



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 11

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2 มิถุนายน 2558

เวลา 08:30 – 13:30 น.

เฉลยข้อสอบภาคทฤษฎี

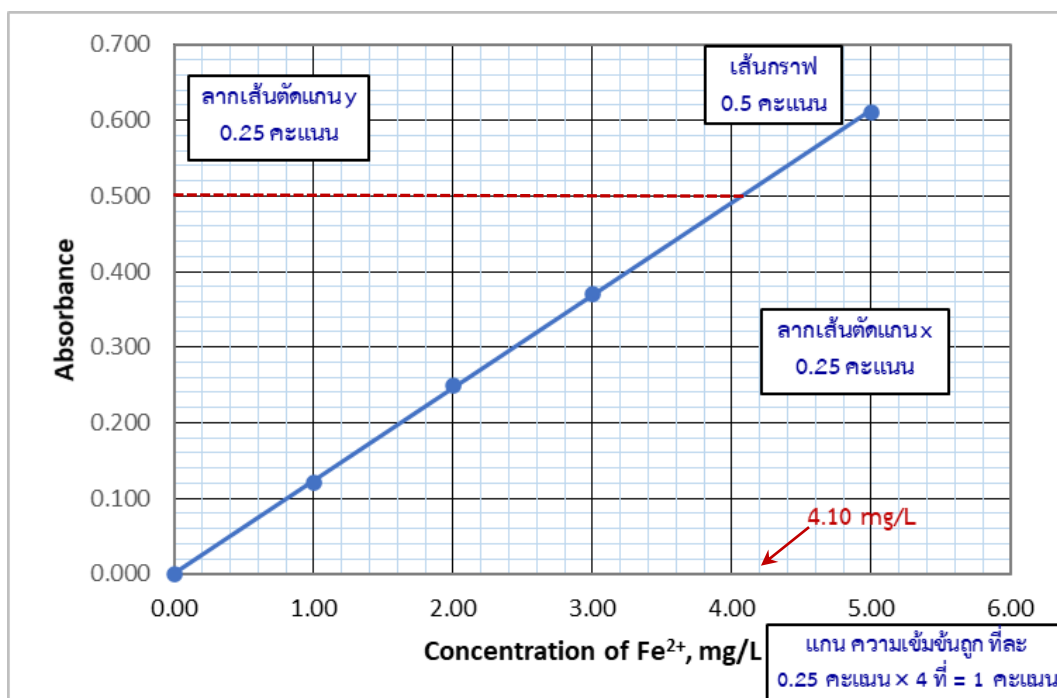
ศูนย์ สอวน.

เลขประจำตัวสอบ.....

เฉลยโจทย์ข้อที่ 1 (16 คะแนน)

1.1 (5 คะแนน)

1.1.1 (4 คะแนน)



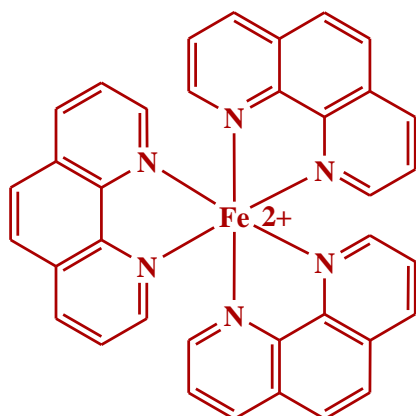
ความเข้มข้นที่อ่านได้จากกราฟ = 4.10 mg/L (0.5)

ความเข้มข้นของ Fe(II) ในสารละลาย X = 20.5 mg/L (0.5)

แสดงการคำนวณความเข้มข้นของ Fe(II) ในสารตัวอย่าง

$$C = \frac{4.10 \text{ mg/L} \times 50.00 \text{ mL}}{50.00 \text{ mL}} = 20.5 \text{ mg/L} \quad (1)$$

1.1.2 (1 คะแนน) สูตรโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจาก Fe(II) กับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน

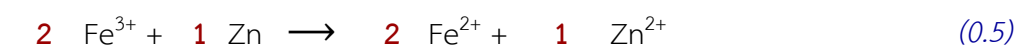


(1)

(ประจุ 0.25 แสดง interaction กับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน 3 กลุ่ม 0.75)

1.2 (7 คะแนน)

1.2.1 (1 คะแนน) ดุลสมการ



(ผิดที่ใดที่หนึ่งได้ศูนย์ทั้งสมการ และเลข 1 อาจไม่เขียนก็ได้)

1.2.2 (2 คะแนน)

จำนวนมิลลิโมลรวมของไอออน Fe = 4.02 mmol (0.5)

(ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ

0.5

0.5

0.5

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิโมลรวมของไอออน Fe} &= \frac{0.0200 \text{ mol MnO}_4^-}{\text{L}} \times 40.18 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol MnO}_4^-} \\ &= 4.018 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &= 4.018 \text{ mmol} = 4.02 \text{ mmol} \end{aligned}$$

1.2.3 (2.5 คะแนน)

ความเข้มข้นของไอออน Fe(II) = 0.0938 M (0.5)

(ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ

จำนวนโมลของ Fe^{2+} ในสารละลาย 25.00 mL

$$= \frac{0.0200 \text{ mol MnO}_4^-}{\text{L}} \times 23.45 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol MnO}_4^-} = 0.002345 \text{ mol}$$

0.5

0.5

0.5

ความเข้มข้นของ Fe^{2+} ในสารละลาย 25.00 mL

$$= \frac{0.002345 \text{ mol Fe}^{2+}}{25.00 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0938 \text{ mol/L} = 0.0938 \text{ M}$$

0.5

1.2.4 (1.5 คะแนน)

ความเข้มข้นของไอออน Fe(III) = 0.0669 M (0.5)

(ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ

ความเข้มข้นของ Fe^{3+} ในสารละลาย 25.00 mL

$$= \text{จำนวนโมลของไอออน Fe รวมใน 25.00 mL} - \text{จำนวนโมลของไอออน Fe}^{2+} \text{ ใน 25.00 mL} \quad (0.5)$$

$$= 0.004018 \text{ mol} - 0.002345 \text{ mol} = 0.001673 \text{ mol}$$

$$\text{ความเข้มข้นของไอออน Fe}^{3+} \text{ ในสารละลาย 25.00 mL} = \frac{0.001673 \text{ mol Fe}^{3+}}{25.00 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \quad (0.5)$$

$$= 0.06692 \text{ mol/L} = 0.0669 \text{ M}$$

1.3 (4 คะแนน)

1.3.1 (2 คะแนน)

สารละลายจะต้องมี pH สูงสุดไม่เกิน

2.55

(0.5)

(ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ

ถ้าต้องการเตรียมสารละลายไอออน Fe(III) เข้มข้น 0.0100 M

หา pH ที่ทำให้ Fe^{3+} เริ่มตกตะกอน

$$K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 4.5 \times 10^{-37}$$

ในสารละลายมี

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.010 \text{ M}$$

$$\therefore [\text{OH}^-]^3 = \frac{K_{sp}}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{4.5 \times 10^{-37}}{0.010} = 4.5 \times 10^{-35} \quad (0.5)$$

$$[\text{OH}^-] = (4.5 \times 10^{-35})^{1/3} = 3.56 \times 10^{-12} \quad (0.5)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3.56 \times 10^{-12}} = 2.81 \times 10^{-3} \quad (0.5)$$

$$\text{pH} = -\log(2.81 \times 10^{-3}) = 2.55$$

สารละลายจะต้องมี pH สูงสุดไม่เกิน 2.55 เพื่อไม่ให้ตกตะกอนเป็น $\text{Fe}(\text{OH})_3$

