



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 14
ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
วันอังคารที่ 12 มิถุนายน พ.ศ. 2561
เวลา 09.00 – 14.00 น.

๗ ข้อสอบภาคทฤษฎี ๗

รหัสประจำตัวสอบ _____

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

- ข้อสอบภาคทฤษฎีมี 16 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
- เอกสารข้อสอบภาคทฤษฎี มีทั้งหมด 2 ชุด ให้นักเรียนตรวจสอบรหัสประจำตัวสอบในแต่ละชุดว่าเป็นหมายเลขเดียวกันทุกหน้าและตรงกับรหัสประจำตัวสอบของผู้เข้าสอบก่อนลงมือทำ
 - ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 20 หน้า (รวมปก คำชี้แจง คำคงที่ที่กำหนดให้ และตารางธาตุ)
 - กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 26 หน้า (รวมปก)
- เอกสารทั้งสองชุดอยู่ในสภาพเรียบร้อย และในแต่ละชุดห้ามแยกหรือฉีกกระดาษออกจากกัน
- ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำข้อสอบ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลาสอบ” นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที และวางเอกสารข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎี อุปกรณ์เครื่องเขียน เครื่องคิดเลข ไม้บรรทัด และรอให้กรรมการเก็บข้อสอบก่อนออกจากห้องสอบ
- การทำข้อสอบ มีระเบียบดังนี้
 - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบ ด้วยปากกาสีน้ำเงินที่วางไว้บนโต๊ะสอบเท่านั้น
หากเขียนด้วยดินสอจะไม่ได้รับการตรวจ
 - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบให้ตรงกับข้อในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น ห้ามเขียนนอกกรอบหรือด้านหลังของกระดาษคำตอบ
 - 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

$$\text{ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant)} = 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

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

$$\text{ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday's constant)} = 96,485 \text{ C/mol e}^{-}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C}\cdot\text{V}$$

$$1 \text{ watt (W)} = 1 \text{ J/s}$$

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

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

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

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

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					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		
Actinide**																		
		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 (10 คะแนน)

อุทยานแห่งชาติผาแต้ม จังหวัดอุบลราชธานี มีภาพเขียนสีฝีมือมนุษย์สมัยก่อนประวัติศาสตร์ปรากฏตามหน้าผาหรือผนังหิน ภาพเขียนสีลักษณะนี้พบได้ในหลายอารยธรรมทั่วโลก แต่มีจุดร่วมเหมือนกันคือ มักเป็นภาพสัตว์หรือวิถีการดำรงชีวิตของชนเผ่าชนนั้น ๆ และสีดินที่ใช้วาด ได้แก่ สีแดงจากดินเหนียว สีดำจากถ่านหรือแร่ธาตุบางชนิด (เช่น แมงกนีเซียม) และสีขาวจากขอล์ธรรมชาติ คาร์บอนินต์ หรือดินโคละตอม อย่างไรก็ตาม สารให้สีเหล่านี้ต้องถูกบดและผสมกับของเหลว เช่น น้ำ เลือด ปัสสาวะ หรือไข่แดง เพื่อให้สามารถระบายหรือวาดได้

- 1.1 (5 คะแนน) ดินเหนียว คือ แร่ไลโมนาइट หรือแร่เหล็กเหนียว มีสูตรเคมีเป็น $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ หรือ hydrated iron hydroxide ซึ่งมีสีเหนียว เมื่อได้รับความร้อนจะดีไฮเดรตโดยสูญเสียน้ำกลายเป็นเฮมาไทต์ มีสูตรเคมีเป็น Fe_2O_3 ซึ่งมีสีแดง เมื่อเผาผงดินเหนียว 10.00 กรัม ที่อุณหภูมิ 200 °C และวัดปริมาณไลโมนาइटที่เหลือ (L) ณ เวลา (t) ต่าง ๆ ได้ผลดังตาราง

เวลา (t, นาที)	ปริมาณไลโมนาइटที่เหลือ (L, กรัม)
0.00	10.00
1.00	6.05
2.00	3.67
3.00	2.23
4.00	1.35

วาดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t กับ L และระหว่าง t กับ $\ln L$ เพื่อสรุปว่าอันดับของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันนี้เป็นเท่าใด มีค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา (k) เป็นเท่าใด และที่เวลา 5.00 นาที จะมีปริมาณไลโมนาइटเหลือเท่าใด

- 1.2 (5 คะแนน) ในการหาอายุของภาพเขียนสีบนผนังหินเหล่านี้สามารถทำได้โดยใช้วิธี carbon dating จากสารอินทรีย์ที่ผสมกับสีในภาพเขียน หากในธรรมชาติอัตราส่วนระหว่าง ^{14}C ต่อ ^{12}C เป็น 0.0194 ต่อ 1 และภาพเขียนสีที่ผาแต้มมีอายุราว 4,125 ปี ถ้าหาปริมาณ ^{14}C ในปฏิกิริยา จะพบว่า ^{14}C อยู่ร้อยละเท่าใดของคาร์บอนทั้งหมด และค่าคงที่การสลายตัว (k) เป็นเท่าใด

