



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 13

ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร พระราชวังสนามจันทร์

วันอังคารที่ 6 มิถุนายน พ.ศ. 2560

เวลา 08.30 – 13.30 น.

**ข ข้อสอบภาคทฤษฎี ๔**

รหัสประจำตัวสอบ \_\_\_\_\_

## คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

- ข้อสอบภาคทฤษฎีมี 15 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
- เอกสารสอบภาคทฤษฎี มีทั้งหมด 2 ชุด ให้นักเรียนตรวจสอบรหัสประจำตัวสอบในแต่ละชุด เป็นหมายเลขเดียวกันทุกหน้าและตรงกับรหัสประจำตัวสอบของผู้เข้าสอบก่อนลงมือทำ
  - ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 22 หน้า (รวมปก คำชี้แจง ค่าคงที่ที่กำหนดให้ และตารางธาตุ)
  - กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 28 หน้า (รวมปก)
- เอกสารทั้งสองชุดอยู่ในสภาพเรียบร้อย และในแต่ละชุดห้ามแยกหรือฉีกกระดาษออกจากกัน
- ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำข้อสอบ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลาสอบ” นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที และวางเอกสารข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎี อุปกรณ์เครื่องเขียน และเครื่องคิดเลข ไว้บนโต๊ะก่อนออกจากห้องสอบ
- การทำข้อสอบ มีระเบียบดังนี้
  - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบ ด้วยปากกาสีน้ำเงินที่วางไว้บนโต๊ะสอบเท่านั้น  
หากเขียนด้วยดินสอจะไม่ได้รับการตรวจ
  - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบให้ตรงกับข้อในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น ห้ามเขียนด้านหลังของกระดาษคำตอบ
  - กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด
  - การทบทวนหรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระดาษข้อสอบภาคทฤษฎีเท่านั้น
- โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีทำตามคำสั่งของโจทย์ในแต่ละข้อ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ให้ตอบเป็นเลขทศนิยมหรือเลขนัยสำคัญตามที่กำหนดในโจทย์แต่ละข้อ หากข้อใดไม่ระบุให้ตอบโดยคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
- อนุญาตให้รับประทานอาหารว่างที่วางไว้บนโต๊ะในระหว่างการสอบได้
- อนุญาตให้เข้าห้องน้ำในกรณีจำเป็นเท่านั้น โดยยกมือรอกกรรมการผู้คุมสอบเห็นสมควร (กรรมการลงบันทึกในใบบันทึกรายงานเหตุการณ์ในระหว่างการสอบ)
- ไม่อนุญาตให้ออกนอกห้องสอบก่อนหมดเวลาสอบ ถ้านักเรียนทำข้อสอบเสร็จก่อนหมดเวลาสอบ สามารถยกมือให้กรรมการคุมสอบเก็บข้อสอบและกระดาษคำตอบ แต่นักเรียนต้องนั่งในห้องสอบจนกว่ากรรมการคุมสอบจะประกาศให้ “ออกจากห้องสอบได้”
- ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นใช้โดยเด็ดขาด
- ห้ามนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- ห้ามพูดคุย หรือปรึกษากันในระหว่างทำการสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตามนักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขันและจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

**ค่าคงที่** ที่กำหนดให้

$$\begin{aligned}\text{ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant)} &= 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

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

$$\text{ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday's constant)} = 96,500 \text{ C/mol e}^-$$

$$\text{ปริมาตรต่อโมลของแก๊สอุดมคติ (molar volume of ideal gas) ที่ STP} = 22.4 \text{ L}$$

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

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

$$^\circ\text{C} \times \frac{9}{5} + 32 = ^\circ\text{F}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

**ตาราง** ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยารีดักชันที่  $25^\circ\text{C}$  ดังนี้

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน	$E^\circ$ (V)
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.78
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.01
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.83
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.77
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq})$	+0.10

ตารางธาตุ

Periodic Table of Elements

1 H 1.0																		2 He 4.0																									
3 Li 6.9		4 Be 9.0																		9 F 19.0		10 Ne 20.2																					
11 Na 23.0		12 Mg 24.3																		17 Cl 35.5		18 Ar 40.0																					
19 K 39.1		20 Ca 40.0		21 Sc 45.0		22 Ti 47.9		23 V 50.9		24 Cr 52.0		25 Mn 54.9		26 Fe 55.9		27 Co 58.9		28 Ni 58.7		29 Cu 63.5		30 Zn 65.4																		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		* 		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 200.5		81 Ti 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)		** 		104 Rf (267)		105 Db (268)		106 Sg (269)		107 Bh (270)		108 Hs (277)		109 Mt (278)		110 Ds (281)		111 Rg (282)		112 Cn (285)		113 Nh (286)		114 Fl (289)		115 Mc (289)		116 Lv (293)		117 Ts (294)		118 Og (294)									
Lanthanide*		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 157.2		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		91 Pa 231		92 U 238		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)													

**โจทย์ข้อที่ 1 (3.5 คะแนน)**

รงควัตถุ (pigment) คือ สารที่มีความสามารถในการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ ขึ้นกับชนิดของรงควัตถุ (กล่าวง่าย ๆ คือ รงควัตถุหมายถึงสารที่ทำให้เกิดสีนั่นเอง) prussian blue เป็นรงควัตถุให้สีน้ำเงินเข้มซึ่งเกิดจากสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  วินเซนต์ แวนโก๊ะ (Vincent van Gogh) จิตรกรผู้มีชื่อเสียงระดับโลกใช้สีนี้ในการวาดภาพ Starry Night หนึ่งในผลงานที่โด่งดังมากของเขา

- 1.1 (2 คะแนน) แสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบเต็มและแผนภาพการจัดเรียงอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดของ **Fe** และ Fe ใน  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- 1.2 (1 คะแนน) **Fe** ใน  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  มีความเป็นแม่เหล็ก (magnetism) แบบใด เพราะเหตุใด
- 1.3 (0.5 คะแนน) prussian blue เป็น metal-based pigment ส่วน Crystal Violet Lactone (CVL) เป็น organic pigment จงอธิบายว่าเหตุใด metal-based pigment มักมีสีคงทนกว่า organic pigment

**หมายเหตุ** ให้สังเกตสัญลักษณ์ของ **Fe** ต่างจาก Fe

**โจทย์ข้อที่ 2 (8 คะแนน)**

ข้าวตอก (popped rice) ได้จากข้าวเปลือกที่คั่วด้วยความร้อนให้แตกออกเป็นดอกขาว ลักษณะคล้ายข้าวโพดคั่ว (popcorn) โดยใช้ข้าวเปลือกใหม่ ๆ ที่ผึ่งแห้งสนิทแล้ว มาคั่วไฟอ่อน ๆ ให้ร้อนเสมอกัน เมื่อร้อนถึงจุดหนึ่ง เนื้อในซึ่งมีน้ำเป็นองค์ประกอบจะพองตัวดันเปลือกให้ขาดจากกัน เมื่อแยกเปลือกออกจะได้ข้าวตอก ซึ่งใช้เป็นอาหาร เช่น ข้าวตอกนึ่งกะทิ กระจ่างสารท หรือใช้ในพิธีมงคล โดยโปรยรวมกับดอกไม้และเงินทอง เป็นเคล็ดว่าให้รุ่งเรืองเฟื่องฟูเหมือนข้าวตอก

