



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 7
ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ
วันศุกร์ที่ 6 พฤษภาคม พ.ศ. 2554
เวลา 8.30-13.30 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

1. ข้อสอบภาคทฤษฎีคะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็น 60 % ของคะแนนในการแข่งขันทั้งหมด
2. ให้นักเรียนตรวจสอบเอกสารก่อนลงมือทำดังนี้
 - 2.1 ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 20 หน้า (รวมปกและตารางธาตุ)
 - 2.2 กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 39 หน้า (รวมปก)
 - 2.3 เลขประจำตัวสอบในข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎีทุกหน้า
3. ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลา” นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที แล้วรวบรวมข้อสอบและกระดาษคำตอบใส่ในซองเอกสาร วางไว้บนโต๊ะ รอจนกรรมการคุมสอบเก็บข้อสอบก่อน จึงออกจากห้องสอบ
4. ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือดำเท่านั้น โดยเขียนให้ตรงกับข้อในกรอบที่กำหนดไว้ กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าแล้วเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระดาษข้อสอบ
5. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีคิดตามโจทย์ที่กำหนด กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลขต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญหรือตอบจำนวนทศนิยมตามที่โจทย์กำหนด
6. ในระหว่างการสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางให้บนโต๊ะได้
7. ห้ามยืมเครื่องเขียนหรือเครื่องคิดเลขผู้อื่นใช้โดยเด็ดขาด
8. ห้ามนักเรียนนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
9. ห้ามคุยหรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ
กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตามนักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขันและจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

กำหนดให้

เลขอาโวกาโดร (Avogadro number)

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$$

ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant)

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

$$= 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 1.987 \text{ cal/mol.K}$$

$$K = ^\circ\text{C} + 273$$

ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday constant)

$$F = 96,500 \text{ C/mol e}^-$$

ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

ความเร็วแสง

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

ปริมาตรต่อโมลของแก๊สอุดมคติ (molar volume of gas) = 22.4 L ที่ STP

สมการอาร์เรเนียส

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3 = 10^3 \text{ mL}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$



การแข่งขัน
เคมีโอลิมปิกระดับชาติ
ครั้งที่ 7



ตารางธาตุ

Atomic number 1 1.0 Atomic mass
hydrogen

																		VIII A			
1 H hydrogen																		2 He helium			
IA		IIA		Transition Elements												III A	IV A	V A	VIA	VII A	
3 Li lithium	4 Be beryllium													5 B boron	6 C carbon	7 N nitrogen	8 O oxygen	9 F fluorine	10 Ne neon		
11 Na sodium	12 Mg magnesium	III B	IV B	V B	VIB	VIIB	VIII B			IB		IIB	13 Al aluminum	14 Si silicon	15 P phosphorus	16 S sulfur	17 Cl chlorine	18 Ar argon			
19 K potassium	20 Ca calcium	21 Sc scandium	22 Ti titanium	23 V vanadium	24 Cr chromium	25 Mn manganese	26 Fe iron	27 Co cobalt	28 Ni nickel	29 Cu copper	30 Zn zinc	31 Ga gallium	32 Ge germanium	33 As arsenic	34 Se selenium	35 Br bromine	36 Kr krypton				
37 Rb rubidium	38 Sr strontium	39 Y yttrium	40 Zr zirconium	41 Nb niobium	42 Mo molybdenum	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium	45 Rh rhodium	46 Pd palladium	47 Ag silver	48 Cd cadmium	49 In indium	50 Sn tin	51 Sb antimony	52 Te tellurium	53 I iodine	54 Xe xenon				
55 Cs cesium	56 Ba barium	57-71 *	72 Hf hafnium	73 Ta tantalum	74 W tungsten	75 Re rhenium	76 Os osmium	77 Ir irridium	78 Pt platinum	79 Au gold	80 Hg mercury	81 Tl thallium	82 Pb lead	83 Bi bismuth	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon				
87 (223) Fr francium	88 (226) Ra radium	89-103 #	104 (261) Rf rutherfordium	105 (262) Db dubnium	106 (266) Sg seaborgium	107 (264) Bh bohrium	108 (269) Hs hassium	109 (268) Mt meitnerium	110 (271) Ds darmstadtium	111 (272) Rg roentgenium	112 (277) Uub ununbium	113 (284) Uut ununtrium	114 (289) Uuq ununquadium	115 (288) Uup ununpentium	116 (292) Uuh ununhexium	117 (7) Uus ununseptium	118 (7) Uuo ununoctium				

*Lanthanide Series

57 138.9	58 140.1	59 140.9	60 144.2	61 (145)	62 150.0	63 152.0	64 157.3	65 158.9	66 162.5	67 164.9	68 167.3	69 168.9	70 173.0	71 175.0
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
lanthanum	cerium	praseodymium	neodymium	promethium	samarium	europium	gadolinium	terbium	dysprosium	holmium	erbium	thulium	ytterbium	lutetium

#Actinide series

89	(227)	90	232.0	91	231.0	92	238.0	93	237.0	94	(244)	95	(243)	96	(247)	97	(247)	98	(251)	99	(254)	100	(257)	101	(258)	102	(255)	103	(256)
Ac		Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr	
actinium		thorium		protactinium		uranium		neptunium		plutonium		americium		curium		berkelium		californium		einsteinium		fermium		mendelevium		nobelium		lawrencium	

โจทย์ข้อที่ 1 (5.5 คะแนน)

พิจารณาข้อมูลเกี่ยวกับปฏิกิริยาของธาตุ X ดังนี้

- ก. X ทำปฏิกิริยากับโซเดียมได้สารประกอบ Na_2X และเมื่อ Na_2X ละลายน้ำ เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้สารละลายที่เป็นเบส
- ข. ธาตุ X กับออกซิเจน ได้ XO_2 แต่ถ้ามีตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยจะได้ XO_3
 XO_2 มีออกซิเจนร้อยละ 50.0 โดยมวล
- ค. X หลอมเหลวทำปฏิกิริยากับคลอรีนได้สารประกอบ X_2Cl_2 ซึ่งมีกลิ่นเหม็นรุนแรง
- ง. เมื่อ XO_3 ละลายน้ำปริมาณน้อยและให้ความร้อนจะได้กรดจำพวกกรดไพโร มีสูตร $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_7$
- จ. เมื่อละลาย XO_2 ในน้ำแล้วเติม NaOH จะได้เกลือ Y
- ฉ. เมื่อต้ม Y กับ X จะได้เกลือ Z มีสูตร $\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_3$
- ช. (1) Y ทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} ได้เกลือออกโซที่ X มีเลขออกซิเดชันสูงสุด
(2) Z ทำปฏิกิริยากับ I_2 ได้เกลือ $\text{Na}_2\text{X}_4\text{O}_6$

