



การแข่งขันเคมีโอถิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 8 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี วันเสาร์ที่ 5 พฤษภาคม พ.ศ. 2555 เวลา 08.30 – 13.30 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

- 1. ข้อสอบภาคทฤษฎีมี 16 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
- 2. ให้นักเรียนตรวจสอบเอกสารก่อนลงมือทำคังนี้
 - 2.1 ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 24 หน้า (รวมปกและตารางธาตุ)
 - 2.2 กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 41 หน้า (รวมปก)
 - 2.3 เลขประจำตัวสอบในข้อสอบภาคทฤษฎี และกระคาษคำตอบภาคทฤษฎีทุกหน้า
- 3. ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ "ลงมือทำ" และเมื่อประกาศว่า "หมดเวลา" นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที และรวบรวมกระดาษคำถามและกระดาษคำตอบวางไว้บนโต๊ะก่อน ออกจากห้องสอบ
- 4. ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบ <u>ด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือดำเท่านั้น</u> โดยเขียนให้ตรงกับข้อและเขียน <u>ในกรอบที่กำหนดให้</u> กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทด หรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระดาษคำถามเท่านั้น
- 5. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีทำตามคำสั่งของโจทย์ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลขต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญตามที่ กำหนด
- 6. ห้ามยืมเครื่องเขียน และเครื่องคิดเลขผู้อื่นใช้โดยเด็ดขาด
- 7. ห้ามนักเรียนนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- 8. ในระหว่างการสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางให้บนโต๊ะได้
- 9. ห้ามคุย หรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ <u>กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม</u> <u>นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขันและจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที</u>

กำหนดให้ เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)
$$N_A = 6.02 \times 10^{23} / \,\mathrm{mol}$$
 ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant) $R = 8.314 \,\mathrm{J/mol}\text{-K}$ $= 0.082 \,\mathrm{L}\text{-atm/mol}\text{-K}$ $= 1.987 \,\mathrm{cal/mol}\text{-K}$ ค่าคงที่ของฟาราเคย์ (Faraday's constant) $F = 96,500 \,\mathrm{C/mol}\,\mathrm{e}^{-1}$ ปริมาตรต่อโมลของแก๊สอุดมคติ (molar volume of gas) ที่ $STP = 22.4 \,\mathrm{L}$ $1 \,\mathrm{L} = 1 \,\mathrm{dm}^3 = 10^3 \,\mathrm{cm}^3$ $K = {}^{\circ}\mathrm{C} + 273$ $1 \,\mathrm{amu} = 1.66054 \times 10^{-27} \,\mathrm{kg}$ ความเร็วแสง (c) $= 3.00 \times 10^8 \,\mathrm{m/s}$ $1 \,\mathrm{atm} = 760 \,\mathrm{mmHg}$

101 (258)

100 (257)

95 (243)

94 (244)

93 237.0

92 238.0

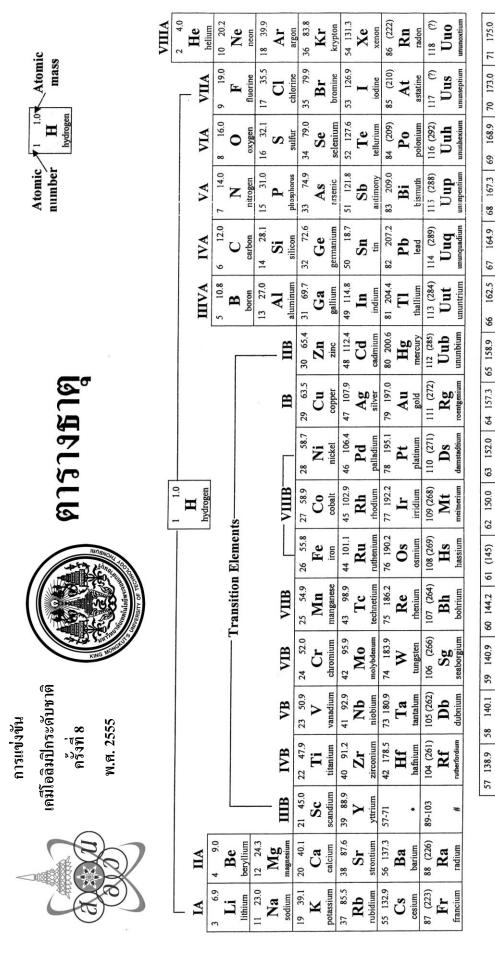
91 231.0

90 232.0

89 (227)

#Actinide Series

*Lanthanide Series



โจทย์ข้อที่ 1 (14.5 คะแนน)