1.3.2 (2 คะแนน)

pH =

3.47

M

(0.5)

(ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ

ถ้าต้องการให้สารละลายมี Fe^{3+} เหลืออยู่ = 0.1 mg / 100 mL

$$\therefore \text{ต้องให้ } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{0.1 \text{ mg}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mmol}}{55.8 \text{ mg}} \quad (0.25)$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (0.25)$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{4.5 \times 10^{-37}}{1.8 \times 10^{-5}} \right)^{1/3} \quad (0.25)$$

$$= 2.9 \times 10^{-11} \quad (0.25)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.9 \times 10^{-11}} = 3.4 \times 10^{-4} \quad (0.25)$$

$$\text{pH} = -\log(3.4 \times 10^{-4}) \quad (0.25)$$

$$= 3.47$$

เฉลยโจทย์ข้อที่ 2 (7 คะแนน)

2.1 (1 คะแนน) เขียนและดุลสมการการไทเทรตที่เกิดขึ้น



2.2 (2 คะแนน)

ร้อยละโดยน้ำหนักของ CaCl_2 ในของผสม = 2.438 (0.5 คะแนน)
(ทศนิยม 3 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (1.5 คะแนน)

% CaCl_2

$$= \frac{21.62 \times 0.01000 \text{ mol/L MnO}_4^-}{1000 \text{ mL/L}} \times \frac{5 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mol MnO}_4^-} \times \frac{1 \text{ mol CaCl}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{111.1 \text{ g/mol CaCl}_2}{2.463 \text{ g sample}} \times 100$$

0.25
0.25
0.25
0.5
0.25

= 2.438 %

2.3 (4 คะแนน)

จุดเยือกแข็งของสารละลายผสม = -9.31 °C (0.5 คะแนน)
(ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (3.5 คะแนน)

$$\Delta T_f = i_{\text{CaCl}_2} K_f m_{\text{CaCl}_2} + i_{\text{NaCl}} K_f m_{\text{NaCl}} \quad (1)$$

$$= 3 \times 1.86 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg} \times \frac{0.10 \text{ g}/111.1 \text{ g mol}^{-1}}{20 \times 10^{-3} \text{ kg}} + 2 \times 1.86 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg} \times \frac{2.85 \text{ g}/58.5 \text{ g mol}^{-1}}{20 \times 10^{-3} \text{ kg}}$$

0.75
0.75

$$= 0.25 \text{ }^\circ\text{C} + 9.06 \text{ }^\circ\text{C} = 9.31 \text{ }^\circ\text{C} \quad (0.5)$$

โดยที่ $T_f = (T_f^\circ - \Delta T_f) = 0 - 9.31 = -9.31 \text{ }^\circ\text{C} \quad (0.5)$

ดังนั้น จุดเยือกแข็งของสารละลายผสม = $-9.31 \text{ }^\circ\text{C}$

เฉลยโจทย์ข้อที่ 3 (7 คะแนน)

3.1 (5 คะแนน)

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว M = -0.13 V (0.5 คะแนน)

โลหะ M คือ Pb (1 คะแนน)

แสดงการคำนวณ (3.5 คะแนน)



สมมติให้ ปริมาตรของสารละลาย $\text{Al}^{3+} = 2X \text{ mL}$

ปริมาตรของสารละลาย $\text{M}^{2+} = X \text{ mL}$

จากข้อมูลที่กำหนดให้ เมื่อปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลเป็นเวลา $= t$ สารละลาย M^{2+} มีความเข้มข้นเปลี่ยนไป 0.36 M
 ดังนั้น ที่เวลา $= t$ ความเข้มข้นของสารละลาย $\text{M}^{2+} = 0.50 - 0.36 = 0.14 \text{ M}$

มิลลิโมลของสารละลาย M^{2+} ที่หายไป $= 0.36X$

จากสมการเคมี มิลลิโมลของสารละลาย Al^{3+} ที่เพิ่มขึ้น $= 0.36X \times \frac{2}{3} = 0.24X$

ดังนั้น ที่เวลา $= t$ ความเข้มข้นของสารละลาย $\text{Al}^{3+} = 0.20 \text{ M} + \frac{0.24X}{2X} = 0.32 \text{ M} \quad (1)$

จาก Nernst equation ที่ 25°C

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{M}^{2+}]^3} \quad (0.5)$$

$$1.515 = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{0.0592}{6} \log \frac{(0.32)^2}{(0.14)^3}$$

$$1.515 = E^\circ_{\text{cell}} - 0.016 \quad (0.5)$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = 1.515 - (-0.016) = 1.531 \text{ V} \quad (0.5)$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}$$

$$1.531 = E^\circ_{\text{cathode}} - (-1.66) \quad (0.5)$$

$$E^\circ_{\text{cathode}} = 1.531 - 1.66 = -0.13 \text{ V}$$

เมื่อเทียบกับตารางค่าศักย์ไฟฟ้าที่กำหนดให้ โลหะ M คือ Pb

3.2 (2 คะแนน)

ค่า E°_{cell} ที่ 50°C =

1.52

V

(0.5 คะแนน)

(ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (1.5 คะแนน)

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{M}^{2+}]^3} \quad (0.5)$$

$$1.505 = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{8.314 \times 323}{6 \times 96500} \ln \left(\frac{0.32^2}{0.14^3} \right) \quad (0.5)$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = 1.505 + 0.0168 \text{ V} \quad (0.5)$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = 1.522 \text{ V}$$

เฉลยโจทย์ข้อที่ 4 (4 คะแนน)

4.1 (2.5 คะแนน)

แคดเมียมอยู่ในรูป ☒ ธาตุ ☐ สารประกอบไฮดรอกไซด์ (0.5 คะแนน)

เพราะ

$E_1^0 < E_2^0$ แสดงว่า ปฏิกิริยาที่เกิดในแบตเตอรี่ Cd ต้องเกิดออกซิเดชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของสมการ (1) (0.5 คะแนน)

และมีมวล = 1.57 g (0.5 คะแนน)
(ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (1 คะแนน)

แบตเตอรี่ที่มีความจุ 0.750 Ah มีประจุไฟฟ้า = $(0.750 \text{ A})(3600 \text{ s}) = 2.70 \times 10^3 \text{ C}$ (0.5)
จากปฏิกิริยา ประจุไฟฟ้า 2F หรือ $2 \times 96500 \text{ C}$ ทำให้เกิด Cd 1 mol
ดังนั้น มวลของ Cd = $(2.70 \times 10^3 \text{ C}) \left(\frac{1 \text{ mol Cd}}{2 \times 96500 \text{ C}} \right) \left(\frac{112.4 \text{ g Cd}}{1 \text{ mol Cd}} \right)$ (0.5)
= 1.57 g

4.2 (1.5 คะแนน)

ใช้เวลาใส่ประจุใหม่ = 2.4 ชั่วโมง (0.5 คะแนน)
(ทศนิยม 1 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (1 คะแนน)