ตอบคำถามต่อไปนี้โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

- 1.1 (1.5 คะแนน) X มีการจัดอิเล็กตรอนในออร์บิทัลอย่างไร
- 1.2 (2.5 คะแนน) จงเขียนและดุลสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในข้อ ก ฉ และ ช
- 1.3 (1.5 คะแนน)
 - (1) จงเขียนสูตรลิวอิสของ X_2Cl_2 และเสนอโครงสร้างของโมเลกุลโดยใช้หลัก VSEPR
 - (2) โครงสร้างของกรดไพโร $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_7$ คล้ายกับการเอา H_2XO_4 2 โมเลกุลมาต่อเชื่อมโดยใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน จงวาดรูปแสดงโครงสร้างสามมิติของ $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_7$

โจทย์ข้อที่ 2 (5.5 คะแนน)

ในช่วง 30 ปีที่ผ่านมา มีการทดลองสังเคราะห์ธาตุใหม่ ๆ ด้วยปฏิกิริยานิวเคลียร์อย่างกว้างขวาง ดังตัวอย่างต่อไปนี้

- ก. การระดมยิงนิวเคลียสของ $^{252}_{98}\text{Cf}$ ด้วย $^{10}_5\text{B}$ ทำให้ได้ธาตุ A พร้อมทั้งนิวตรอน 3 อนุภาค
- ข. การระดมยิงนิวเคลียสของ $^{238}_{92}\text{U}$ ด้วยนิวตรอนความเร็วสูง ซึ่งในขั้นแรกจะได้ไอโซโทป ^{239}U ก่อนที่จะสลายตัวให้เนปทูเนียม-239 ^{239}Np จะสลายตัวต่อไปเป็นพลูโตเนียม-239 โดยมีครึ่งชีวิต 2.35 วัน พลูโตเนียมจากปฏิกิริยานี้ใช้ประโยชน์เป็นเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ในเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูชนิดใหม่ได้
- ในการทดลองครั้งหนึ่ง หลังจากการยิงนิวตรอนสิ้นสุดลงและวัดค่ากัมมันตภาพรังสี (แอกทิวิตี) วิเคราะห์ผล แล้ววัดอีกครั้งเมื่อเวลาผ่านไป 117 นาที พบว่า ค่ากัมมันตภาพรังสีของ ^{239}U เหลือเพียง $1/32$ ของค่าเมื่อเริ่มต้น

- 2.1 (1 คะแนน) สัญลักษณ์นิวเคลียร์ของ A เป็นอย่างไร
- 2.2 (1.5 คะแนน) จงเขียนสมการนิวเคลียร์แสดงการเปลี่ยนแปลงทั้งหมดในกระบวนการในข้อ ข.
- 2.3 (1.5 คะแนน) ครึ่งชีวิตของ ^{239}U เป็นเท่าใด
- 2.4 (1.5 คะแนน) ถ้า ^{239}U ที่เกิดขึ้นในตอนแรกมีปริมาณ 1.00 g ที่ไถ่ไว้นาน 10 วันจะมี ^{239}Pu เกิดขึ้นกี่กรัม
- (ให้ถือว่า ^{239}U สลายเป็น ^{239}Np ได้หมดภายในเวลา 5 ชั่วโมง โดยที่ ^{239}Np ยังไม่สลายตัว)

โจทย์ข้อที่ 3 (5.5 คะแนน)

พิจารณาข้อมูลต่อไปนี้

- ก. ถ้าฉายรังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่าง จะทำให้อิเล็กตรอนชั้นในหลุดออกจากอะตอมได้ เรียกอิเล็กตรอนนี้ว่า โฟโตอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนที่ออกมานี้มีพลังงานจลน์ติดตัวมาด้วยดังสมการ

$$h\nu = I + E_k$$

เมื่อ $h\nu$ = พลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ใช้

I = พลังงานไอออไนเซชันหรือพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน

E_k = พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

- ข. ข้อมูลจากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า โลหะโครเมียมมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์กลางตัว (body centered cubic) รัศมีอะตอมเท่ากับ 128 pm

- 3.1** (1 คะแนน) จากข้อมูลในข้อ ก. จงเรียงลำดับพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจาก 1s ออร์บิทัลของโครเมียม (Cr) โมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) เมื่อใช้รังสีเอกซ์พลังงานเท่ากัน บอกเหตุผลสั้น ๆ
- 3.2** (1 คะแนน) จากข้อ 3.1 โครเมียมไอออนที่เพิ่งเกิดขึ้นทันที มีอิเล็กตรอนเดี่ยวจำนวนเท่าใด
- 3.3** (2 คะแนน) จากข้อมูลในข้อ ข. เลขโคออร์ดิเนชันของโครเมียมเป็นเท่าใด และความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์เป็นเท่าใด แสดงวิธีคิด พร้อมวาดรูปประกอบ
- 3.4** (1.5 คะแนน) ความหนาแน่นของโลหะโครเมียมเป็นเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 4 (7 คะแนน)

ให้จับคู่ความสัมพันธ์ระหว่างธาตุในคอลัมน์ ก และตัวเลือกในคอลัมน์ ข โดยนำตัวเลขของตัวเลือกในคอลัมน์ ข มาใส่ในช่องคำตอบของคอลัมน์ ก ทั้งนี้ หากเลือกตัวเลือกใดมาตอบ สามารถใช้ตัวเลือกนั้นเพียง 1 ครั้ง (หากเลือกตัวเลือกซ้ำกัน จะไม่ตรวจคำตอบในข้อที่ตอบซ้ำกันนั้น)

