



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 9  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

30 เมษายน 2556

เวลา 08:00 – 13:00 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ.....

ศูนย์ สอวน. ....

# ตารางธาตุ

VIIIA

		1		1.0		H		hydrogen																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
--	--	---	--	-----	--	---	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

## คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

1. ข้อสอบมีจำนวน 12 ข้อ คะแนนรวมทั้งหมด 120 คะแนน คิดเป็น 60 % เวลาสอบ **08:00-13:30 น. (5 ชั่วโมง)** ประกอบด้วย
  - 1.1 ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 14 หน้า (ไม่รวมปก)
  - 1.2 กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 23 หน้า (ไม่รวมปก)
2. เขียนเลขประจำตัวสอบและศูนย์ สอน. ลงหน้าปกข้อสอบภาคทฤษฎี และกระดาษคำตอบภาคทฤษฎีทุกหน้า
3. ให้ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลา” นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที และรวบรวมกระดาษคำถามและกระดาษคำตอบวางไว้บนโต๊ะก่อนออกจากห้องสอบ
4. ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือดำเท่านั้น และเขียนให้ตรงกับข้อและเขียนในกรอบที่กำหนดให้ กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทศหรือขีดเขียนอื่นใดให้ทำในกระดาษคำถามเท่านั้น
5. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีทำตามโจทย์กำหนด กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
6. ห้ามยืมเครื่องเขียน เครื่องคิดเลข ผู้อื่นใช้โดยเด็ดขาด
7. ห้ามนักเรียนนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
8. ในระหว่างการสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางไว้ให้บนโต๊ะได้
9. ห้ามคุยหรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

### ข้อมูลที่กำหนดให้

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$$

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

$$1 \text{ calorie} = 4.18 \text{ Joules}$$

$$1 \text{ Faraday} = 96,500 \text{ Coulombs mol}^{-1} (\text{J V}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ Ampere} \cdot \text{second}$$

$$\text{ค่าคงที่ของแก๊ส, R} = 0.082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

### โจทย์ข้อที่ 1 (6 คะแนน)

ผู้ที่ผ่านการอุดฟันด้วยวัสดุแบบอัลลอย เมื่อเคี้ยวแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (Al-foil) จะทำให้เกิดการเสียวฟันได้ เนื่องจากเกิดการส่งกระแสระหว่างขั้วไฟฟ้า คือ อะลูมิเนียมและวัสดุอุดฟันซึ่งเป็นอัลลอยของ Sn, Ag และ Hg โดยมีน้ำลายเป็นอิเล็กโทรไลต์

<u>Reduction half-reaction (25 °C)</u>	<u>E<sup>0</sup> (V)</u>
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.07

- 1.1 (3 คะแนน) จงเขียนสมการแสดงครึ่งปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า และปฏิกิริยารวมของเซลล์กัลวานิก และค่า E<sup>0</sup> รวมที่เกิดจากปรากฏการณ์ดังกล่าว พร้อมอธิบายว่า เหตุใดจึงต้องเลือกเกิดครึ่งปฏิกิริยาที่แต่ละขั้วไฟฟ้า
- 1.2 (3 คะแนน) กรณีที่ไอออนที่เกิดจากขั้วแอโนดมีความเข้มข้น  $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$  ความดันของ  $\text{O}_2 = 0.10 \text{ atm}$  และน้ำลายมี  $\text{pH} = 7$  จงคำนวณความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิร่างกาย 37 °C

## โจทย์ข้อที่ 2 (10 คะแนน)

ในการทดลองเพื่อศึกษาปฏิกิริยาระหว่างไอโอดีนไดออดอน ( $I^-$ ) กับเปอร์ออกซิไดซัลเฟตไดออดอน ( $S_2O_8^{2-}$ ) ดังสมการ



ซึ่งมีกฎอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็น  $Rate = k [I^-]^m [S_2O_8^{2-}]^n = -\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t}$

จะทำการติดตามการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นในช่วงเวลาสั้น ๆ คือ วัดเวลาที่บางส่วนของ  $S_2O_8^{2-}$  เกิดปฏิกิริยาไปและได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $I_2$

วิธีทดลองคือเติม  $S_2O_3^{2-}$  ลงในสารละลายตั้งต้นในปริมาณเล็กน้อยและคงที่ (limiting reagent) รวมทั้งเติมน้ำแข็งลงไปด้วย ซึ่ง  $S_2O_3^{2-}$  จะทำปฏิกิริยากับ  $I_2$  ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาสมการ (1) อย่างรวดเร็ว ดังสมการ (2)



เมื่อ  $S_2O_3^{2-}$  เกิดปฏิกิริยาจนหมด  $I_2$  ที่เกิดเพิ่มจากปฏิกิริยาสมการ (1) ที่อาจอยู่ในรูปไตรไอโอดีน ( $I_3^-$ ) ในสารละลายจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับแป้งได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีน้ำเงิน ซึ่งถือว่าเป็นจุดยุติของการทดลอง

2.1 (1 คะแนน) จงดุลสมการ (1) และ (2)