$Q \times 1.10 = It$
 $0.750 \text{ Ah} \times 1.10 = (0.350 \text{ A}) t$
 $t = \frac{0.750 \text{ Ah} \times 1.10}{0.350 \text{ A}} = 2.36 \text{ h}$
หรือ
 $Q = It$
 $0.750 \text{ Ah} = (0.350 \text{ A}) t$
 $t = \frac{0.750 \text{ Ah}}{0.350 \text{ A}}$
แต่ประสิทธิภาพในการใส่ประจุเพียง 90 %
ดังนั้น $t = \frac{0.750 \text{ Ah}}{0.350 \text{ A}} \times \frac{1}{0.90} = 2.38 \text{ h}$

เฉลยโจทย์ข้อที่ 5 (7 คะแนน)

5.1 (2 คะแนน)

$$\text{ต้องใช้แก๊สมีเทน} = \boxed{0.0857} \text{ mol} \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

(ทศนิยม 4 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (1.5 คะแนน)

คำนวณเอนทัลปีของปฏิกิริยา steam reforming ของแก๊สมีเทน



$$\Delta_r H^\circ = [-110.5 + (3 \times 0.00)] - [-74.9 + (-241.8)] = 206.2 \text{ kJ} \quad (0.25)$$

ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน 1 mol ต้องใช้พลังงานเท่ากับ $\frac{206.2}{3} = 68.7 \text{ kJ}$ (0.25)

คำนวณเอนทัลปีของปฏิกิริยาการเผาไหม้แก๊สมีเทน



$$\Delta_r H^\circ = [-393.5 + 2 \times (-241.8)] - [-74.9 + (2 \times 0.00)] \quad (0.5)$$

$$= -802.2 \text{ kJ} \quad (0.25)$$

ในการเผาไหม้แก๊สมีเทน 1 mol ให้พลังงานเท่ากับ 802.2 kJ

$$\begin{aligned} \text{พลังงานที่ต้องใช้ผลิตแก๊สไฮโดรเจน 1 mol ได้จากการเผาไหม้แก๊สมีเทน} &= \frac{206.2}{3} \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ mol CH}_4}{802.2 \text{ kJ}} \quad (0.25) \\ &= 0.0857 \text{ mol CH}_4 \end{aligned}$$

5.2 (2 คะแนน)

$$\text{มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้น} = \boxed{6.91} \text{ kg} \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

(ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (1.5 คะแนน)

การผลิตแก๊สไฮโดรเจน 1.00 kg คิดเป็นจำนวนโมลเท่ากับ $\frac{1000 \text{ g}}{2.0 \text{ g/mol}} = 500 \text{ mol}$ (0.25)

แก๊สไฮโดรเจน 500 mol เกิดจากปฏิกิริยา (2) 375 mol และปฏิกิริยา (3) 125 mol (0.25 + 0.25)

พลังงานที่ต้องใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยา (2) มาจากการเผาไหม้มีเทน = $375 \times 0.0857 = 32.1 \text{ mol}$
และทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 32.1 mol (0.25)

รวมมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา (2) และ (3) = $32.1 + 125 = 157.1 \text{ mol}$ (0.25)

ดังนั้น การผลิตแก๊สไฮโดรเจน 1 kg เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น = $157.1 \text{ mol} \times \frac{44.0 \text{ g}}{1 \text{ mol}}$ (0.25)
 $= 6912.4 \text{ g} = 6.91 \text{ kg}$

5.3 (2 คะแนน)

พลังงานความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน 1 kg = 121 MJ (0.25 คะแนน)

CO₂ ที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้น้ำมันดีเซลให้พลังงานเท่ากับการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน 1 kg

7.96 kg (0.25 คะแนน)

แสดงการคำนวณ (1.5 คะแนน)

คำนวณความร้อนจากการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน

$$\Delta_c H^\circ = [-241.8] - [0.00] = -241.8 \text{ kJ/mol} \quad (0.5)$$

$$\begin{aligned} \text{พลังงานความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน 1 kg} &= (-241.8 \text{ kJ/mol}) \times (500 \text{ mol}) \\ &= 120,900 \text{ kJ} = -120.9 \text{ MJ} \end{aligned}$$

คำนวณความร้อนจากการเผาไหม้น้ำมันดีเซลและ CO₂ ที่เกิดขึ้น

$$\begin{aligned} \text{เพื่อให้ได้พลังงานความร้อน 120.9 MJ เท่ากับการเผาไหม้ H}_2 \text{ 1 kg ต้องใช้น้ำมันดีเซล} &= \frac{120.9 \text{ MJ}}{48.0 \text{ MJ/kg}} \quad (0.25) \\ &= 2.519 \text{ kg} \quad (0.25) \end{aligned}$$

$$\text{คิดเป็นจำนวนโมลของน้ำมันดีเซล (C}_{12}\text{H}_{23}) = 2.519 \text{ kg} \times \frac{1 \text{ kmol}}{167.0 \text{ kg}} = 0.01508 \text{ kmol} \quad (0.25)$$



$$\text{ซึ่งจะเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น} = 12 \times 0.01508 \text{ kmol} = 0.181 \text{ kmol} \quad (0.25)$$

$$\text{คิดเป็นน้ำหนัก CO}_2 = 0.181 \text{ kmol} \times 44.0 \text{ kg/kmol} = 7.96 \text{ kg}$$

5.4 (1 คะแนน) เปรียบเทียบความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

การใช้ ☒ แก๊สไฮโดรเจน ☐ น้ำมันดีเซล เป็นเชื้อเพลิง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่า (0.5 คะแนน)

เหตุผล (0.5 คะแนน)

เพราะเมื่อเทียบปริมาณพลังงานความร้อนที่ได้เท่ากัน การใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงทำให้เกิด CO₂ น้อยกว่าการเผาไหม้น้ำมันดีเซล (0.5)

เฉลยโจทย์ข้อที่ 6 (18 คะแนน)

6.1 (1.5 คะแนน)

ครึ่งชีวิตของการสลายตัวของ N_2O_5 = 80.4 นาที (0.5 คะแนน)

(ทศนิยม 1 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (1 คะแนน)

การสลายตัวของ N_2O_5 เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง $[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 e^{-kt}$

ที่เวลาครึ่งชีวิต $t = t_{1/2}$ $\frac{1}{2} [\text{N}_2\text{O}_5]_0 = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 e^{-kt_{1/2}}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{8.62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 80.4 \text{ min} \quad (1.0)$$

6.2 (5.5 คะแนน)

ความดันที่สมดุลเมื่อ N_2O_5 สลายตัวหมด = 0.387 bar (0.5 คะแนน)

(ทศนิยม 3 ตำแหน่ง)

ร้อยละของ NO_2 ที่เกิดปฏิกิริยา dimerization = 56.3 (0.5 คะแนน)

(ทศนิยม 1 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (4.5 คะแนน)

เมื่อ N_2O_5 สลายตัวหมด $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{O}_2 + \{4\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_4\}$

โมลเริ่มต้น	n	0	0	0	
โมลที่เปลี่ยนแปลงจาก (1)	$-n$	$0.5n$	$+2n$		(0.5)
โมลที่เปลี่ยนแปลงจาก (2)			$-2yn$	$+yn$	(0.5)
โมลที่สมดุล	0	$0.5n$	$(2-2y)n$	yn	โมลรวม = $(2.5-y)n$ (0.5)

ความดันรวมที่สมดุล $P_{\text{total}} = P_0 X$ (X = โมลรวมที่สมดุล/โมลเริ่มต้น)

$$= 0.200 \text{ bar} \times \frac{(2.5-y)n}{n} = 0.200 \times (2.5-y) \text{ bar} \quad (0.5)$$

