



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 10
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

29 เมษายน 2557

เวลา 8:30 – 13:30 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

ศูนย์ สอวน.

เลขประจำตัวสอบ.....

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

1. ข้อสอบภาคทฤษฎีมีคะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
2. ให้นักเรียนตรวจสอบเอกสารก่อนลงมือทำ ดังนี้
 - 2.1 ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด **11** ข้อ จำนวน 17 หน้า (รวมปกและตารางธาตุ)
 - 2.2 กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 30 หน้า (รวมปก)
3. ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลา” ให้นักเรียนหยุดทำข้อสอบทันที และกระดาษคำถามและกระดาษคำตอบใส่ซองไว้เหมือนเดิม วางบนโต๊ะ รอให้กรรมการเก็บข้อสอบให้เรียบร้อย นักเรียนจึงจะออกจากห้องสอบได้
4. ให้เขียนคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือดำที่จัดเตรียมให้เท่านั้น โดยเขียนให้ตรงกับข้อและเขียนในกรอบที่ กำหนดให้เท่านั้น กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทอหรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระดาษคำถามเท่านั้น
5. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีทำตามคำสั่งของโจทย์ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลขต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญตามที่กำหนด
6. ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นใช้โดยเด็ดขาด
7. ห้ามนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
8. ในระหว่างการสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางไว้ให้บนโต๊ะได้
9. ห้ามคุยหรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

เลขประจำตัวสอบ.....

ਦਰਬਾਰ ਸਾਹਿਬ

58	Ce	cerium	59	Pr	praseodymium	60	Nd	neodymium	61	Pm	promethium	62	Sm	samarium	63	Eu	euroium	64	Gd	gadolinium	65	Tb	terbium	66	Dy	dysprosium	67	Ho	holmium	68	Er	erbium	69	Tm	thulium	70	Yb	ytterbium	71	Lu	lutetium
90	Th	thorium	91	Pa	protactinium	92	U	uranium	93	Np	neptunium	94	Pu	plutonium	95	Am	americium	96	Cm	curium	97	Bk	berkelium	98	Cf	californium	99	Es	einsteinium	100	Fm	fermium	101	Md	mendelivium	102	No	nobelium	103	Lr	lawrencium

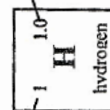
Lanthanide series

Actinide series

Atomic number

1	1.0
---	-----

Atomic mass



โจทย์ข้อที่ 1 (13 คะแนน)

โรงงานแห่งหนึ่งปล่อยน้ำเสียที่มีสังกะสีปนอยู่ในปริมาณ 90 ลูกบาศก์เมตร/วัน

1.1 (3.5 คะแนน) เมื่อนำแท่งสังกะสีมาจุ่มในน้ำเสียตัวอย่าง แล้วต่อเข้ากับครึ่งเซลล์สังกะสีมาตรฐานซึ่งทำหน้าที่เป็นแคโทด ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.065 V ที่อุณหภูมิ 27 °C
จงหาว่าในน้ำเสียจากโรงงานแห่งนี้มี Zn^{2+} กี่ mg/L

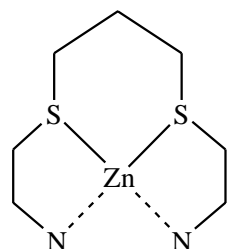
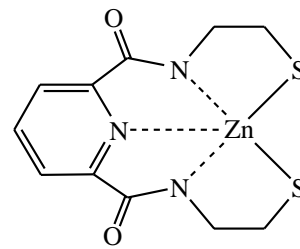
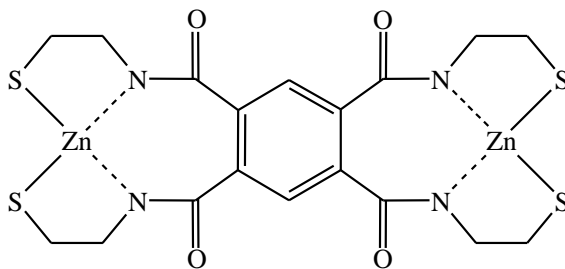
1.2 (9.5 คะแนน) ถ้าต้องการบำบัดน้ำเสียที่มีปริมาณสังกะสี (Zn^{2+}) เท่ากับ 400 mg/L ให้เหลือ Zn^{2+} น้อยกว่าหรือเท่ากับ 5 mg/L (ตามกำหนดของค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม) โดยใช้วิธีและข้อมูลดังต่อไปนี้

1.2.1 (2 คะแนน) ใช้วิธีตกตะกอนเป็น zinc phosphate ($K_{sp} = 9.0 \times 10^{-33}$)

จงหาว่า จะต้องใช้เกลือโซเดียมฟอสเฟตกี่กิโลกรัม/วัน

1.2.2 (1.5 คะแนน) ใช้วิธีสกัดด้วยตัวทำละลายโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีลิแกนด์ X, Y หรือ Z ละลายอยู่ที่ความเข้มข้น 1.0 mol/L เป็นตัวสกัด สังกะสีจะเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับลิแกนด์ และแยกออกจากน้ำได้ (โครงสร้างของสารเชิงซ้อนสังกะสี-ลิแกนด์ และค่า formation constant, K_f แสดงดังรูป)