2.2 (0.5 คะแนน) เมื่อมีสีน้ำเงินเกิดขึ้น (จุดยุติ) จำนวนโมลของ  $S_2O_8^{2-}$  ที่ทำปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนเท่าใดของจำนวนโมลทั้งหมดของ  $S_2O_3^{2-}$  ที่เติมลงไป

2.3 (8.5 คะแนน) ในการทดลองหาอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิห้องได้ผลการทดลองดังนี้

การทดลอง ครั้งที่	ความเข้มข้นเริ่มต้นในสารละลายผสม (M)			$\Delta[S_2O_8^{2-}]$ (M)	$\Delta t$ (s)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (หน่วย.....)
	$[I^-]$	$[S_2O_8^{2-}]$	$[S_2O_3^{2-}]$			
1	0.080	0.028	0.0020		35	
2	0.080	0.020	0.0020		53	
3	0.056	0.040	0.0020		33	
4	0.024	0.040	0.0020		95	

เลขประจำตัวสอบ.....

2.3.1 จงเติมค่าความเข้มข้นของ  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ที่ใช้ไป และอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction) ลงในช่องว่างของตาราง พร้อมระบุหน่วย และแสดงวิธีคิดของการทดลองครั้งที่ 1

2.3.2 จากตารางที่กำหนด จงคำนวณหา

- อันดับของปฏิกิริยา m, n
- ค่าคงที่อัตรา (k) ของการทดลองครั้งที่ 4 พร้อมระบุหน่วย

### โจทย์ข้อที่ 3 (3 คะแนน)

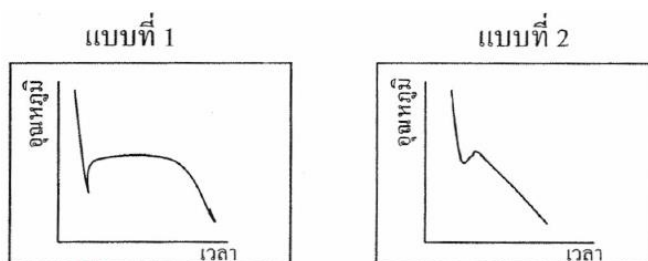
ธาตุกัมมันตรังสีในธรรมชาติชนิดหนึ่ง หลังจากสลายตัวอย่างต่อเนื่อง 5 ขั้นตอนได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $^{226}_{88}\text{Ra}$  ถ้าแต่ละขั้นของอนุกรมการสลายตัวดังกล่าวปล่อยอนุภาคแอลฟาหรือบีตาชนิดใดชนิดหนึ่งเท่านั้น จงเขียนสัญลักษณ์นิวเคลียร์ของธาตุกัมมันตรังสีเริ่มต้นที่มีเลขมวลและเลขอะตอมตรงกับธาตุที่ปรากฏในตารางธาตุ

### โจทย์ข้อที่ 4 (10 คะแนน)

A และ B เป็นของแข็งที่สามารถหลอมรวมกันเป็นสารละลาย และสร้าง phase diagram จากการนำสารตัวอย่าง (1-7) ที่มี A และ B ผสมกันในปริมาณต่าง ๆ ไปหาจุดหลอมเหลว ได้ผลดังนี้

สารตัวอย่าง	1	2	3	4	5	6	7
A (% w/w)	0	10	20	40	60	80	100
จุดหลอมเหลว (°C)	50	45	40	30	40	50	60

- 4.1 (1 คะแนน) จงเขียน phase diagram ระหว่างอุณหภูมิ ณ จุดหลอมเหลว และ % w/w ของ A พร้อมทั้งแสดงรายละเอียดใน diagram
- 4.2 (8 คะแนน) นำของแข็ง A 90.0 กรัม ผสมกับของแข็ง B 10.0 กรัม แล้วทำให้อุณหภูมิลดลงเป็น 70 °C สารทั้งหมดจะหลอมเหลวรวมกัน จากนั้นค่อย ๆ ลดอุณหภูมิลงมา ที่อุณหภูมิต่ำสุดของแข็งที่เกิดขึ้น และของแข็งที่เกิดขึ้นคือสารใดบ้าง
- 4.2.1 เมื่อลดอุณหภูมิต่อลงมาจาก 40 °C จะได้ระบบที่มี 2 phase
- มี solid phase เท่าใด
- มี liquid phase เท่าใด
- ใน solid phase มี A(s) เท่าใด
- ใน liquid phase มี A(l) เท่าใด
- 4.2.2 ถ้าต้องการให้ระบบส่วนที่เป็น liquid phase มี A เหลือ 50 % w/w ต้องลดอุณหภูมิลงมาถึงเท่าใด
- 4.2.3 ถ้าลดอุณหภูมิลงมาจาก 50 °C เป็น 40 °C จะเกิดของแข็งเพิ่มขึ้นเท่าใด
- 4.3 (1 คะแนน) กำหนด cooling curve 2 แบบ ดังนี้



