the structures of the following carotenoids, predict the order of migration of compounds in a thin layer chromatographic separation using normal silica gel as the stationary phase and dichloromethane as a mobile phase.



I



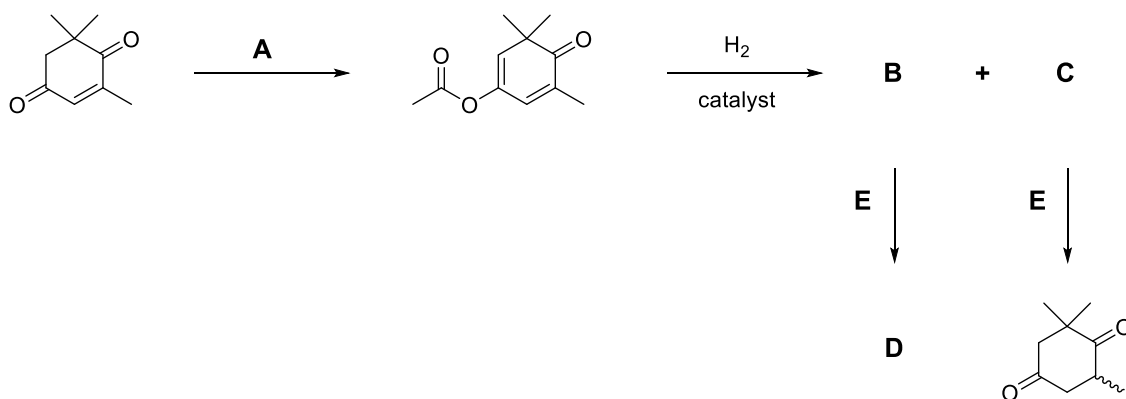
II



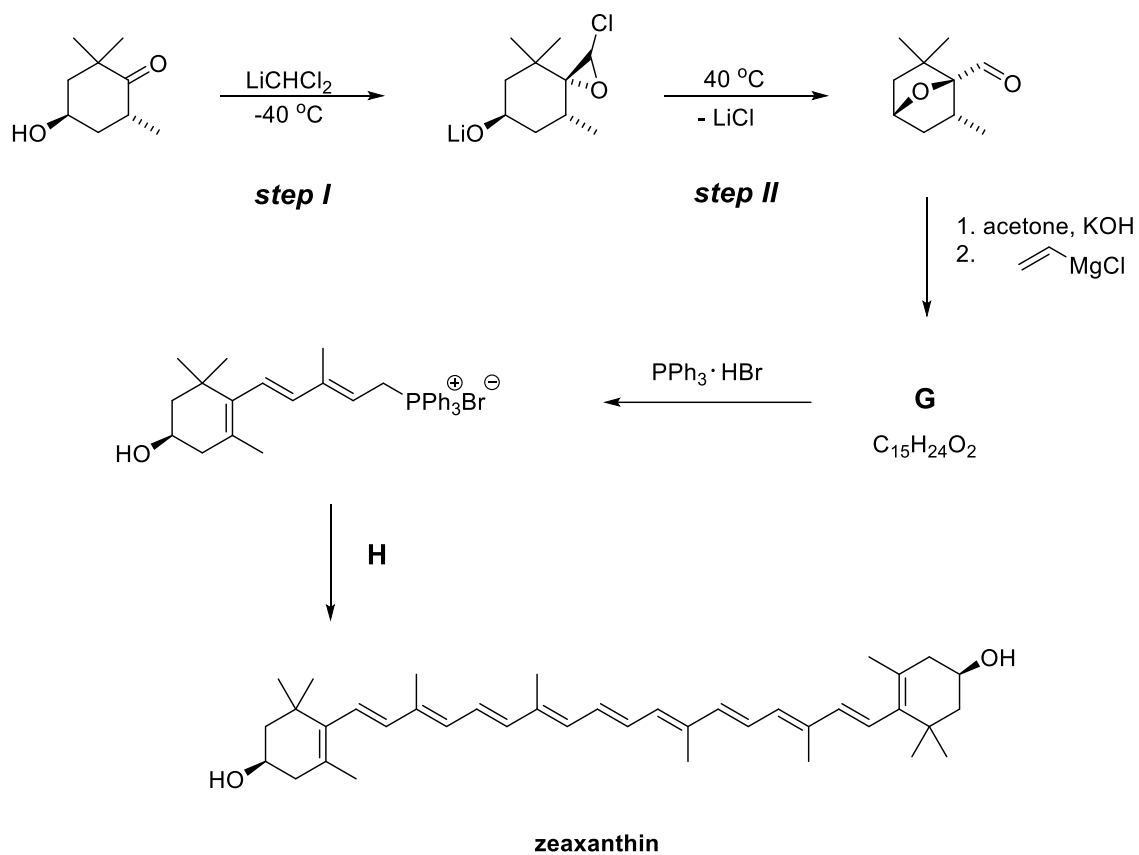
III

Commercial productions of carotenoids can come from both synthetic (chemical) routes or biological routes. Below are parts of the chemical synthesis of zeaxanthin, a biologically important carotenoid known for its role in preventing eye diseases.

- 3.3** (3.5 points) The first part is the synthesis of the six-membered ring. Identify all compounds and reagents (A–F), where **B** and **C** are isomers.

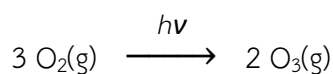


3.4 (5 points) Another part is the modification of the six-membered ring and the final installation of other carbons. Identify **G** and **H**. Also, propose a mechanism (electron-pushing) for steps I and II in the below scheme.

