



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 11
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2 มิถุนายน 2558

เวลา 08:30 – 13:30 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

ศูนย์ สอวน.

เลขประจำตัวสอบ.....

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

1. ข้อสอบภาคทฤษฎีมีคะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
2. ให้นักเรียนตรวจสอบเอกสารก่อนลงมือทำ ดังนี้
 - 2.1 ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 13 ข้อ 19 หน้า (รวมปกและตารางธาตุ)
 - 2.2 กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 27 หน้า (รวมปก)
3. นักเรียนจะลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลา” ให้นักเรียนหยุดทำข้อสอบทันที และรวบรวมกระดาษคำถามและกระดาษคำตอบใส่ซองไว้เหมือนเดิม วางบนโต๊ะ รอให้กรรมการเก็บข้อสอบให้เรียบร้อย นักเรียนจึงจะออกจากห้องสอบได้
4. ให้เขียนคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือสีดำที่จัดเตรียมให้เท่านั้น โดยเขียนให้ตรงกับข้อและเขียนในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระดาษคำถามเท่านั้น
5. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีทำตามคำสั่งของโจทย์ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลขต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญหรือทศนิยมตามที่กำหนด
6. ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
7. ห้ามนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
8. ในระหว่างการสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางบนโต๊ะได้
9. ห้ามคุยหรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ

กรณีทุจริตหรือส่อทุจริตใด ๆ นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

ข้อมูลที่กำหนดให้

ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant): $R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 0.082 \text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol}$

ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant) = 96,500 C

$0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$

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

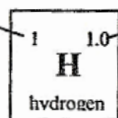
เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number) = 6.02×10^{23}

ตารางธาตุ

																<div>11.0Hhydrogen</div>																		<div>24.0Hehelium</div>	
IA		IIA		Transition Elements																IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA											
36.9Li lithium	49.0Be beryllium																	510.8B boron	612.0C carbon	714.0N nitrogen	816.0O oxygen	919.0F fluorine	1020.2Ne neon												
1123.0Na sodium	1224.3Mg magnesium	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	II B	1327.0Al aluminum	1428.1Si silicon	1531.0P phosphorus	1632.1S sulfur	1735.5Cl chlorine	1839.9Ar argon																			
1939.1K potassium	2040.1Ca calcium	2145.0Sc scandium	2247.9Ti titanium	2350.9V vanadium	2452.0Cr chromium	2554.9Mn manganese	2655.8Fe iron	2758.9Co cobalt	2858.7Ni nickel	2963.5Cu copper	3065.4Zn zinc	3169.7Ga gallium	3272.6Ge germanium	3374.9As arsenic	3479.0Se selenium	3579.9Br bromine	3683.8Kr krypton																		
3785.5Rb rubidium	3887.6Sr strontium	3988.9Y yttrium	4091.2Zr zirconium	4192.9Nb niobium	4295.9Mo molybdenum	4398.9Tc technetium	44101.1Ru ruthenium	45102.9Rh rhodium	46106.4Pd palladium	47107.9Ag silver	48112.4Cd cadmium	49114.8In indium	50118.7Sn tin	51121.8Sb antimony	52127.6Te tellurium	53126.9I iodine	54131.3Xe xenon																		
55132.9Cs cesium	56137.3Ba barium	57138.9La lanthanum	72178.5Hf hafnium	73180.9Ta tantalum	74183.9W tungsten	75186.2Re rhenium	76190.2Os osmium	77192.2Ir irridium	78195.1Pt platinum	79197.0Au gold	80200.6Hg mercury	81204.4Tl thallium	82207.2Pb lead	83209.0Bi bismuth	84(209)Po polonium	85(210)At astatine	86(222)Rn radon																		
87(223)Fr francium	88(226)Ra radium	89(227)Ac actinium	104(267)Rf rutherfordium	105(262)Db dubnium	106(271)Sg seaborgium	107(272)Bh bohrium	108(270)Hs hassium	109(276)Mt meitrenium	110(281)Ds damstardium	111(280)Rg roentgenium	112(285)Cn copernicium	113(284)Unt ununtrium	114(289)Fl flerovium	115(288)Uup ununpentium	116(293)Lv livermorium	117(294)Uus ununseptium	118(294)Uuo ununoctium																		

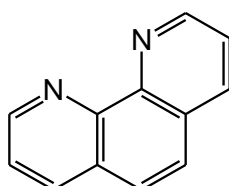
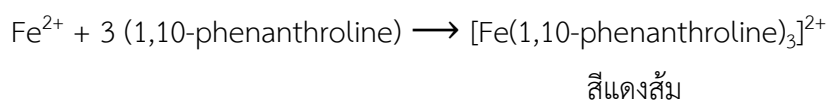
Lanthanide series

58 140.1 Ce cerium	59 140.9 Pr praseodymium	60 144.2 Nd neodymium	61 (145) Pm promethium	62 150.0 Sm samarium	63 152.0 Eu europium	64 157.3 Gd gadolinium	65 158.9 Tb terbium	66 162.5 Dy dysprosium	67 164.9 Ho holmium	68 167.3 Er erbium	69 168.9 Tm thulium	70 173.0 Yb ytterbium	71 175.0 Lu lutetium
90 232.0 Th thorium	91 231.0 Pa protactinium	92 238.0 U uranium	93 237.0 Np neptunium	94 (244) Pu plutonium	95 (243) Am americium	96 (247) Cm curium	97 (247) Bk berkelium	98 (251) Cf californium	99 (254) Es einsteinium	100 (257) Fm fermium	101 (258) Md mendelevium	102 (255) No nobelium	103 (256) Lr lawrencium