ข้อมูลเกี่ยวกับเมล็ดข้าว

- |                                      |                        |
|--------------------------------------|------------------------|
| ● น้ำหนักเฉลี่ยของข้าวเปลือกต่อเมล็ด | 0.0224 g               |
| ● ปริมาตรเฉลี่ยของข้าวเปลือกต่อเมล็ด | 0.0170 cm <sup>3</sup> |
| ● ความชื้นเฉลี่ยของข้าวเปลือก        | 13.08 %                |
| ● ความชื้นเฉลี่ยของข้าวตอก           | 5.072 %                |

ข้อมูลจำเพาะของน้ำ

- |                                     |               |
|-------------------------------------|---------------|
| ● ความจุความร้อนจำเพาะของน้ำแข็ง    | 37.6 J/mol·°C |
| ● ความจุความร้อนจำเพาะของน้ำของเหลว | 75.2 J/mol·°C |
| ● ความจุความร้อนจำเพาะของไอน้ำ      | 33.1 J/mol·°C |
| ● ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว         | 6.02 kJ/mol   |
| ● ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ       | 40.7 kJ/mol   |

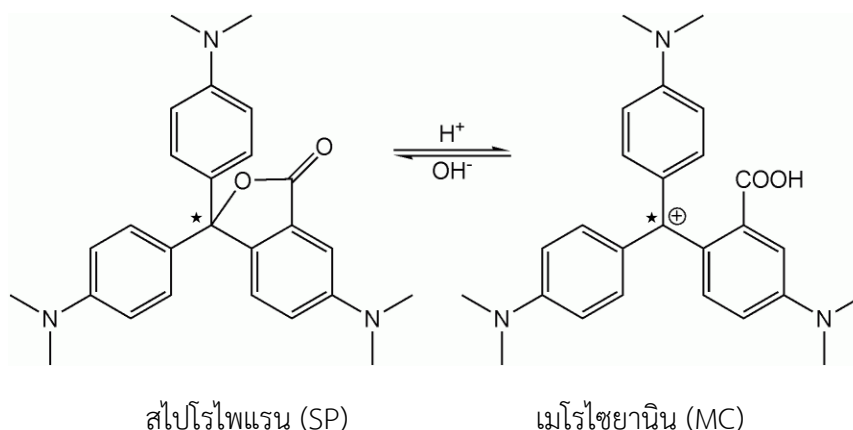
สมมติให้การแตกออกของเปลือกข้าวเป็นผลจากความดันของไอน้ำทั้งหมดในเมล็ดข้าว โดยปริมาณน้ำที่ทำปฏิกิริยากับคาร์โบไฮเดรตในเมล็ดข้าวมีน้อยมากจนไม่นำมาคิด และไอน้ำในระบบนี้เป็นแก๊สอุดมคติชนิดอะตอมเดี่ยว

- 2.1 (2 คะแนน) ถ้าข้าวเปลือกกลายเป็นข้าวตอกทันทีที่อุณหภูมิ 209.45°C ความดันของไอน้ำที่ทำให้เปลือกข้าวแตกออกเป็นเท่าใด
- 2.2 (2 คะแนน) ถ้าต้องการทำให้ข้าวเปลือกหนึ่งเมล็ดที่อุณหภูมิ 30.0°C แตกออก ต้องใช้ความร้อนเท่าใด
- 2.3 (1 คะแนน) พลังงานจลน์ของโมเลกุลไอน้ำทั้งหมดที่เกิดจากข้าวเปลือกหนึ่งเมล็ดขณะที่กลายเป็นข้าวตอกเป็นเท่าใด
- 2.4 (3 คะแนน) ถ้าข้าวเปลือกหนึ่งเมล็ดกลายเป็นข้าวตอก ที่สภาวะสูญญากาศ กับ ที่ตลาดหน้าพระปฐมเจดีย์ (มีความดันบรรยากาศ 756 mmHg) งานจากการขยายตัวของไอน้ำมีค่าต่างกันเท่าใด

รหัสประจำตัวสอบ \_\_\_\_\_

### โจทย์ข้อที่ 3 (9.5 คะแนน)

การเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิของสียไฮเปอร์คัลเลอร์ (Hypercolor®) เกิดจากการเปลี่ยนโครงสร้างของโมเลกุลสียอ้อมลิวโค (leuco dye) ซึ่งมีชื่อว่า คริสตัลไวโอเลตแล็กโทน (Crystal Violet Lactone, CVL) โมเลกุลนี้มีการเปลี่ยนโครงสร้างไปมาระหว่าง สไปโรไพแรน (spiropyran, SP) กับ เมโรไซยานิน (merocyanine, MC) โดยการเปิด-ปิดวงแล็กโทนที่ตำแหน่ง C<sup>★</sup> ในสภาวะความเป็นกรด-เบสที่ต่างกัน



3.1 (3 คะแนน) จงระบุข้อมูลดังต่อไปนี้ของ CVL ในทั้งสองโครงสร้าง

- ไฮบริดเซชันของอะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่ง C<sup>★</sup>
- จำนวนอะตอมคาร์บอนมากที่สุดในระบบคอนจูเกชันที่ยาวที่สุด (longest conjugated system)  
หมายเหตุ ไม่นับรวมคาร์บอนในหมู่คาร์บอนิล (carbonyl)
- จำนวนอิเล็กตรอนไม่ประจำที่ (delocalized electrons) ในระบบดังกล่าว  
หมายเหตุ นับเฉพาะที่อะตอมคาร์บอนซึ่งไม่รวมหมู่คาร์บอนิล

ช่วงการดูดกลืนแสงของโมเลกุล CVL สามารถคำนวณได้จากการประมาณระบบคอนจูเกชันของโมเลกุลด้วยแบบจำลองอนุภาคในวงแหวน (particle-in-a-ring model) ซึ่งให้ค่าพลังงานในแต่ละระดับชั้นตามสูตรที่มีลักษณะคล้ายคลึงกับสูตรของริดเบิร์ก (Rydberg) ดังต่อไปนี้

$$\Delta E = R \cdot \left( \frac{1}{N_2^2} - \frac{1}{N_1^2} \right)$$

โดย  $R = \frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2}$  เป็นค่าคงที่ เสมือนค่าคงที่ของ Rydberg ซึ่งกำหนดให้  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34}$  Js,  $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$  kg, และความยาวพันธะ C-C เฉลี่ยในระบบคอนจูเกต  $r_0 = 1.40$  Å ค่าของ  $N_1 = z/n_1$  และ  $N_2 = z/n_2$  หาได้จากอัตราส่วนระหว่าง รัศมีของวงแหวนในหน่วยจำนวนพันธะ ( $z$  ได้แก่  $r_{\text{ring}} = z \cdot r_0$ ) และ เลขควอนตัม  $n_1$  และ  $n_2$  ของออร์บิทัลสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) และออร์บิทัลต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) ตามลำดับ

รหัสประจำตัวสอบ \_\_\_\_\_



3.2 (6 คะแนน) จากแผนภาพแสดงระดับพลังงานของออร์บิทัลตามแบบจำลองนี้ มีเพียงหนึ่งออร์บิทัลในระดับชั้นพลังงานต่ำสุดและสูงสุด และมีสองออร์บิทัลในระดับชั้นพลังงานที่เหลือ จงระบุ และ/หรือ คำนวณข้อมูลต่อไปนี้ของโมเลกุล CVL ในทั้งสองโครงสร้าง