คอลัมน์ ก	คอลัมน์ ข
<input type="checkbox"/> ซีนอน	1. เกิดกรดออกโซที่มีออกซิเจน 3 อะตอม และแตกตัวให้โปรตอนได้ 2 ตัว
<input type="checkbox"/> ลิเทียม	2. เกิดสารประกอบไฮไดรด์ที่เสถียรมีมุมพันธะ 109.5° ทุกมุม
<input type="checkbox"/> ฟอสฟอรัส	3. โลหะที่อยู่ในคาบ n ที่อาจมีเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม l ได้ตั้งแต่ 0 ถึง 4
<input type="checkbox"/> ซัลเฟอร์	4. ไอโซโทปของธาตุนี้ใช้ในการกำหนดมวลอะตอมของธาตุอื่น ๆ
<input type="checkbox"/> สตรอนเชียม	5. โลหะที่ทำปฏิกิริยากับแก๊สไนโตรเจนเกิดสารประกอบไนไตรด์ที่โลหะมีเลขออกซิเดชัน +1 ได้
<input type="checkbox"/> โบรอน	6. เกิดสารประกอบ binary oxide ที่มีเลขออกซิเดชัน +5
<input type="checkbox"/> อาร์เซนิก	7. รูปธรรมชาติดังกล่าวเป็นโมเลกุลที่มี 1.2×10^{22} อะตอมใน 1 โมล
<input type="checkbox"/> ไอโอดีน	8. เกิดสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชัน +4 ได้
<input type="checkbox"/> รูบิเดียม	9. อัตราส่วนของค่า $IE_1 : IE_2 : IE_3$ มีค่าประมาณ 1 : 1.9 : 8.2
<input type="checkbox"/> อลูมิเนียม	10. เป็นธาตุที่เกิดจากการสังเคราะห์ (artificial element)
<input type="checkbox"/> คลอรีน	11. อัญรูปหนึ่งของธาตุนี้ในธรรมชาติเป็นของแข็ง โครงสร้างโมเลกุลเป็นวงที่มี 8 พันธะ
<input type="checkbox"/> ซิลิกอน	12. ใช้ไฮบริดออร์บิทัล sp^3d^2 เกิดสารประกอบหรือไอออนเตตระฟลูออไรด์ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 2 คู่ได้
<input type="checkbox"/> แคลเซียม	13. สารประกอบออกไซด์มีสมบัติเป็น amphoteric
<input type="checkbox"/> ออกซิเจน	14. ไอออนที่มีประจุ $2+$ มีอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d 5 ตัว
	15. ทำปฏิกิริยากับน้ำในอัตราส่วนโมล 1:1 ให้แก๊สไฮโดรเจนและไฮดรอกไซด์
	16. เกิดสารประกอบไฮไดรด์ที่มีสูตรโมเลกุลและรูปร่างแตกต่างกันได้เป็นจำนวนมาก
	17. เกิดกรดออกโซที่เรียกชื่อว่า hypo- และ per- ได้

เลขประจำตัวสอบ.....

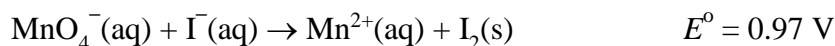
โจทย์ข้อที่ 5 (6 คะแนน)

สารประกอบโคออร์ดิเนชันของแมงกานีสสองชนิดมีโครงสร้างแบบ octahedral สาร **A** มีสูตรเคมีเป็น $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_x$ และสาร **B** มีสูตรเคมีเป็น $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_y$ เมื่อนำสารทั้งสองชนิดซึ่งมีจำนวนโมลเท่ากัน โดย **A** มวล 2.65 g และ **B** มวล 2.29 g มาละลายน้ำและเติมสารละลาย AgNO_3 ปริมาณมากเกินไป จะได้ตะกอนของ AgCl จากสาร **A** ปริมาณ 2.87 g และจากสาร **B** 1.43 g

- 5.1 (2 คะแนน) เขียนสูตรของสารประกอบโคออร์ดิเนชันของสารทั้งสองชนิด โดยแสดงส่วนของสารเชิงซ้อนให้ชัดเจน
- 5.2 (1 คะแนน) เขียนชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชันของสาร **B** เป็นภาษาอังกฤษ
- 5.3 (2 คะแนน) วาดรูปไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ของไอออนบวกของ **A** และระบุชื่อของไอโซเมอร์เหล่านั้น
- 5.4 (0.5 คะแนน) ถ้าผลรวมของลิแกนด์ส่งผลแบบสนามแรง (strong field) ให้เขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานของ d-orbital และบรรจุอิเล็กตรอนของอะตอมกลางในสาร **B** ลงในแผนภาพโดยถือว่าลิแกนด์ทั้งหมดไม่มีความแตกต่างกัน
- 5.5 (0.5 คะแนน) เปรียบเทียบสมบัติพาราแมกเนติกของสาร **A** และสาร **B** โดยใช้เครื่องหมายมากกว่า น้อยกว่า หรือเท่ากับ

โจทย์ข้อที่ 6 (8 คะแนน)

สารละลาย $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ ทำปฏิกิริยากับสารละลาย $\text{I}^- (\text{aq})$ ในกรด ที่อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1.00 atm ดังนี้



กำหนดให้ 1. ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะเพิ่มขึ้น $1.0 \times 10^{-4}\text{ V}$

$$2. \Delta S^\circ = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

เมื่อ n = จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา

F = ค่าคงที่ฟาราเดย์

และ $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ = อัตราการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อ 1 หน่วยอุณหภูมิ

- 6.1 (1.5 คะแนน) จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยรีดักชัน และปฏิกิริยารวม โดยระบุสถานะด้วย
- 6.2 (1 คะแนน) จงเขียนแผนภาพเซลล์ที่ใช้สะพานเกลือและเกิดปฏิกิริยาตามสมการในข้อ 6.1 โดยระบุสถานะด้วย
- 6.3 (1.5 คะแนน) จงคำนวณพลังงานเสรี (free energy, ΔG°) ตามสมการของปฏิกิริยาในข้อ 6.1 ที่อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1.00 atm
- 6.4 (1 คะแนน) จงคำนวณเอนโทรปี (entropy, ΔS°) ตามสมการของปฏิกิริยาในข้อ 6.1 ที่อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1.00 atm
- 6.5 (1.5 คะแนน) จงคำนวณเอนทัลปี (enthalpy, ΔH°) ตามสมการของปฏิกิริยาในข้อ 6.1 ที่อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1.00 atm
- 6.6 (1.5 คะแนน) จงคำนวณค่าคงที่สมดุล (ในเทอมของ $\ln K$) ตามสมการของปฏิกิริยาในข้อ 6.1 ที่อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1.00 atm