จากเหตุการณ์น้ำท่วมใหญ่ในประเทศไทยในปี 2554 มีนิคมอุตสาหกรรมและโรงงานอุตสาหกรรมเคมี หลายแห่งถูกน้ำท่วมและมีสารเคมีซึ่งเป็นสารมลพิษละลายปนเปื้อนมากับน้ำ นักเคมีได้เก็บตัวอย่างน้ำจาก แหล่งน้ำแห่งหนึ่งมาทำการวิเคราะห์เบื้องต้นพบว่าในน้ำประกอบด้วยสาร 4-nitrophenol (4-NP) และ สารบางชนิดที่มีโลหะหนักเป็นองค์ประกอบ นักเคมีต้องการฟื้นฟูแหล่งน้ำปนเปื้อนนี้ เนื่องจากสาร 4-NP และโลหะหนักเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมรวมถึงชาวบ้านบริเวณนั้น จึงเสนอให้ทำการบำบัดน้ำปนเปื้อนด้วย การเติมผงสังกะสีร่วมกับตัวรีคิวซ์เพื่อลดปริมาณสาร 4-NP โดยทำให้เป็นสารอื่น

1.1 (4.5 คะแนน) นำน้ำตัวอย่างปริมาตร 5.00 mL ไปสกัดสาร 4- NP ออกด้วยคลอโรฟอร์มปริมาตร 10.00 mL ประสิทธิภาพในการสกัดเท่ากับ 95 % นำสารละลายคลอโรฟอร์มที่สกัดได้ไปวัดค่า Absorbance ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 410 nm ได้ค่า Absorbance เท่ากับ 0.83 น้ำตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์นี้มีความเข้มข้นของสาร 4-NP เท่าใดในหน่วย mg/L และค่า molar absorptivity (E) ของสาร 4-NP เป็นเท่าใด กำหนดให้ วิธีสร้างกราฟมาตรฐานของสาร 4-NP ด้วยวิธี UV-Visible spectrophotometry เป็น ดังนี้ ซั่งสารมาตรฐาน 0.2500 g ละลายด้วยคลอโรฟอร์มในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 mL ปีเปตสารมาตรฐานปริมาตร 1.00-5.00 mL ใส่ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 25 mL เจือจางด้วย คลอโรฟอร์มจนถึงขีดบอกปริมาตร เทสารละลายใส่เซลล์ที่มีความกว้าง 1.00 cm นำไปวัดค่า Absorbance ที่ความยาวกลื่น 410 nm ได้ผลดังตาราง

ขวคที่	ปริมาตรของสารมาตรฐาน 4-NP (mL)	Absorbance
1	1.00	0.21
2	2.00	0.43
3	3.00	0.64
4	4.00	0.87
5	5.00	1.07

1.2 (3.5 กะแนน) นำน้ำตัวอย่างที่มีโลหะหนักไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุพบว่ามีธาตุอาร์เซนิก เป็นองค์ประกอบ จากนั้นนำน้ำตัวอย่างมาผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบ พบว่า ไอออนของอาร์เซนิกทั้งหมดสามารถถูกดูดซับบนเรซินได้ จึงสันนิษฐานว่าอาร์เซนิกในน้ำตัวอย่างอยู่ ในรูป oxoanion มีสูตรเป็น ${\rm AsO_x}^{y-}$ ให้เสนอสูตรเคมีที่เป็นไปได้ของ ${\rm AsO_x}^{y-}$ ที่อาร์เซนิกมีเลข ออกซิเดชันต่างกัน วาดรูปโครงสร้าง ระบุรูปร่างและเลขออกซิเดชันของอาร์เซนิกในไอออนแต่ละ ชนิด

- 1.3 (2 คะแนน) ปัญหาของการเติมผงสังกะสี คือสารประกอบอาร์เซนิก ($\mathbf{AsO_x}^{y^-}$) สามารถเปลี่ยนเป็นแก๊ส $\mathbf{AsH_3}$ ซึ่งระเหยได้ง่ายและมีความเป็นพิษสูงมาก ให้เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาระหว่างผงสังกะสีกับ $\mathbf{AsO_x}^{y^-}$ แต่ละชนิดในสารละลายกรด พร้อมดูลสมการ
- **1.4** (3 คะแนน) เพื่อป้องกันการเกิดแก๊ส AsH_3 จึงต้องแยกสารประกอบของอาร์เซนิกทั้งหมดออกจากน้ำ ก่อน ด้วยการตกตะกอนในรูป As_2S_3 ($K_{sp}=4\times10^{-27}$) โดยผ่านแก๊ส H_2S จนได้สารละลายอิ่มตัว จงคำนวณค่า pH ต่ำสุดที่ทำให้ As_2S_3 ตกตะกอน

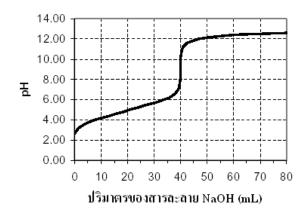
กำหนดให้

 $H_2S\ (aq) \Rightarrow 2H^+\ (aq) + S^{2^-}\ (aq) \qquad K = 1 \times 10^{-21}$ ความเข้มข้นของ H_2S ในสารละลายอิ่มตัวเท่ากับ $0.1\ mol/L$ ปริมาณอาร์เซนิก (ในรูปของ As) จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือเท่ากับ $100\ mg/L$