- ค่าคงที่ เสมือนค่าคงที่ของ Rydberg (ในหน่วย SI)
- เลขควอนตัมของ HOMO ( $n_1$ ) และ LUMO ( $n_2$ )
- รัศมีของวงแหวนในหน่วยจำนวนพันธะ ( $z$ ) ซึ่งแทนระบบคอนจูเกชัน

หมายเหตุ ประเมินได้จากระยะห่างแบบการกระจัด จากจุดศูนย์กลางของระบบคอนจูเกชันไปยังอะตอมคาร์บอนที่ไกลที่สุดในระบบ

- ค่าพลังงานและความยาวคลื่นแสงที่โมเลกุลดูดกลืนแสง ( $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ )
- กำหนดให้ ความเร็วของแสง  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

3.3 (0.5 คะแนน) จากค่าความยาวคลื่นที่คำนวณได้ จงระบุว่าโมเลกุล CVL ในโครงสร้างใดที่มีสี



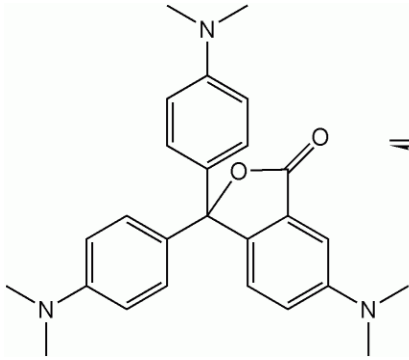
**โจทย์ข้อที่ 4 (4.5 คะแนน)**

การควบคุมการเกิดสีในระบบสีย้อมดังโจทย์ข้อที่ 3 นอกจากโมเลกุล CVL แล้ว จำเป็นจะต้องมีองค์ประกอบสำคัญอีกสองส่วน คือ กรดโดเดซิลแกลเลต (dodecyl gallate, DDG) และตัวทำละลาย 1-เฮกซะเตคานอล (1-hexadecanol, HD-OH)

4.1 (1 คะแนน) จากค่าพลังงานพันธะที่กำหนดให้ดังต่อไปนี้

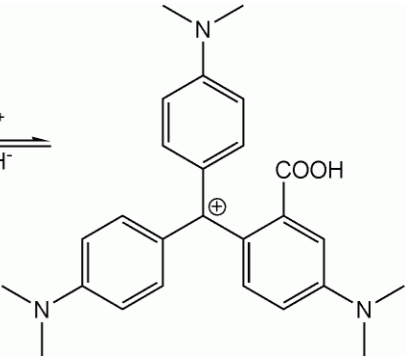
พลังงานพันธะ (kJ mol <sup>-1</sup> )		พลังงานพันธะ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
C – C	347	C – O	358
C = C	614	C = O	745
C – H	413	O – H	467
C – N	305	N – H	391

จงคำนวณค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยาต่อไปนี้



สไปโรไพแรน (SP)

$\xrightleftharpoons[\text{OH}^-]{\text{H}^+}$

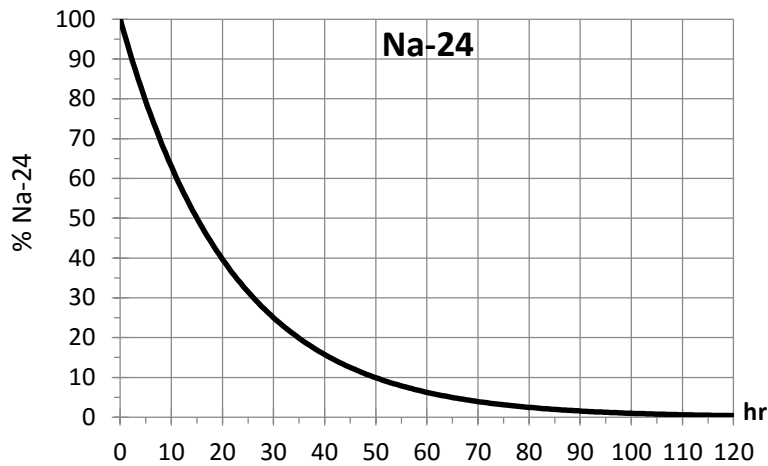


เมโรไซยานิน (MC)

- 4.2 (2 คะแนน) องค์ประกอบของระบบสีย้อม CVL:DDG:HD-OH ที่ให้การเปลี่ยนสีชัดเจนที่สุด คือ การผสมด้วยอัตราส่วน 1:10:90 โดยโมล จงประมาณจุดหลอมเหลวของระบบสีย้อมนี้ซึ่งคืออุณหภูมิที่สีเกิดการเปลี่ยนสี กำหนดให้ มวลโมเลกุลของ CVL = 415.5 g/mol, DDG = 282.3 g/mol, และ HD-OH = 242.4 g/mol, จุดหลอมเหลวของ HD-OH = 49.0 °C และ ค่าคงที่การลดลงของจุดเยือกแข็ง ( $K_f$ ) ของ HD-OH = 17.6 °C/m
- 4.3 (1.5 คะแนน) เมื่อสวมเสื้อขาวที่ย้อมด้วยระบบสีย้อมดังกล่าวขณะออกกำลังกายจนมีอุณหภูมิร่างกายเท่ากับ 102 °F เสื้อตัวนี้จะแสดงสีของโมเลกุล CVL หรือไม่ เพราะเหตุใด

## โจทย์ข้อที่ 5 (5 คะแนน)

โซเดียม-24 เป็นไอโซโทปหนึ่งที่ใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ได้ เช่น เพื่อดูการอุดตันของเส้นเลือด อัตราการสลายตัวของโซเดียม-24 ให้อนุภาคบีต่าแสดงได้ดังรูป