สารละลายของลิแกนด์ตัวใดเหมาะสมที่สุดที่จะนำมาใช้สกัดสังกะสีออกจากน้ำเสีย เพราะเหตุใด สมมติให้ประสิทธิภาพการสกัดเท่ากับ 99.5 เปอร์เซ็นต์



สารเชิงซ้อน

Zn-X

Zn-Y

Zn-Z

K_f

2.5×10^8

3.0×10^8

2.5×10^8

สูตรโมเลกุลของลิแกนด์

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_4$

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_4$

1.2.3 (1.5 คะแนน) ใช้วิธีอิเล็กโทรลิซิส จงคำนวณปริมาณไฟฟ้าน้อยที่สุดที่ต้องใช้ต่อวัน

1.2.4 (1.5 คะแนน) ใช้วิธีแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคตไอออน (cation exchange resin) ที่มีสูตรอย่างง่ายคือ $\text{R-SO}_3^- \text{H}^+$ และมีความจุการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน = 1.1 mmol H^+ /g จงคำนวณน้ำหนักของเรซินน้อยที่สุดที่ต้องใช้ต่อวัน

เลขประจำตัวสอบ.....

- 1.2.5 (3 คะแนน) กำหนดราคาของสารเคมีและค่าพลังงานไฟฟ้าดังตาราง จงเลือกวิธีการบำบัดน้ำเสียที่ประหยัดที่สุด โดยพิจารณาเฉพาะค่าสารเคมีและพลังงานไฟฟ้าเท่านั้น

ราคาสารเคมีและค่าพลังงานไฟฟ้า

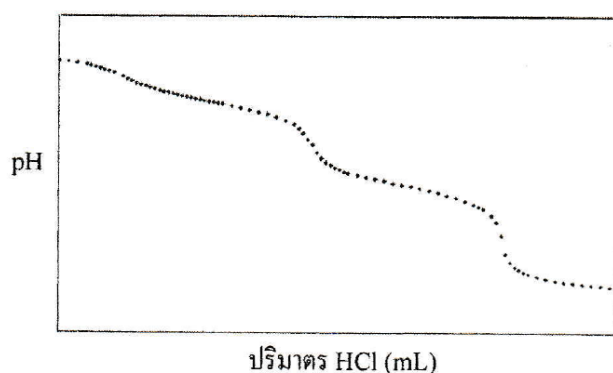
สารเคมี/พลังงานไฟฟ้า	ราคาต่อหน่วย (บาท)
โซเดียมฟอสเฟต ถุงบรรจุ 25 kg	500
ตัวทำละลายอินทรีย์ ถังบรรจุ 25 L	1,000
ลิแกนด์ X ถุงบรรจุ 5 kg	1,000
ลิแกนด์ Y ถุงบรรจุ 5 kg	1,000
ลิแกนด์ Z ถุงบรรจุ 5 kg	1,000
เรซินแลกเปลี่ยนไอออน ถุงบรรจุ 25 kg (เรซินสามารถล้างและนำกลับมาใช้ซ้ำได้ 50 ครั้ง)	5,000
พลังงานไฟฟ้า 1 หน่วย (กำหนดให้ 10,000 C = 1 หน่วย)	3

โจทย์ข้อที่ 2 (11 คะแนน)

ของแข็งตัวอย่างชนิดหนึ่งอาจเป็นสารบริสุทธิ์หรือของผสมจากเบสต่อไปนี้ NaOH , Na_2CO_3 และ NaHCO_3 ถ้าละลายของแข็งตัวอย่าง 0.9601 g ในขวดวัดปริมาตรจนได้ปริมาตร 100.00 mL จากนั้นปีเปิดสารละลายตัวอย่างมา 25.00 mL ไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน HCl เข้มข้น 0.1665 mol/L โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ (pH range = 8.3-10.0) พบว่า ปริมาตร HCl ที่จุดยุติเท่ากับ 16.25 mL แต่ถ้าใช้โบรโมครีซอลกรีนเป็นอินดิเคเตอร์ (pH Range = 3.8-5.4) พบว่า ปริมาตร HCl ที่จุดยุติเท่ากับ 28.25 mL ปฏิบัติการไทเทรตเบสแต่ละชนิดกับกรด HCl และ pH ที่จุดสมมูลแสดงดังตาราง

ปฏิกิริยาเคมี	pH ที่จุดสมมูล
$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	7.0
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$	8.3
$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	3.8

- 2.1 (2 คะแนน) เขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาการไทเทรตเมื่อใช้ฟีนอล์ฟทาลีนและโบรโมครีซอลกรีนเป็นอินดิเคเตอร์
- 2.2 (5 คะแนน) จงคำนวณหาร้อยละโดยมวลของปริมาณเบสแต่ละชนิดในของแข็งตัวอย่าง
- 2.3 (3 คะแนน) จากกราฟการไทเทรตโดยการวัด pH ของสารละลายตัวอย่างนี้ ให้ทำเครื่องหมาย x ในกราฟเพื่อระบุจุดสมมูลทุกจุด และเขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาการไทเทรตที่แต่ละจุดสมมูล