Atomic
numberAtomic
mass

โจทย์ข้อที่ 1 (16 คะแนน)

- 1.1 (5 คะแนน) เพอร์รัสไอออน Fe(II) ในรูปเพอร์รัสซัลเฟตและเพอร์รัสฟูมาเรต ใช้เป็นยาเสริมธาตุเหล็ก การวิเคราะห์ปริมาณ Fe(II) ในสารตัวอย่างทำได้โดยให้ Fe(II) รวมกับ 1,10-ฟีแนนโทรีน (โครงสร้าง ดังรูปที่ 1) ได้สารประกอบเชิงซ้อนสีแดงส้ม มีสูตรเป็น $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ ดังสมการ



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างของ 1,10-ฟีแนนโทรีน

เมื่อเปิดสารตัวอย่างซึ่งเป็นเพอร์รัสซัลเฟตและเพอร์รัสฟูมาเรตมา 10.00 mL ใส่ในขวดวัดปริมาตร เติมนิโตรเจนไฮดรอกไซด์ไฮโดรคลอไรด์ (hydroxylamine hydrochloride) จำนวน 1.0 mL เพื่อรีดิวซ์ Fe(III) ที่อาจปนมาให้เป็น Fe(II) แล้วเติม 1,10-ฟีแนนโทรีน จำนวน 4.0 mL ตามด้วยการเติมน้ำละลายบัฟเฟอร์ ลงไป 2.5 mL จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 50.00 mL ตั้งทิ้งไว้ 10 นาที แล้วนำสารละลายตัวอย่างที่เจือจางแล้ว (X) ไปวัดแอมพลิจูดของสารประกอบเชิงซ้อนนี้ที่ความยาวคลื่น 508 nm โดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ได้เท่ากับ 0.500

กำหนดค่าแอมพลิจูดของชุดสารละลายมาตรฐาน Fe(II) 0.1000 mg/mL ที่ปริมาตรต่าง ๆ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีเดียวกับข้างต้นได้ผลดังนี้

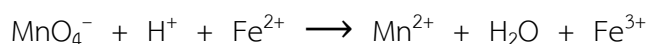
ปริมาตรสารละลายมาตรฐาน Fe(II) (mL)	แอมพลิจูด
0.00	0.000
0.50	0.120
1.00	0.250
1.50	0.370
2.50	0.610

- 1.1.1 จงสร้างกราฟมาตรฐานจากตารางข้างต้นโดยการพล็อตค่าแอมพลิจูดกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน Fe(II) เป็น mg/L แสดงวิธีหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง X จากกราฟ และคำนวณหาความเข้มข้นของ Fe(II) ในสารตัวอย่าง (mg/L)

- 1.1.2 จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจาก Fe(II) กับ 1,10-ฟีแนนโทรีน

- 1.2 (7 คะแนน) ถ้าในสารละลายตัวอย่างเหล็กมีทั้ง Fe(II) และ Fe(III) เมื่อนำสารละลายตัวอย่างปริมาตร 25.00 mL มาไทเทรตกับ 0.0200 M KMnO_4 (ในกรดซัลฟิวริกเจือจาง) จำนวน 23.45 mL ไอออน Fe(II) ทั้งหมดจะถูกออกซิไดส์ไปเป็น Fe(III) หลังจากนั้นนำสารละลายมาทำปฏิกิริยากัลโลหะสังกะสีเพื่อเปลี่ยน Fe(III) ทั้งหมดให้เป็น Fe(II) และนำสารละลายที่ได้มาไทเทรตกับสารละลาย 0.0200 M KMnO_4 ใช้ปริมาตรเท่ากับ 40.18 mL

1.2.1 จงดุลสมการต่อไปนี้



- 1.2.2 หาคำนวณมิลลิโมลรวมของไอออน Fe ในสารละลาย 25.00 mL (ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

- 1.2.3 หาคความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออน Fe(II) ในสารตัวอย่าง (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)

- 1.2.4 หาคความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออน Fe(III) ในสารตัวอย่าง (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)

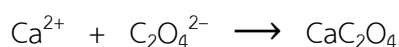
- 1.3 (4 คะแนน) กำหนดค่าผลคูณการละลายของ $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 4.5 \times 10^{-37}$

- 1.3.1 ถ้าต้องการเตรียมสารละลายไอออน Fe(III) ในน้ำให้มีความเข้มข้น 0.0100 M โดยไม่มีตะกอนของ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ จะต้องปรับให้สารละลายมี pH สูงสุดไม่เกินเท่าไร

- 1.3.2 จงคำนวณหา pH ที่ทำให้ไอออน Fe(III) ในสารละลาย ตกตะกอนเป็นเหล็กไฮดรอกไซด์ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ อย่างสมบูรณ์ (โดยให้ถือว่า มีไอออน Fe(III) เหลืออยู่น้อยกว่า 0.1 mg ต่อสารละลาย 100 mL)

โจทย์ข้อที่ 2 (7 คะแนน)

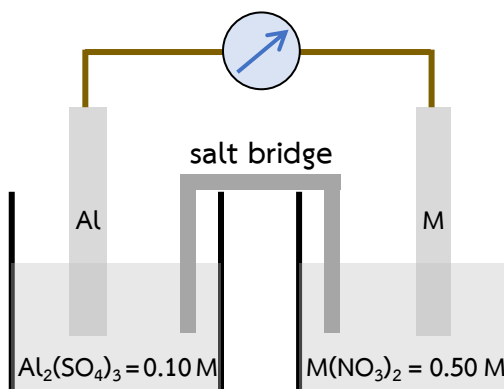
ในประเทศเมืองหนาว มีการใช้ CaCl_2 ผสมกับ NaCl เพื่อละลายหิมะและน้ำแข็งบนถนน การวิเคราะห์หาปริมาณ CaCl_2 ที่อยู่ในของผสม นักเคมีได้นำของผสมตัวอย่างมา 2.463 g ละลายน้ำ และเติม $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (sodium oxalate) เพื่อตกตะกอน CaC_2O_4 ออกมา ดังสมการ