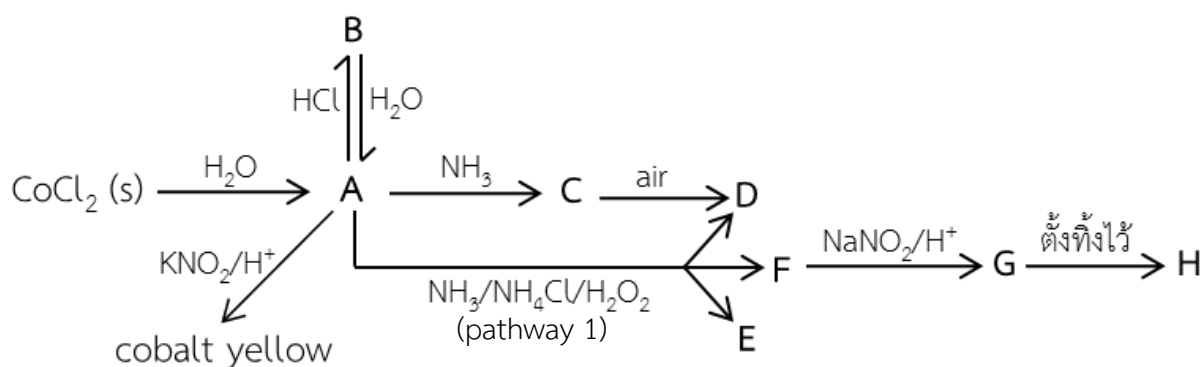


- 5.1 (1 คะแนน) หากโซเดียม-24 เกิดจากการยิงนิวตรอนไปยังอะลูมิเนียม-27 เขียนสมการนิวเคลียร์ของการเกิดและสลายตัวของโซเดียม-24 นี้
- 5.2 (3 คะแนน) หากฉีดสารละลายโซเดียม-24 ที่มีกัมมันตภาพ 0.05 ไมโครคูรี เข้าไปในเส้นเลือดของชายผู้หนึ่งเมื่อเวลาผ่านไป 6 ชั่วโมง พบกัมมันตภาพในเลือดเท่ากับ 7.22 พิโคคูรีต่อมิลลิลิตร ชายผู้นี้มีเลือดในร่างกายทั้งหมดกี่ลิตร
- 5.3 (1 คะแนน) โดยทั่วไปถือว่าสารจะสลายตัวไปหมดเมื่อสารสลายตัวไปร้อยละ 99.9 ถ้าทำการฉีดโซเดียม-24 ให้ชายคนนี้ในวันที่ 6 เดือนมิถุนายน 2560 เวลา 8.00 น. โซเดียม-24 จะสลายตัวไปหมดในวันและเวลาใด (เศษของชั่วโมงคิดเป็น 1 ชั่วโมง)

## โจทย์ข้อที่ 6 (10 คะแนน)

ภาพวาดหลายรูปใช้สารประกอบของโคบอลต์ซึ่งมีสีสวยงามในการลงสี เช่น โคบอลต์บลูที่มีสีฟ้าสดเป็นสารประกอบโคบอลต์อะลูมิเนียมออกไซด์ ส่วน cobalt yellow (หรือ aureolin) ซึ่งมีสีเหลืองเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันของโคบอลต์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไนไตรด์ เป็นต้น โดยสีของสารประกอบโคออร์ดิเนชันของโคบอลต์ขึ้นอยู่กับทั้งชนิดของลิแกนด์และประจุของโคบอลต์

การเตรียมสารประกอบโคออร์ดิเนชันของโคบอลต์ A ถึง H จาก  $\text{CoCl}_2$  แสดงได้ดังรูปนี้



เพื่อวิเคราะห์สูตรเคมีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน A ถึง H ที่เกิดขึ้น จึงนำสารมาครั้งละ 0.001 mol เพื่อศึกษาหรือทำปฏิกิริยาต่อไปนี้

- 1) คูสีของสารละลายในน้ำและวัดค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับสารอื่นที่ความเข้มข้นเท่ากัน
- 2) ทำปฏิกิริยาอิเล็กโตรไลซิสที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  1 atm เก็บแก๊สที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด
- 3) เติมน  $\text{NaOH}$  เล็กน้อย ให้ความร้อนช้าๆ เพื่อไล่แก๊สออกจากสารเชิงซ้อน ผ่านแก๊สลงในสารละลาย  $\text{HCl}$  0.500 M 20.00 mL จากนั้นนำไปไทเทรตกับ  $\text{NaOH}$  0.400 M

ผลการศึกษาแสดงในตาราง

	สีของสารละลาย	การนำไฟฟ้าเทียบเท่า	$V_{\text{gas}}$ ที่เก็บได้ (mL)	$V_{\text{NaOH}}$ ที่ใช้ (mL)
A	ชมพู	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ไม่ได้ทดสอบ	25.00
B	น้ำเงินเข้ม	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$		ไม่ได้ทดสอบ
C	เหลืองฟาง	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	24.3	10.10
D	ส้มน้ำตาล	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	36.5	ไม่ได้ทดสอบ
E	เขียว	$\text{KCl}$	12.2	15.15
F	ม่วงอ่อน	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ไม่ได้ทดสอบ	12.60
G	แดง	ไม่ได้ทดสอบ	ไม่ได้ทดสอบ	ไม่ได้ทดสอบ
H	เหลือง	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	24.2	12.65

รหัสประจำตัวสอบ \_\_\_\_\_

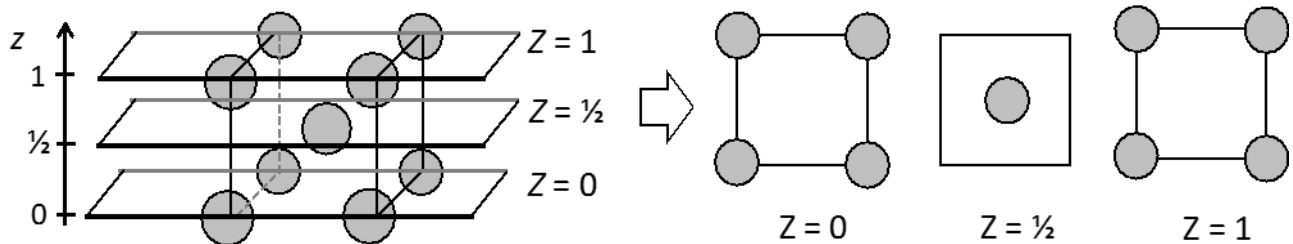
สารประกอบโคออร์ดิเนชัน **A** ถึง **H** นี้ มี counterion ชนิด monovalent เสมอ มีลิแกนด์อยู่ใน coordination sphere ไม่เกิน 2 ชนิด และมีสารเชิงซ้อนเพียงชนิดเดียวที่มีเลขโคออร์ดิเนชันไม่เท่ากับ 6

- 6.1 (3 คะแนน) หากการทำอิเล็กโทรไลซิสของสารละลาย **B** ให้ชนิดของแก๊สที่แตกต่างจากสารละลายอื่นๆ แก๊สที่ได้นั้นควรเป็นแก๊สใด ไอออนเชิงซ้อนของ **B** ควรมีรูปร่างเป็นอย่างไร มีชื่อสะกดเป็นภาษาอังกฤษอย่างไร กำหนดให้ค่าความต่างศักย์เกิน (overvoltage) ของน้ำมีค่า 0.4 V
- 6.2 (2 คะแนน) เขียนสมการแสดงการสังเคราะห์สาร **D** จาก **A** ตาม pathway 1 โดยแสดงส่วนของสารประกอบเชิงซ้อนให้ชัดเจน
- 6.3 (2 คะแนน) สาร **A** ถึง **H** ใดมี geometrical isomers ได้ วาดรูปแสดงเฉพาะส่วนของสารประกอบเชิงซ้อน พร้อมระบุชื่อของ isomer ให้ชัดเจน (ไม่ต้องอ่านชื่อสาร)
- 6.4 (3 คะแนน) เขียนสูตรและชื่อภาษาอังกฤษของสารโคออร์ดิเนชัน **A** ถึง **H** เฉพาะที่เป็น linkage isomers กัน โดยขีดเส้นใต้แสดง donor atom ของลิแกนด์ตัวที่ทำให้เกิด linkage isomers ให้ชัดเจน