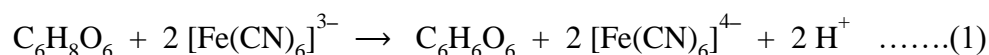
โจทย์ข้อที่ 7 (5 คะแนน)

แก๊สผสมประกอบด้วย CH_4 CO_2 และ H_2 เมื่อนำแก๊สผสมชนิดนี้ 200 mL ผ่านลงในสารละลาย KOH จำนวนมากเกินพอ จะเหลือแก๊ส 120 mL เมื่อนำแก๊สที่เหลือทั้งหมดทำปฏิกิริยากับ O_2 จำนวน 200 mL ซึ่งมากเกินพอ หลังจากเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ เหลือแก๊สจำนวนหนึ่งซึ่งเมื่อผ่านลงในสารละลาย KOH จำนวนมากเกินพอ จะเหลือแก๊ส 220 mL ถ้าการวัดปริมาตรของแก๊สทุกครั้งทำที่อุณหภูมิและความดันเดียวกันและผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำอยู่ในสถานะแก๊ส ณ อุณหภูมิและความดันที่ทดลอง

จงคำนวณร้อยละโดยปริมาตรของแก๊สแต่ละชนิดในแก๊สผสม

โจทย์ข้อที่ 8 (11.5 คะแนน)

ในการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างกรดแอสคอร์บิก ($C_6H_8O_6$) กับโพแทสเซียมเฮกซาไซยาโนเฟอร์เรต(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) โดยชั่ง $C_6H_8O_6$ 0.0044 g ละลายในน้ำจืดมีปริมาตรเป็น 100 mL และชั่ง $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.1644 g ละลายในน้ำจืดมีปริมาตรเป็น 500 mL จากนั้นนำสารละลาย $C_6H_8O_6$ 3.00 mL ผสมกับสารละลาย $K_3[Fe(CN)_6]$ 3.00 mL เกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



สารละลาย $C_6H_8O_6$ และผลิตภัณฑ์ เป็นสารละลายไม่มีสี ส่วนสารละลาย $K_3[Fe(CN)_6]$ เป็นสารละลายสีเหลือง

8.1 (2.75 คะแนน) เมื่อปฏิกิริยาสมบูรณ์ จะเหลือสารตั้งต้นตัวใดในปฏิกิริยาและเหลือเท่าใด

8.2 (1.5 คะแนน) ถ้ากำหนดให้

V_0, F_0 คือ จำนวนโมลเริ่มต้นของ $C_6H_8O_6$ และ $K_3[Fe(CN)_6]$ ตามลำดับ

V_t, F_t คือ จำนวนโมลที่เวลา t ของ $C_6H_8O_6$ และ $K_3[Fe(CN)_6]$ ตามลำดับ

หา F_t ในเทอมของ F_0, V_t และ V_0

8.3 (1.25 คะแนน) ถ้าปริมาณ $C_6H_8O_6$ ณ เวลาหนึ่ง เหลืออยู่ 5.5×10^{-7} mol ให้คำนวณหาจำนวนโมลของ $K_3[Fe(CN)_6]$ ณ เวลานั้น

8.4 (0.5 คะแนน) ปฏิกิริยาในสมการ (1) เป็นปฏิกิริยาหลายขั้นตอน ในขั้นตอนหนึ่งเกิดอินเทอร์มีเดียต (intermediate) X ซึ่งเป็น steady state ค่า $d[X] / dt$ มีค่าเท่าเท่าใด

8.5 (1.5 คะแนน) เมื่อนำสารละลายผสมมาวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร ตั้งแต่เริ่มผสม ($t = 0$) จนกระทั่งปฏิกิริยาสมบูรณ์ ($t = 30$ นาที) ได้ผลดังในตาราง

เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง
0	0.51
10	0.39
30	0.26

หาจำนวนโมลของ $K_3[Fe(CN)_6]$ ที่เวลา $t = 10$ นาที

- 8.6** (2.75 คะแนน) จากตารางข้อมูลในข้อ 8.5 นำมาเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (แกน Y) และความเข้มข้น (แกน X) ได้ค่าความชันเท่ากับ 1020

จากการศึกษาพบว่า ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ซึ่งสามารถหาค่าดูดกลืนแสงที่เวลาใด ๆ จากสมการต่อไปนี้

$$A_t = \frac{A_f}{1 - \frac{A_0 - A_f}{A_0} e^{-c_f k_{\text{obs}} t}}$$

A_0 , A_t และ A_f คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เวลาเริ่มต้น, ที่เวลา t และที่เวลาปฏิกิริยาสมบูรณ์ตามลำดับ

c_f คือ ความเข้มข้นสุดท้ายของสารตั้งต้นที่เหลืออยู่หลังจากปฏิกิริยาสมบูรณ์

k_{obs} คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลอง = $2.60 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

จาก Beer-Lambert Law และกำหนดให้ ระยะทางที่แสงเดินทางผ่านสารตัวอย่างเท่ากับ 1.0 cm ให้คำนวณหาค่าการดูดกลืนแสง (A_t) ที่เวลา $t = 5$ นาที

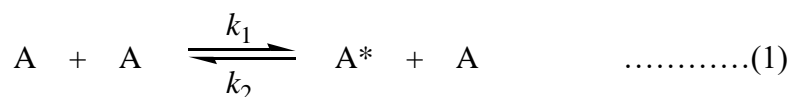
- 8.7** (1.25 คะแนน) ในการศึกษาหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ระหว่างกรดแอสคอร์บิกกับโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง k ในแกน Y กับ $1/T$ (T คือ อุณหภูมิเคลวิน) ในแกน X ได้กราฟเป็นเส้นตรงซึ่งมีสมการเป็น

$$y = -3.006 x + 11.8$$

จงคำนวณหาพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของปฏิกิริยานี้

โจทย์ข้อที่ 9 (5.5 คะแนน)