สารตัวอย่างใดบ้างมี cooling curve ตามแบบที่ 1

### โจทย์ข้อที่ 5 (5 คะแนน)

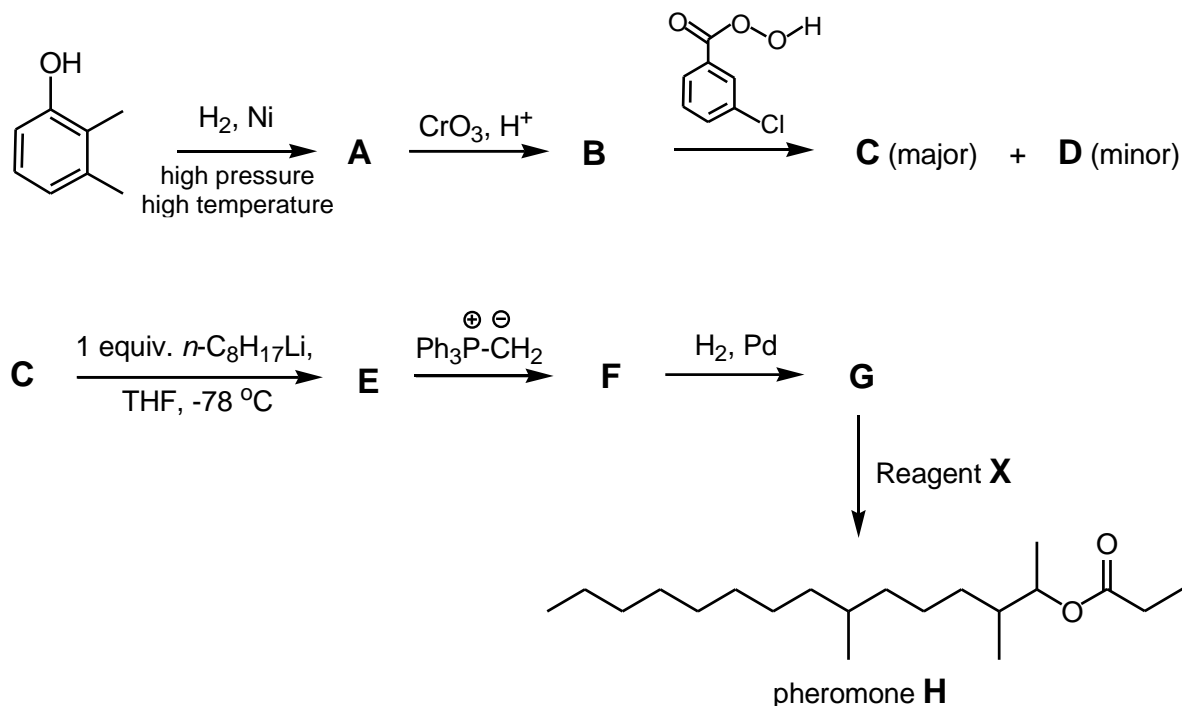
A(g) ทำปฏิกิริยากับ B(g) ได้ A<sub>2</sub>B(g) เพียงชนิดเดียว

ที่ 300 K นำ A(g) และ B(g) อย่างละ 10 mol ใส่ในภาชนะปิดขนาด 20 L แยกกัน เมื่อต่อท่อให้แก๊สทั้งสองผสมกันและเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ พบว่า อุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลง จงคำนวณความดันรวมของแก๊สผสมและความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิด

เลขประจำตัวสอบ.....

**Problem 6 (10 points)**

Sawflies are major pests for pine forests. In search for effective insecticides (chemical to kill them), a sawfly pheromone **H** was isolated. A university student had successfully synthesized **H** using the reaction sequence below.



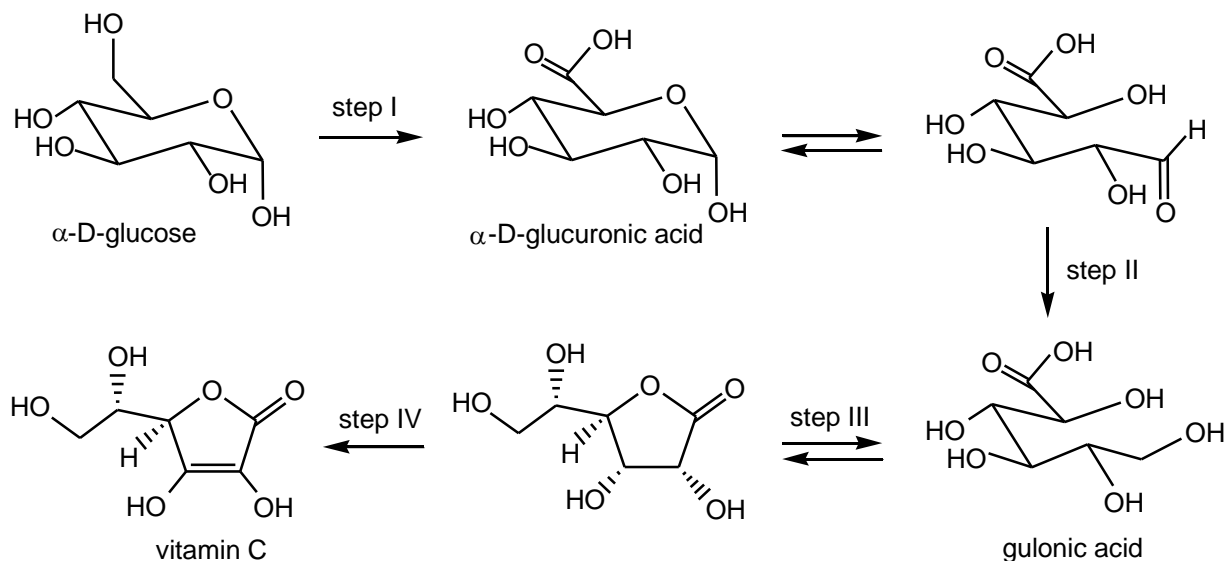
The student found that compound **C** was formed as a major product together with compound **D** as a minor product. When only **C** was treated further with 1-octyl lithium, **E** was obtained. When **E** was treated with a solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine, yellow precipitates were observed. Compound **E** can be converted to **F** and then **G** which was 3,7-dimethyl-2-pentadecanol.