- 2.4 (1 คะแนน) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้โดยให้โซเดียมคาร์บอเนตและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ถ้าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.134 mol/L ปริมาตร 1.00 L ดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 0.330 g จะทำให้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลดลงร้อยละเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 3 (11 คะแนน)

กรดออกซาลิกเป็นของแข็งไม่มีสี เป็นกรดไดคาร์บอกซิลิกซึ่งมีสูตรเป็น $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ แตกตัวให้ไฮโดรเจนออกซาลेटไอออน (HC_2O_4^-) และออกซาลेटไอออน ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ตามลำดับ กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้เป็นสารทำความสะอาดและสารกำจัดสนิมโดยทำให้เป็นสารละลายในน้ำ ใช้ผลิตแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (electrolysis) กรดออกซาลิกมีอยู่ในพืชผักหลายชนิด ผักที่มีกรดออกซาลิกสูงมาก ได้แก่ ผักโขม ใบชะพลู ผักชีฝรั่ง เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะทำปฏิกิริยากับแคลเซียมได้แคลเซียมออกซาลेट (CaC_2O_4) เป็นผลึกสีขาวที่ละลายน้ำได้น้อย และเป็นส่วนประกอบหลักของนิ่วในระบบทางเดินปัสสาวะ

- 3.1 (4 คะแนน) เมื่อผสมสารละลายกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.050 mol/L ปริมาตร 25.00 mL กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL

กำหนดให้ กรดออกซาลิกมี $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$

- 3.1.1 (0.5 คะแนน) จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

- 3.1.2 (1 คะแนน) เมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ สารละลายผสมก่อนเข้าสู่ภาวะสมดุลมีความเข้มข้นของ NaOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- และ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ เป็นเท่าใด

- 3.1.3 (2.5 คะแนน) จงเขียนสมการของปฏิกิริยาเมื่อสารละลายผสมเข้าสู่ภาวะสมดุล สารละลายนี้มีความเข้มข้นของ OH^- และ pH เป็นเท่าใด

- 3.2 (2 คะแนน) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผลิตได้จากการแยกสารละลาย $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ในน้ำด้วยกระแสไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเฉื่อย (inert electrode)

กำหนดให้

$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E^\circ = +1.23 \text{ V}$
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	$E^\circ = 0.00 \text{ V}$
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$	$E^\circ = +0.49 \text{ V}$
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$E^\circ = -0.83 \text{ V}$

- 3.2.1 (1.5 คะแนน) จงเขียนสมการที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วลบ ขั้วบวก และปฏิกิริยารวม

- 3.2.2 (0.5 คะแนน) ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุดที่ใช้แยกสารละลาย $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ด้วยกระแสไฟฟ้ามีค่าเท่าใด

- 3.3 (2.5 คะแนน) ถ้านำใบชะพลูตัวอย่าง 5.001 g มาสกัด และนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ เข้มข้น 0.0102 mol/L ปริมาตร 20.50 mL จึงจะถึงจุดยุติ

- 3.3.1 (1 คะแนน) ถ้า $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ในสารละลายกรดสามารถออกซิไดส์ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ให้ผลิตภัณฑ์เป็น Cr^{3+} และ CO_2 จงเขียนสมการที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาการไทเทรต

- 3.3.2 (1.5 คะแนน) จงคำนวณหาร้อยละโดยมวลของ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ในใบชะพลูตัวอย่าง

- 3.4 (2.5 คะแนน) ถ้าการตรวจปัสสาวะพบว่ามี Ca^{2+} $19.5 \text{ mg}/100 \text{ mL}$ ความเข้มข้นของออกซาลेटไอออนในปัสสาวะที่ทำให้ CaC_2O_4 เริ่มตกตะกอนเป็นนิ่วในระบบทางเดินปัสสาวะเป็นเท่าใด

กำหนดให้ K_{sp} ของแคลเซียมออกซาลेट $= 2.3 \times 10^{-9}$

โจทย์ข้อที่ 4 (10 คะแนน)

ธาตุ **A-F** เป็นธาตุต่างหมู่กันในตารางธาตุ โดย **A-E** เป็นธาตุหมู่หลัก ส่วน **F** เป็นโลหะทรานซิชันที่ไม่มีอิเล็กตรอนในออร์บิทัล f ข้อมูลเพิ่มเติมของธาตุและสารประกอบที่เกิดจากธาตุดังกล่าวแสดงได้ดังนี้