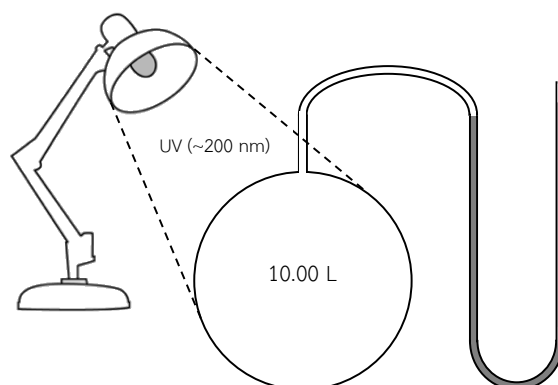


โจทย์ข้อที่ 4 (10 คะแนน)

แก๊สโอโซนถูกสร้างขึ้นได้เองตามธรรมชาติจากแก๊สออกซิเจนด้วยการกระตุ้นด้วยแสงยูวีที่มีความยาวคลื่น ≤ 240 nm มีสมการแสดงปริมาณสารสัมพันธ์ดังนี้



หากทำการทดลองดังรูป



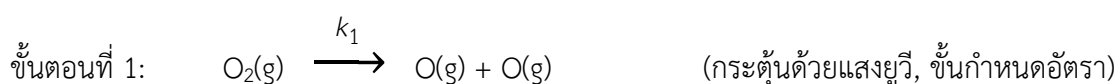
เริ่มต้นบรรจุแก๊สออกซิเจนในภาชนะปิดสนิทที่ยอมให้แสงยูวีผ่านได้ขนาด 10.00 L ซึ่งต่อกับमानอมิเตอร์แบบปลายเปิด โดยบรรจุแก๊สออกซิเจนให้ระดับปรอทด้านปลายเปิดต่ำกว่าระดับปรอทด้านที่ต่อกับภาชนะ จากนั้นฉายแสงยูวีความยาวคลื่น 200 nm บนภาชนะดังกล่าวด้วยความเข้มแสงคงที่ตลอดการทดลอง และวัดความดันภายในภาชนะเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลาต่าง ๆ กัน กำหนดให้ความดันบรรยากาศ (P_{atm}) ขณะที่ทำการทดลองเท่ากับ 759.0 mmHg และอุณหภูมิคงที่ที่ 25.00 °C ได้ผลการทดลองดังนี้

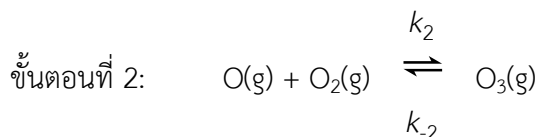
วินาทีที่	ผลต่างความสูงปรอทที่อ่านได้ (Δh , mmHg)	
	การทดลองที่ 1	การทดลองที่ 2
0.0	739.0	719.0
10.0	739.5	720.0
20.0	740.0	721.0
30.0	741.5	722.0

สมมติให้แก๊สในการทดลองนี้เป็นแก๊สอุดมคติ

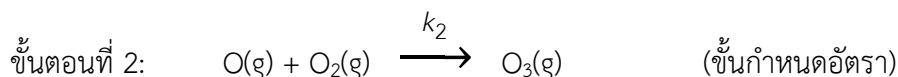
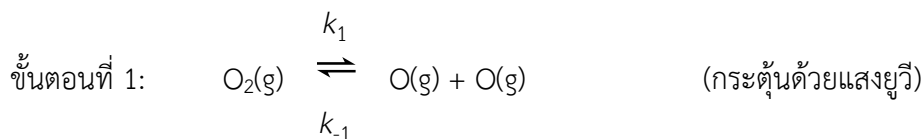
- 4.1 (2 คะแนน) อัตราการสลายตัวของแก๊สออกซิเจน ระหว่างวินาทีที่ 0.0–10.0 ในการทดลองที่ 1 ในหน่วย M/s เป็นเท่าใด
- 4.2 (2 คะแนน) อัตราการเกิดของแก๊สโอโซน ระหว่างวินาทีที่ 0.0–10.0 ในการทดลองที่ 2 ในหน่วย M/s เป็นเท่าใด
- 4.3 (2 คะแนน) อันดับของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาการผลิตโอโซนนี้เป็นเท่าใด เมื่อกำหนดให้ปริมาณแก๊สโอโซนที่เกิดขึ้นมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากในช่วงต้นของปฏิกิริยาจนไม่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
- 4.4 (4 คะแนน) หากมีการเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาของการผลิตแก๊สโอโซน 2 แบบดังนี้

แบบที่ 1





แบบที่ 2



กฎอัตราและค่าคงที่ (k) ของปฏิกิริยาในรูปของ k_1 , k_{-1} , k_2 และ k_{-2} เป็นอย่างไร หากพิจารณาโดยใช้ steady-state approximation ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่ 1 และ 2 และจากผลการทดลองในตาราง กลไกการเกิดปฏิกิริยาควรเป็นแบบที่ 1 หรือ 2

โจทย์ข้อที่ 5 (10 คะแนน)

กำหนดข้อมูลของสาร A ดังนี้

ความดัน (atm)	10	20	30	40	60
จุดเดือด (°C)	120	155	175	185	195
จุดหลอมเหลว (°C)	107	95	83	72	50