- 6.1 (6.5 points) Show the structures of compounds **A** to **G**.
- 6.2 (1 point) What is the structure of Reagent **X** used for the last transformation?
- 6.3 (1 point) What is the number of all possible stereoisomers for pheromone **H**?
- 6.4 (1.5 points) Draw the structure of the (2*R*,3*S*,7*R*)-**H** isomer.

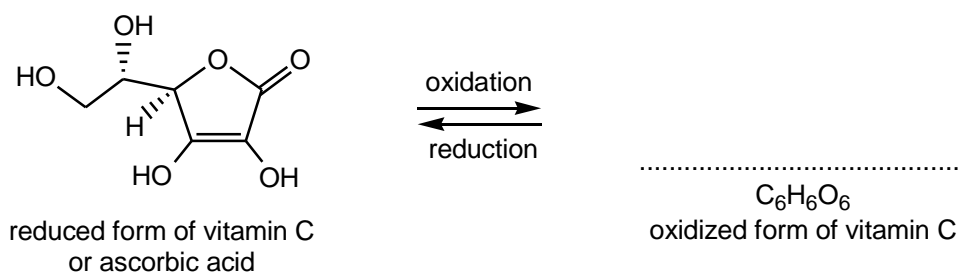


**Problem 7 (12 points)**

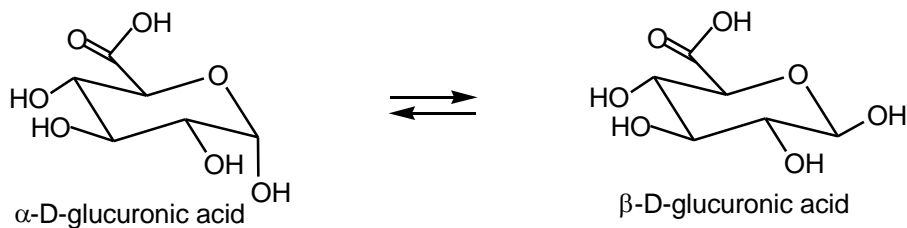
Vitamin C or ascorbic acid is made in nature from  $\alpha$ -D-glucose according to the following equations.



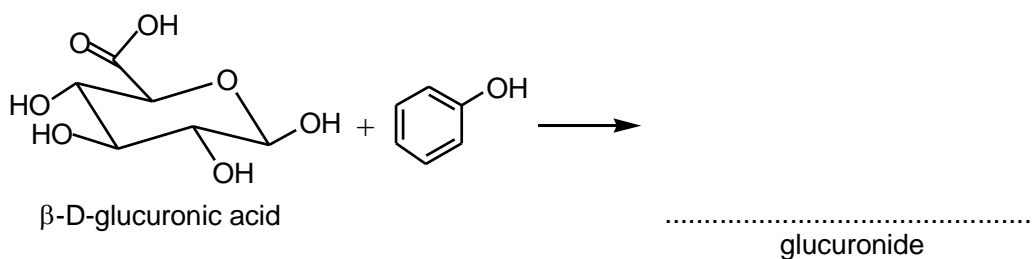
- 7.1 (4 points) Name the type of reaction for each step, as an oxidation or a reduction. If it is not a redox reaction, define that reaction as substitution, addition, or elimination. Suggest a common laboratory reagent for each step. If none of the laboratory reagent is applicable, give an explanation.
- 7.2 (2 points) Provide a reaction mechanism for the transformation in step III.
- 7.3 (2 points) Vitamin C is also called **ascorbic acid**, although no carboxylic acid functional group is present in the structure. Identify the most acidic proton for ascorbic acid and write its conjugate base with a brief explanation.
- 7.4 (1 point) Vitamin C is a powerful natural anti-oxidant, suggest a structure of the oxidized form in nature of vitamin C in the equation below.



7.5 (2 points) D-glucuronic acid, one of a precursor for the formation of vitamin C, is found widely in plants and animals in  $\alpha$  and  $\beta$ -forms. Show a reaction mechanism for the interconversion of  $\alpha$  and  $\beta$ -forms.