สมดุลของปฏิกิริยา dimerization $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{X_{\text{N}_2\text{O}_4} P_{\text{total}}}{(X_{\text{NO}_2} P_{\text{total}})^2} \quad (1.0)$$

$$3.68 = \frac{y}{0.200 \times (2-2y)^2} \quad (0.5)$$

แก้สมการได้ $y = 0.563 \quad (1.0)$

ความดันรวมที่สมดุล $P_{\text{total}} = 0.200 \times (2.5 - 0.563) = 0.387 \text{ bar}$

ดังนั้น ความดันที่สมดุลเมื่อ N_2O_5 สลายตัวหมดเท่ากับ 0.387 bar

ร้อยละของ NO_2 ที่เกิดปฏิกิริยา dimerization = $\frac{2yn}{2n} \times 100 = 56.3 \%$

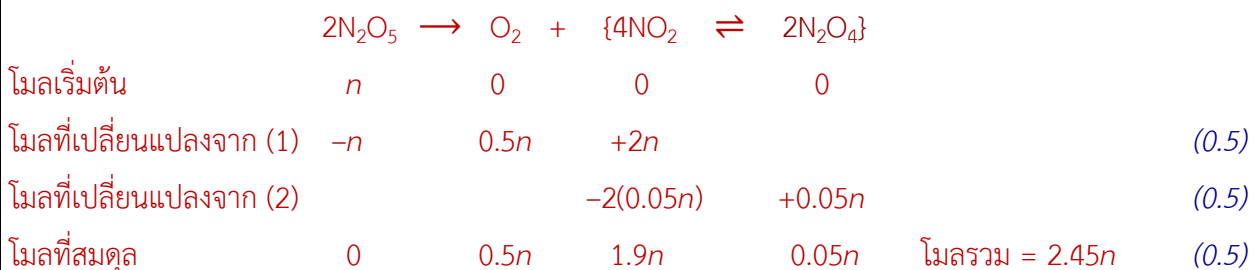
6.3 (6 คะแนน)

อุณหภูมิต่ำที่สุด = 101.6 °C (0.5 คะแนน)

(ทศนิยม 1 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (5.5 คะแนน)

ประมาณอุณหภูมิที่ทำให้ NO_2 เกิดปฏิกิริยา dimerization ได้ 5 % โดยโมล



ความดันรวมที่สมดุล $P_{\text{total}} = P_0 X = 0.200 \text{ bar} \times \frac{2.45n}{n} = 0.49 \text{ bar}$ (0.5)

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา dimerization $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{X_{\text{N}_2\text{O}_4} P_{\text{total}}}{(X_{\text{NO}_2} P_{\text{total}})^2} = \frac{\frac{0.05n}{2.45n} (0.49)}{\left(\frac{1.9n}{2.45n} (0.49)\right)^2} = 0.0693 \quad (1.0)$$

วิธีที่ 1

คิดจากสมการของ van't Hoff สามารถประมาณ

อุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่สมดุลเท่ากับ 0.0693

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (0.5)$$

$$\ln\left(\frac{0.0693}{3.68}\right) = -\frac{-57.2 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{308}\right) \quad (1.0)$$

$$T_2 = 374.6 \text{ K} \quad (1.0)$$

$$= 374.6 - 273 = 101.6 \text{ }^\circ\text{C}$$

วิธีที่ 2

ที่อุณหภูมิ 35 °C (308 K)

จากสมการ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ (0.25)

$$= (-8.314)(308) \ln 3.68 \quad (0.25)$$

$$= -3,336.38 \text{ J/mol} \quad (0.25)$$

และสมการ $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

$$-3,336.38 = -57,200 - 308\Delta_r S^\circ \quad (0.5)$$

$$\Delta_r S^\circ = -174.88 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \quad (0.5)$$

ให้ $\Delta_r H^\circ$ และ $\Delta_r S^\circ$ คงที่ในช่วงอุณหภูมิที่พิจารณา

คำนวณอุณหภูมิที่ทำให้ $K = 0.0693$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = (-8.314) (T) \ln 0.0693 \quad (0.25)$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -57,200 - T(-174.88) \quad (0.25)$$

$$-57,200 - T(-174.88) = (-8.314) (T) \ln 0.0693 \quad (0.25)$$

$$T = 374.6 \text{ K} = 101.6 \text{ }^\circ\text{C}$$

ดังนั้น ต้องใช้อุณหภูมิมากกว่า 101.6 °C จึงทำให้ NO_2 เกิดปฏิกิริยา dimerization ได้น้อยกว่า 5 %

6.4 (5 คะแนน)

ความดันรวมของระบบ = $(1 + 1.5 \alpha) p_0$ (0.5 คะแนน)

ให้ α เป็นเศษส่วนโมลของ N_2O_5 ที่เกิดปฏิกิริยา

แสดงการคำนวณการเปลี่ยนแปลงความดันรวมของระบบ (2 คะแนน)

	$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	
โมลเริ่มต้น	n_0 0 0	
โมลที่เปลี่ยนแปลง	$-\alpha n_0$ $+2\alpha n_0$ $+0.5\alpha n_0$	(0.5)
โมลคงเหลือ	$n_0(1-\alpha)$ $2\alpha n_0$ $0.5\alpha n_0$	(0.25)
จำนวนโมลรวม	$= n_0(1 + 1.5\alpha)$	(0.25)
ที่ปริมาตรและอุณหภูมิคงที่	$\frac{p_1}{n_1} = \frac{p_2}{n_2}$	
ที่เวลา t ใด ๆ	$p = \frac{np_0}{n_0}$	(0.5)
	$p = \frac{n_0(1 + 1.5\alpha)p_0}{n_0}$	(0.5)
\therefore ความดันรวมของระบบ $p = (1 + 1.5\alpha) p_0$ เมื่อจำนวนโมล $N_2O_5 = n_0(1 - \alpha)$		

สมการแสดงความสัมพันธ์ $-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{1.5RT} \frac{dp}{dt}$ (0.5 คะแนน)

แสดงวิธีคิด (2 คะแนน)

อัตราการสลายตัว	$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d(n_0(1 - \alpha))}{dt} = \frac{n_0}{V} \frac{d\alpha}{dt}$	(0.5)
อัตราการเพิ่มความดัน	$\frac{dp}{dt} = \frac{d(1 + 1.5\alpha)p_0}{dt} = 1.5 p_0 \frac{d\alpha}{dt}$	(0.5)
ดังนั้น	$-\frac{V}{n_0} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{1.5p_0V} \frac{dp}{dt}$	(0.25)
	$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{n_0}{1.5p_0V} \frac{dp}{dt}$	(0.5)
ถ้าพิจารณาแก๊สเป็น ideal gas,	$\frac{p_0 V}{n_0} = RT$	(0.25)
แทนค่าลงในสมการ		
ดังนั้น	$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{1.5RT} \frac{dp}{dt}$	

เฉลยโจทย์ข้อที่ 7 (17 คะแนน)

7.1 (11 คะแนน)

7.1.1 (1 คะแนน)

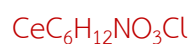
การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบย่อของซีเรียมไอออน



(1 คะแนน)

7.1.2 (2.5 คะแนน)

สูตรโมเลกุลของสารเชิงซ้อน คือ



(1 คะแนน)

แสดงการคำนวณ (1.5 คะแนน)