ค่า ΔH_{fus} , ΔH_{vap} , ΔH_{sub} , $C_p(\text{s})$, $C_p(\text{l})$ และ $C_p(\text{g})$ ของสาร A คงที่ทุกอุณหภูมิและความดัน

$$\Delta H_{\text{fus}} = 2,000 \text{ J/mol} \quad C_p(\text{s}) = 30 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 3,000 \text{ J/mol} \quad C_p(\text{l}) = 50 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = 1,000 \text{ J/mol} \quad C_p(\text{g}) = 20 \text{ J/K mol}$$

- 5.1 (1 คะแนน) จุดที่ของแข็ง ของเหลวและแก๊สอยู่ในภาวะสมดุล 3 สถานะตรงกับอุณหภูมิและความดันเท่าใด
- 5.2 (1 คะแนน) ที่จุด x ซึ่งตรงกับอุณหภูมิ 120 °C ความดัน 40 atm สาร A มีสถานะเป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส
ที่จุด y ซึ่งตรงกับอุณหภูมิ 180 °C ความดัน 16 atm สาร A มีสถานะเป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส
- 5.3 (1 คะแนน) ถ้าลากเส้นตรงจากจุด x ไปจุด y จะผ่านจุดสมดุลระหว่างสถานะ จุดดังกล่าวตรงกับอุณหภูมิและความดันเท่าใด
- 5.4 (3.5 คะแนน) ถ้าของแข็ง A 1.0 mol ที่ความดัน 10 atm มีการเปลี่ยนแปลงตามสมการ
$$\text{A(s, 100 °C)} \longrightarrow \text{A(l, 100 °C)}$$

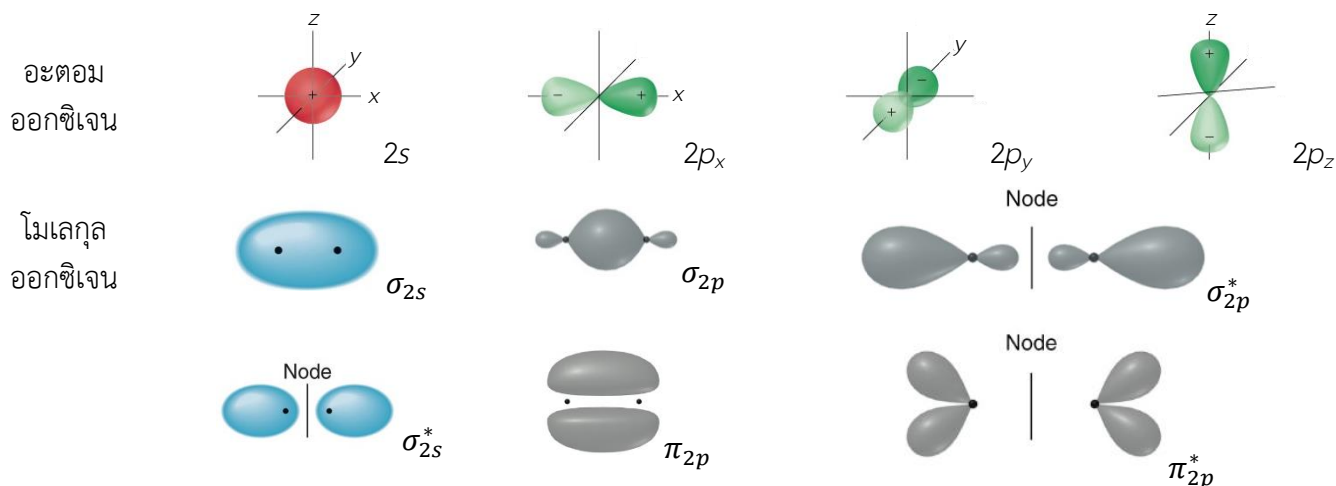
จะมี ΔH , ΔS และ ΔG เป็นเท่าใด กำหนดให้ $\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1)$

- 5.5 (3.5 คะแนน) absolute entropy (S) ของสาร A ที่อุณหภูมิ 140 °C ความดัน 10 atm มีค่าเท่าใด
กำหนดให้ $\Delta S_{0-10 \text{ K}} = 2.0 \text{ J/K mol}$

โจทย์ข้อที่ 6 (10 คะแนน)

6.1 (2.5 คะแนน) พิจารณาโครงสร้างเชิงอิเล็กตรอน (electronic structure) ของโมเลกุลออกซิเจน (O_2) ในชั้นเวเลนซ์ (valence shell)

6.1.1 จงเขียนแผนผังออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MO diagram) ของ O_2 พร้อมทั้งบรรจุอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลเหล่านั้น โดยแสดงลำดับของระดับพลังงานที่ถูกต้องและใช้สัญลักษณ์ต่อไปนี้ในการเรียกชื่อออร์บิทัลต่าง ๆ ในแผนภาพ โดยไม่ต้องวาดรูป