### โจทย์ข้อที่ 7 (10 คะแนน)

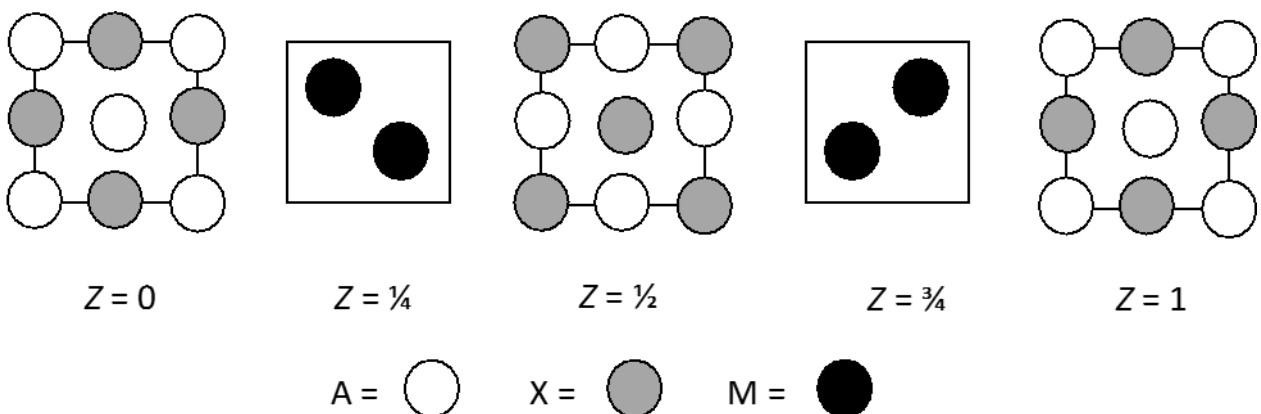
วิธีหนึ่งที่ใช้แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือไอออนใน unit cell คือการแสดงระดับชั้นของอะตอมหรือไอออนตามแกน unit cell (แกน z)

ยกตัวอย่างเช่น การจัดเรียงตัวของอะตอมแบบ body-centered cubic cell เขียนได้ดังนี้



7.1 (2 คะแนน) ที่สภาวะมาตรฐาน โครงสร้างผลึก NaCl เป็นแบบ face-centered cubic cell โดยอัตราส่วน Na:Cl เป็น 1:1 วาดการจัดเรียงตัวของไอออน  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Cl}^-$  ในโครงสร้างผลึกตามวิธีในข้อนี้ (ใช้ระดับชั้นเท่าที่จำเป็น อาจน้อยกว่าจำนวนระดับชั้นที่ให้)

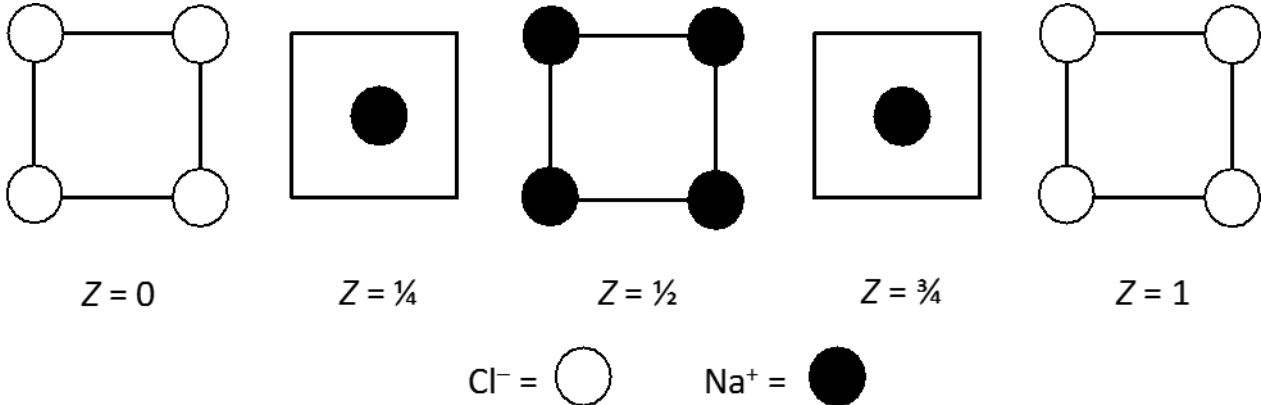
7.2 (1 คะแนน) โครงสร้างผลึกของสาร alloy ที่ประกอบด้วยโลหะ A, X และ M เป็นดังรูป



จงเขียนสูตรเคมีอย่างง่าย (chemical formula) ของ alloy นี้

- 7.3 (1 คะแนน) ในทางทฤษฎี ภายใต้ความดันสูง Na และ Cl อาจเกิดเป็นสารประกอบที่มีสูตรเคมีอื่นได้ เช่น  $\text{Na}_3\text{Cl}$   $\text{NaCl}_3$   $\text{Na}_3\text{Cl}_2$   $\text{Na}_2\text{Cl}$  เป็นต้น

สำหรับโครงสร้างผลึกดังรูป



จงเขียนสูตรเคมีของสารที่มีโครงสร้างนี้

- 7.4 (3.5 คะแนน) โครงสร้างผลึกนี้เป็น tetragonal crystal system ( $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )  
 ถ้ากำหนดให้ความยาวตามขอบของหน่วยเซลล์ (unit cell length)  $c$  มีความยาวเป็น 2 เท่าของ  $a$  และ ที่ความดันสูง ( $> 77 \text{ GPa}$ ) รัศมีไอออน  $\text{Na}^+$  เท่ากับไอออน  $\text{Cl}^-$  เท่ากับ  $1.01 \text{ \AA}$  คำนวณปริมาตร unit cell ในหน่วย  $\text{m}^3$
- 7.5 (2.5 คะแนน) คำนวณความหนาแน่นของผลึกในข้อ 7.4 ในหน่วย  $\text{g/cm}^3$

**โจทย์ข้อที่ 8 (9 คะแนน)**

สารประกอบไอออนิก X มีธาตุ A, E และออกซิเจน (O) เป็นองค์ประกอบ โดยธาตุ A และ E อยู่ในคาบเดียวกัน

- A เป็นธาตุเดียวในคาบนี้ที่ทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง
- E มีเลขอะตอมไม่เกิน 30
- ไอออนลบในสารประกอบ X นี้ มีประจุ -3 ประกอบด้วยอะตอม E และ O จัดเรียงสลับกันเป็นวงขนาด 6 อะตอม โดย E แต่ละอะตอมมีพันธะกับ O 4 อะตอม

8.1 (2 คะแนน) จงเขียนสูตรเคมีของสารประกอบ X โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

8.2 (1 คะแนน) จงแสดงโครงสร้างของไอออนลบในสารประกอบ X

8.3 (1.5 คะแนน) E ในสารประกอบนี้มีเลขออกซิเดชันเท่าใด และควรใช้ไฮบริดออร์บิทัลชนิดใดในการสร้างพันธะ

8.4 (1.5 คะแนน) ถ้า A ทำปฏิกิริยากับ  $O_2$  ที่มีปริมาณมากเกินไป จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และอ่านชื่อสารผลิตภัณฑ์ที่ได้

8.5 (3 คะแนน) G เป็นธาตุหมู่เดียวกับ E และมีเลขอะตอมสูงที่สุดที่ยังมีไอโซโทปเสถียร

8.5.1 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ G ในสารประกอบคลอไรด์ เป็นอย่างไร

8.5.2 สารประกอบออกไซด์ของ G ถูกรีดิวซ์เป็นธาตุ G ได้ง่าย จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาเมื่อใช้สังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์