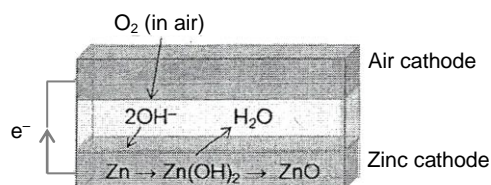


7.6 (1 point) D-glucuronic acid can detoxify poisonous HO-containing compounds to form glucuronides which are water soluble and can be excreted in urine. Suggest a structure of a glucuronide when  $\beta$ -glucuronic acid reacts with a phenol.



### โจทย์ข้อที่ 8 (9 คะแนน)

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (แสดงดังแผนภาพ) เป็นแบตเตอรี่ที่มีน้ำหนักเบาและอัดไฟใหม่ได้ มีสังกะสีเป็นแอโนดและออกซิเจนในอากาศเป็นแคโทด



8.1 (1 คะแนน) จงเขียนสมการครึ่งปฏิกิริยา และปฏิกิริยารวมของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

8.2 (2.5 คะแนน) จงคำนวณ emf มาตรฐานที่ 25 °C

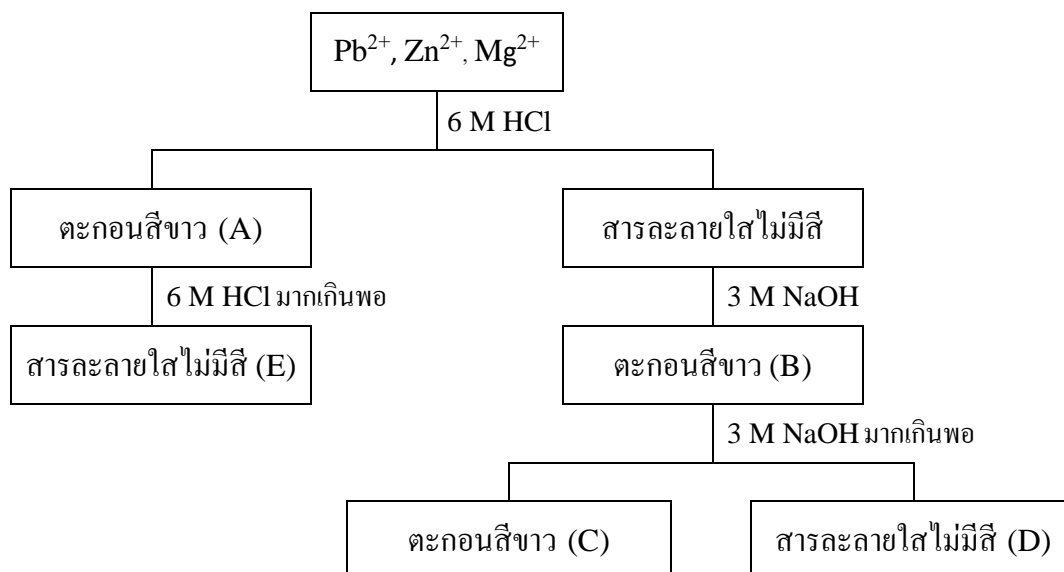
	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)	$S^0$ (J/K·mol)
O	249.4	230.1	160.9
O <sub>2</sub>	0	0	205.0
Zn	0	0	41.6
Zn <sup>2+</sup>	-152.4	-147.2	106.5
ZnO	-348.0	-318.2	43.9

8.3 (1.5 คะแนน) จงคำนวณ emf เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 0.30 atm

8.4 (3.5 คะแนน) ถ้าต้องการให้แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ มีกระแส  $2.0 \times 10^5$  A อย่างต่อเนื่อง จะต้องผ่านอากาศปริมาตรกี่ลิตรต่อวินาทีเข้าไปในแบตเตอรี่ ที่อุณหภูมิ 25 °C ความดันบรรยากาศ 1 atm (ที่ความดัน 1 atm อากาศประกอบด้วย O<sub>2</sub> ร้อยละ 20 โดยปริมาตร)

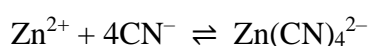
### โจทย์ข้อที่ 9 (23 คะแนน)

สารละลายตัวอย่างชนิดหนึ่งประกอบด้วยไอออนโลหะ 3 ชนิดผสมกัน ได้แก่  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  เมื่อทดสอบปฏิกิริยาการตกตะกอนได้ผลดังแผนภาพ

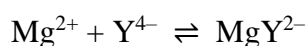
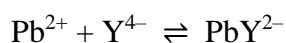


การหาปริมาณ  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ที่ผสมกันในสารละลายตัวอย่างทำโดยไทเทรตกับ EDTA หรือ ethylenediaminetetraacetic acid ( $\text{Y}^{4-}$ ) ซึ่งเป็นสารคีเลตที่สามารถเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะได้หลายชนิด โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

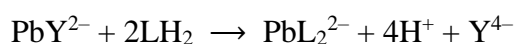
**ขั้นที่ 1** เติมสารละลาย NaCN มากเกินพอลงในสารละลายตัวอย่าง จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



จากนั้นไทเทรตหาปริมาณ  $\text{Pb}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA ปฏิกิริยาการไทเทรตเป็นดังนี้