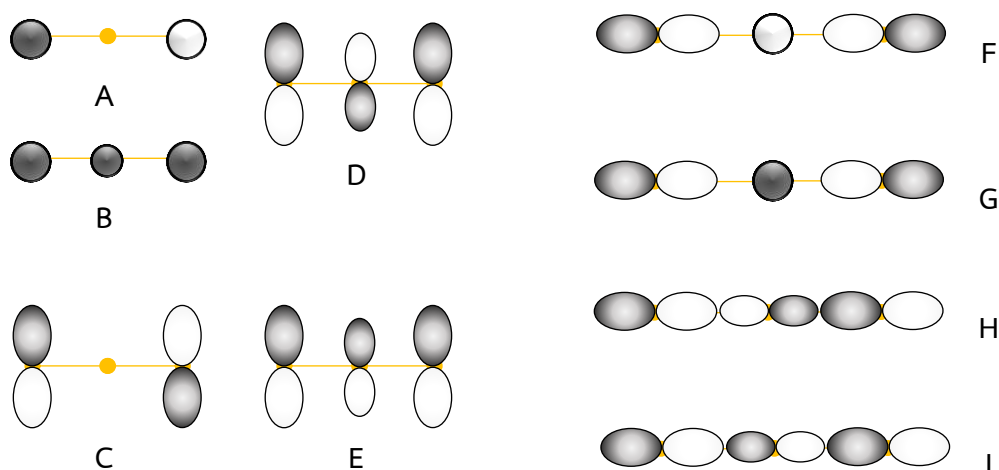
6.1.2 จงเขียนโครงสร้างลิวอิสที่ดีที่สุดสำหรับ O_2 พร้อมทั้งอภิปรายความสอดคล้องและ/หรือความแตกต่างที่ทฤษฎีพันธะทั้งสองสามารถอธิบายสมบัติของโมเลกุลนี้ได้

6.2 (3 คะแนน) พิจารณาโครงสร้างเชิงอิเล็กตรอนของโมเลกุล O_3 ที่มีรูปร่างเป็นเส้นตรง (linear) ซึ่งเกิดจากอะตอมออกซิเจน (O^{middle}) ไปแทรกตัวอยู่ตรงกลางระหว่างอะตอมทั้งสองในโมเลกุล O_2 ($O^{left}O^{right}$)



6.2.1 พิจารณารูปแบบการซ้อนเกย (overlap) ระหว่างออร์บิทัลเชิงอะตอม (atomic orbital, AO) ของ O^{middle} กับออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbital, MO) ของ O_2 และระบุว่าออร์บิทัลคู่ใดบ้างควรเกิดอันตรกิริยา (interaction) ต่อกันได้

6.2.2 หากกำหนดให้รูปร่างของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่พบในโมเลกุล O_3 มีดังนี้

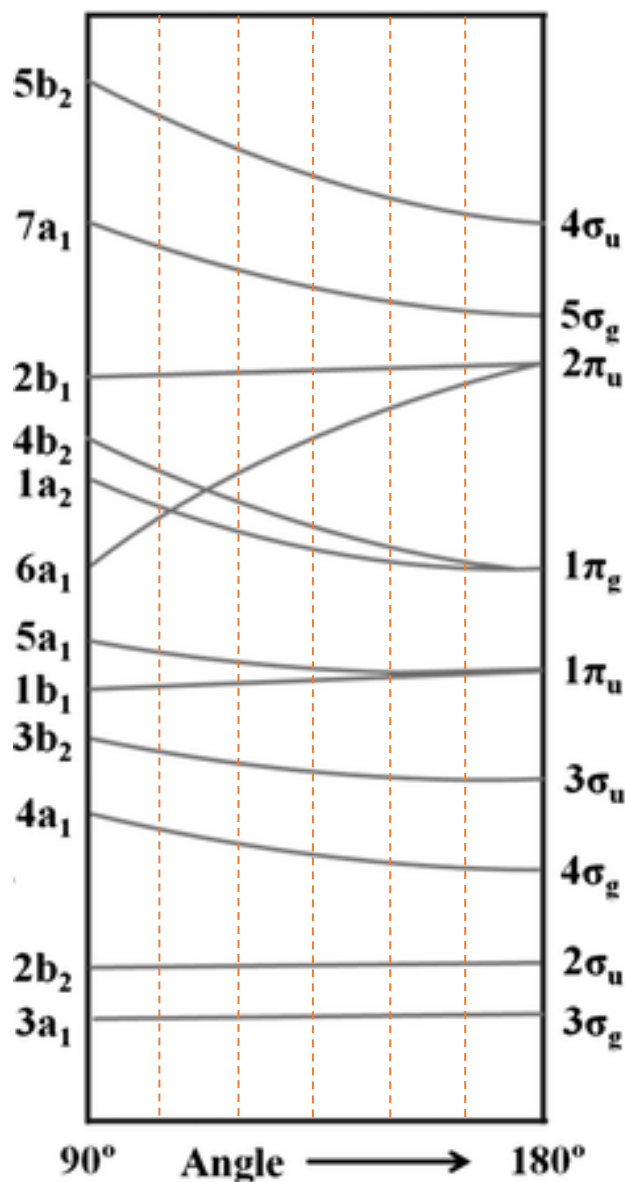


จงเรียงลำดับค่าพลังงานของออร์บิทัลเหล่านี้ โดยการนำชื่อตัวอักษรไปเติมลงในกระดานคำตอบ

6.3 (4.5 คะแนน) พิจารณาโครงสร้างเชิงอิเล็กตรอนของโมเลกุล O_3 ที่มีรูปร่างเป็นมุมงอ (bent) จากการบีบมุมของพันธะในโมเลกุลเส้นตรงให้เล็กลง แล้วพิจารณาอันตรกิริยาเชิงพันธะที่เปลี่ยนแปลง

6.3.1 จงระบุว่าแต่ละออร์บิทัลจะมีการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานอย่างไร เมื่อโมเลกุล O_3 เปลี่ยนแปลงรูปร่างจากเส้นตรงให้กลายเป็นมุมงอ