	Ce	:	C	:	H	:	N	:	Cl	:	O	
อัตราส่วนโดยมวล	$\frac{43.56}{140.1}$:	$\frac{22.39}{12.0}$:	$\frac{3.73}{1.0}$:	$\frac{4.35}{14.0}$:	$\frac{11.04}{35.5}$:	$\frac{14.93}{16.0}$	(0.5)
	0.311	:	1.866	:	3.730	:	0.311	:	0.311	:	0.933	(0.25)
	$\frac{0.311}{0.311}$:	$\frac{1.866}{0.311}$:	$\frac{3.730}{0.311}$:	$\frac{0.311}{0.311}$:	$\frac{0.311}{0.311}$:	$\frac{0.933}{0.311}$	(0.25)
	1	:	6	:	12	:	1	:	1	:	3	(0.5)
\therefore สูตรโมเลกุลของสารเชิงซ้อน คือ $\text{CeC}_6\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Cl}$												

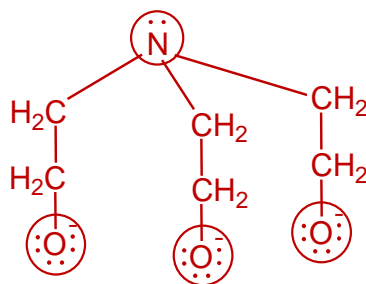
7.1.3 (1 คะแนน)

อัตราส่วน Ce : TEA =

1 : 1

(1 คะแนน)

7.1.4 (1 คะแนน) เขียนโครงสร้างลิแกนด์ TEA และวงกลมล้อมรอบตำแหน่งของ coordinating atom



(1)

วงกลมล้อมรอบ coordinating atom พร้อมแสดงอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวและประจุถูก ที่ละ 0.25 คะแนน

7.1.5 (1 คะแนน)

เลขออกซิเดชันของซีเรียม =

+4

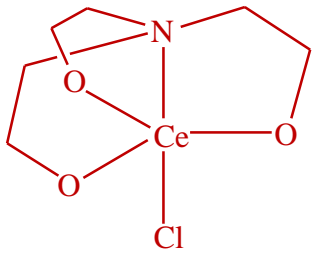
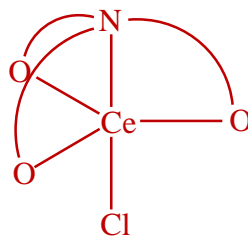
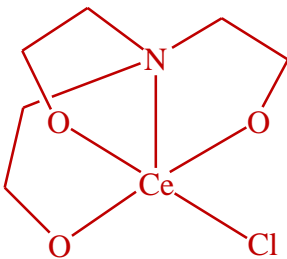
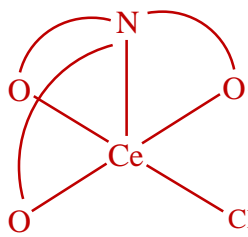
(0.5 คะแนน)

เลขโคออร์ดิเนชันของซีเรียม =

5

(0.5 คะแนน)

7.1.6 (3 คะแนน)

โครงสร้าง conformational isomer		ชื่อรูปทรงเรขาคณิต
 <p>หรือ (1)</p> <p>แบบ (1)</p>		trigonal bipyramid (0.5)
 <p>หรือ (1)</p> <p>แบบ (2)</p>		square based pyramid (0.5)

7.1.7 (1.5 คะแนน)

Ce ใช้ไฮบริดออร์บิทัลแบบ

 sp^3d หรือ dsp^3

(1 คะแนน)

Ce มีสมบัติทางแม่เหล็กแบบ

☐ paramagnetic☒ diamagnetic

(0.5 คะแนน)

7.2 (6 คะแนน)

7.2.1 (4 คะแนน)

ประสิทธิภาพการบรรจุอะตอมในหน่วยเซลล์ = 61.8 % (0.5 คะแนน)

(ทศนิยม 1 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (3.5 คะแนน)

$\% \text{ packing efficiency}$	$= \frac{\text{ปริมาตรของอะตอมในหน่วยเซลล์}}{\text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์}} \times 100$	
ใน 1 หน่วยเซลล์มี Ce^{4+}	$= \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4 \text{ อนุภาค}$	(0.25)
O^{2-}	$= 8 \text{ อนุภาค}$	(0.25)
ปริมาตรของไอออนในหน่วยเซลล์	$= \left(4 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{Ce}^{4+}}^3\right) + \left(8 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{O}^{2-}}^3\right)$	(0.5)
	$= \frac{16}{3} \pi (0.97 \text{ \AA})^3 + \frac{32}{3} \pi (1.32 \text{ \AA})^3$	
	$= 15.30 \text{ \AA}^3 + 77.10 \text{ \AA}^3 = 92.40 \text{ \AA}^3$	(0.5)
ปริมาตรของหน่วยเซลล์	$= \frac{\text{มวลของ CeO}_2 \text{ ในหน่วยเซลล์}}{\text{ความหนาแน่นของ CeO}_2}$	
ใน 1 หน่วยเซลล์มีมวลรวม	$= \frac{(4 \times 140.1) + (8 \times 16.0)}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$	(0.5)
	$= 114.35 \times 10^{-23} \text{ g}$	(0.5)
\therefore ปริมาตร	$= \frac{114.35 \times 10^{-23} \text{ g}}{7.65 \text{ g cm}^{-3}} = 14.95 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 = 149.5 \text{ \AA}^3$	(0.5)
ดังนั้น $\% \text{ packing efficiency}$	$= \frac{92.40 \text{ \AA}^3}{149.5 \text{ \AA}^3} \times 100$	(0.5)
	$= 61.8 \%$	

7.2.2 (1 คะแนน)

เลขโคออร์ดิเนชันของ Ce = 8 (0.5 คะแนน)

เลขโคออร์ดิเนชันของ O = 4 (0.5 คะแนน)

7.2.3 (1 คะแนน)

เกิด oxygen vacancy = 2 ตำแหน่ง (1 คะแนน)

วิธีคิด (ไม่มีคะแนน)

ตำแหน่ง oxygen vacancy ในโครงสร้างแลตทิซของ CeO_2

จากสูตร $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ถ้า M คือ Gd^{3+} และสมมติให้ $x = 0.1$ จะได้ $\text{Gd}_{0.1}^{3+} \text{Ce}_{0.9}^{4+} \text{O}_{2-\delta}$

หลังเติม Gd^{3+} แล้วประจุรวมในโครงสร้างต้องเป็นกลาง จะได้

$$(+3)(0.1) + (+4)(0.9) + (-2)(2 - \delta) = 0$$

$$0.3 + 3.6 - 4 + 2\delta = 0$$

$$2\delta = -0.3 - 3.6 + 4 = 0.1$$

$$\delta = 0.05$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าให้ $x = 0.2$ จะได้ $\delta = 0.1$

$$x = 0.3 \text{ จะได้ } \delta = 0.15$$

$$x = 0.4 \text{ จะได้ } \delta = 0.2$$

แสดงว่า จำนวนโมลของ O^{2-} ที่หายไป = $\frac{1}{2}$ ของจำนวนโมล Gd^{3+} ที่เจือลงไปในโครงสร้าง

$$\text{ถ้าเจือ } \text{Gd}^{3+} \text{ 4 ไอออน} = 4 \text{ ไอออน} \times \frac{1 \text{ โมล}}{6.02 \times 10^{23} \text{ ไอออน}} = \frac{4}{6.02 \times 10^{23}} \text{ โมล}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{O}^{2-} \text{ จะหายไปจากโครงสร้าง} &= \frac{1}{2} \times \frac{4}{6.02 \times 10^{23}} \text{ โมล} = \frac{2}{6.02 \times 10^{23}} \text{ โมล} \\ &= \frac{2}{6.02 \times 10^{23}} \text{ โมล} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ ไอออน}}{1 \text{ โมล}} \\ &= 2 \text{ ไอออน} \end{aligned}$$