- A₂C** ไม่เสถียร มีรูปร่างเป็นเส้นตรง
- BD** เป็นสารประกอบไอออนิก
- A₂D** มีรูปร่างเป็นมุมงอ
- สารประกอบออกไซด์ของ **E** มีจุดหลอมเหลวที่สูงมากกว่า 2,000 °C มีสมบัติเป็น amphoteric และเลขออกซิเดชันของ **E** เป็นเลขคี่
- เมื่อบรรจุอิเล็กตรอนตามหลักการกีดกันของเพาลีและกฎของฮุนด์ โดยบรรจุอิเล็กตรอนตามลำดับค่า m_l ที่มากที่สุดก่อนเสมอ พบว่า ธาตุ **A-F** แต่ละธาตุมีผลรวมของเลขควอนตัม n, l, m_l ของอิเล็กตรอนตัวสุดท้ายเท่ากับ 5

จากข้อมูลข้างต้น ให้ตอบคำถามต่อไปนี้โดยเขียนสัญลักษณ์ธาตุที่แท้จริงของ **A-F**

- (3 คะแนน) ธาตุ **A-E** คือธาตุใด และธาตุ **F** มีโอกาสเป็นธาตุใดได้บ้าง
- (2 คะแนน) สารประกอบที่เกิดจาก **A** และ **E** มักเป็นโคเมอร์ ให้เขียนสูตรโมเลกุลและชื่อเป็นภาษาอังกฤษของโคเมอร์นี้ พร้อมวาดรูปโครงสร้าง 3 มิติ และระบุว่า มีสมบัติเป็นกรด กลาง หรือเบส
- (2 คะแนน) วาดรูปโครงสร้างแบบจุดที่เสถียรที่สุดของสารประกอบออกไซด์ **DO_x** ชนิดที่มีขั้วและชนิดที่ไม่มีขั้ว โดยแสดงรูปร่างและระบุประจุฟอร์มัลบนทุกอะตอม
- (1 คะแนน) **C** เกิดเป็นสารประกอบฟลูออไรด์ที่เป็นกลางได้หลายชนิด ให้เขียนปฏิกิริยาการเกิดสารดังกล่าวตามลำดับขั้น (stepwise formation) เมื่อให้ **C** ทำปฏิกิริยากับฟลูออรีน
- (1 คะแนน) ไอออนของธาตุ **A-F** ข้างต้น ไอออนใดบ้างที่มีโครงสร้างอิเล็กตรอนเหมือนกัน (isoelectronic) ระบุประจุให้ชัดเจน พร้อมทั้งเขียนโครงสร้างอิเล็กตรอน (electron configuration) แบบเต็ม
- (1 คะแนน) เรียงลำดับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีจากน้อยไปมากของธาตุ **A-E**
กำหนดให้ ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของธาตุ **C** ใกล้เคียงกับธาตุ **D**

โจทย์ข้อที่ 5 (10.5 คะแนน)

5.1 (7.5 คะแนน) สารประกอบอนินทรีย์ไซยาไนด์มีความเป็นพิษสูงมาก เพราะ CN^- จับกับ Fe ในเลือดได้แข็งแรงกว่า O_2 ทำให้เม็ดเลือดแดงไม่สามารถขนส่ง O_2 ได้ แต่ไซยาไนด์ก็มีประโยชน์ในการใช้สกัดทองคำซึ่งอยู่ในรูปของธาตุออกจากแร่ที่พบในธรรมชาติ โดยทำปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ O_2 เป็นตัวออกซิไดส์เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ จากนั้นจึงนำไปรีดิวซ์ ทำให้ได้โลหะทองคำออกมา

5.1.1 จงเขียนครึ่งสมการออกซิเดชัน ครึ่งสมการรีดักชัน และสมการรวมแสดงการเกิด $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ จาก Au

5.1.2 จงเขียนแผนผังระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular Orbital, MO) ของไอออน CN^- พร้อมทั้งบรรจุอิเล็กตรอน

5.1.3 กำหนดความยาวพันธะระหว่างอะตอมในไอออนและ/หรือโมเลกุลเป็นดังนี้

ไอออน/โมเลกุล	ความยาวพันธะ
CN	a
CN^-	b
Cl_2	c
Cl_2^-	d

(1) จงเปรียบเทียบความยาวพันธะระหว่าง a กับ b และระหว่าง c กับ d ผลการเปรียบเทียบนี้เป็นไปในทิศทางเดียวกันหรือตรงกันข้าม จงอธิบาย

(2) ไอออนหรือโมเลกุลใดในตารางมีสมบัติเป็น paramagnetic

5.2 (3 คะแนน) จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของ Z ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดหนึ่งของ Fe พบว่ามี K^+ , Fe^{3+} , CN^- และ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ในอัตราส่วนโมล 3 : 1 : 2 : 2

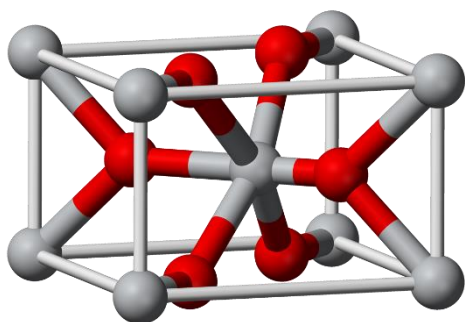
5.2.1 จงเขียนชื่อตามระบบ IUPAC ของสารประกอบเชิงซ้อน Z เป็นภาษาอังกฤษ