6.3.2 กำหนดค่าระดับพลังงานที่เปลี่ยนแปลงตามมุมของพันธะ ดังแสดงในแผนภาพของวอลช์ (Walsh Diagram)



จงประมาณค่ามุมของโมเลกุลโอโซนในธรรมชาติ พร้อมทั้งอธิบายเหตุผลโดยใช้แผนภาพ

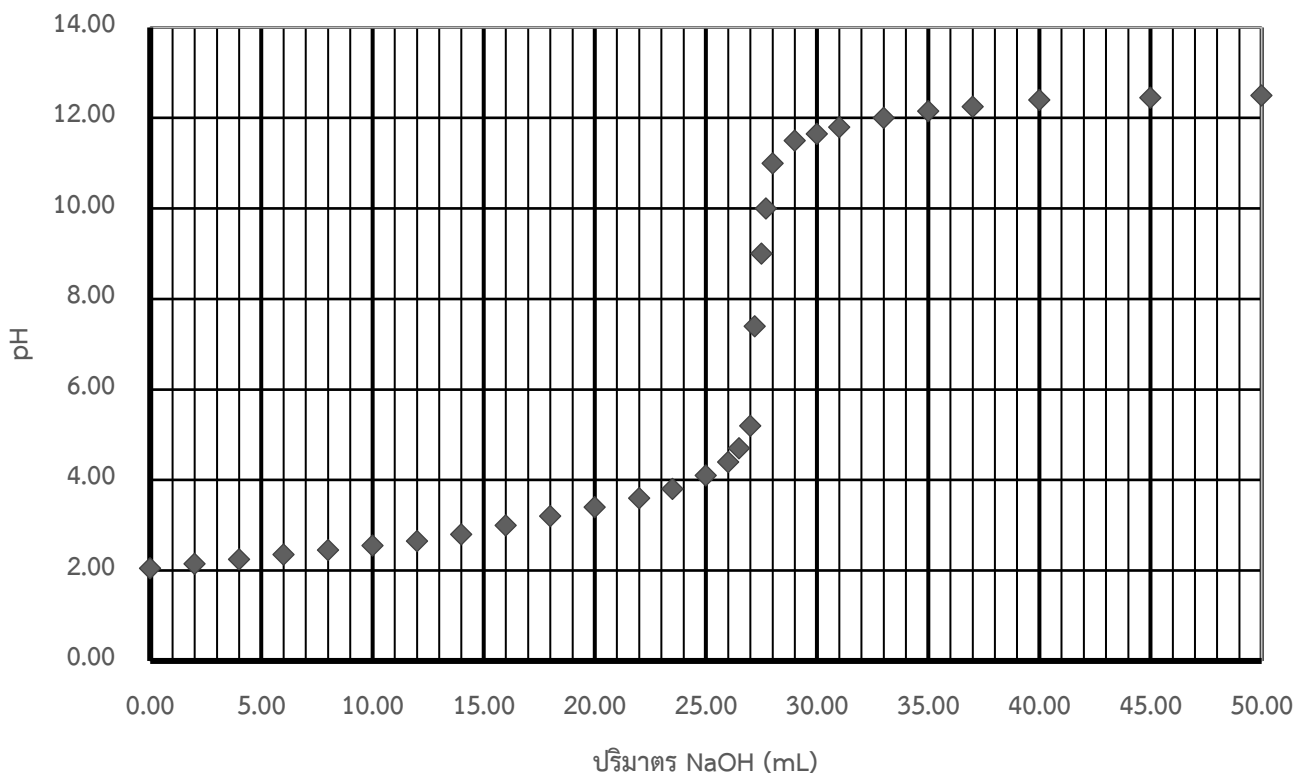
6.3.3 จงหาค่าประจุฟอร์มัล (formal charge) ของทุกอะตอมในทั้ง 6 โครงสร้างลิวอิสที่เขียนขึ้นตามทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence Bond Theory) และเรียงลำดับพลังงานของโครงสร้างเหล่านั้น

6.3.4 โครงสร้างลิวอิสใดใกล้เคียงกับโครงสร้างจริงมากที่สุด

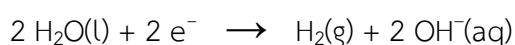
โจทย์ข้อที่ 7 (15 คะแนน)

กรดแลกติก (lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$) เป็นกรดแอลฟาไฮดรอกซี (alpha hydroxy acid, AHA) มีลักษณะเป็นผลึกมอนอคลินิก ไม่มีสี ละลายน้ำได้ดี ระเหยยาก มีจุดหลอมเหลว 53°C และมี 2 enantiomers คือ D-lactic acid พบในกากน้ำตาล ไวน์ นมเปรี้ยว และ L-lactic acid เกิดขึ้นในกล้ามเนื้อระหว่างการออกกำลังกายและทำให้เกิดอาการเมื่อยล้า

- 7.1 (3.5 คะแนน) สารละลายกรดแลกติกในน้ำเข้มข้น 0.0100 M มีจุดเยือกแข็ง -0.0206°C ร้อยละการแตกตัวของกรดแลกติกในสารละลายนี้มีค่าเท่าใด
- 7.2 (6 คะแนน) สารละลายที่เตรียมจากการผสมสารละลายกรดแลกติก (HL) เข้มข้น 0.85 M ปริมาตร 225 mL กับสารละลายโซเดียมแลกเตต (sodium lactate, NaL) เข้มข้น 0.75 M ปริมาตร 525 mL มี pH เท่าใด และเมื่อเติม HCl 25 mmol ลงในสารละลายผสมนี้โดยถือว่าปริมาตรของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง สารละลายที่ได้จะมี pH เท่าใด
- 7.3 (2 คะแนน) ถ้านักเรียนนำกรดอ่อนตัวอย่างที่มีลักษณะคล้ายกรดแลกติก 0.412 g มาละลายในน้ำ 100 mL แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.125 M ได้กราฟการไทเทรตดังรูป จากผลการทดลองนี้ เป็นไปได้หรือไม่ว่ากรดอ่อนตัวอย่างเป็นกรดแลกติก อธิบายเหตุผลประกอบให้ชัดเจน