หรืออธิบายได้ว่า เนื่องจาก Gd^{3+} เข้าแทนที่ Ce^{4+} 4 ตำแหน่ง ทำให้ประจุบวกในโครงสร้างแลตทิซลดลง +4

ดังนั้น เพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้าไอออนลบต้องหายไปจากโครงสร้างแลตทิซ -4

นั่นคือ O^{2-} หายไป 2 ตำแหน่ง

เฉลยโจทย์ข้อที่ 8 (7 คะแนน)

8.1 (3 คะแนน)

มวลอะตอมของโลหะ M =

137.3

(0.5 คะแนน)

(ทศนิยม 1 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (2.5 คะแนน)

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของ } \text{H}_2\text{O}_2 &= 23.60 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ sol}^n \times \frac{0.10 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1000 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ sol}^n} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (0.5) \\ &= 1.18 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

ในสารประกอบออกไซด์ผสม 1.00 g มีโลหะเปอร์ออกไซด์ 19.98 % โดยมวล

$$\text{มีมวลของโลหะเปอร์ออกไซด์ในออกไซด์ผสม} = \frac{19.98}{100} \times 1.00 = 0.1998 \text{ g} \quad (0.5)$$

$$\text{โจทย์กำหนด} \quad \text{mol โลหะเปอร์ออกไซด์} = \text{mol H}_2\text{O}_2 = 1.18 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{มีโลหะเปอร์ออกไซด์ } 1.18 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.1998 \text{ g}$$

ถ้าให้มวลอะตอมของโลหะ M = x และเนื่องจากเปอร์ออกไซด์ไอออนคือ O_2^{2-}

$$\text{โลหะเปอร์ออกไซด์มีน้ำหนักสูตร} = x + (2 \times 16.0) = x + 32.0 \quad (1)$$

$$\text{จำนวนโมล} = \frac{\text{มวล}}{\text{น้ำหนักสูตร}}$$

$$1.18 \times 10^{-3} = \frac{0.1998}{x + 32.0} \quad (0.5)$$

$$0.00118x + 0.03776 = 0.1998$$

$$x = \frac{0.1998 - 0.03776}{0.00118} = \frac{0.16204}{0.00118} = 137.3$$

8.2 (1.5 คะแนน)

M คือ โลหะ (เขียนสัญลักษณ์ธาตุ)

Ba

(0.5 คะแนน)

สูตรของโลหะออกไซด์ คือ

BaO

(0.5 คะแนน)

สูตรของโลหะเปอร์ออกไซด์ คือ

 BaO_2

(0.5 คะแนน)

8.3 (2.5 คะแนน)

ตะกอนขาวในสมการ (1) และ (2) คือ



(0.5 คะแนน)

มีตะกอนขาวทั้งหมด =

1.49

g

(0.5 คะแนน)

(ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

แสดงการคำนวณ (1.5 คะแนน)

$$\text{mol ของตะกอนขาว (BaSO}_4\text{)} = \text{mol BaO} + \text{mol BaO}_2 \quad (0.5)$$

$$= \left(0.8002 \text{ g BaO} \times \frac{1 \text{ mol BaO}}{153.3 \text{ g BaO}} \right) + 1.18 \times 10^{-3} \text{ mol BaO}_2 \quad (0.5)$$

$$= 5.22 \times 10^{-3} + 1.18 \times 10^{-3}$$

$$= 6.40 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (0.25)$$

$$\text{มีตะกอนขาว BaSO}_4 \text{ ทั้งหมด} = 6.40 \times 10^{-3} \text{ mol BaSO}_4 \times \frac{233.4 \text{ g BaSO}_4}{1 \text{ mol BaSO}_4} \quad (0.25)$$

$$= 1.49 \text{ g BaSO}_4$$

เฉลยโจทย์ข้อที่ 9 (6 คะแนน)

9.1 (4 คะแนน)

$$\text{Li ที่ใช้ในปฏิกิริยาที่ (1)} = \boxed{1.26 \times 10^5} \text{ kg} \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

(เลขนัยสำคัญ 3 ตัว)

แสดงการคำนวณ (3.5 คะแนน)

จากปฏิกิริยาที่ 2 : มวลที่หายไป (mass defect) = (มวล ${}^7_3\text{Li}$ + มวล ${}^1_1\text{H}$) - (2 มวล ${}^4_2\text{He}$)

$$= (7.01600 + 1.00728) - (2 \times 4.00260) \text{ amu} \quad (0.5)$$

$$= 8.02328 - 8.00520 \text{ amu}$$

$$= 0.01808 \text{ amu} \quad (0.5)$$

คิดเป็นพลังงาน = $0.01808 \text{ amu} \times \frac{931 \text{ MeV}}{1 \text{ amu}}$ (per 1 atom Li) (0.5)

$$= 16.83248 \frac{\text{MeV}}{1 \text{ atom Li}} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ atom Li}}{1 \text{ mol Li}}$$

$$= 1.013315296 \times 10^{25} \frac{\text{MeV}}{1 \text{ mol Li}} \quad (0.5)$$

$$= 1.013315296 \times 10^{25} \frac{\text{MeV}}{1 \text{ mol Li}} \times 1.602 \times 10^{-13} \frac{\text{J}}{\text{MeV}} \quad (0.5)$$

$$= 1.6233 \times 10^{12} \text{ J/mol Li}$$

$$= 1.6233 \times 10^9 \text{ kJ/mol Li} \quad (0.5)$$

แต่ปฏิกิริยาเคมี (ปฏิกิริยาที่ 1) ให้พลังงาน = 90.4 kJ/mol Li

นั่นคือ ปฏิกิริยาที่ 1 ให้พลังงาน 90.4 kJ ต้องใช้ Li 1 mol = 7.01600 g

ถ้าต้องการพลังงานเท่ากับปฏิกิริยาที่ 2 คือ $1.6233 \times 10^9 \text{ kJ}$ ต้องใช้ Li

$$= 1.6233 \times 10^9 \text{ kJ} \times \frac{7.01600 \text{ g}}{90.4 \text{ kJ}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \quad (0.5)$$

$$= 1.26 \times 10^5 \text{ kg}$$

9.2 (2 คะแนน)

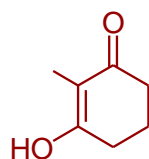
ธาตุ X คือ $\boxed{{}^{52}_{26}\text{Fe}}$ kg (1 คะแนน)

ธาตุ Y คือ $\boxed{{}^{52}_{25}\text{Mn}}$ kg (1 คะแนน)

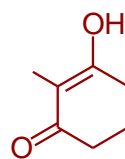
Answer to Problem 10 (11 points)

10.1 (1 point)

Nucleophile =



or



(1)

(same structure รูปใดก็ได้)

10.2 (1 point)

Absolute configuration at position **a** =

S

(0.5)

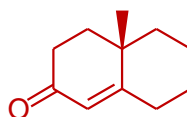
Absolute configuration at position **b** =

S

(0.5)