หลังจากนั้นกรองตะกอน CaC_2O_4 นำมาละลายในสารละลายกรดซัลฟิวริกได้กรด $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย 0.01000 M KMnO_4 พบว่า ใช้สารละลาย KMnO_4 ไป 21.62 mL

- 2.1 (1 คะแนน) จงเขียนและดุลสมการการไทเทรตที่เกิดขึ้น
- 2.2 (2 คะแนน) จงคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของ CaCl_2 ในของผสม
- 2.3 (4 คะแนน) ถ้าของผสมตัวอย่างประกอบด้วย CaCl_2 0.10 g และ NaCl 2.85 g นำมาละลายในน้ำ 20 g จงหาจุดเยือกแข็งของสารละลายผสมนี้
(กำหนดค่า K_f ของน้ำ = $1.86^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg}$ และ van't Hoff factor ของ $\text{CaCl}_2 = 3$, ของ $\text{NaCl} = 2$)

โจทย์ข้อที่ 3 (7 คะแนน)



จากแผนภาพ ถ้าสารละลาย Al^{3+} มีปริมาตรเป็นสองเท่าของสารละลาย M^{2+} เมื่อปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลเป็นเวลา t ณ อุณหภูมิ 25°C พบว่า สารละลาย M^{2+} มีความเข้มข้นเปลี่ยนไป 0.36 mol/L และศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเป็น 1.515 V สมมติว่า การเปลี่ยนแปลงในเชิงไฟฟ้าเคมีนี้ไม่ทำให้ปริมาตรของสารละลายเปลี่ยนแปลง

กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโลหะบางชนิดที่ 25°C (V)

$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Al}_{(\text{s})}$	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Mn}_{(\text{s})}$	-1.18
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	-0.76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Cr}_{(\text{s})}$	-0.74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Fe}_{(\text{s})}$	-0.44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Cd}_{(\text{s})}$	-0.40
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Co}_{(\text{s})}$	-0.28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Ni}_{(\text{s})}$	-0.25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Sn}_{(\text{s})}$	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Pb}_{(\text{s})}$	-0.13
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{H}_{2(\text{g})}$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	0.34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{Hg}_{(\text{l})}$	0.79
$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Ag}_{(\text{s})}$	0.80
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Au}_{(\text{s})}$	1.50

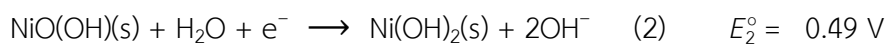
3.1 (5 คะแนน) จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้ว M และทำนายว่า M คือโลหะชนิดใด

3.2 (2 คะแนน) ถ้าทำการทดลองเหมือนข้างต้น แต่เปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 50°C วัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้ 1.505 V ค่า E°_{cell} ที่ 50°C จะเป็นเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 4 (4 คะแนน)

แบตเตอรี่ชนิด Ni-Cd (เรียกว่า NiCad) ใช้ในเครื่องมือที่พกพาสะดวก เช่น โทรศัพท์มือถือ แบตเตอรี่นี้มีอายุการใช้งานสูง สามารถใส่ประจุได้มากถึง 2000 ครั้ง

แบตเตอรี่นี้ประกอบด้วย 2 ครึ่งเซลล์ คือ



เมื่อ E° = ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานที่ 25 °C

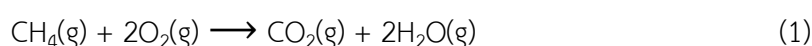
- 4.1 (2.5 คะแนน) เมื่อเริ่มปล่อยประจุ (discharge) แคตโอดในแบตเตอรี่อยู่ในรูปธาตุหรือสารประกอบไฮดรอกไซด์ เพราะเหตุใด และมีมวลเท่าใดจึงทำให้แบตเตอรี่มีความจุ 0.750 Ah (Ampere-hour)
- 4.2 (1.5 คะแนน) หลังจากใช้แบตเตอรี่จนหมดประจุแล้ว นำไปใส่ประจุใหม่ (recharge) โดยใช้กระแสไฟฟ้า 0.350 A จะต้องใช้เวลานานกี่ชั่วโมงเพื่อให้มีประจุเท่าเดิม และสมมุติว่ามีประสิทธิภาพในการใส่ประจุเพียง 90 %

โจทย์ข้อที่ 5 (7 คะแนน)

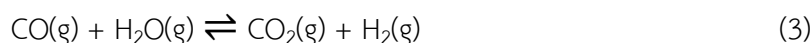
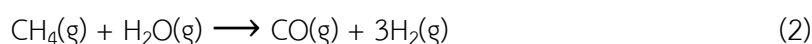
กำหนดค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการก่อเกิด (standard enthalpy of formation, $\Delta_f H^\circ$) และเอนโทรปีมาตรฐาน (standard entropy, S°) ของสารต่าง ๆ ดังตารางนี้

ค่า	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-74.9	-241.8	-110.5	-393.5	0.00	0.00
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	186	189	198	214	131	205

แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่ได้รับความสนใจเพราะการเผาไหม้ไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นมลภาวะในบรรยากาศเกิดขึ้น เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาการเผาไหม้ของแก๊สธรรมชาติ เช่น มีเทน (สมการที่ 1)