- 7.4 (3.5 คะแนน) ในการวิเคราะห์ปริมาณกรดแลกติกที่เกิดขึ้นในตัวอย่างเนื้อเยื่อกล้ามเนื้อโดยนำตัวอย่างมาทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนที่เกิดขึ้นจากการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า (electrolysis) โดยปฏิกิริยาที่แคโทดเป็นดังสมการ



OH^- ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับกรดแลกติกทันที สังเกตจุดยุติโดยใช้กรด-เบสอินดิเคเตอร์ ถ้าต้องใช้กระแสไฟฟ้า 15.6 mA เป็นเวลา 105 s จึงจะถึงจุดยุติ ตัวอย่างเนื้อเยื่อกล้ามเนื้อมีกรดแลกติกเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 8 (12 คะแนน)

Ethylenediaminetetraacetic acid หรือ EDTA (H_4Y) เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะหลายชนิดและมีค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อน (K_f) สูง โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของไอออนโลหะต่อ EDTA เป็น 1:1 ไม่ว่าไอออนโลหะจะมีประจุเป็นเท่าใด

8.1 (7 คะแนน) เมื่อนำสารละลายเกลือซัลเฟตของโลหะ M (MSO_4) ตัวอย่างมาทำการทดลองที่เกี่ยวข้องกับ EDTA ได้ผลดังนี้

(a) ไทเทรตสารละลาย MSO_4 ปริมาตร 100.0 mL ด้วยสารละลาย EDTA พบว่า เมื่อเติมสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.0800 M ปริมาตร 50.0 mL EDTA จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ MSO_4 ดังสมการ



(b) สร้างเซลล์กัลวานิกที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าโลหะ M ในสารละลายทั้งหมดที่ได้จากการไทเทรตในข้อ (a) และขั้วไฟฟ้าทองแดงในสารละลาย $CuSO_4$ เข้มข้น 1.00 M ปริมาตร 100.0 mL พบว่า วัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (E_{cell}) ที่ 25 °C ได้เท่ากับ 1.98 V

กำหนดให้ ที่ 25 °C



8.1.1 เซลล์กัลวานิกที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า M ในสารละลาย MSO_4 100.0 mL ก่อนการไทเทรต และขั้วไฟฟ้า Cu ในสารละลาย $CuSO_4$ เข้มข้น 1.00 M 100.0 mL มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่าใดที่ 25 °C

8.1.2 ค่าคงที่สมดุล (K_{eq}) ที่ 25 °C ของปฏิกิริยาการไทเทรตมีค่าเท่าใด

8.2 (5 คะแนน) การใช้ EDTA เพื่อหาปริมาณไอออนโลหะในสารตัวอย่างที่มีไอออนโลหะหลายชนิดผสมกันเป็นไปได้ยาก ในกรณีนี้จำเป็นต้องเติมสารชนิดอื่นซึ่งทำให้ไอออนโลหะบางชนิดในสารตัวอย่างอยู่ในรูปที่ไม่รบกวนการวิเคราะห์ ถ้านำสารตัวอย่างชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยนิกเกิล เหล็ก และโครเมียม 0.540 g ละลายในกรด แล้วเจือจางจนมีปริมาตร 100.00 mL แล้วทดลองตามขั้นตอนต่อไปนี้

ขั้นที่ 1 นำสารละลายตัวอย่าง 10.00 mL มาเติม hexamethylenetetramine (HM) มากเกินพอ แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.0500 M พบว่าที่จุดยุติใช้สารละลาย EDTA ปริมาตร 13.85 mL

ขั้นที่ 2 นำสารละลายตัวอย่าง 10.00 mL มาเติม pyrophosphate (PR) มากเกินพอ แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.0500 M พบว่าที่จุดยุติใช้สารละลาย EDTA ปริมาตร 11.60 mL