1.5 (1.5 คะแนน) ปฏิกิริยาการรีดิวซ์สาร 4-NP ด้วยผงสังกะสีและตัวรีดิวซ์ ที่มีปริมาณมากเกินพอ เป็น ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับสาร 4-NP และมีครึ่งชีวิตเท่ากับ 30 นาที ถ้าต้องการให้น้ำที่ผ่านการ บำบัดแล้วมีความเข้มข้นของสาร 4-NP ลดเหลือประมาณ 10-15 mg/L จะต้องปล่อยให้ปฏิกิริยา ดำเนินไปกี่ชั่วโมง

โจทย์ข้อที่ 2 (11 คะแนน)

กราฟการไทเทรตระหว่างสารละลายกรคชนิดหนึ่งที่มีความเข้มข้น 0.100 mol/L ปริมาตร 20.00 mL กับ สารละลาย NaOH เข้มข้น 0.100 mol/L เป็นคังนี้



- **2.1** (0.5 คะแนน) ระบุจุคสมมูลของการไทเทรตโดยทำเครื่องหมาย "x" ไว้ที่เส้นกราฟ
- **2.2** (0.5 คะแนน) อินดิเคเตอร์ใดต่อไปนี้เหมาะสมที่สุดในการบอกจุดยุติในการไทเทรต กำหนดให้สมบัติของอินดิเคเตอร์เป็นตามตาราง

อินดิเคเตอร์	ห่วง pH	pK_a
Bromocresol green	3.8-5.4 (เหลือง-น้ำเงิน)	4.7
Bromothymol blue	6.0-7.6 (เหลือง-น้ำเงิน)	7.1
Thymol blue	8.0-9.6 (เหลือง-น้ำเงิน)	8.9

2.3 (5 คะแนน) จากข้อมูลในตารางต่อไปนี้ จงระบุชนิดของกรดในสารละลายที่ใช้ไทเทรต พร้อมเหตุผล และเขียนโครงสร้างของกรดนี้

ชนิดของก	pK_{a}	
ชื่อ	สูตรเคมี	pικ _a
Formic acid	CH ₂ O ₂	3.74
Oxalic acid	$C_2H_2O_4$	1.25, 4.27
Acetic acid	$C_2H_4O_2$	4.75
Succinic acid	$C_4H_6O_4$	4.21, 5.64
Tartaric acid	$C_4H_6O_6$	2.96, 4.16
Benzoic acid	$C_7H_6O_2$	4.2

- **2.4** (3 คะแนน) จงคำนวณหา pH ของสารละลายกรคชนิคนี้ เมื่อเติมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.100 mol/L ปริมาตร 5.00 mL
- 2.5 (2 คะแนน) ในการหาปริมาณกรคชนิดนี้ในของแข็งตัวอย่าง 5.00 g โดยละลายในน้ำให้มีปริมาตร เป็น 250.0 mL นำสารละลายที่ได้ 25.00 mL มาไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.100 mol/L พบว่าที่จุดสมมูลต้องใช้สารละลาย NaOH ปริมาตร 15.00 mL จงคำนวณร้อยละโดยมวล ของกรคชนิดนี้ในของแข็งตัวอย่างนี้ กำหนดให้ของแข็งตัวอย่างไม่มีสารอื่นที่มีสมบัติเป็นกรค

โจทย์ข้อที่ 3 (16 คะแนน)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน ${f A}$ มีโลหะอะตอมกลางเพียง 1 ตัว มีโครงสร้างเป็นแบบ octahedron และมี สีเขียว สารนี้สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้ ในระบบที่มีออกซิเจนมากเกินพอ

$$CoCl_2 \cdot 6H_2O + O_2 + HCl + en \rightarrow {f A} + H_2O$$
 (ไม่ได้คุลสมการ) โดย en = $C_2H_8N_2$