8.5.3 สารประกอบชนิดหนึ่งของ G ประกอบด้วยธาตุ A, G และออกซิเจน เป็นของแข็งที่ไม่ละลายน้ำ และมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงมาก เมื่อนำมาผสมกับแมงกานีส (IV) ออกไซด์ แล้วเติมกรดลงไป จะให้สารเปอร์แมงกาเนต ( $MnO_4^-$ ) จงเขียนสมการไอออนิกของปฏิกิริยานี้ (กำหนดให้ - ไอออนลบของสารประกอบนี้มี G 1 อะตอม และออกซิเจนจำนวนที่เหมาะสมตามปริมาณสัมพันธ์)

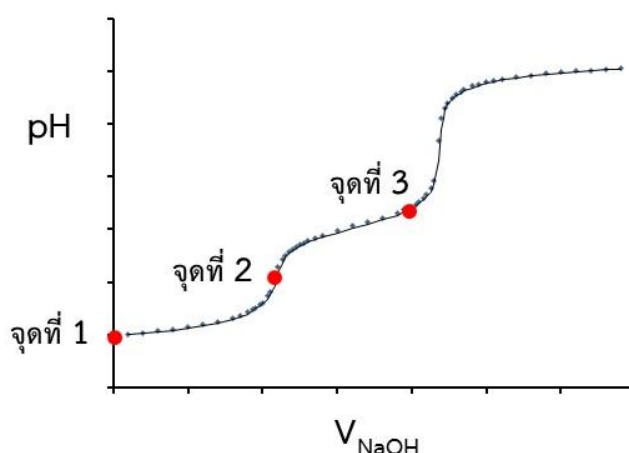
## โจทย์ข้อที่ 9 (6 คะแนน)

กรดอ่อนของแข็งสีขาวชนิด 2 โปรตอน ( $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$  และ  $K_{a2} = 5.9 \times 10^{-7}$ ) มี C, H และ O เป็นองค์ประกอบ เมื่อนำกรดนี้ 0.104 กรัม ละลายน้ำจนมีปริมาตร 50.0 mL พบว่าสารละลายมี pH เท่ากับ 2.00

- 9.1 (2.5 คะแนน) จงหามวลต่อโมล (molar mass) ของกรดอ่อนชนิดนี้
- 9.2 (2 คะแนน) จงทำนายสูตรโมเลกุลและสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของกรดอ่อน (ถ้าตอบเกินจะถูกหักคะแนน)
- 9.3 (1.5 คะแนน) ถ้าไทเทรตสารละลายกรดอ่อนข้างต้นด้วยสารละลาย NaOH ได้กราฟการไทเทรตดังรูป

จงเรียงลำดับความเข้มข้นของ  $H_2A$ ,  $HA^-$  และ  $A^{2-}$  จากมากไปน้อย ที่พบ ณ จุดที่ 1, 2 และ 3 ในกราฟการไทเทรต

กำหนดให้ใช้  $H_2A$  แทนกรดอ่อนชนิดนี้ และสมการการแตกตัวของน้ำ  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$



## โจทย์ข้อที่ 10 (4 คะแนน)

จงหา pH ของสารละลาย Z จากข้อมูลต่อไปนี้

X คือสารละลายกรดอ่อน HA เข้มข้น 0.20 M

Y คือสารละลายเกลือ NaA เข้มข้น 0.010 M มี pH = 8.00

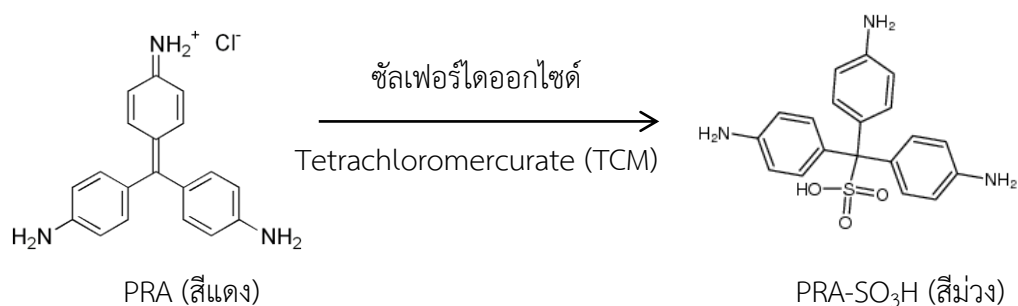
Z คือสารละลาย X ปริมาตร 40.0 mL ที่เติมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.25 M ปริมาตร 32.0 mL



## โจทย์ข้อที่ 11 (11 คะแนน)

ในปัจจุบัน โรงไฟฟ้าที่ใช้การเผาไหม้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง มีระบบการกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งเป็นมลพิษในอากาศโดยพ่นละอองน้ำทะเลผ่านแก๊สที่เกิดจากเผาไหม้ (Flakt's seawater flue gas desulfurization)

- 11.1 (0.5 คะแนน) เขียนปฏิกิริยาการเผาไหม้ของซัลเฟอร์ในถ่านหิน
- 11.2 (1 คะแนน) เมื่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์อยู่ในอากาศและสัมผัสกับแสงแดดจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นแก๊สชนิดใหม่ซึ่งสามารถรวมตัวกับความชื้นในอากาศ เช่น ไอน้ำ น้ำฝน กลายเป็นฝนกรด เขียนปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และปฏิกิริยาแสดงการเกิดฝนกรดของแก๊สชนิดใหม่นี้
- 11.3 (3 คะแนน) การหาปริมาณแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในอากาศทำได้โดยผ่านอากาศลงในสารละลาย Pararosaniline (PRA) จะเกิดปฏิกิริยาเป็นสาร Pararosaniline methanesulfonic acid (PRA-SO<sub>3</sub>H) ซึ่งมีสีม่วง แสดงดังสมการ



หลังจากนั้น นำสาร PRA-SO<sub>3</sub>H ไปวัดการดูดกลืนแสงและเทียบกับกราฟเทียบมาตรฐาน (calibration curve) จะทำให้ทราบปริมาณแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยค่าการดูดกลืนแสงแปรผันโดยตรงกับปริมาณสาร

ผลการวัดการดูดกลืนแสงของ PRA-SO<sub>3</sub>H ของสารมาตรฐาน แสดงดังตาราง

ปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (μg/m <sup>3</sup> )	50	100	200	400	600
การดูดกลืนแสงของ PRA-SO <sub>3</sub> H	0.051	0.115	0.188	0.397	0.588

จงเขียนกราฟเทียบมาตรฐานการดูดกลืนแสง และหาปริมาณแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในตัวอย่างอากาศที่มีค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 0.265

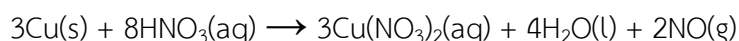
- 11.4 (2 คะแนน) ถ้าเผาถ่านหินที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบโดยเฉลี่ย 0.40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วันละ 5.0 ตัน จะทำให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ปีละกี่ตัน (กำหนดให้ 1 ปีมี 365 วัน)