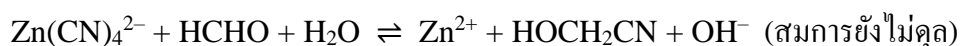


**ขั้นที่ 2** นำสารละลายผสมในขั้นที่ 1 มาเติมสารละลาย 2,3-dimercapto-1-propanol ( $\text{CH}_2\text{SHCH}_2\text{SCH}_2\text{OH}$ ) หรือเขียนแบบย่อเป็น  $\text{LH}_2$  ซึ่งเป็นลิแกนด์อีกชนิดหนึ่ง โดย  $\text{LH}_2$  จะเกิดปฏิกิริยากับ  $\text{PbY}^{2-}$  ดังนี้



จากนั้นหาปริมาณ  $\text{Y}^{4-}$  ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นโดยการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน  $\text{Mg}^{2+}$

**ขั้นที่ 3** นำสารละลายผสมในขั้นที่ 2 มาเติม formaldehyde เกิดปฏิกิริยาดังนี้



จากนั้นหาปริมาณ  $\text{Zn}^{2+}$  ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นโดยการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA

เลขประจำตัวสอบ.....

- 9.1 (2.5 คะแนน) จงระบุสูตรของ A, B, C, D และ E
- 9.2 (0.5 คะแนน) จงระบุ geometry ของสาร E
- 9.3 (2 คะแนน) จงเรียงลำดับค่า  $K_f$  (formation constant) ของสารเชิงซ้อนต่อไปนี้จากมากไปน้อย  
 $PbY^{2-}$ ,  $Zn(CN)_4^{2-}$ ,  $PbL_2^{2-}$ ,  $ZnL_2^{2-}$
- 9.4 (1 คะแนน) จงดุลสมการต่อไปนี้  

$$Zn(CN)_4^{2-} + HCHO + H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} + HOCH_2CN + OH^-$$
- 9.5 (6 คะแนน) จงคำนวณร้อยละโดยมวล (% w/w) ของ  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  ในสารละลายตัวอย่าง 0.400 g เมื่อทำการทดลองดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น โดย  
 ขั้นที่ 1 ใช้สารละลายมาตรฐาน EDTA 0.0200 mol/L ปริมาตร 40.00 mL  
 ขั้นที่ 2 ใช้สารละลายมาตรฐาน  $Mg^{2+}$  0.00750 mol/L ปริมาตร 15.00 mL  
 ขั้นที่ 3 ใช้สารละลายมาตรฐาน EDTA 0.0200 mol/L ปริมาตร 25.00 mL
- 9.6 (1.5 คะแนน) หากต้องการหาปริมาณ  $Mg^{2+}$  เท่านั้นโดยการไทเทรตกับ EDTA เพียง 1 ขั้น จะทำอย่างไร
- 9.7 (7 คะแนน) การไทเทรตระหว่างไอออนโลหะกับสารละลายมาตรฐาน EDTA ต้องควบคุมให้ pH คงที่ เพื่อให้ EDTA ทำปฏิกิริยากับไอออนโลหะได้สมบูรณ์ เช่น การไทเทรต  $Zn^{2+}$  ในขั้นที่ 3 ต้องมี pH เป็น 5.5 ส่วนการไทเทรตหาปริมาณ  $Y^{4-}$  ด้วยสารละลายมาตรฐาน  $Mg^{2+}$  ในขั้นที่ 2 ต้องมี pH เป็น 10.0
- 9.7.1 ถ้าต้องการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5.5 เพื่อใช้ในการไทเทรต  $Zn^{2+}$  จะต้องใช้บัฟเฟอร์ของสารคู่ใดต่อไปนี้ จึงจะมีความจุของบัฟเฟอร์ (buffer capacity) สูงที่สุด  
 acetic acid / sodium acetate  
 lactic acid / sodium lactate  
 potassium hydrogen phthalate / potassium phthalate  
 sodium dihydrogen phosphate / sodium hydrogen phosphate
- 9.7.2 ถ้าต้องการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 10.0 ปริมาตร 250 mL ซึ่งประกอบด้วย  $NH_3$  2.0 M และ  $NH_4Cl$  จงคำนวณปริมาตรของสารละลาย  $NH_3$  เข้มข้น 28% โดยมวล (ความหนาแน่น 0.88 g/mL) และน้ำหนักของ  $NH_4Cl$  ที่ต้องใช้

กำหนดค่าคงที่สมดุลการแตกตัวของกรดบางชนิด ดังนี้

		$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$
Acetic acid	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.8 \times 10^{-5}$		
Lactic acid	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	$1.4 \times 10^{-4}$		
Phthalic acid	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$1.1 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-6}$	
Phosphoric acid	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$4.2 \times 10^{-13}$
Ammonium ion	$\text{NH}_4^+$	$5.6 \times 10^{-10}$		

9.8 (2.5 คะแนน) ในทางการแพทย์ ผู้ป่วยที่มีโลหะหนักในเลือด จะได้รับการรักษาโดยใช้สารผสมที่มีชื่อสามัญทางยาว่า DIMERCAPROL INJECTION, USP ซึ่งฉลากยาระบุดังนี้