การผลิตแก๊สไฮโดรเจนในอุตสาหกรรม ใช้ปฏิกิริยา steam reforming จากมีเทน (สมการที่ 2) ที่อุณหภูมิ $700 - 1,100^\circ\text{C}$ แต่ทำให้เกิดแก๊ส CO ที่เป็นพิษ จึงต้องกำจัดโดยใช้ปฏิกิริยา Water Gas Shift ที่อุณหภูมิ $200 - 250^\circ\text{C}$ (สมการที่ 3) ซึ่งทำให้ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และได้แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วย



- 5.1 (2 คะแนน) ถ้านำพลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของแก๊สมีเทนในสมการที่ 1 มาใช้ทำปฏิกิริยาในสมการที่ 2 เพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจน 1 mol จะต้องใช้แก๊สมีเทนกี่โมล
- 5.2 (2 คะแนน) ถ้าต้องการแก๊สไฮโดรเจนรวมทั้งหมด 1 kg โดยใช้ 3 ปฏิกิริยาร่วมกัน คือ ใช้สมการที่ 1 เพื่อนำพลังงานที่ได้ไปทำปฏิกิริยาในสมการที่ 2 และกำจัด CO โดยใช้ปฏิกิริยาในสมการที่ 3 จะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นทั้งหมดกี่กิโลกรัม
- 5.3 (2 คะแนน) ถ้าใช้แก๊สไฮโดรเจน 1 kg ที่ผลิตจากกระบวนการในข้อ 5.2 เป็นเชื้อเพลิงในปฏิกิริยาเผาไหม้ จะได้พลังงานเท่าใดในหน่วย MJ และถ้าต้องการได้พลังงานที่เท่ากันนี้ แต่ใช้น้ำมันดีเซลซึ่งมีสูตรโมเลกุลเฉลี่ย $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ เป็นเชื้อเพลิง และความร้อนจากการเผาไหม้น้ำมันดีเซลเฉลี่ยเท่ากับ 48.0 MJ/kg จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นทั้งหมดกี่กิโลกรัม
- 5.4 (1 คะแนน) จากผลการคำนวณจงสรุปว่า การผลิตแก๊สไฮโดรเจนในอุตสาหกรรมโดยใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงหรือการใช้น้ำมันดีเซลเป็นเชื้อเพลิง แบบใดเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่ากัน เพราะเหตุใด

โจทย์ข้อที่ 6 (18 คะแนน)

กำหนดให้แก๊สทุกชนิดในข้อนี้เป็น ideal gas

ปฏิกิริยาการสลายตัวของ dinitrogen pentoxide (N_2O_5) เป็นดังนี้



อัตราปฏิกิริยาการสลายตัวของ N_2O_5 เป็นดังสมการ

$$\text{rate} = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (2)$$

โดยที่ค่าคงที่อัตรา $k = 8.62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 35.0°C

NO_2 ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยา dimerization ได้อย่างรวดเร็ว และเข้าสู่สมดุลได้ทันที



โดยมีค่าคงที่สมดุล (K_p) เท่ากับ 3.68 และเอนทัลปีของปฏิกิริยา ($\Delta_r H^\circ$) เท่ากับ -57.2 kJ/mol

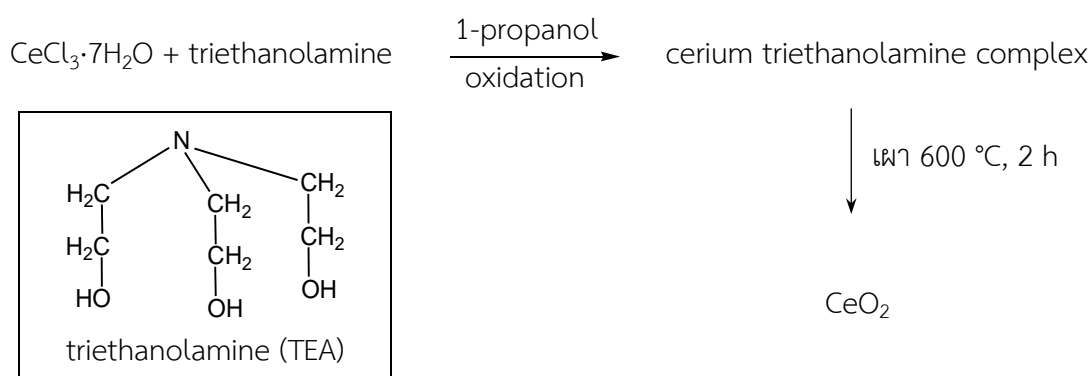
ถ้าทำปฏิกิริยาที่ปริมาตรคงที่และอุณหภูมิคงที่ 35.0°C โดยเริ่มต้นในระบบมีเพียง N_2O_5 0.200 bar

- 6.1 (1.5 คะแนน) จงคำนวณเวลาครึ่งชีวิตในการสลายตัวของ N_2O_5
- 6.2 (5.5 คะแนน) จงคำนวณความดันที่สมดุลเมื่อ N_2O_5 สลายตัวหมด และคำนวณร้อยละของ NO_2 ที่เกิดปฏิกิริยา dimerization
- 6.3 (6 คะแนน) จงคำนวณอุณหภูมิต่ำที่สุดที่ทำให้ NO_2 เกิดปฏิกิริยา dimerization ได้น้อยมาก ๆ (น้อยกว่า 5 % โดยโมล) จนประมาณได้ว่า ไม่เกิดปฏิกิริยา dimerization
- 6.4 (5 คะแนน) ถ้าทำปฏิกิริยาในระบบที่มีปริมาตรและอุณหภูมิคงที่ โดยเริ่มต้นความดันรวมของระบบ $= p_0$ จำนวนโมลของ $\text{N}_2\text{O}_5 = n_0$ และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่ไม่เกิดปฏิกิริยา dimerization จงเขียนสมการแสดงความดันรวมของระบบที่เวลา t ใด ๆ เมื่อกำหนดให้ α เป็นเศษส่วนโมลของ N_2O_5 ที่เกิดปฏิกิริยา ณ เวลา t ใด ๆ และจงเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสลายตัวของ N_2O_5 $\left(-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}\right)$ กับอัตราการเพิ่มความดันรวมของระบบ $\left(\frac{dp}{dt}\right)$