5.2.2 จงแสดงโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของไอออนเชิงซ้อนของ Z

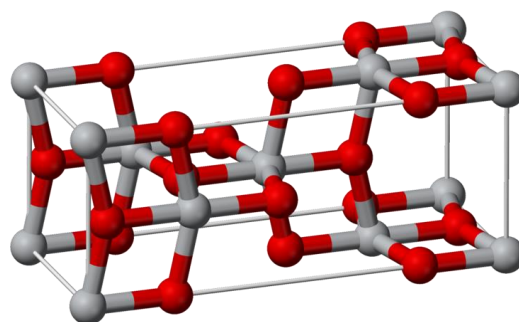
5.2.3 ไอออนเชิงซ้อนของ Z จำนวน 1 ไอออนมีอิเล็กตรอนเดี่ยวเพียง 1 อิเล็กตรอน Fe ควรใช้ไฮบริดออร์บิทัลแบบใดในการสร้างพันธะ

โจทย์ข้อที่ 6 (10 คะแนน)

สารประกอบ TiO_2 มีโครงสร้างหลายชนิด เช่น rutile, anatase, brookite เป็นต้น โครงสร้างที่พบบ่อยคือ rutile และ anatase ซึ่งทั้งคู่มีหน่วยเซลล์ (unit cell) แบบ tetragonal และมีรายละเอียดของ unit cell ดังแสดง



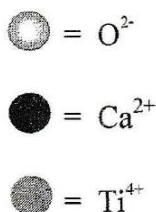
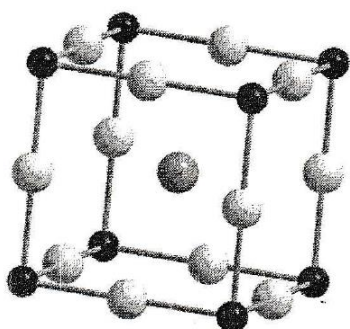
Rutile: $a = b = 4.59 \text{ \AA}$, $c = 2.96 \text{ \AA}$; $Z = 2$



Anatase: $a = b = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 9.51 \text{ \AA}$; $Z = 4$

Z = จำนวน formula unit ของ TiO_2 ต่อ unit cell

- 6.1 (5 คะแนน) สารประกอบ TiO_2 ชนิดหนึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเดียว มีความหนาแน่น 4.08 g/cm^3 สาร TiO_2 ชนิดนี้มีโครงสร้างแบบใด (rutile หรือ anatase หรือไม่ใช่ทั้งสองแบบ) แสดงวิธีคำนวณความหนาแน่นของ rutile และ anatase TiO_2 เพื่อใช้เปรียบเทียบ
- 6.2 (5 คะแนน) ระยะห่างที่น้อยที่สุดระหว่างชั้นระนาบ (interplanar distance, d) ในผลึก anatase TiO_2 เท่ากับ 1.35 \AA ถ้าฉายคลื่นรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 110 pm ไปที่ผลึก จะต้องปรับให้รังสีเอกซ์ทำมุมกับระนาบผลึกเป็นเท่าใดจึงได้การแทรกสอดแบบเสริม (constructive interference)
- กำหนดให้ Bragg's Law: $n\lambda = 2d \sin \theta$
- 6.3 (3.5 คะแนน) สารประกอบ CaTiO_3 มีการจัดเรียงตัวของไอออนใน unit cell ดังภาพ โดยไอออน Ca^{2+} อยู่ที่มุมทั้งแปดของ unit cell ให้คำนวณร้อยละประสิทธิภาพการบรรจุอะตอมใน unit cell (% packing efficiency) ของ CaTiO_3 โดยใช้ค่าต่าง ๆ ที่กำหนดให้



รัศมีไอออน

$$\text{Ti}^{4+} (r_{\text{Ti}}) = 0.75 \text{ \AA}$$

$$\text{O}^{2-} (r_{\text{O}}) = 1.32 \text{ \AA}$$

$$\text{Ca}^{2+} (r_{\text{Ca}}) = 1.06 \text{ \AA}$$

$$\text{ความหนาแน่นของ CaTiO}_3 = 3.98 \text{ g/cm}^3$$

โจทย์ข้อที่ 7 (7 คะแนน)

กำหนดปฏิกิริยา $3\text{BrO}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 2\text{Br}^-$ 7.1 (1 คะแนน) จากสมการ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (R) = $a \times \frac{\Delta[\text{Br}^-]}{\Delta t} = b \times \frac{\Delta[\text{BrO}^-]}{\Delta t}$

a และ b มีค่าเท่าใด

7.2 (3.75 คะแนน) จากการทดลองพบว่า ปฏิกิริยานี้ในสารละลายเบส ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นปฏิกิริยาอันดับสองเทียบกับ BrO^- และกฎอัตราที่เขียนในรูปสมการ $-\frac{\Delta[\text{BrO}^-]}{\Delta t} = k_1 [\text{BrO}^-]^2$ มีค่าคงที่อัตรา $k_1 = 0.056 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ จงหาค่าคงที่อัตรา k_2 และ k_3 เมื่อเขียนกฎอัตราในรูปสมการ

$$\frac{\Delta[\text{BrO}_3^-]}{\Delta t} = k_2 [\text{BrO}^-]^2 \text{ และ } \frac{\Delta[\text{Br}^-]}{\Delta t} = k_3 [\text{BrO}^-]^2 \text{ ตามลำดับ}$$