ร้อยละโดยมวล (%w/w) ของนิกเกิล เหล็ก และโครเมียม ในสารตัวอย่างเป็นเท่าใด

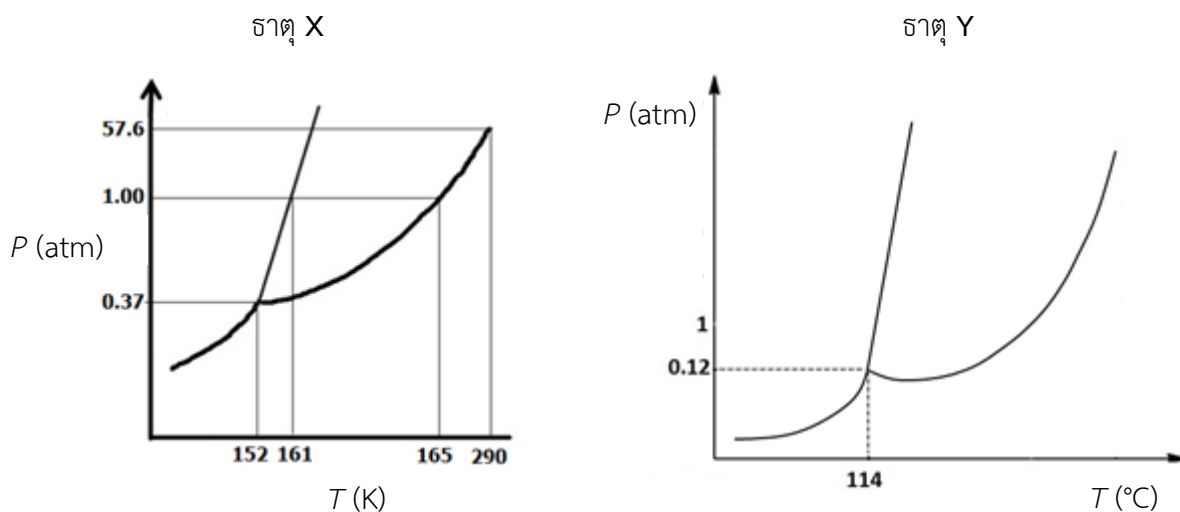
กำหนดให้ HM และ PR เกิดสารเชิงซ้อนกับนิกเกิล เหล็ก และโครเมียม ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของไอออนโลหะต่อลิแกนด์เป็น 1:1 โดยค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อนในเชิงเปรียบเทียบเป็นดังนี้



โจทย์ข้อที่ 9 (13.5 คะแนน)

ธาตุ X Y และสารประกอบ Q มีข้อมูลต่าง ๆ ดังนี้

(a) X และ Y เป็นธาตุหมู่หลักในคาบเดียวกันที่มีเลขอะตอมต่อเนื่องกัน และมี phase diagram ดังรูป



(b) อะตอมของธาตุ X และ Y ในสถานะพื้น (ground state) มีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว (unpaired electrons) รวมกันน้อยกว่า 5 ตัว โดยสารประกอบ XF_n ซึ่งเสถียรและไม่ใช้สารกัมมันตรังสี มีมุมพันธะที่มากที่สุดเท่ากับ 180°

(c) Q คือ สารประกอบคอปเปอร์ของ Y ซึ่งมีโครงสร้างผลึกหลายแบบ เช่น γ β และ α ขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน โดย γ -Q ซึ่งอยู่ในระบบลูกบาศก์ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวแบบชิดที่สุด (closest packing) มีความหนาแน่น 5.57 g/cm^3 และ α -Q มีโครงสร้างผลึกแบบ NaCl

ตอบคำถามต่อไปนี้โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

- 9.1 (1.5 คะแนน) หากพิจารณาเฉพาะข้อมูล (a) เท่านั้น ธาตุ X อาจเป็นธาตุใดได้บ้าง
- 9.2 (1.5 คะแนน) วาดรูปโครงสร้างสาร trioxide ของ X ที่แสดงจำนวนพันธะ พร้อมประจุและ/หรืออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมกลาง (ถ้ามี) มุมพันธะที่เล็กที่สุดมีค่าใกล้เคียงเท่าใด
- 9.3 (3 คะแนน) ธาตุ Y คือธาตุใด กรดออกโซ (หรือกรดออกซี) ของ Y ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3 มีสูตรและชื่อสะกดด้วยอักษรอังกฤษอย่างไร การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบย่อ (condensed electron configuration) ของ Y หลังจากดึงเวเลนซ์อิเล็กตรอนออก 1 ตัวเขียนได้อย่างไร
- 9.4 (2.5 คะแนน) หากรัศมีของไอออนบวกใน γ -Q มีค่า 77 pm ความยาวด้านของ unit cell มีค่ากี่อังสตรอม รัศมีของไอออนลบมีค่ากี่พิโกเมตร อัตราส่วนของรัศมีไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าต่อไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่ามีค่าเท่าใด
- 9.5 (2 คะแนน) วาดรูปแสดงตำแหน่งของจุดแลตทิซของ γ -Q ตามแกน z ที่ระยะต่าง ๆ โดยใช้ ● แทนไอออนบวก และ ○ แทนไอออนลบ
- 9.6 (3 คะแนน) หากสารละลายอิ่มตัวของ γ -Q ในน้ำ 175 mL มี Q ละลายอยู่ $73.5 \mu\text{g}$ เมื่อนำผลึก Q ไปละลายในสารละลายแคลเซียมของ Y $15.0 \mu\text{M}$ การละลายของ Q เปลี่ยนไปที่เปอร์เซ็นต์

โจทย์ข้อที่ 10 (9.5 คะแนน)

จากข้อมูลเกี่ยวกับสารประกอบโคออร์ดิเนชันต่อไปนี้

- (a) มีสูตรโมเลกุลคือ $\text{KM}(\text{CrO}_4)\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4$ เมื่อ M คือธาตุแทรนซิชันคาบแรก
- (b) มีโครงสร้างสเตอริโอไอโซเมอร์ 2 แบบ คือ **A** (สีแดง) และ **B** (สีน้ำเงิน)
- (c) เมื่อสาร **A** หรือ **B** 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ AgNO_3 2 โมล จะได้ตะกอนสีแดง 1 โมล ตกลงมาทันที
- (d) หลังจากปฏิกิริยาในข้อ (c) สาร **A** 1 โมลจะทำปฏิกิริยาอย่างช้า ๆ กับ $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1 โมล ได้ตะกอนสีขาว 2 โมล แต่สาร **B** ไม่ทำปฏิกิริยากับ $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$