A เป็นโมเลกุลแก๊สที่สามารถเปลี่ยนไปเป็นโมเลกุล C เมื่อได้รับพลังงานในปริมาณที่มากพอ ถ้า A^* คือโมเลกุลที่มีพลังงานสูงที่เกิดขึ้นจากการชนกันของโมเลกุล A ขั้นตอนของปฏิกิริยาการสลายตัวของ A ไปเป็น C เป็นดังต่อไปนี้



โดยที่อัตราการเกิดและอัตราการหายของ A^* เท่ากัน

9.1 (0.5 คะแนน) จงเขียนกฎอัตรา ($\Delta[A^*] / \Delta t$) ของปฏิกิริยารวมในเทอมของ k_1, k_2, k_3

9.2 (5 คะแนน) จงเขียนกฎอัตรา ($\Delta[C] / \Delta t$) ในเทอมของ $[A]$ และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา

- ก. ที่ความดันแก๊สปกติ
- ข. ที่ความดันแก๊สต่ำมาก พร้อมทั้งระบุอันดับของปฏิกิริยา
- ค. ที่ความดันแก๊สสูงมาก พร้อมทั้งระบุอันดับของปฏิกิริยา

โจทย์ข้อที่ 10 (12 คะแนน)

วิธีมาตรฐานวิธีหนึ่งที่ใช้หาปริมาณไนโตรเจนในโปรตีนหรือในสารที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบคือ วิธี Kjeldahl มีขั้นตอนโดยทั่วไปดังนี้

- ขั้นที่ 1 ย่อยโปรตีนหรือสารที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบด้วยกรดซัลฟิวริกได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และแอมโมเนียไฮโดรเจนซัลเฟต
- ขั้นที่ 2 เติมน้ำละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้แก๊สแอมโมเนียและโซเดียมซัลเฟต
- ขั้นที่ 3 ผ่านแก๊สแอมโมเนียที่เกิดในขั้นที่ 2 ลงในสารละลายมาตรฐานกรดที่มากเกินไป
- ขั้นที่ 4 หาปริมาณแอมโมเนียโดยการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back-titration) กับสารละลายมาตรฐานเบส

สารตัวอย่างหนึ่งมีสาร A ปนอยู่ โดยเป็นสารชนิดเดียวที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ สาร A มีอัตราส่วนโมลของ $C : H : N = a : b : c$ โดยส่วนที่เหลือเป็นออกซิเจน ถ้านำสารตัวอย่างนี้ 0.2500 g มาวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนด้วยวิธี Kjeldahl โดยผ่านแก๊สแอมโมเนียที่เกิดขึ้นลงในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.05000 mol/L ปริมาตร 50.00 mL แล้วหาปริมาณกรดซัลฟิวริกที่มากเกินไปโดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.05000 mol/L พบว่า ที่จุดยุติใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3.40 mL

- 10.1 (3.5 คะแนน) จำนวนโมลแอมโมเนียจากสารตัวอย่างเป็นเท่าใด
- 10.2 (2 คะแนน) ถ้าขั้นตอนการย่อยสารตัวอย่างด้วยกรดซัลฟิวริก ผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นลงในสารละลายเบเรียมไฮดรอกไซด์ ได้ตะกอนขาวหนัก 1.4294 g สูตรของตะกอนนี้เป็นอย่างไร และจำนวนโมลคาร์บอนไดออกไซด์จากสารตัวอย่างเป็นเท่าใด
- 10.3 (3 คะแนน) ถ้าจำนวนโมลไนโตรเจนเป็นสองเท่าของโมลออกซิเจน และสาร A มีมวลโมเลกุล 88.0 g/mol สาร A มีอัตราส่วนโมลของคาร์บอนต่อไฮโดรเจนต่อไนโตรเจนต่อออกซิเจนเท่าใด
- 10.4 (2 คะแนน) สาร A มีจำนวนไอโซเมอร์โครงสร้าง (structural isomer) แบบสมมาตรเท่าใด และเขียนโครงสร้างดังกล่าว
- 10.5 (1.5 คะแนน) ร้อยละโดยมวลของสาร A ในสารตัวอย่างเป็นเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 11 (9.5 คะแนน)

น้ำฝนในธรรมชาติเป็นกรดเล็กน้อยเนื่องจากมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ละลายอยู่ ในบริเวณที่มีมลพิษทางอากาศจากกระบวนการผลิตไฟฟ้า อุตสาหกรรมทั่วไป และยานพาหนะ จะเกิดฝนกรด (acid rain) เนื่องจากน้ำฝนทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของซัลเฟอร์และไนโตรเจนที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินและน้ำมัน ก่อให้เกิดกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และกรดไนตริก (HNO_3)

- 11.1** (3 คะแนน) ถ้าการละลายของแก๊ส CO_2 ในน้ำฝนเป็นไปตาม Henry's law ซึ่งกล่าวว่า การละลายของแก๊สในของเหลวเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันย่อยเหนือของเหลว เมื่อความดันย่อยของ CO_2 ในอากาศที่อิ่มตัวด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 25°C และความดัน 1.00 atm เท่ากับ $3.04 \times 10^{-4}\text{ atm}$ และ CO_2 ทั้งหมดที่ละลายในน้ำฝนอยู่ในรูปของกรดคาร์บอนิก (H_2CO_3) จงคำนวณ pH ของน้ำฝนที่มี CO_2 ละลายอยู่

กำหนดให้ Henry's constant ของ CO_2 ในน้ำเท่ากับ $2.3 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
 H_2CO_3 มี $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$

- 11.2** (3 คะแนน) นักวิทยาศาสตร์นำน้ำตัวอย่างจากทะเลสาบซึ่งเป็นที่รองรับน้ำฝนที่มี CO_2 ละลายอยู่ มาวัด pH พบว่า $\text{pH} = 4.80$ ถ้าความเข้มข้นรวมของคาร์บอเนตทุกรูปแบบ (total carbonate) ที่ละลายอยู่ในน้ำจากทะเลสาบเท่ากับ $4.50 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ จงคำนวณความเข้มข้นของ CO_3^{2-} , HCO_3^- และ H_2CO_3 ในน้ำจากทะเลสาบ