7.3 (2.25 คะแนน) ถ้า Q คือ อัตราส่วนของค่าคงที่อัตราที่ 37 °C ต่อค่าคงที่อัตราที่ 27 °C ให้คำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของปฏิกิริยาเมื่อ Q เท่ากับ 2.5

โจทย์ข้อที่ 8 (8 คะแนน)

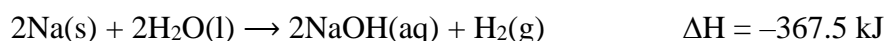
เซลล์ความเข้มข้นชนิดหนึ่งมีครึ่งเซลล์เงินที่ด้าน A บรรจุสารละลาย AgNO_3 0.03 M 25 mL, NH_3 0.30 M 25 mL และ KNO_3 0.30 M 25 mL ส่วนครึ่งเซลล์เงินที่ด้าน B บรรจุสารละลาย AgNO_3 0.03 M 25 mL, H_2O 25 mL และ KNO_3 0.30 M 25 mL เซลล์นี้มี KNO_3 1 M เป็นสะพานเกลือ (salt bridge) เมื่อนำครึ่งเซลล์เงินทั้งสองมาต่อครบวงจรที่สภาวะมาตรฐานได้ดังแผนภาพ

AgNO_3 0.03 M 25 mL NH_3 0.30 M 25 mL KNO_3 0.30 M 25 mL	KNO_3 1 M	AgNO_3 0.03 M 25 mL H_2O 25 mL KNO_3 0.30 M 25 mL
ด้าน A		ด้าน B

- 8.1 (0.5 คะแนน) E°_{cell} มีค่าเท่าใด
- 8.2 (2.25 คะแนน) ความเข้มข้นของสารละลายแต่ละชนิด AgNO_3 , NH_3 และ KNO_3 ในครึ่งเซลล์ด้าน A ก่อนที่จะต่อครบวงจรมีค่าเท่าใด
- 8.3 (1.25 คะแนน) ให้เขียนปฏิกิริยาของแต่ละครึ่งเซลล์และปฏิกิริยารวม พร้อมทั้งระบุว่า ขั้วใดเป็นแคโทด ขั้วใดเป็นแอโนด
- กำหนดให้ ด้าน A : Ag^+ จะรวมตัวกับ NH_3 ดังสมการ [1]
- $$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \quad [1]$$
- ด้าน B : ความเข้มข้นของ Ag^+ เปลี่ยนแปลงน้อยมาก จึงถือว่า ความเข้มข้นมีค่าเท่าเดิม
- 8.4 (1.75 คะแนน) เมื่อนำครึ่งเซลล์ทั้งสองมาต่อครบวงจร วัดค่า E_{cell} ได้เท่ากับ 0.326 โวลต์ ให้คำนวณหาความเข้มข้นของ Ag^+ ด้าน A ที่มี NH_3 โดยใช้สมการเนินสต์ (Nernst equation)
- 8.5 (2.25 คะแนน) จงคำนวณค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ในสมการ [1]

โจทย์ข้อที่ 9 (15 คะแนน)

9.1 (5 คะแนน) ที่อุณหภูมิ 298 K ความดัน 1 atm โลหะ Na 2 โมล ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดังนี้



จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (ΔE) ของปฏิกิริยาดังกล่าวในหน่วย kJ

กำหนดให้ ปริมาตรของของแข็ง ของเหลว และสารละลายมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับแก๊ส

9.2 (5 คะแนน) $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ สลายตัวได้ดังสมการ



กำหนดให้

- (1) ΔH° และ ΔS° ของปฏิกิริยามีค่าคงที่ในทุกอุณหภูมิ
- (2) ค่า ΔH°_f และ S° ของสารต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 298 K ความดัน 1 atm เป็นดังนี้

สาร	ΔH°_f (kJ/mol)	S° (J/K·mol)
$\text{NH}_4\text{Cl(s)}$	-315.4	94.6
$\text{NH}_3\text{(g)}$	-46.3	193.0
HCl(g)	-92.3	187.0

9.2.1 ΔG° ของการสลายตัวของ $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ ที่อุณหภูมิ 298 K เป็นเท่าใดในหน่วย kJ

9.2.2 การสลายตัวของ $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ เกิดขึ้นเองไม่ได้ที่อุณหภูมิห้อง จงหาว่าที่อุณหภูมิใด ($^\circ\text{C}$) จึงจะเริ่มสลายตัวได้เอง