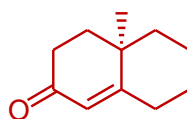
10.3 (1 point)

A =



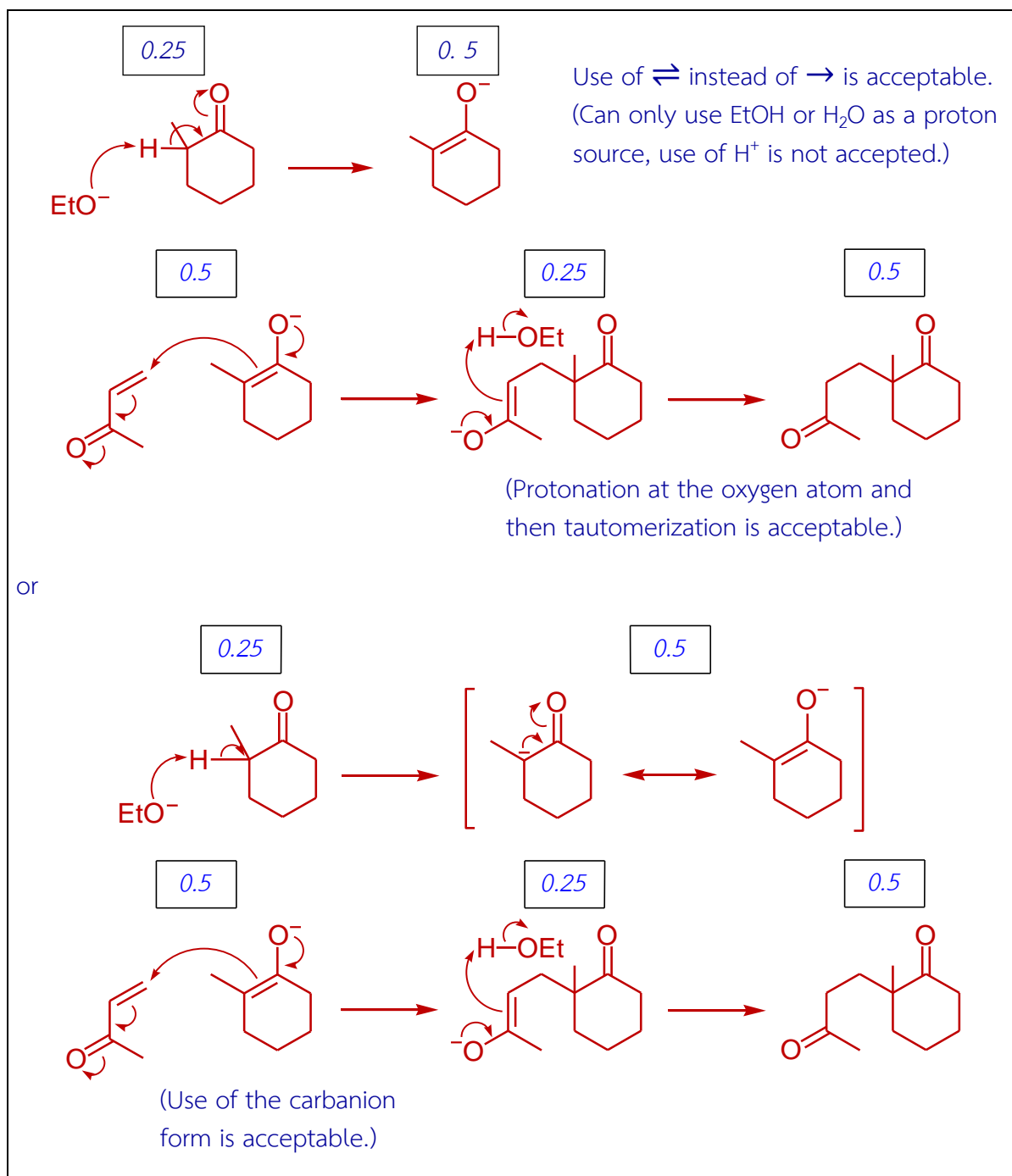
(0.5)

B =



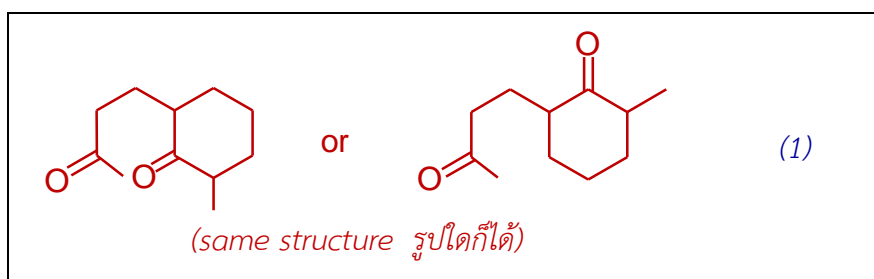
(0.5)

10.4 (2 points)

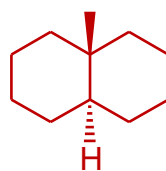


10.5 (1 point)

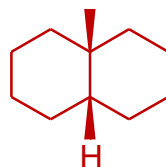
Robinson product =



10.6 (2 points)

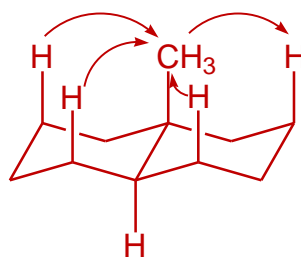
Product(s) from **D** =

(1)

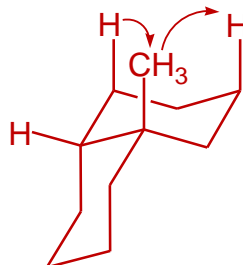
Product(s) from **E** =

(1)

10.7 (2 points)

Chair conformer(s) of
product(s) from **D** =

(1)

Chair conformer(s) of
product(s) from **E** =

(1)

10.8 (1 point)

Stereochemical relation of **A** and **B** =

enantiomers

(0.5)