กำหนดข้อมูลต่อไปนี้เพื่อประกอบการตอบคำถาม

- ถ้านำสารประกอบโคออร์ดิเนชัน **A** ไปให้ความร้อน จะเปลี่ยนไปเป็น diastereoisomer ซึ่งเป็น ของผสม racemic มีสีม่วงแดง ที่สามารถแยก enantiomer ออกจากกันได้ด้วยการตกตะกอนกับ potassium antimonyl-D-tartrate
- Argentimetry เป็นการหาปริมาณสารโดยอาศัย ปริมาตร AgNO₃ (mL) pAg การทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไอออนแล้วเกิดเกลือ 1.00 7.61 2.00 7.54 ของซิลเวอร์ที่ละลายน้ำได้น้อย 3.00 7.45 ถ้านำสารประกอบโคออร์ดิเนชัน A น้ำหนัก 4.00 7.36 5.00 7.24 0.1177 g ละลายในน้ำ แล้วไทเทรตกับ 6.00 7.09 7.00 6.86 สารละลายมาตรฐาน AgNO3 เข้มข้น 0.0500 8.00 6.37 mol/L วัดค่า pAg (เมื่อ pAg = $-log[Ag^+]$) กับ 9.00 2.87 2.08 10.00 ปริมาตรของสารละลายที่เป็นไทแทรนต์ 12.00 2.01 (titrant) ได้ข้อมูลดังตาราง 14.00 1.96 16.00 1.92 (กำหนด K_{sp} ของผลิตภัณฑ์ = 1.82×10^{-10}) 1.88 18.00
- สารประกอบของโคบอลต์และสารประกอบของโครเมียมที่มีลิแกนค์เหมือนกันนั้น มักมีรูปร่างและ สีที่คล้ายคลึงกัน ถ้ามีสารประกอบโคออร์ดิเนชันสามชนิดคือ X, Y และ Z ซึ่งมีสมบัติดังนี้
 - สาร X, Y และ Z มีสูตรเคมีไม่เหมือนกัน และเป็นสารประกอบคลอไรค์ของโคบอลต์หรือ ของโครเมียมที่มีลิแกนค์ไม่เกิน 2 ชนิค และมีโครงสร้างเป็นแบบ octahedron
 - สาร **X** มีสีส้ม เมื่อให้ความร้อนจะเกิดเป็นสาร **Y** ซึ่งมีสีม่วงแดง และมี en เป็นผลิตภัณฑ์ อีกชนิดหนึ่ง
 - สาร \mathbf{Y} และ \mathbf{Z} มีสีคล้ายคลึงกันคือสีม่วงแดง ต่างกันเพียงอะตอมกลาง โดยสาร \mathbf{Y} เป็นสาร paramagnetic ในขณะที่สาร \mathbf{Z} เป็น diamagnetic
 - สารเชิงซ้อนใน \mathbf{Y} และ \mathbf{Z} มีประจุ +1

- **3.1** (1 คะแนน) เพราะเหตุใคระหว่างการสังเคราะห์สาร ${f A}$ นี้จึงต้องทำในระบบที่มีออกซิเจนมากเกินพอ
- **3.2** (2.5 คะแนน) จงเขียนสมการไอออนิกแสดงปฏิกิริยาการไทเทรตระหว่างสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ${f A}$ กับสารละลายมาตรฐาน ${f AgNO}_3$ และระบุค่า ${f pAg}$ ที่จุดสมมูล
- 3.3 (4.5 คะแนน) จงเขียนชื่อภาษาอังกฤษและสูตรของสารประกอบโคออร์คิเนชัน A โดยเขียนส่วนของ สารเชิงซ้อนให้ชัดเจน และเขียนสมการเคมีแสดงการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์คิเนชัน A ให้ สมบูรณ์ พร้อมทั้งคุลสมการ
- 3.4 (4.5 คะแนน) ระบุจำนวน stereoisomer ของสารเชิงซ้อนในสารประกอบ A ที่เป็นไปได้ทั้งหมด โดย วาครูป ระบุสีและชื่อของไอโซเมอร์ทุกตัว และแสดงว่าสารคู่ใดเป็น enantiomer กัน
- 3.5 (3.5 คะแนน) ระบุสูตรโมเลกุลของสาร ${f X}$ รวมถึงระบุชนิดของอะตอมกลางในสาร ${f Y}$ และ ${f Z}$ วาด แผนภาพแสดงระดับพลังงานของ d-orbital และบรรจุอิเล็กตรอนลงในแผนภาพนั้น โดยถือว่าโลหะ อยู่ใน octahedral field เสมือน ${f ML}_6$

โจทย์ข้อที่ 4 (6 คะแนน)

โลหะทองคำ (Au) และตะกั่ว (Pb) มีโครงสร้างผลึกเป็นรูปลูกบาศก์กึ่งกลางหน้า (face-centered cubic) โดยมีความยาวตามขอบเซลล์เท่ากับ 408 และ 495 pm ตามลำดับ พ่อค้าคนหนึ่งผสมตะกั่วจำนวนหนึ่งลง ไปในทองคำเพื่อเอากำไร สมมุติว่าอะตอมของตะกั่วเข้าไปแทนที่ทองคำที่ตำแหน่งมุมของหน่วยเซลล์เดิม อย่างสม่ำเสมอ

- 4.1 (2 คะแนน) โลหะผสมนี้มีตะกั่วร้อยละเท่าใด โดย โมล
- **4.2** (3 คะแนน) โลหะผสมนี้ความหนาแน่นเป็นเท่าใดในหน่วย g/cm³ (ให้ถือว่า อะตอมทองคำและ ตะกั่วที่อยู่ใกล้กันสัมผัสกันพอดี และรัศมีอะตอมของแต่ละธาตุมีค่าคงที่)
- 4.3 (1 คะแนน) ทองคำ 1 อะตอมมีตะกั่วล้อมรอบในระยะใกล้ที่สุดกี่อะตอมในโลหะผสมนี้