จงตอบคำถามต่อไปนี้

- 10.1 (2.5 คะแนน) วาดโครงสร้างสเตอริโอไอโซเมอร์ของไอออนเชิงซ้อนในสารประกอบ **A** และ **B** สารประกอบชนิดใดมี optical isomer
- 10.2 (2 คะแนน) เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาการตกตะกอนในข้อ (c) และ (d)
- 10.3 (1.5 คะแนน) ถ้าวัดสมบัติแม่เหล็กของสาร **A** และ **B** ผลที่ได้แสดงว่าเป็นไดอะแมกเนติก จงทำนายว่า M คือโลหะใด มีเลขออกซิเดชันเท่าใด และเขียน d -splitting diagram ของ M พร้อมทั้งบรรจุอิเล็กตรอน
- 10.4 (1 คะแนน) อ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน $\text{KM}(\text{CrO}_4)\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4$ ด้วยอักษรภาษาอังกฤษ
- 10.5 (2.5 คะแนน) คำนวณหาจุดเยือกแข็งตามทฤษฎีของสารละลายในน้ำของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน $\text{KM}(\text{CrO}_4)\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4$ เข้มข้น 0.10 M เมื่อกำหนดให้ความหนาแน่นของสารละลายเป็น 1.03 g cm^{-3}

โจทย์ข้อที่ 11 (5 คะแนน)

- 11.1 (1.5 คะแนน) ไนตริกออกไซด์ หรือ ไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) เป็นแก๊สไม่มีสีและมี unpaired electron อยู่ 1 ตัว
 - 11.1.1 จงวาดโครงสร้างลิวอิสที่เป็นไปได้ของ NO พร้อมระบุประจุฟอร์มัลของแต่ละอะตอมในโครงสร้าง
 - 11.1.2 วงกลมล้อมรอบโครงสร้างที่เสถียรที่สุด พร้อมระบุเหตุผล
- 11.2 (2 คะแนน) จงเติมอิเล็กตรอนลงใน Molecular Orbital Diagram ของไนตริกออกไซด์ (NO) โดยระบุชื่อออร์บิทัลทุกชนิดให้ครบถ้วน
- 11.3 (0.5 คะแนน) อันดับพันธะของไนตริกออกไซด์ (NO) โดยใช้ Molecular Orbital Diagram เท่ากับเท่าใด
- 11.4 (1 คะแนน) เรียงลำดับพลังงานไอออไนเซชันลำดับที่ 1 (IE_1) ของอะตอม N, อะตอม O และโมเลกุล NO จากน้อยไปมาก

โจทย์ข้อที่ 12 (5 คะแนน)

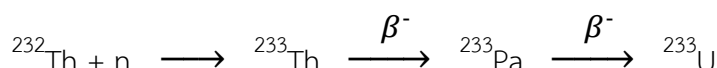
ทรายโมนาไซด์จัดเป็นแหล่งแร่ที่มีธาตุแรร์เอิร์ทอยู่ร่วมกันหลายชนิด และยังมีธาตุกัมมันตรังสีได้แก่ทอเรียมและยูเรเนียมปนอยู่เล็กน้อย จากการสกัดแยกแร่ด้วยวิธีย่อยในสารละลายต่างที่ร้อนและผ่านกระบวนการหลายขั้นตอน จนแยกได้ตะกอนไฮดรอกไซด์ของทอเรียมและยูเรเนียม กับสารละลายคลอไรด์ของกลุ่มแรร์เอิร์ท สารประกอบเหล่านี้ล้วนมีเลขออกซิเดชัน +4 ซึ่งในที่สุดจะแยกเป็นโลหะแต่ละชนิดได้

12.1 (0.5 คะแนน) U(IV) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบย่ออย่างไรตามหลักเอาฟบาว

12.2 (1.5 คะแนน) จากสถิติ คนที่อาศัยอยู่ในบริเวณที่มีทรายโมนาไซด์จะเป็นมะเร็งปอดเนื่องจากหายใจเอาเรดอนซึ่งเกิดจากการสลายตัวของยูเรเนียมและทอเรียมเข้าไปด้วย โดยเรดอนสลายตัวต่อไปอีกให้ ไอโซโทป X กับ อนุภาค z กำหนดให้ X อยู่หมู่เดียวกับกำมะถัน และเรดอนเป็นชนิด ^{222}Rn จงเขียนสมการนิวเคลียร์แสดงการสลายตัวของเรดอน โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

12.3 (1.5 คะแนน) เก็บตัวอย่างอากาศซึ่งมี ^{222}Rn 1000 อะตอม ในภาชนะปิดขนาด 10 ลิตร เมื่อเวลาผ่านไป 20 วัน จะเหลือ ^{222}Rn กี่อะตอม ถ้า ^{222}Rn มีครึ่งชีวิต 3.8 วัน

12.4 (1.5 คะแนน) ทอเรียมที่แยกออกมาจากทรายโมนาไซด์สามารถนำไปผลิตไอโซโทปของยูเรเนียมที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ได้ดังสมการ



ถ้าเริ่มด้วย ^{232}Th 1 g ปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด ^{233}Th มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอย่างไร ตอบในหน่วย kJ

กำหนดให้ มวล $^{232}\text{Th} = 232.0381 \text{ amu}$, $^{233}\text{Th} = 233.04158 \text{ amu}$ และ $n = 1.00867 \text{ amu}$