BAL (2,3-dimercapto-1-propanol) 10 % w/w, Benzyl Benzoate 20 % w/w in Peanut Oil

แพทย์จะรักษาโดยการฉีดยานี้เข้าเส้นเลือด โดยสารออกฤทธิ์คือ BAL จะเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะหนัก และถูกขับออกทางปัสสาวะ สมมุติว่าโลหะหนักทุกชนิดเกิดสารเชิงซ้อนกับ BAL ได้ในทำนองเดียวกับโลหะตะกั่ว และประสิทธิภาพการรักษาของยานี้เป็น 100 %

การฉีดยา 1000 mg จะกำจัดโลหะหนักในเลือดได้เท่าใด

เลขประจำตัวสอบ.....

**โจทย์ข้อที่ 10 (10 คะแนน)**

Platinum เป็นโลหะที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น ทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้า และเครื่องประดับ Cisplatin มีชื่อทางเคมีว่า *cis-diamminedichloroplatinum(II)* เป็นสารประกอบสี่เหลี่ยม มีสมบัติยับยั้งเซลล์มะเร็ง จึงนำมาใช้เป็นยาต้านมะเร็ง

10.1 (1 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างสามมิติของ cisplatin

10.2 (2 คะแนน) จงเขียนแผนภาพการแยกระดับพลังงานของ d-orbital ของ cisplatin โดยใช้ ligand field theory พร้อมระบุชื่อ d-orbital ทั้งหมด และจัดเรียงอิเล็กตรอน

10.3 (1.5 คะแนน) หากเปลี่ยนโครงสร้างของ cisplatin โดยการเติม ligand เข้าไปอีกจนมีโครงสร้างเป็น square pyramid จะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของ d-orbital ต่าง ๆ อย่างไรบ้าง

10.4 (5.5 คะแนน) เมื่อนำเอา cisplatin มาละลายในน้ำจะเกิดปฏิกิริยา 2 ขั้นตอนคือ

**ขั้นที่ 1** น้ำ 1 โมเลกุลจะเข้าไปแทนที่  $\text{Cl}^-$  ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารเชิงซ้อน **A** และ  $\text{Cl}^-$

กำหนดให้ปฏิกิริยาขั้นนี้มีค่าคงที่สมดุลเท่ากับ  $3.6 \times 10^{-3}$

**ขั้นที่ 2** น้ำอีก 1 โมเลกุลจะเข้าไปแทนที่  $\text{Cl}^-$  ที่เหลืออยู่ในสารเชิงซ้อน **A** ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารเชิงซ้อน

**B** และ  $\text{Cl}^-$  กำหนดให้ปฏิกิริยาขั้นนี้มีค่าคงที่สมดุลเท่ากับ  $1.1 \times 10^{-6}$

10.4.1 จงเขียนสมการเคมีที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 1 โดยแสดงสูตรเคมีให้ชัดเจน

10.4.2 กำหนดให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย cisplatin ในน้ำเป็น 0.20 M จงคำนวณหา **[A]**, **[B]** และ  $[\text{Cl}^-]$  ที่สมดุล

**โจทย์ข้อที่ 11 (10.5 คะแนน)**

แมงกานีสเป็นโลหะที่มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า และเกิดสารประกอบกับลิแกนด์ได้หลายชนิด เช่น  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  เป็นต้น สารประกอบ  $\text{MnO}_2$  มีสีดำเป็นสารที่ไม่ละลายน้ำในภาวะที่เป็นกลาง แต่หากมี  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  จะได้สารเชิงซ้อนสีแดงละลายได้ในน้ำซึ่งไม่เสถียร โดยเปลี่ยนเป็นสารเชิงซ้อนอื่นที่เลขออกซิเดชันของแมงกานีสเปลี่ยนไป และ  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  สลายตัวไปเป็น  $\text{CO}_2$  ได้อีกด้วย หากมีสารละลายของสารเชิงซ้อนออกตะฮีดรัลของแมงกานีส **A – F** รวม 6 ชนิด และมีข้อมูลเพิ่มเติมดังนี้

- 1) หากสารเชิงซ้อนมีประจุ ให้ counter cation เป็น  $\text{K}^+$  และ counter anion เป็น  $\text{SO}_4^{2-}$  เสมอ
- 2) ค่าความแรงของสนามลิแกนด์ของ  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ใกล้เคียงกับของน้ำ
- 3) สารเชิงซ้อน **A – F** นี้ แบ่งออกได้เป็นสามกลุ่ม คือ
  - กลุ่มที่ 1 เป็นสารเชิงซ้อนของ  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  กับ  $\text{Mn(II)}$  หรือ  $\text{Mn(III)}$  หรือ  $\text{Mn(IV)}$
  - กลุ่มที่ 2 เป็นสารเชิงซ้อนของ  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  กับ  $\text{Mn(II)}$  หรือ  $\text{Mn(III)}$  หรือ  $\text{Mn(IV)}$
  - กลุ่มที่ 3 เป็นสารเชิงซ้อน  $\text{ML}_6$  ของ  $\text{Mn(II)}$  กับ  $\text{H}_2\text{O}$  หรือ  $\text{CN}^-$  หรือ  $\text{Cl}^-$
- 4) สี การนำไฟฟ้า และข้อมูลอื่นๆ ของสารละลาย **A – F** แสดงได้ดังตารางข้างล่าง