โจทย์ข้อที่ 5 (2.5 คะแนน)

 40 K เป็นใอโซโทปกัมมันตรังสีซึ่งสลายตัวให้ 40 Ar โดยมีครึ่งชีวิต 1.20×10^9 ปี ถ้ามี 40 K ในหินแร่ 40 Ar ที่เกิดขึ้นจะถูกกักอยู่ในหินนั้น การคำนวณหาอายุของหินที่มีโพแทสเซียม มักหลอมหินตัวอย่างแล้ว เก็บแก๊สทั้งหมดไปวิเคราะห์ปริมาณ จากการวิเคราะห์หินแร่ตัวอย่างก้อนหนึ่งพบว่ามี 40 Ar ร้อยละ 20 และ 40 K ร้อยละ 80 โดยมวล (ไม่นับองค์ประกอบอื่นของแร่)

- 5.1 (1.5 คะแนน) หินก้อนนี้มีอายุกี่ปี
- **5.2** (1 คะแนน) ให้เขียนสมการนิวเคลียร์แสดงการเปลี่ยนแปลงของ ⁴⁰K ถ้าไม่มีอนุภาคประจุลบหรือ บวกเกิดขึ้น

โจทย์ข้อที่ 6 (8.25 คะแนน)

 $^{234}_{90}$ Th เป็นสารกัมมันตรังสีที่มีการสลายตัวโดยปลดปล่อยอนุภาค β , β , α , α ได้เป็นธาตุ \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} , และ \mathbf{D} ตามลำดับ ในการสลายตัวแต่ละขั้นมีครึ่งชีวิตเท่ากับ 25 วัน. 1 นาที. $2x10^5$ ปี. และ $8x10^4$ ปี ตามลำดับ

 $^{234}_{90}$ Th \longrightarrow A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D \longrightarrow สลายตัวต่อ ใปเรื่อยๆ

- 6.1 (1 คะแนน) จงเขียนสัญลักษณ์นิวเคลียร์ของธาตุ C
- 6.2 (1 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างอิเล็กตรอน (electron configuration) ของธาตุ ${f D}$ แบบสมบูรณ์โคย เขียนตั้งแต่ $1s^2\,2s^2...$
- **6.3** (2 คะแนน) หากเริ่มต้นด้วยธาตุ $^{234}_{90}$ Th ปริมาณ 1.0 โมล ตั้งทิ้งไว้ 60 วัน จะมีธาตุ **A** และ **B** กี่โมล
- **6.4** (1.25 คะแนน) จงยกตัวอย่างธาตุที่เป็น isotope, isotone, และ isobar กับ ²³⁴₉₀Th โดยเขียนเป็น สัญลักษณ์นิวเคลียร์ มาอย่างละ 1 ธาตุ
- 6.5 (3 คะแนน) หนึ่งในผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวของ $^{234}_{90}$ Th คือ $^{210}_{84}$ Po ซึ่งสลายตัวต่อไปได้ จงหาว่าการ สลายตัวของ $^{210}_{84}$ Po มีการปล่อยอนุภาคแอลฟา (α) หรือบีตา (β) ออกมาโดยคำนวณพลังงานในหน่วย จูลจากการสลายตัวของ $^{210}_{84}$ Po ปริมาณ 1 โมล และ ระบุสัญลักษณ์นิวเคลียร์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ กำหนดให้มวลอะตอมในหน่วย amu มีค่าดังนี้

โจทย์ข้อที่ 7 (6 คะแนน)

พิจารณาข้อมูลต่อไปนี้

- ก. ธาตุ ${f A}$ ทำปฏิกิริยากับ ${f O}_2$ ได้สารประกอบออกไซด์ ${f D}$ ซึ่งละลายน้ำได้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นเบส ข. เมื่อให้ความร้อนสาร ${f D}$ ภายใต้ความดันบรรยากาศของ ${f O}_2$ จะได้สารประกอบเปอร์ออกไซด์ ${f G}$ และสารประกอบซูเปอร์ออกไซด์ ${f J}$
- ค. ชาตุ ${f A}$ ทำปฏิกิริยากับ ${f Cl}_2$, ${f Br}_2$, ${f I}_2$ จะได้สารประกอบที่มีสูตรอย่างง่ายเป็น ${f ACl}$, ${f ABr}$ และ ${f AI}$ ตามลำดับ ซึ่งละลายน้ำได้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกลาง
- ง. เมื่อนำสารประกอบของธาตุ A ไปเผาไฟมักได้เปลวไฟสีม่วง

ใช้ข้อมูลด้านบนตอบคำถามต่อไปนี้โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