9.3 (5 คะแนน) กำหนดให้ S เป็นตัวทำละลายชนิดมีขั้ว มีจุดเยือกแข็ง 5.0°C พิจารณาสารละลาย 2 ชนิดต่อไปนี้

ชนิดที่ 1 สารละลายที่มีจุดเยือกแข็ง 4.8°C ประกอบด้วยกลูโคส ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 3.60 กรัม ในตัวทำละลาย S 200.0 กรัม

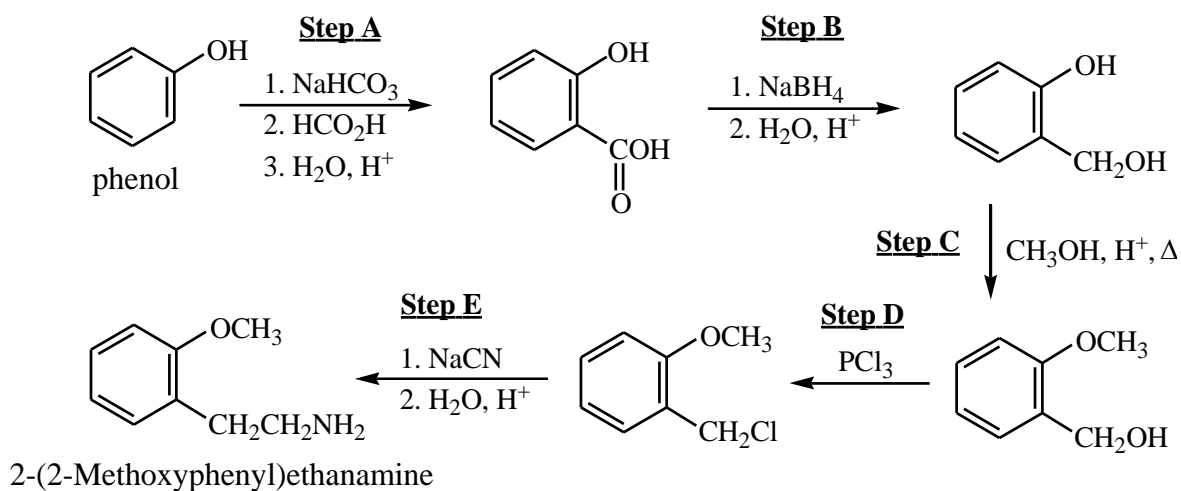
ชนิดที่ 2 สารละลายที่ประกอบด้วยกรดอ่อน (HA) ที่แตกตัวได้ร้อยละ 20.0 จำนวน 0.25 โมล ละลายในตัวทำละลาย S 0.5 กิโลกรัม

9.3.1 ให้หาค่า molal freezing point depression constant (K_f) ของตัวทำละลาย S ในหน่วย $^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$

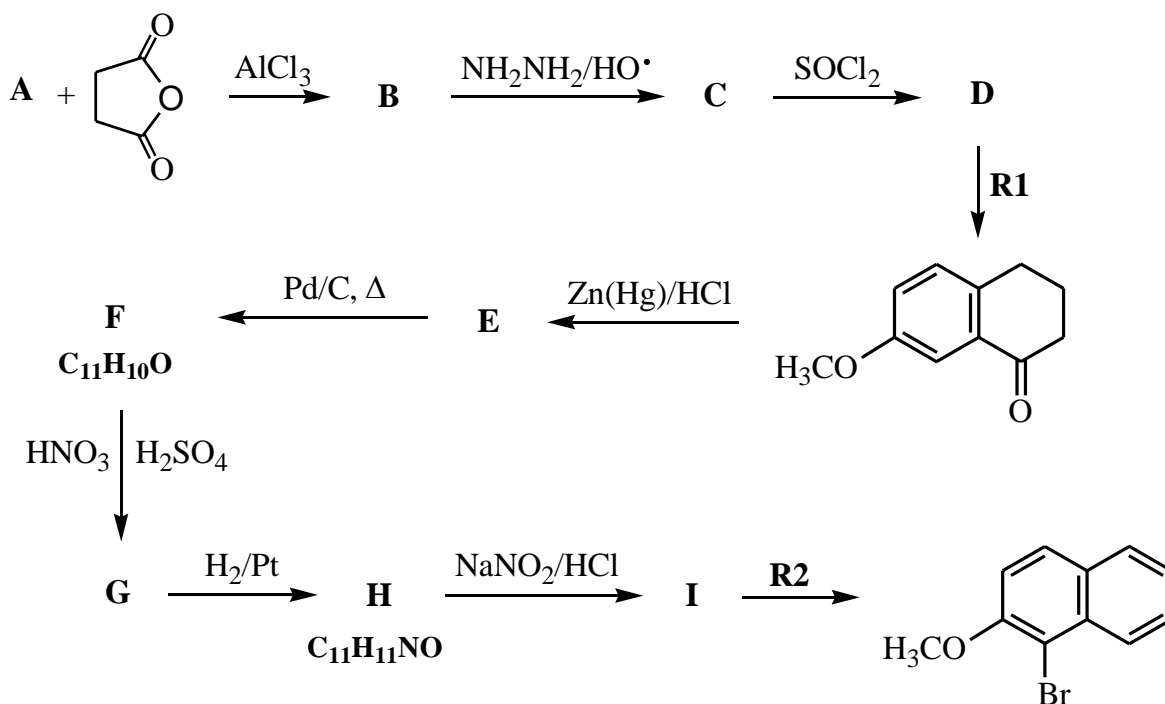
9.3.2 ให้หาจุดเยือกแข็งของสารละลายชนิดที่ 2 ในหน่วย $^\circ\text{C}$