กลุ่ม	สารละลาย	สี	การนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับสารละลาย	ข้อมูลอื่น ๆ
1	<b>A</b>	แดง	$\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$	ไวต่อแสง
1	<b>B</b>	ชมพู	$\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$	สลายตัวได้ถ้ามีกรด
2	<b>C</b>	แดง	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	สลายตัวได้เอง
2	<b>D</b>	ชมพู	$\text{Ni(en)}_3\text{Cl}_2$	สลายตัวได้ถ้ามีกรด
3	<b>E</b>	ชมพูอ่อน	$\text{Mn(SiF}_6\text{)}$	ตกตะกอนเมื่อเติม $\text{Ba}^{2+}$
3	<b>F</b>	ม่วงเข้ม	$\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$	$\text{Mn(II) complex}$ ไม่กี่ชนิดที่มีสีเข้ม

จากข้อมูลข้างต้น ให้ตอบคำถามต่อไปนี้

- 11.1 (2.5 คะแนน) สารใดที่ยังไม่สามารถระบุสูตรเคมีที่ชัดเจนได้ สารนี้มีสูตรเคมีที่แสดงส่วนของสารเชิงซ้อนเป็นอย่างไรได้บ้าง เสนอการทดลองเพื่อยืนยันชนิดสาร
- 11.2 (2 คะแนน) วาดแผนภาพแสดงระดับพลังงานของ d-orbital ของสารเชิงซ้อน **A** และ **F** และบรรจุอิเล็กตรอนลงในแผนภาพนั้น โดยถือว่าโลหะอยู่ใน octahedron field เสมือน  $\text{ML}_6$
- 11.3 (6 คะแนน) ถ้าสารเชิงซ้อน **G** เกิดจากการแทนที่น้ำ 1 โมเลกุลในสาร **D** ด้วย  $\text{SCN}^-$  ให้หาจำนวนไอโซเมอร์ของสาร **G** ที่เป็นไปได้ทั้งหมด เขียนชื่อภาษาอังกฤษของสารเชิงซ้อน **G** ที่เป็นไปได้ทั้งหมดโดยไม่ต้องระบุชื่อไอโซเมอร์ และเลือกสารมา 1 ชื่อเพื่อวาดรูปของ geometrical isomer ทุกไอโซเมอร์ของสารนั้น

เลขประจำตัวสอบ.....



**โจทย์ข้อที่ 12 (11.5 คะแนน)**

แร่ที่สำคัญของโครเมียมคือ chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) ในการถลุงแร่นี้ ถ้าไม่ได้ต้องการโครเมียมบริสุทธิ์สูงจะใช้วิธีรีดิวซ์ด้วยคาร์บอน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโลหะโครเมียมและเหล็กผสมกัน และได้แก๊ส X ที่มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์

ถ้าต้องการโลหะโครเมียมบริสุทธิ์ จะออกซิไดส์แร่ chromite ด้วยแก๊สออกซิเจนในด่างหลอมเหลว ทำให้เกิดโครเมตซึ่งละลายน้ำแล้วแยกออกมาเป็น  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  จากนั้นรีดิวซ์  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ด้วยคาร์บอน จะได้  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และแก๊ส X ขั้นสุดท้ายจึงรีดิวซ์  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ด้วยอะลูมิเนียม (Thermite Process)

12.1 (3 คะแนน) Fe และ Cr ในแร่ chromite มีการจัดอิเล็กตรอนเป็นอย่างไร และมี unpaired electron จำนวนเท่าใด

12.2 (1.5 คะแนน) จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยารีดิวซ์แร่ chromite ได้โครเมียมที่ยังไม่บริสุทธิ์ และปฏิกิริยารีดิวซ์  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  จนได้โครเมียมบริสุทธิ์ พร้อมทั้งดุลสมการ

12.3 (2.5 คะแนน) ถ้าเริ่มด้วยแร่ chromiteหนัก 10 kg ที่มี  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  80 % และผ่านขั้นตอนต่าง ๆ ที่มีประสิทธิภาพ 100 % เพื่อให้ได้โลหะโครเมียมบริสุทธิ์ จะต้องใช้อะลูมิเนียมอย่างน้อยกี่กิโลกรัม

12.4 (2 คะแนน) โลหะ Al และ Cr มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ face-centered cubic และ body-centered cubic ตามลำดับ ผลึกของโลหะใดมีประสิทธิภาพการเรียงตัว (มีการเรียงอะตอมได้ใกล้ชิด) สูงกว่า ให้เหตุผลและวาดรูปประกอบ

12.5 (2.5 คะแนน) รัศมีอะตอมของ Cr เท่ากับ 130 pm ถ้ากำหนดให้โครงสร้างผลึกของ Cr เป็นแบบ simple cubic ความหนาแน่นของผลึกโครเมียมจะเป็นเท่าใด