- 7.1 (1 คะแนน) A คือชาตุอะไร มีการจัดโครงสร้างอิเล็กตรอน (electron configuration) อย่างไร และ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการละลาย น้ำของสาร D คืออะไร
- 7.2 (1.5 คะแนน) เขียนสูตรเอมพิริคัลของสาร ${f G}$ และ ${f J}$ พร้อมระบุเลขออกซิเคชันของทุกชาตุ
- 7.3 (1 คะแนน) เรียงลำดับค่าพลังงานแลตทิชของสารประกอบ ACl, ABr และ AI จากน้อยไปมาก
- 7.4 (1 คะแนน) ระบุผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างชาตุ ${f A}$ กับ ${f F}_2$ และถ้านำผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้ไป ละลายน้ำแล้วสารละลายจะมีฤทธิ์เป็นกรด กลางหรือเบส เพราะเหตุใด
- 7.5 (1.5 คะแนน) สารประกอบ เททระไฮโดร บอเรตของ \mathbf{A} เช่น $\mathbf{A}_{\mathbf{x}}(\mathbf{BH_4})_{\mathbf{y}}$ (เมื่อ \mathbf{x} และ \mathbf{y} เป็นเลขจำนวน เต็ม) มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่นใช้สังเคราะห์ ของเหลวที่มีกลิ่นหอม ชื่อ borazine หรือ เรียกอีกอย่าง หนึ่งว่า "inorganic benzene" เพราะเป็น isoelectronic กับ benzene มีสูตรเอมพิริคัลคือ $\mathbf{BNH_2}$ มีมวล โมเลกุลเท่ากับ $80.4\ \mathrm{g/mol}$ จงเขียนโครงสร้างของ borazine และ ระบประจุฟอร์มัลของ \mathbf{B} และ \mathbf{N}

โจทย์ข้อที่ 8 (7.5 คะแนน)

การทคลองเพื่อหาค่าคงที่สมคุล (\mathbf{K}_1) ในน้ำของปฏิกิริยา

$$I_2(H_2O) + I(H_2O) \stackrel{K_1}{=} I_3(H_2O)$$
(1)

หากนำสารละลายของปฏิกิริยา (1) มาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเคียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3$) จะ ไม่สามารถหาค่าความเข้มข้นของ $I_5(H_2O)$ ได้ เพราะ $Na_2S_2O_3$ ทำปฏิกิริยากับ $I_3^-(H_2O)$ ได้ด้วยดังสมการ

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$$
(2)
 $I_3^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$ (3)

$$I_3^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow \Gamma + S_4O_6^{2-}$$
(3)

ในทางปฏิบัติจึงต้องทำการทคลอง 2 ขั้นตอน

ตอนที่ $\mathbf{1}$ นำ \mathbf{I}_2 มาละลายในน้ำและคลอโรฟอร์มในภาชนะเดียวกัน เพื่อหาค่าคงที่สมคุล \mathbf{K}_2

$$I_2(CHCl_3)$$
 $\stackrel{K_2}{=}$ $I_2(H_2O)$ (4)

เมื่อถึงภาวะสมคุลจะนำสารละลายทั้งชั้นน้ำและคลอโรฟอร์มมาไทเทรตกับสารละลาย $\mathbf{Na}_2\mathbf{S}_2\mathbf{O}_3$

ตอนที่ $\mathbf{2}$ นำ \mathbf{I}_2 และ $\mathbf{K}\mathbf{I}$ มาละลายในน้ำและคลอโรฟอร์มในภาชนะเคียวกัน เมื่อถึงภาวะสมคลจะนำ สารละลายทั้งชั้นน้ำและคลอโรฟอร์มมาไทเทรตกับสารละลาย Na₂S₂O₃ จากการทคลองทั้ง 2 ตอนจะทำให้สามารถหาค่าคงที่สมคุล \mathbf{K}_1 ได้

- 8.1 (2 คะแนน) ในการทดลองตอนที่ 1 หลังจากถึงภาวะสมคล ปีเปตชั้นน้ำและชั้นคลอโรฟอร์มอย่าง ละ $25.00 \; \mathrm{mL}$ มาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $\mathrm{Na_2S_2O_3}$ โดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ พบว่า ในชั้นน้ำใช้สารละลายมาตรฐาน $Na_2S_2O_3$ 0.0100 mol/L ปริมาตร 4.00 mL ขณะที่ในชั้น คลอโรฟอร์มใช้สารละลายมาตรฐาน $Na_2S_2O_3$ 0.1000 mol/L ปริมาตร 15.00 mL
 - 8.1.1 (0.5 คะแนน) จงคุลสมการ (2) และ (3)
 - **8.1.2** (1.5 คะแนน) จงหาค่าคงที่สมคุล \mathbf{K}_2 จากการทดลองตอนที่ 1

8.2 (5.5 คะแนน) ในการทดลองตอนที่ 2 หลังจากถึงภาวะสมคุล ปีเปตชั้นน้ำและชั้นคลอโรฟอร์ม อย่าง ละ $25.00~\mathrm{mL}$ มาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $\mathrm{Na_2S_2O_3}~0.1000~\mathrm{mol/L}$ โดยใช้น้ำแป้งเป็น อินดิเคเตอร์ พบว่าในชั้นน้ำใช้สารละลายมาตรฐาน $\mathrm{Na_2S_2O_3}~30.00~\mathrm{mL}$ ขณะที่ในชั้นคลอโรฟอร์ม ใช้สารละลายมาตรฐาน $\mathrm{Na_2S_2O_3}~25.00~\mathrm{mL}$