Problem 10 (12.5 points)

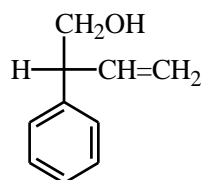
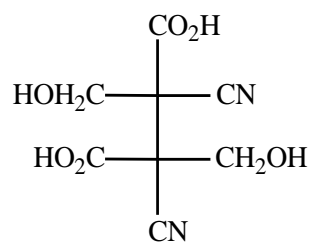
- 10.1 (3.5 points) This equation is about the synthesis of 2-(2-methoxyphenyl)ethanamine from phenol. The synthetic plan is shown below. However, some of the reagents used in the synthetic plan from steps A-E are incorrect. Specify the incorrect reagents and provide the correct ones.



- 10.2 (5.5 points) Draw the structures for compounds **A-I** and suggest the suitable reagents **R1** and **R2**.

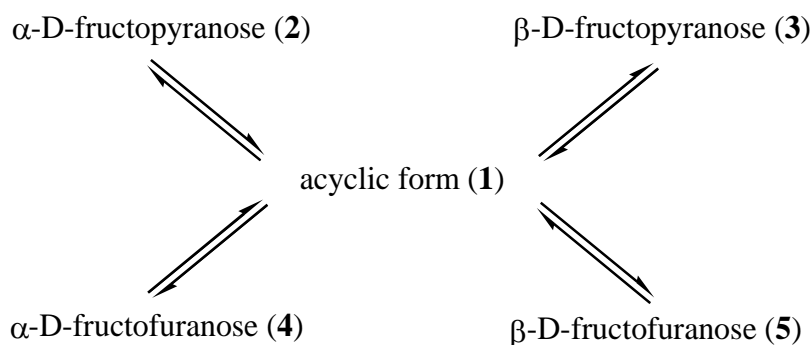


- 10.3 (3.5 points) From the stereochemistry of given compounds **I** and **II**, choose the correct absolute configuration and optical activity for compounds **I** and **II** by marking ✓ in ☐ as appropriate in the answer sheet and draw a dash-wedge notation for compound **I** and a staggered conformation in the form of Newman projection for compound **II**.

**I****II**

Problem 11 (12 points)

Fructose, an isomer of glucose ($C_6H_{12}O_6$) is a 2-ketohexose which is present widely in fruits. The naturally occurring stereoisomer of fructose is the D-fructose which has an open chain or acyclic form having stereochemistry as 1,3*S*,4*R*,5*R*,6-pentahydroxy-2-hexanone (1). Like many other monosaccharides, fructose can exist in both acyclic and cyclic forms. In solution, D-fructose can exist in 4 cyclic forms (2-5) which are interconvertible to one another through the acyclic form (1) as shown in the following diagram.

**Questions**

- 11.1 (2.5 points) Draw structures of the following compounds with stereochemistry:
- 11.1.1 A Fischer projection and a zigzag skeletal structure of D-fructose (1).
 - 11.1.2 A Haworth projection of α -D-fructopyranose (2).
 - 11.1.3 A Haworth projection of β -D-fructofuranose (5).
- 11.2 (1.5 points) In the answer sheet, indicate the relationships between the given pairs of compounds (2 & 3, 4 & 5 and 2 & 4).
- 11.3 (2 points) Assuming that fructose does not exist in forms (2) and (3), let us focus only on the conversion between (4) and (5).
- At 25 °C, a freshly prepared solution of α -D-fructofuranose (4) shows an initial optical rotation of -103.4 while β -D-fructofuranose (5) shows a specific rotation of -88.2. At equilibrium both solutions give final specific rotation of -94.2.
- 11.3.1 What is the proportion of α -D-fructofuranose (4) and β -D-fructofuranose (5) in the mixture at equilibrium?
 - 11.3.2 What is this observation called?
 - 11.3.3 Write a mechanism of how β -D-fructofuranose (5) is formed from (1).

- 11.4 (1 point) When α -D-fructopyranose (**2**) is treated with methanol in acidic solution, its methyl glycoside (**6**) is formed. Draw the structure(s) of (**6**).
- 11.5 (5 points) Can we use the following reagents to differentiate between fructose and glucose (the aldohexose isomer or fructose)?
- 11.5.1 phenylhydrazine
- 11.5.2 $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$
- 11.5.3 Tollens' reagent

If the reactions are positive, draw the structures of the products in the table provided in the answer sheet.