โจทย์ข้อที่ 7 (17 คะแนน)

ซีเรีย (ceria) หรือ cerium(IV) oxide (CeO_2) เป็นผงเซรามิก สีเหลืองซีด นำไปใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน เช่น เป็น catalyst เป็น antioxidant และผสมในครีมกันแดด เป็นต้น เนื่องจาก CeO_2 เป็นตัวนำออกซิเจนไอออนที่ดี (high oxygen ion conductor) จึงมีศักยภาพในการใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงของแข็ง (solid fuel cell) ผงซีเรียเตรียมได้จากการเผา cerium oxalate หรือ cerium hydroxide

โดยทั่วไปสมบัติทางกายภาพของผงเซรามิกขึ้นกับกระบวนการเตรียมซึ่งจะส่งผลต่อพฤติกรรมของสาร ปัจจุบันจึงมีการพัฒนาการเตรียมผงเซรามิกจากหลากหลายวิธี การสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของซีเรียเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้เตรียมผงซีเรีย เช่น ปฏิกิริยาข้างล่างนี้

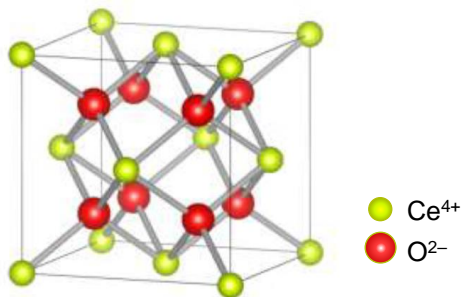


- 7.1 (11 คะแนน) ถ้าสารเชิงซ้อน cerium triethanolamine ไม่มีประจุ และมี conformational isomer ผลการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบในสารเชิงซ้อนแสดงดังตาราง (ส่วนที่เหลือเป็นออกซิเจน)

ธาตุ	Ce	C	H	N	Cl
% มวล	43.56	22.39	3.73	4.35	11.04

- 7.1.1 จงเขียนการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบย่อ (abbreviated electron configuration) ของซีเรียมไอออนในสารเริ่มต้น ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ที่ใช้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อน
- 7.1.2 จงแสดงการหาสูตรโมเลกุลของสารเชิงซ้อนนี้
- 7.1.3 สารเชิงซ้อนมีอัตราส่วน Ce : ligand เป็นเท่าใด
- 7.1.4 จงเขียนโครงสร้างของ TEA เมื่อทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ และเขียนวงกลมล้อมรอบตำแหน่งของ coordinating atom พร้อมแสดงอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) และประจุบนอะตอมด้วย (ถ้ามี)
- 7.1.5 เลขออกซิเดชันและเลขโคออร์ดิเนชันของซีเรียมในสารเชิงซ้อนเป็นเท่าใด
- 7.1.6 จงแสดง conformational isomer ที่คาดว่าเสถียรและเป็นไปได้ทั้งหมดของสารเชิงซ้อน cerium triethanolamine พร้อมระบุชื่อรูปทรงเรขาคณิต
- 7.1.7 ซีเรียมควรใช้ไฮบริดออร์บิทัลแบบใดในการสร้างพันธะกับลิแกนด์ และมีสมบัติแม่เหล็กแบบใด

- 7.2 (6 คะแนน) เมื่อเฟสสารเชิงซ้อนของซีเรียมจะเปลี่ยนไปเป็น CeO_2 เนื่องจากลิแกนด์สลายตัวไปหมด สารประกอบ CeO_2 มีหน่วยเซลล์ (unit cell) ดังแสดง



กำหนดรัศมีไอออน

$$r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.97 \text{ \AA}$$

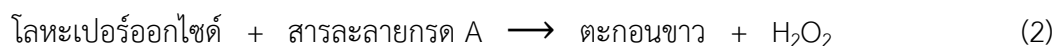
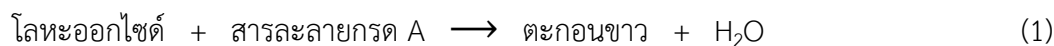
$$r_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$$

$$\text{ความหนาแน่นของ } \text{CeO}_2 = 7.65 \text{ g/cm}^3$$

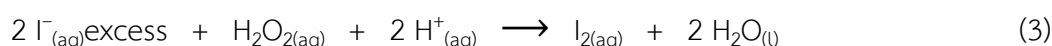
- 7.2.1 จงคำนวณหาประสิทธิภาพการบรรจุอะตอมในหน่วยเซลล์ (packing efficiency) ของ CeO_2
- 7.2.2 ในโครงสร้างของ CeO_2 เลขโคออร์ดิเนชันของ Ce และ O เป็นเท่าใด
- 7.2.3 เมื่อเจือ Gd^{3+} , Sm^{3+} หรือ Zr^{2+} ปริมาณเล็กน้อยลงในกระบวนการเตรียม CeO_2 จะได้ $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Gd}^{3+}$, Sm^{3+} หรือ Zr^{2+}) ซึ่งเป็นผลึกซีเรียที่ไม่สมบูรณ์ (เกิดตำหนิ, crystal defect) ขึ้นในโครงสร้าง ทำให้ $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ เป็นตัวนำ O^{2-} ไอออนได้ดียิ่งขึ้น จึงนำไปประยุกต์เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงได้ ถ้า Gd^{3+} เข้าแทนที่ตำแหน่งแลตทิซ (lattice site) ของ Ce^{4+} ในโครงสร้าง CeO_2 4 ตำแหน่ง จะเกิด oxygen vacancy ขึ้นกี่ตำแหน่งในโครงสร้างแลตทิซของ CeO_2