(กำหนดให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ KI ในสารละลายผสม คือ 0.1200 mol/L)

- **8.2.1** (0.75 คะแนน) จงคำนวณความเข้มข้นรวมของ $I_2 + I_3^{-1}$ ในชั้นน้ำ
- **8.2.2** (0.75 คะแนน) จงคำนวณความเข้มข้นของ \mathbf{I}_2 ในชั้นคลอโรฟอร์ม
- **8.2.3** (1 คะแนน) จงคำนวณความเข้มข้นของ I_2 ในชั้นน้ำ
- **8.2.4** (1 คะแนน) จงคำนวณความเข้มข้นของ I_3^- ในชั้นน้ำ
- 8.2.5 (1 คะแนน) จงคำนวณความเข้มข้นของ I ในชั้นน้ำ
- **8.2.6** (1 คะแนน) จงหาค่าคงที่สมคุล K_1

โจทย์ข้อที่ 9 (2.5 คะแนน)

การต้มไข่ในน้ำเคือดจะทำให้โปรตีนอัลบูมีนแปลงสภาพ (denaturation) ได้ไข่สุก เวลาที่ใช้เพื่อให้เกิดการ แปลงสภาพสัมพันธ์กับส่วนกลับของค่าคงที่อัตราการสุกของไข่ โดยมีพลังงานก่อกัมมันต์ของการ ทำให้ไข่ สุกเป็น 418 kJ/mol เมื่อต้มไข่ให้สุกที่ระดับน้ำทะเลพบว่าใช้เวลา 3 นาที ถ้าต้มไข่ที่ยอดเขาซึ่งน้ำเคือดที่ 95.0°C จะต้องใช้เวลาเท่าใดในการทำให้ไข่สุก

โจทย์ข้อที่ 10 (6 คะแนน)

 $Cu^+(aq)$ เกิดปฏิกิริยา disproportionation ที่อุณหภูมิ 298 K ดังสมการ (1)

$$2Cu^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$
(1)

10.1 (1.5 คะแนน) จงคำนวณหาค่าคงที่สมคุล (K) ของปฏิกิริยา (1)

กำหนด
$$Cu^{2+}(aq) + e^{-} \rightarrow Cu^{+}(aq)$$
 $E^{o} = 0.16 \text{ V}$ $Cu^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Cu(s)$ $E^{o} = 0.52 \text{ V}$

- 10.2 (1 คะแนน) จงเขียนแผนภาพของเซลล์ ไฟฟ้าเคมีของปฏิกิริยาในสมการ (1)
- **10.3** (2 คะแนน) จงคำนวณหาค่า E^{0} ของปฏิกิริยา $Fe^{3+}(aq) + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}(aq)$

กำหนด
$$Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Fe(s)$$
 $E^{o} = -0.440 \text{ V}$ $Fe^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Fe(s)$ $E^{o} = -0.036 \text{ V}$

10.4 (1 คะแนน) $\mathrm{Fe}^{^{2+}}(\mathrm{aq})$ เกิดปฏิกิริยาดังสมการ (2) ได้หรือไม่ เพราะเหตุใด พร้อมแสดงวิธีกิด

$$3Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + Fe(s)$$
(2)

10.5 (0.5 คะแนน) $Fe^{2+}(aq)$ รีดิวซ์ $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ ได้ดังสมการ (3)

$$6 \mathrm{Fe}^{2+}(\mathrm{aq}) + \mathrm{Cr}_2 \mathrm{O_7}^{2-}(\mathrm{aq}) + 14 \mathrm{H}^+(\mathrm{aq}) \rightarrow 2 \mathrm{Cr}^{3+}(\mathrm{aq}) + 6 \mathrm{Fe}^{3+}(\mathrm{aq}) + 7 \mathrm{H}_2 \mathrm{O}(\mathrm{l}) \dots (3)$$
 จงเขียนครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและครึ่งปฏิกิริยารีดักชันของปฏิกิริยานี้

โจทย์ข้อที่ 11 (4 คะแนน)