- 11.3** (3.5 คะแนน) ถ้าโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าเผาไหม้ถ่านหิน 1.00 ตัน ซึ่งมีซัลเฟอร์ร้อยละ 2.5 โดยมวล ทำให้เกิด SO_2 ขึ้น 50.0 kg และ SO_2 ทั้งหมดถูกออกซิไดส์ไปเป็น SO_3 แล้วละลายในน้ำฝนที่ตกลงมา ปริมาณ 20 mm ในพื้นที่ 2.6 km^2 น้ำฝนที่มี SO_2 ละลายอยู่มี pH เท่าใด

กำหนดให้

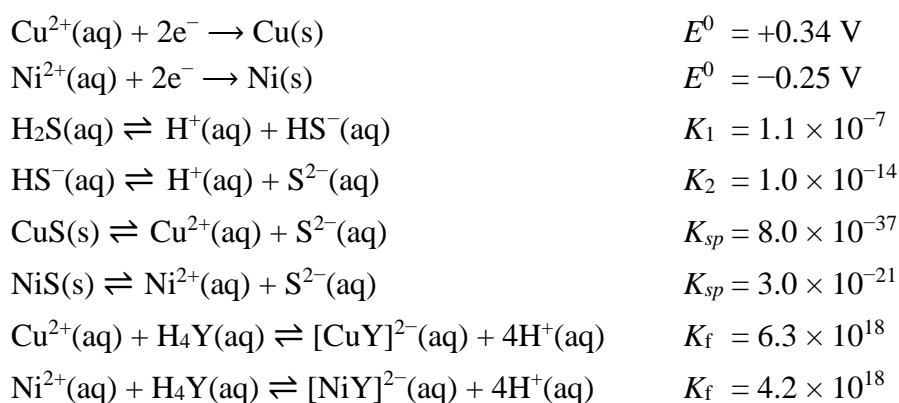
น้ำฝนเริ่มต้นเป็นน้ำบริสุทธิ์มี $\text{pH} = 7.00$

การวัดปริมาณน้ำฝนเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานทั่วโลก โดยวัดเป็นหน่วยความสูงต่อ 1 หน่วยพื้นที่
 H_2SO_4 มี K_{a1} สูงมาก และ $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$

โจทย์ข้อที่ 12 (11 คะแนน)

สารละลายชนิดหนึ่งเตรียมจาก $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ NiSO_4 ชนิดละ 5.00 g/L นำสารละลายนี้มา 250.00 mL เพื่อเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตที่มีโลหะ Cu และ Ni เกาะที่ขั้วคาร์บอนด้วยการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (electrolysis) โดยใช้กระแสคงที่ที่ 0.50 A ประสิทธิภาพของกระแส (current efficiency) เท่ากับร้อยละ 98 หลังจากนั้นนำสารละลายที่เหลือมาแยกไอออน Cu^{2+} และ Ni^{2+} ออกจากสารละลายด้วยการปรับ pH และผ่านแก๊ส H_2S จนสารละลายอิ่มตัว