โจทย์ข้อที่ 8 (7 คะแนน)

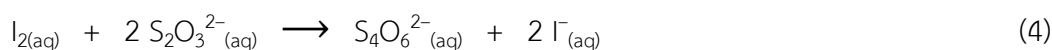
เมื่อเผาโลหะ M ได้สารผสมของโลหะออกไซด์และโลหะเปอร์ออกไซด์ โดยมีโลหะเปอร์ออกไซด์ผสมอยู่ 19.98 % โดยมวล นำสารผสมจำนวน 1.00 กรัม มาเติมสารละลายกรด A ซึ่งเป็นกรดแก่สามัญจะได้ตะกอนขาว ดังปฏิกิริยา



เมื่อกรองตะกอนออก แล้วเติมสารละลาย KI (ในกรด) ที่มากเกินไปพอ จะเกิด I_2 ขึ้น ดังปฏิกิริยา



ไทเทรตหาปริมาณ I_2 ที่เกิดขึ้นด้วยสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.10 M ใช้ปริมาตร 23.60 mL



- 8.1 (3 คะแนน) ถ้าจำนวนโมลของ H_2O_2 ที่เกิดขึ้นในสมการ (2) เท่ากับจำนวนโมลของโลหะเปอร์ออกไซด์ จงคำนวณหามวลอะตอมของโลหะ M
- 8.2 (1.5 คะแนน) M คือโลหะชนิดใด จงเขียนสูตรของโลหะออกไซด์และโลหะเปอร์ออกไซด์ของ M โดยใช้สัญลักษณ์ของธาตุในตารางธาตุแทนโลหะ M
- 8.3 (2.5 คะแนน) ตะกอนขาวที่เกิดขึ้นในสมการ (1) และ (2) คือสารใด และมีทั้งหมดจำนวนกี่กรัม

โจทย์ข้อที่ 9 (6 คะแนน)

ถ้าธาตุ 2 ชนิดทำปฏิกิริยาเคมีทั่วไป จะให้พลังงานน้อยกว่าปฏิกิริยานิวเคลียร์มาก เช่น ลิเทียมกับไฮโดรเจนเกิดปฏิกิริยาเคมี ดังนี้



แต่เมื่อเป็นปฏิกิริยานิวเคลียร์จะเกิดดังนี้



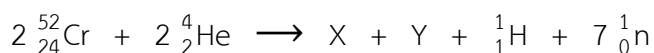
9.1 (4 คะแนน) จะต้องใช้ Li กี่กิโลกรัมทำปฏิกิริยากับ H_2 แล้วได้พลังงานเท่ากับการใช้ Li 1 โมล ในการเกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์

กำหนดมวลของอนุภาคต่าง ๆ (หน่วย amu) ดังนี้

$${}^7_3\text{Li} = 7.01600, \quad {}^1_1\text{H} = 1.00728, \quad {}^4_2\text{He} = 4.00260$$

$$\text{โดย } 1 \text{ MeV} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ J} \text{ และ } 1 \text{ amu} = 931 \text{ MeV}$$

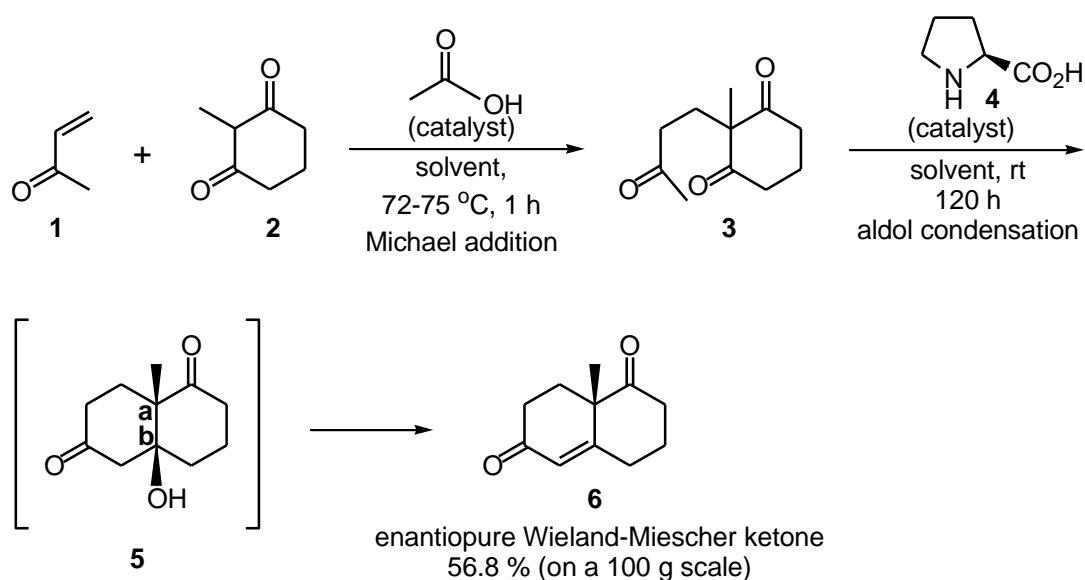
9.2 (2 คะแนน) เมื่อยิง ${}^{52}_{24}\text{Cr}$ ด้วยรังสีแอลฟา เกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์ดังนี้