- 11.5 (4.5 คะแนน) โรงไฟฟ้าถ่านหินนิยมนำน้ำทิ้งบริเวณใกล้ทะเล เนื่องจากการกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ด้วยการฟ่นละอองน้ำทะเลเป็นวิธีที่ประหยัดและมีประสิทธิภาพสูง โดยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศและไอออนในน้ำทะเลกลายเป็นซัลเฟตไอออน น้ำทะเลประกอบด้วยคาร์บอเนตไอออน  $250 \mu\text{mol/L}$  และไฮโดรเจนคาร์บอเนตไอออน  $1,800 \mu\text{mol/L}$  จึงมีฤทธิ์เป็นเบสอ่อนและเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ น้ำทะเลที่ผ่านกระบวนการกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะปล่อยกลับลงสู่ทะเลได้ ต้องมีค่า pH ไม่ต่ำกว่า 7.5
- จงคำนวณปริมาณน้ำทะเล ( $\text{m}^3$ ) ที่น้อยที่สุด ใน 1 วัน ที่โรงไฟฟ้าต้องใช้กำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากการเผาถ่านหินในข้อ 11.4
- กำหนดให้  $\text{H}_2\text{CO}_3$  มีค่า  $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$

**โจทย์ข้อที่ 12 (10 คะแนน)**

ทองแดงเป็นโลหะที่ใช้ผลิตอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ ใช้ผสมกับโลหะอื่นเป็นโลหะผสม เช่น ทองเหลือง ทองสัมฤทธิ์ ใช้ทำเหรียญกษาปณ์ เครื่องประดับ และประติมากรรมต่าง ๆ เช่น อนุสาวรีย์ย่าเหลในพระราชวังสนามจันทร์ จังหวัดนครปฐม ที่หล่อด้วยทองแดง

- 12.1 (3 คะแนน) ทองเหลือง (brass) เป็นโลหะผสมของทองแดงและสังกะสี ผลิตได้โดยการแยกสลายสารละลายผสมของ  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  ด้วยไฟฟ้า ถ้า 65.0% ของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ทำให้เกิด  $\text{Cu(s)}$  และ 35.0% ทำให้เกิด  $\text{Zn(s)}$  ทองเหลืองที่ได้มีร้อยละโดยมวลของทองแดงเป็นเท่าใด ถ้าถือว่า เมื่อสิ้นสุดการแยกสลายสารละลายผสมด้วยไฟฟ้า ในสารละลายยังคงมี  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  เหลืออยู่
- 12.2 (4 คะแนน) ในการชุบอุปกรณ์ตกแต่งบ้านชิ้นหนึ่งด้วยทองแดง โดยใช้เซลล์ที่มีสารละลาย  $\text{CuSO}_4$  เข้มข้น 0.0100 M และมี  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เพียงพอที่จะทำให้สารละลายมี pH 4.00 ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  และความดัน 1.00 atm
- 12.2.1 จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แคโทด แอโนด และปฏิกิริยารวมของเซลล์
- 12.2.2 ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าภายนอกน้อยที่สุดเท่าใดเพื่อให้เกิดกระบวนการชุบด้วยทองแดง ถ้าไม่คำนึงถึงความต้านทานภายในเซลล์ และความต่างศักย์เกิน (overvoltage)
- 12.3 (3 คะแนน) ทองแดงทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) อย่างรวดเร็ว ให้แก๊สผสมของ NO และ  $\text{NO}_2$  ดังสมการ



อัตราส่วนโดยปริมาตรของแก๊สทั้งสองขึ้นกับความเข้มข้นของ  $\text{HNO}_3$  เนื่องจาก NO,  $\text{NO}_2$  และ  $\text{HNO}_3$  อยู่ในสมดุลดังสมการ  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{NO(g)} \rightleftharpoons 3\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(l)}$

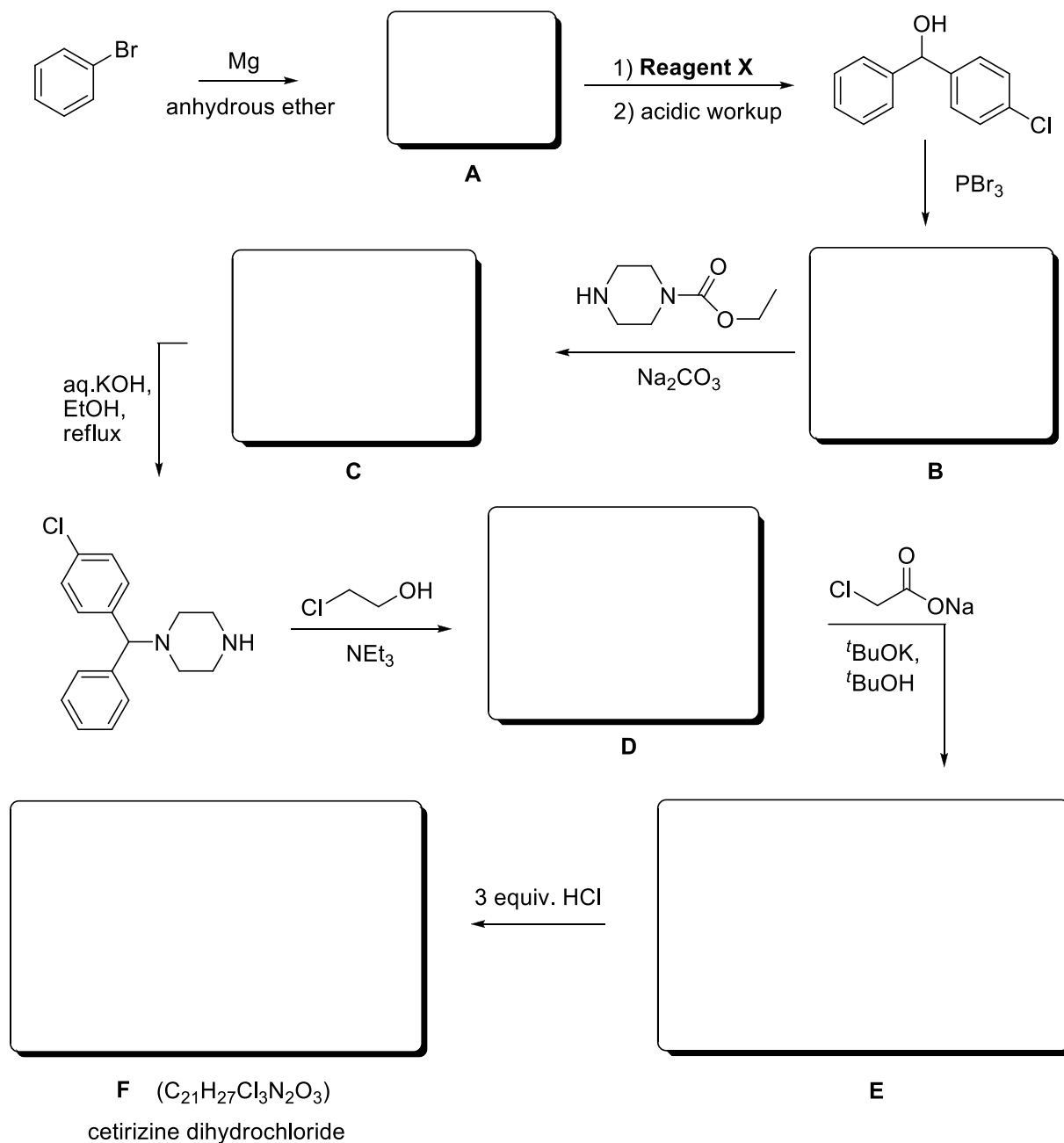
12.3.1 จงคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานี้ที่  $25^\circ\text{C}$