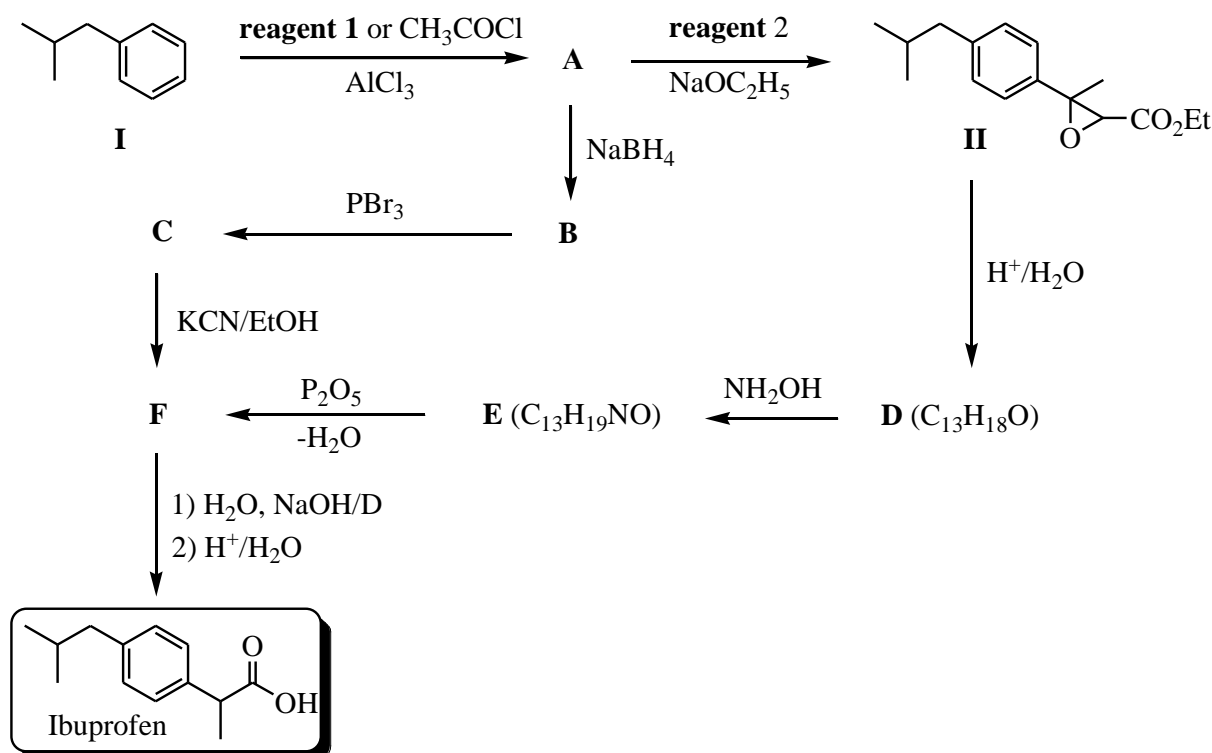
กำหนดให้



- 12.1** (3 คะแนน) ถ้าโลหะ Cu และ Ni ที่ขั้วคาร์บอนมีมวลรวมกัน 0.50 g และร้อยละโดยมวลของโลหะ Cu : Ni เท่ากับ 60 : 40 ต้องผ่านกระแสไฟฟ้าในสารละลายนานกี่นาทีก
- 12.2** (2.5 คะแนน) หลังจากแยกสลายด้วยไฟฟ้า สมมติว่า ปริมาตรของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง สารละลายที่เหลือมีไอออน Cu^{2+} และ Ni^{2+} เข้มข้นชนิดละกี่ mol/L
- 12.3** (1 คะแนน) เมื่อผ่านแก๊ส H_2S ลงในสารละลายที่เหลือจากการแยกสลายด้วยไฟฟ้าจนสารละลายอิ่มตัว พบว่า ความเข้มข้นของ H_2S ในสารละลายเท่ากับ 0.10 mol/L ลำดับของการเกิดตะกอนเป็นอย่างไร ให้เหตุผลประกอบคำตอบ
- 12.4** (3.5 คะแนน) pH ต่ำสุดจากการคำนวณที่จะทำให้ไอออนชนิดแรกตกตะกอนได้มีค่าเท่าใด และ pH สูงสุดจากการคำนวณที่จะไม่ทำให้ไอออนอีกชนิดที่เหลือในสารละลายตกตะกอนมีค่าเท่าใด
- 12.5** (1 คะแนน) หากผ่านแก๊ส H_2S จนตะกอนชนิดแรกตกสมบูรณ์ และต้มไล่แก๊ส H_2S ออกจากสารละลายให้หมด ถ่ายสารละลายลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 250 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น นำสารละลายนี้มา 25.00 mL เพื่อหาปริมาณแคลต์ไอออนชนิดที่สองที่เหลือในสารละลายด้วยวิธีการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA หรือ H_4Y) เข้มข้น 0.0200 mol/L โดยใช้ Eriochrome black T เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติจะใช้สารละลาย EDTA ปริมาตรเท่าใด (สมมติว่า จุดยุติคือจุดสมมูล)

โจทย์ข้อที่ 13 (8.5 คะแนน)

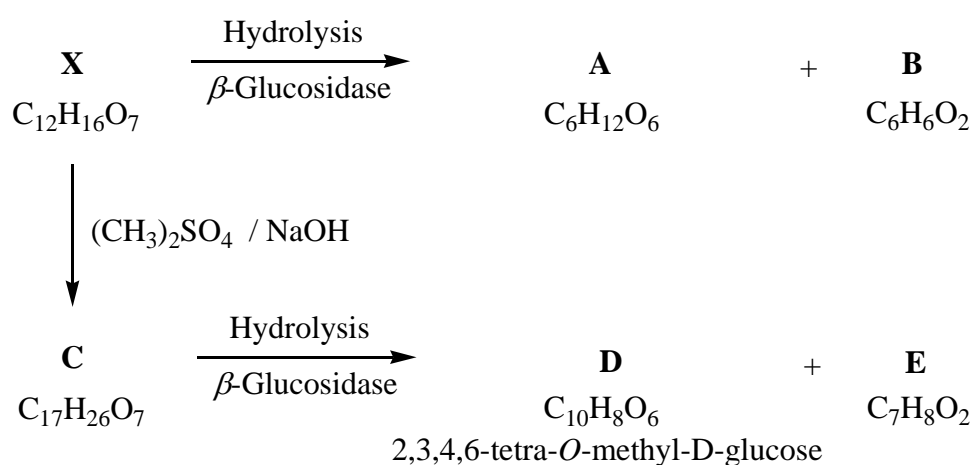
ไอบิวโพรเฟน (ibuprofen) หรือ (\pm) -2-(4-isobutylphenyl) propanoic acid เป็นยาบรรเทาอาการปวดประเภทที่ไม่ใช่สเตียรอยด์ (non-steroidal anti-inflammatory drug-NSAID) สเตอริโอไอโซเมอร์ที่ให้ฤทธิ์บรรเทาอาการปวดคือ *S* ไอโซเมอร์ ได้มีรายงานวิธีสังเคราะห์racemicไอบิวโพรเฟนไว้หลายวิธีจาก isobutylbenzene (สาร **I**) ในที่นี้ได้ยกตัวอย่างมา 2 วิธี ซึ่งผนวกกันเป็นแผนภาพไว้ดังนี้



- 13.1 (0.5 คะแนน) รีเอเจนต์ **1** ที่ใช้เปลี่ยน isobutylbenzene (สาร **I**) เป็นสาร **A** ได้เช่นกันคืออะไร
- 13.2 (1 คะแนน) รีเอเจนต์ **2** ที่ใช้เปลี่ยน สาร **A** เป็น สาร **II** ได้คืออะไร
- 13.3 (1 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างของสเตอริโอไอโซเมอร์ที่ออกฤทธิ์ของ ibuprofen ((*S*)-ibuprofen)
- 13.4 (0.5 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างของสาร **A**
- 13.5 (0.5 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างของสาร **B**
- 13.6 (1 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างของไอโซเมอร์ของสาร **C** ที่มีสเตอริโอเคมีเหมาะสมที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น (*S*)-ibuprofen
- 13.7 (0.5 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างของสาร **D**
- 13.8 (0.5 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างของสาร **E**
- 13.9 (1 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างของไอโซเมอร์ของสาร **F** ที่มีสเตอริโอเคมีเหมาะสมที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น (*S*)-ibuprofen
- 13.10 (2 คะแนน) เขียนโครงสร้างของสเตอริโอไอโซเมอร์ทั้งหมดของสาร **II**

โจทย์ข้อที่ 14 (9.5 คะแนน)

สารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ **X** เป็นสารทำให้ผิวขาว มีสูตรโมเลกุล $C_{12}H_{16}O_7$ เมื่อทำไฮโดรลิซิสด้วย β -glucosidase แล้วได้สารไครัล **A** ($C_6H_{12}O_6$) ที่ให้ผลบวกกับสารละลายเบเนดิกซ์ (Benedict's solution) และสาร **B** ($C_6H_6O_2$) ที่ละลายในสารละลาย NaOH แต่ไม่ละลายในสารละลาย $NaHCO_3$ และให้สีเขียวกับสารละลาย $FeCl_3$ สาร **B** มีโปรตอน 2 กลุ่มที่มีสิ่งแวดล้อมต่างกัน มีจำนวนเป็นอัตราส่วน 2 : 4 เมื่อนำ **X** มาทำ methylation ด้วย $(CH_3)_2SO_4 / NaOH$ จะได้สาร **C** ($C_{17}H_{26}O_7$) ซึ่งเมื่อทำไฮโดรลิซิสจะได้สาร **D** (2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-D-glucose, $C_{10}H_{18}O_6$) กับสาร **E** ($C_7H_8O_2$) ที่ละลายได้ในสารละลาย NaOH แต่ไม่ละลายในสารละลาย $NaHCO_3$ ดังแสดงในแผนภาพต่อไปนี้

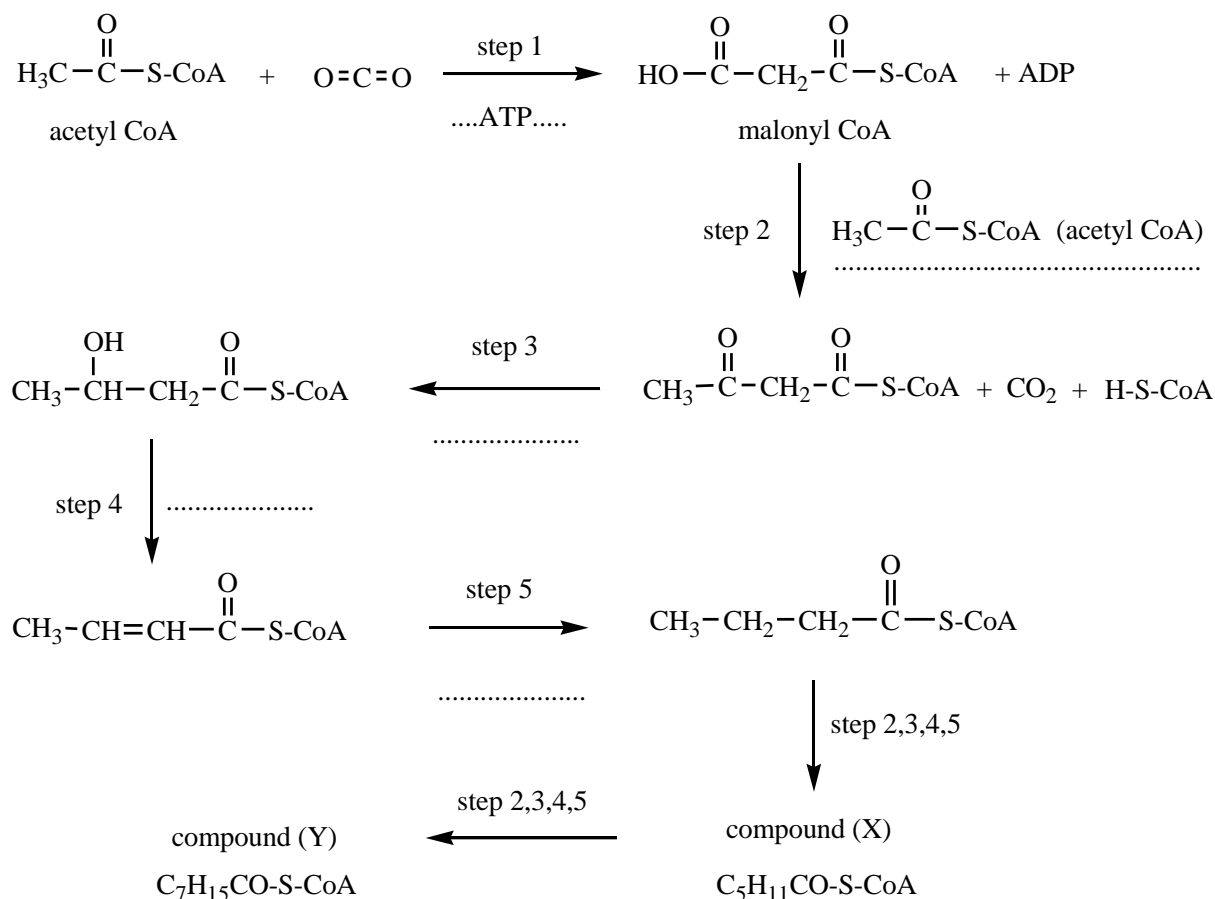


14.1 (7.5 คะแนน) เขียนโครงสร้างสารทุกตัว (**X**, **A**, **B**, **C**, **D** และ **E**) แสดงสเตอริโอไอโซเมอร์ (ถ้ามี)

14.2 (2 คะแนน) เขียนสมการของปฏิกิริยาระหว่างสาร **E** กับสารละลาย NaOH

โจทย์ข้อที่ 15 (10 คะแนน)

Acetyl CoA เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในสิ่งมีชีวิตที่ทำให้เกิดสารชีวโมเลกุลขนาดใหญ่ ทั้งนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาศัยตัวทำปฏิกิริยา เช่น NADH หรือ NAD^+ และ/หรือเอนไซม์เฉพาะ เช่น hydase, dehydase, hydrogenase, dehydrogenase และ oxidase ดังแผนภาพ



15.1 (2 คะแนน) จงแสดงกลไกปฏิกิริยาในขั้นที่ 1 (step 1) กำหนดให้ ATP เป็นสารที่ให้พลังงานในการทำปฏิกิริยา

15.2 (3 คะแนน) จงแสดงกลไกปฏิกิริยาในขั้นที่ 2 (step 2)

15.3 (3 คะแนน) ให้ใส่สาร และ/หรือ เอนไซม์ต่อไปนี้ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาในขั้นที่ 3, 4 และ 5 (step 3, 4 and 5)

NADH, NAD^+ , hydase, dehydase, hydrogenase, dehydrogenase, oxidase

15.4 (2 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างของสาร X และสาร Y ที่เกิดจากปฏิกิริยาชีวสังเคราะห์นี้