ธาตุ X ให้อนุภาคโพสิตรอนแล้วเปลี่ยนเป็นธาตุ Y ส่วนธาตุ Y รวมกับรังสีบีตา 2 อนุภาค แล้วเปลี่ยนเป็น ${}^{52}_{23}\text{V}$ จงเขียนสัญลักษณ์นิวเคลียร์ของธาตุ X และ Y โดยใช้สัญลักษณ์ของธาตุตามตารางธาตุ

Problem 10 (11 points)

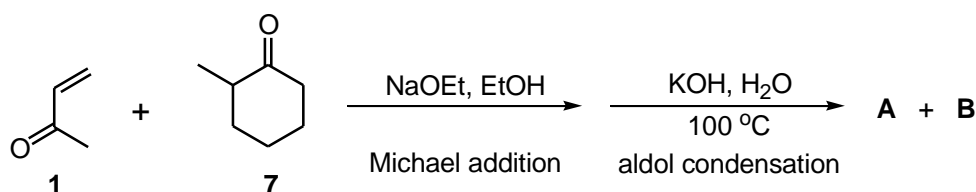
The Robinson annulation consists of two steps, which are the Michael addition and the aldol condensation. These two steps can be performed under either acidic or basic condition. The Robinson annulation can be used to synthesize the Wieland–Miescher ketone from methyl vinyl ketone (**1**) and 2-methyl-1,3-cyclohexanedione (**2**). This Wieland–Miescher ketone is used in the syntheses of many steroids possessing important biological properties and its enantiopure compound can be prepared using L-proline (**4**) as a chiral catalyst as shown below.



10.1 (1 point) From the synthesis shown above, write structural formula of the nucleophile, which is derived from **2**, in the Michael addition.

10.2 (1 point) Assign the absolute configuration at positions **a** and **b** of intermediate **5**.

10.3 (1 point) What would be the final Robinson product from the reaction shown below? Draw both stereoisomers **A** and **B**.



10.4 (2 points) Draw the mechanism of the Michael addition in question 10.3.

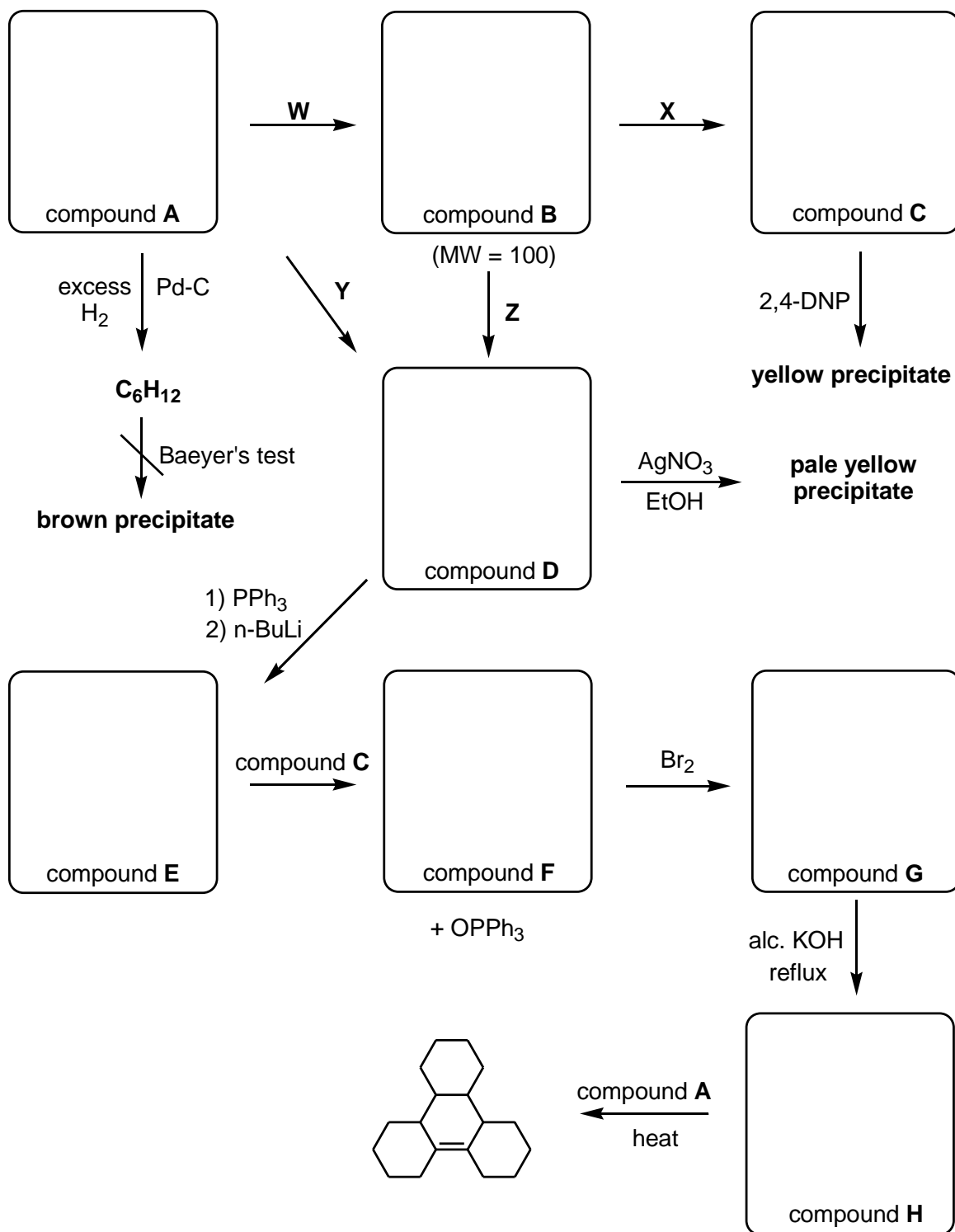
10.5 (1 point) From question 10.3, what would be the final Robinson product if compound **7** is treated with lithium diisopropylamide (LDA) in THF at -78 °C instead of NaOEt in EtOH?