การผลิตอะลูมิเนียมในอุตสาหกรรมใช้กระบวนการ Hall-Hérault โดยทำอิเล็กโทรลิซิสของสารผสมของ alumina (Al_2O_3) และ cryolite (Na_3AlF_6) ที่หลอมเหลวโดย Na_3AlF_6 ช่วยลดจุดหลอมเหลวของ Al_2O_3 ได้ เมื่อใช้การ์บอนเป็นอิเล็กโทรด ปฏิกิริยาในกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสเป็นดังนี้

$$4Al^{3+}(l) + 6O^{2-}(l) + 3C(s) \rightarrow 4Al(l) + 3CO_2(g)$$

- 11.1 (0.5 คะแนน) จงเขียนปฏิกิริยาที่แอ โนคและปฏิกิริยาที่แค โทค
- **11.2** (1.5 คะแนน) จงคำนวณหาน้ำหนักของอะลูมิเนียมที่ผลิตได้ใน 1.00 ชั่วโมง เมื่อใช้กระแสไฟฟ้า 10.0 แอมแปร์ กำหนดให้ประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 95%
- 11.3 (2 คะแนน) จงคำนวณหาความคันย่อยของ $\mathrm{CO}_2(\mathrm{g})$ ที่เกิดขึ้นในข้อ 11.2 เมื่อเก็บไว้ในถังแก๊ส ที่มี $\mathrm{N}_2(\mathrm{g})$ อยู่ 0.011 โมล กำหนดให้ ความคันย่อยของ $\mathrm{N}_2(\mathrm{g})$ เท่ากับ 0.65 atm และอุณหภูมิ ภายในถังมีค่าคงที่เท่ากับ $25^{\circ}\mathrm{C}$

โจทย์ข้อที่ 12 (6 คะแนน)

ข้อมูลต่าง ๆ ที่ 298 K ของปฏิกิริยา $C_2H_6(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$ เป็นดังนี้

	$G_{298}^{\circ} - H_{0}^{\circ}$	$H_{298}^{\circ}-H_{0}^{\circ}$	Δ H $_{\mathrm{f}}^{\circ}$
Gas	298		
	(cal/K·mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
C_2H_6	-45.27	2.856	-20.24
C_2H_4	-43.98	2.525	12.49
H_2	-24.42	2.024	0

จงหาค่าต่างๆ ต่อไปนี้ ของปฏิกิริยาข้างต้น ที่ 298 K

12.1 (1 คะแนน) ค่า $\Delta {
m H}^{
m o}$

12.2 (3 คะแนน) ค่า
$$\frac{\Delta\!\!\left(G_{298}^{\circ}\!-\!H_{298}^{\circ}\right)}{298}$$

- **12.3** (1.25 คะแนน) ค่า ΔG^{o}
- 12.4 (0.75 คะแนน) ค่าคงที่สมคุลในเทอมของ $\ln K$ ถ้าปฏิกิริยานี้อยู่ในภาวะสมคุล

โจทย์ข้อที่ 13 (4.25 คะแนน)

ความคันใอของของเหลวชนิคหนึ่ง ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นคังตาราง

อุณหภูมิ	ความคันใอ (mmHg)
(°C)	
20	17.5
22	19.8
24	22.4
26	25.2
28	28.3
29	30.0

กำหนดให้ความร้อนแฝงของการกลายเป็นใอ (heat of vaporization) ของของเหลว นี้มีค่าคงที่ ในช่วง $15-100\,^{\circ}\mathrm{C}$

- 13.1 (2 คะแนน) จงเขียนกราฟ เพื่อใช้หาความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของของเหลวนี้
- **13.2** (2.25 คะแนน) จงหาความคันไอของของเหลวนี้ ที่ 32°C และความร้อนแฝงของการกลายเป็น ใอโดยใช้กราฟในข้อ **13.1**

Question no. 14 (12.5 points)

Ketoconazole (1) is an anti-fungal medicine which can be applied onto skin of flood victims who have been in contact with dirty water for quite some time. Compound 2 is a derivative of ketoconazole which exhibits similar fungi killing activity.

Compound 2 may be synthesized by the scheme shown below.

Questions:

- **14.1** (5 points) In the answer box,
 - **14.1.1** (2 points) draw structures of all possible stereoisomers of compound **2**.
 - **14.1.2** (1 point) identify the absolute configuration at each stereogenic carbon of one of the stereoisomers that you choose.
 - **14.1.3** (1 point) draw arrow E between each pair of enantiomers
 - **14.1.4** (1 point) draw arrow

 → between each pair of diastereoisomers
- 14.2 (5 points) Draw the structures of compounds A, B, C, D, E, F and H.
- **14.3** (2 points) What is the structure and name of the chemical reagent which you can use to test for the keto group in compound **G**? Give the structure of the product and a change observed from the test?
- **14.4** (0.5 point) What is an approximate position (in wavenumber, cm⁻¹) for the signal in the infrared spectrum which confirms the presence of the keto group in compound **G**?

Question no. 15 (6 points)

Folic acid or vitamin B9 is not biologically active, but its biological importance is due to tetrahydrofolate and other derivatives after its conversion to dihydrofolic acid in the liver.

Propose the synthetic pathway toward folic acid using the concept of Merryfield solid method and three given starting materials below.

Question no. 16 (7 points)

Streptomycin is an antibiotic which has the structure and stereochemistry as shown.

It is resistant to biological degradation that occurs by cleavage of the acetal linkages, but this degradation is possible in laboratory.

- **16.1** (3 points) Draw the structures of all products obtained from the degradation in laboratory.
- **16.2** (4 points) Draw Fischer projection of each monosaccharide obtained from the degradation.