12.3.2 ถ้าต้องการให้แก๊สผสมที่เกิดขึ้นมีแก๊ส  $\text{NO}_2$  0.20% โดยโมล ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  และความดัน 1.00 atm ต้องใช้กรดไนตริกเข้มข้นเท่าใด

สมมติว่า ไม่มีแก๊สชนิดอื่น และความเข้มข้นของกรดไนตริกที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้

## Problem 13 (9 Points)

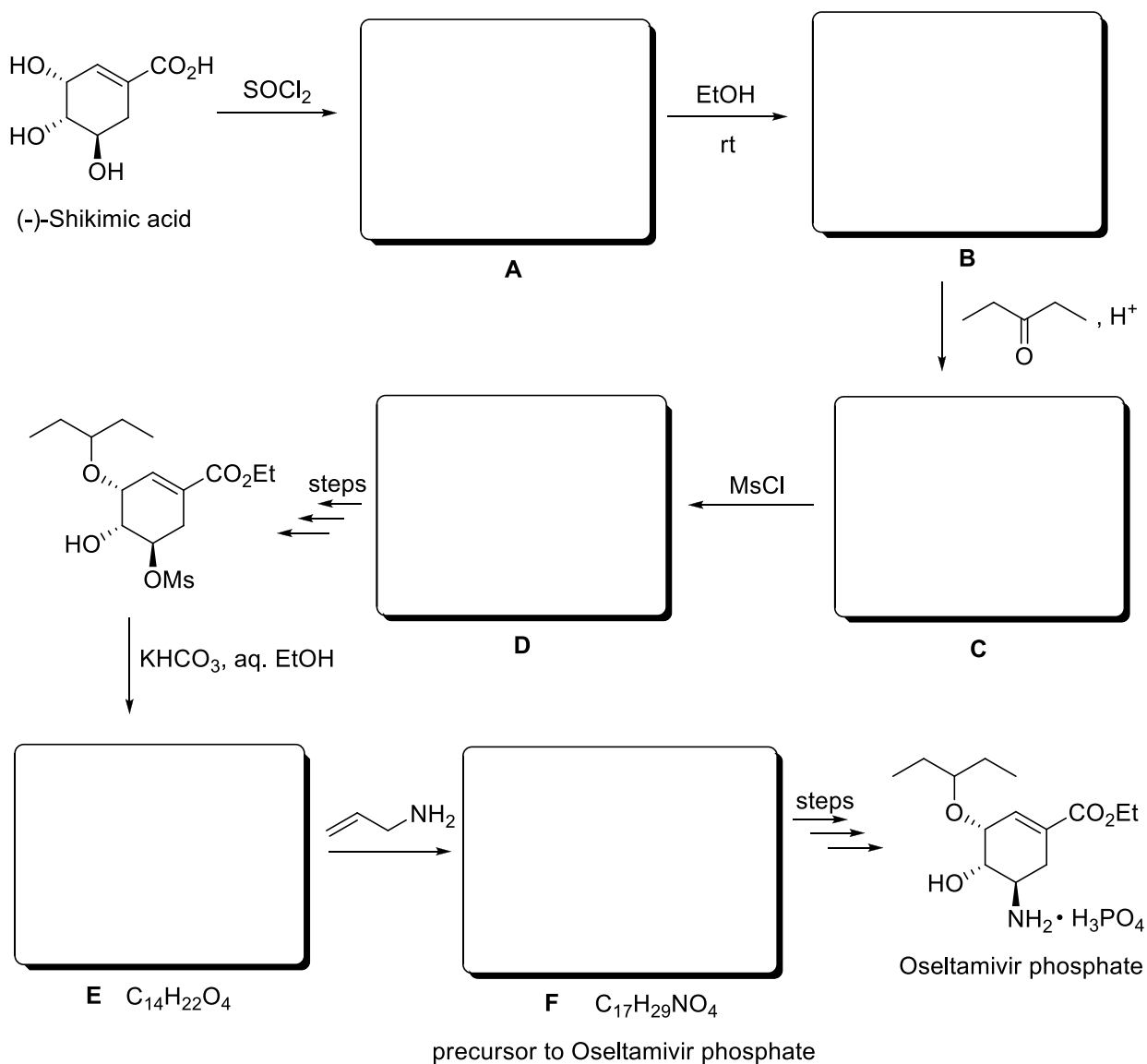
Cetirizine is an antihistamine widely used in its dihydrochloride form in the market as an allergy medicine. One of the synthetic pathways to prepare Cetirizine is as follows:



- 13.1 (6 points) Draw the structures of compounds **A** to **E** and the structure of **reagent X**.
- 13.2 (2 points) Draw the structure of compound **F** as its ionic form with the protons at their correct positions.
- 13.3 (1 point) Propose a reagent which may also be used instead of  $\text{PBr}_3$  to give compound **B**.

Problem 14 (7 Points)

In the past 6 months, Influenza A has been widely spread in the communities. Oseltamivir, or its trade name Tamiflu, is an antiviral medicine prescribed for the cure of Influenza A and other viral infectious diseases. The scheme below is one of many synthetic pathways to Oseltamivir, this one in its phosphate form.



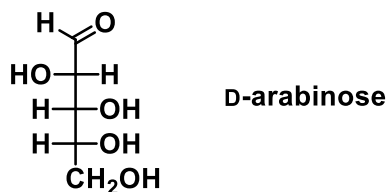
$\text{MsCl}$  (Methanesulfonyl chloride) =  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

Draw the structures of compounds **A** to **F**.

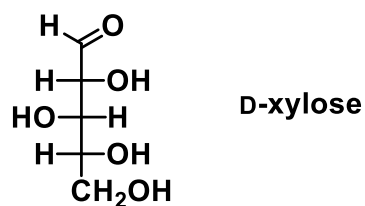
## Problem 15 (13.5 points)

Answer the following questions about some monosaccharides.

- 15.1 (2 points) Draw the structure (Fischer projection) of C3 epimer of D-arabinose.



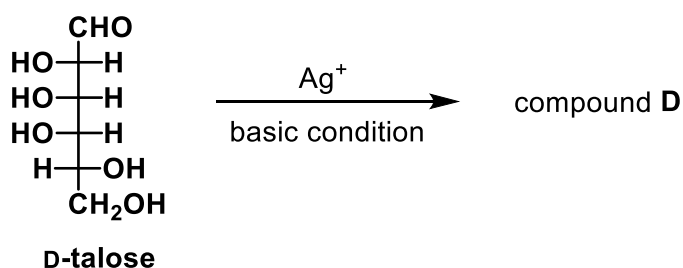
- 15.2 (2 points) Draw the structure (Fischer projection) of the enantiomer of D-xylose.



- 15.3 (4.5 points) When sugar **A** reacts with  $\text{NaBH}_4$ , the product is a meso compound **C**. Interestingly, another sugar (**B**) also reacts with  $\text{NaBH}_4$  to give the same product **C**. Draw the structure (Fischer projection) of **A**, **B** and **C** using the following information: 1) all compounds have 5 carbon atoms; 2) each **A** and **B** has an aldehyde functional group.



- 15.4 (3 points) Draw the structure (Fischer projection) of saccharide **D**, which is the product from a reaction between D-talose and Tollens' reagent ( $\text{Ag}^+$  in basic solution). After purification, approximate the pH range if saccharide **D** is dissolved in water.



- 15.5 (2 points) Draw the structure of L-talose.