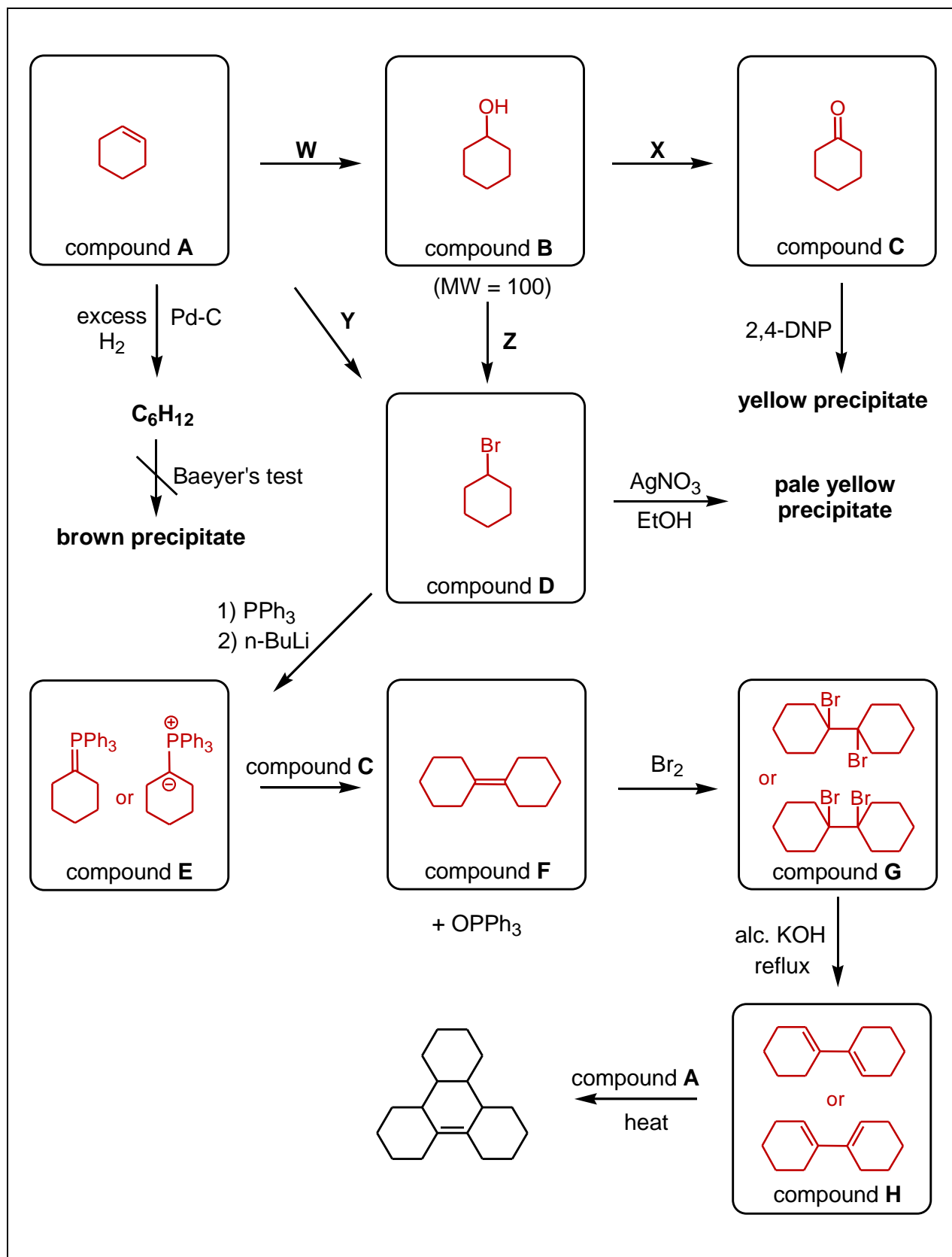
Stereochemical relation of products
from question 10.6 =

diastereomers

(0.5)

Answer to Problem 11 (12 points)

Structures of compounds A – H (โครงสร้างละ 1 คะแนน)



Reagents W – Z (*reagent ละ 1 คะแนน*)

Reagent W =

hydrating agents;
e.g. $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$
or 1) B_2H_6 2) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$

Reagent X =

oxidizing agents;
e.g. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$
or H_2CrO_4 (Jones's reagent) or KMnO_4 (Baeyer's reagent)
or $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN = ceric ammonium nitrate)
or NaOCl/H^+

Reagent Y =

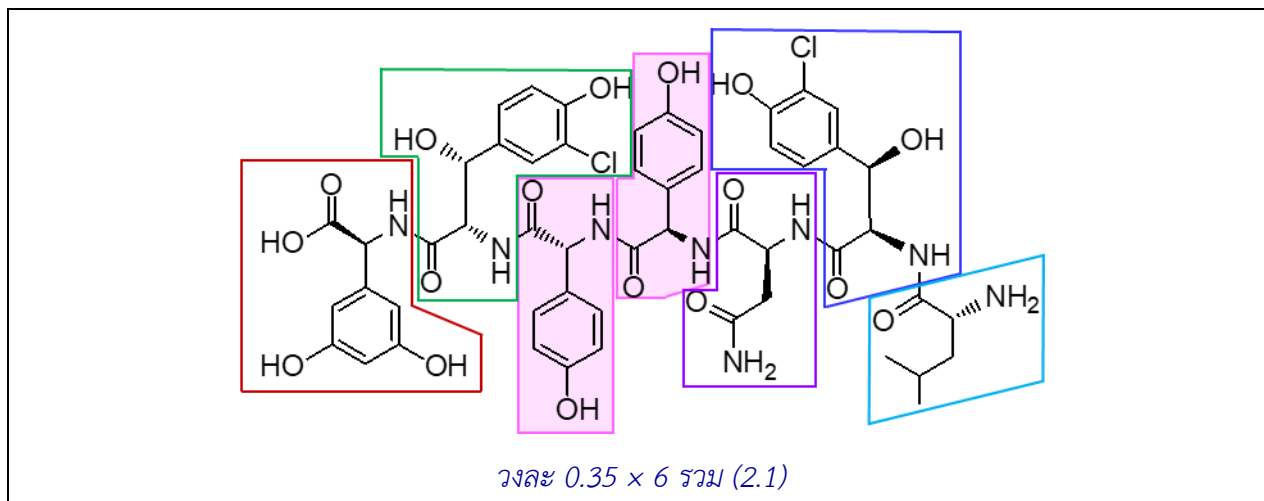
HBr

Reagent Z =

brominating agents;
e.g. PBr_3

Answer to Problem 12 (5 points)

12.1 (3 points)



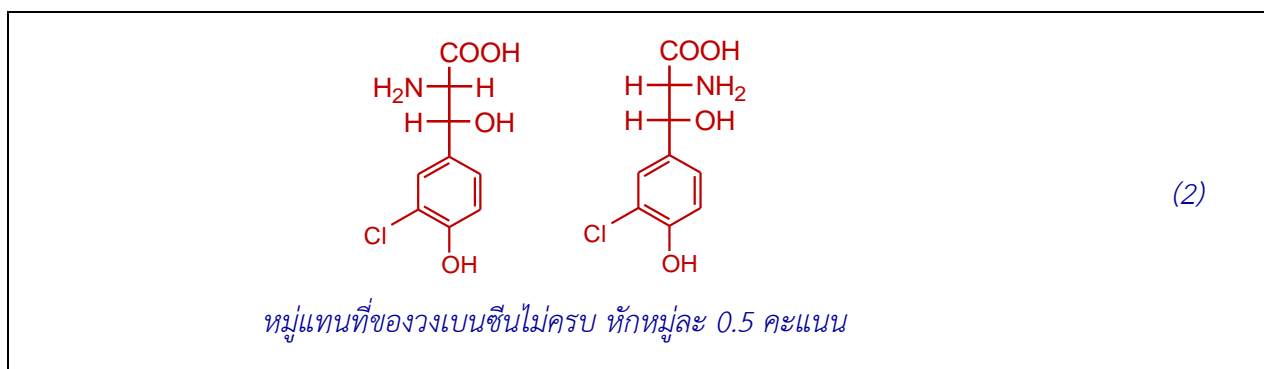
There are

6

kinds of amino acids in the above structure.

(0.9)

12.2 (2 points)



Answer to Problem 13 (3 points)

13.1 (2 points)

Disruption of hydrogen bonding arising from -NH of alanine (ทำให้พันธะไฮโดรเจนที่เกิดจาก -NH ของอะลานีนหายไป) หรือ จำนวนพันธะไฮโดรเจนระหว่างส่วนปลายของ peptidoglycan และ vancomycin ลดลง	(2)
---	-----

13.2 (1 point)

The position indicated by the arrow is ☒ acidic ☐ basic. (0.5)

Reason

It can release proton. (ให้โปรตอนได้)	(0.5)
---------------------------------------	-------