- 10.6 (2 points) When a mixture of compounds **A** and **B** is treated with NH_2NH_2 followed by KOH (heat), compounds **D** and **E** are obtained. These products can then undergo a hydrogenation reaction. Draw all possible stereoisomers resulting from the hydrogenation of compounds **D** and **E**.
- 10.7 (2 points) Draw chair conformers of all products from question 10.6. Indicate all 1,3-diaxial interactions of the methyl group in each conformer.
- 10.8 (1 point) What are the stereochemical relations (identical, enantiomers, diastereomers) of the following compounds?
- 10.8.1 A and B.
- 10.8.2 Products from question 10.6.

Problem 11 (12 points)

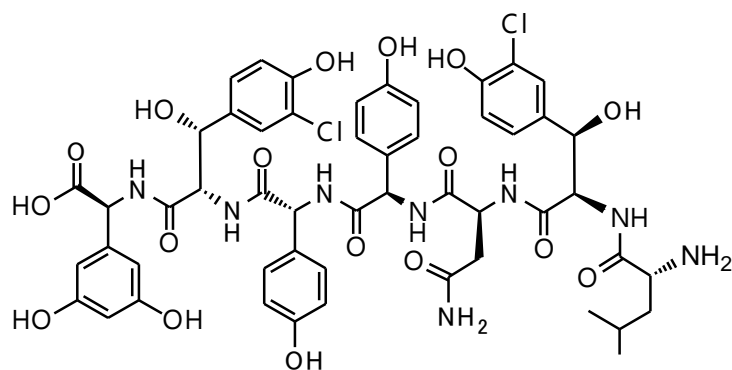
Give the most possible structures of compounds **A** – **H** in the boxes provided in the scheme below, and suggest an example or name of reagents **W** – **Z**.

(Note: 2,4-DNP = 2,4-dinitrophenylhydrazine, MW = molecular weight)



Problem 12 (5 points)

Vancomycin is the glycopeptide antibiotic, which is only given to patients when all other treatments fail. This compound is biosynthesized via the intermediate shown below.

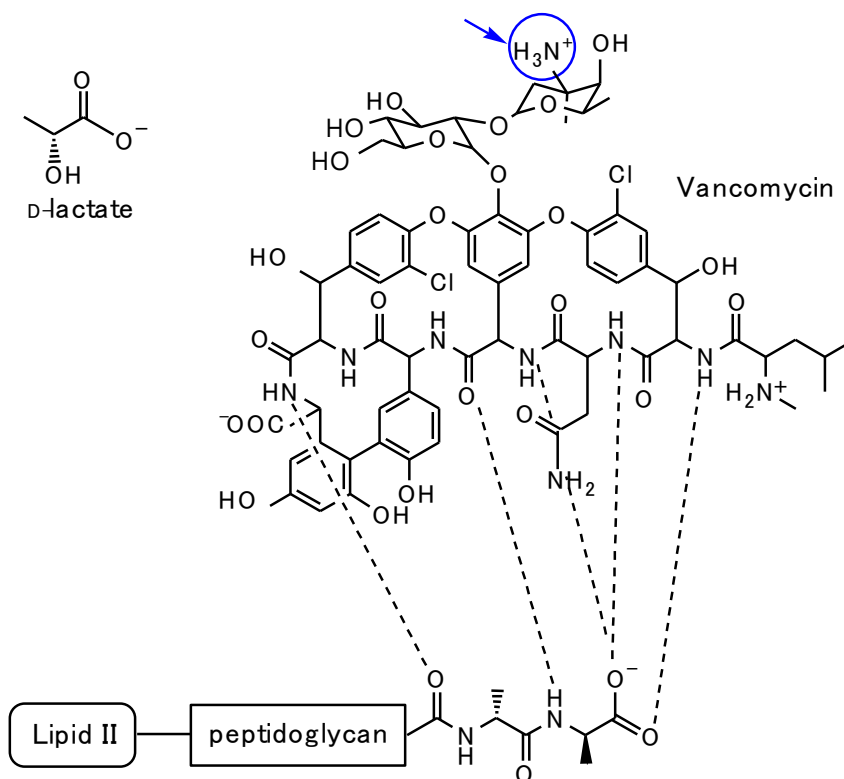


An intermediate of Vancomycin.

- 12.1 (3 points) Draw a circle around each peptide bond in the above structure. How many kinds of amino acids are there in the above structure with considering stereochemistry?
- 12.2 (2 points) From the above structure, draw Fischer projections with correct configurations of all amino acids containing only two chiral carbons.

Problem 13 (3 points)

Vancomycin inhibits the biosynthesis of bacterial cell wall by binding to the *N*-acyl-D-Ala-D-Ala termini of peptidoglycan and its precursor Lipid II. This binding occurs through five hydrogen bonds as dash lines (---) shown below. Currently, the emergence of vancomycin resistance is observed due to the biosynthesis of the *N*-acyl-D-Ala-D-Lactate instead of the *N*-acyl-D-Ala-D-Ala.



13.1 (2 points) From the given information, what happens to the hydrogen bonds when the terminus of peptidoglycan is replaced with lactate?

13.2 (1 point) Is the position indicated by the arrow acidic or basic? Give a reason.