กำหนดให้ ครึ่งชีวิตของ ^{14}C เท่ากับ 5,730 ปี

โจทย์ข้อที่ 2 (4 คะแนน)

จากข้อมูลพลังงานของปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 25 °C ความดัน 1 atm ต่อไปนี้

การเปลี่ยนแปลง	พลังงาน (kJ)
$\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)}$	107
$\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	496
$\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl(g)}$	244
$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$	-787
$\text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$	-411

พลังงานการระเหิด (heat of sublimation) ของ K(s) มีปริมาณน้อยกว่าของ Na(s) 18 kJ/mol

พลังงานไอออไนเซชัน (ionization energy) ของ K(g) มีปริมาณน้อยกว่าของ Na(g) 77 kJ/mol

พลังงานแลตทิซ (lattice energy) ของ KCl(s) มีปริมาณน้อยกว่าของ NaCl(s) 69 kJ

พลังงานของการเกิด KCl(s) ต่อโมล (heat of formation per mol) มีค่าเป็นเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 3 (6 คะแนน)

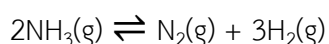
ข้อมูลของ NH_3 ที่อุณหภูมิ 25.00 °C ความดัน 1 atm เป็นดังนี้

สาร	ΔH°_f (kJ/mol)	ΔG°_f (kJ/mol)
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.20	-16.60

ΔH°_f คือ พลังงานของการเกิดสารประกอบต่อโมล (heat of formation per mol)

ΔG°_f คือ พลังงานเสรีของการเกิดสารประกอบต่อโมล (free energy of formation per mol)

$\text{NH}_3(\text{g})$ จำนวนหนึ่ง สลายตัวที่อุณหภูมิ 727.00 °C ดังสมการ



ที่ภาวะสมดุล $\text{NH}_3(\text{g})$ สลายตัว 90.0% ทำให้มีความดันรวมเป็น 10.0 atm

ค่าคงที่สมดุล, ΔG° , ΔH° และ ΔS° ที่อุณหภูมิ 25.00 °C และ 727.00 °C มีค่าเป็นเท่าใด

กำหนดให้ ΔH° ของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิ 25 – 727 °C

โจทย์ข้อที่ 4 (10 คะแนน)

- 4.1 (3 คะแนน) เมื่อละลาย $B(OH)_3$ ลงในน้ำ จะพบว่ามีไอออนลบของสารประกอบโบรอนสองชนิด คือ $BO(OH)_2^-$ และ $B(OH)_4^-$ ซึ่งค่าคงที่สมดุลที่เกี่ยวข้องกับการละลายเท่ากับ 5.8×10^{-10} และ 7.3×10^{-10} ตามลำดับ ตามทฤษฎีของอาร์รีเนียส บรอนสเตด-ลาวรี และลิวอิส $B(OH)_3$ มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส เพราะเหตุใด
- 4.2 (3 คะแนน) ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity, EN) ที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ ค่าตามสเกลของ Pauling (χ_p) ซึ่งคำนวณจากพลังงานพันธะเฉลี่ย ต่อมาในปี ค.ศ. 1989 Allen เสนอค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเชิงสเปกโทรสโกปี (spectroscopic EN, χ_{spec}) ให้เป็นค่าพลังงานไอออไนเซชันเฉลี่ยสำหรับอะตอมในสถานะพื้น สำหรับธาตุหมู่หลัก (main group elements) คำนวณค่านี้ได้ดังสมการ

$$\chi_{spec} = (0.1691 \text{ eV}^{-1}) \cdot \frac{aI_s + bI_p}{a + b}$$

เมื่อ a และ b คือจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนใน s - และ p -orbitals ตามลำดับ

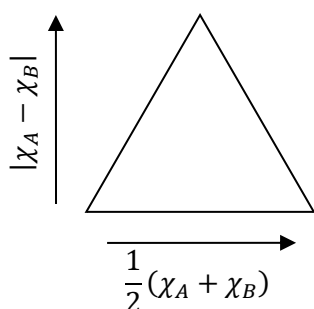
I_s และ I_p เป็นค่าพลังงานไอออไนเซชันของเวเลนซ์อิเล็กตรอนใน s - และ p -orbitals ที่ได้จากการทดลองทางสเปกโทรสโกปี

จากข้อมูลที่กำหนดให้

ธาตุ	B	C	N	O
I_s / eV	14.045	19.432	25.557	32.376
I_p / eV	8.297	10.664	13.180	15.845

เขียนโครงสร้างอิเล็กตรอน (electron configuration) ของอะตอม B, C, N และ O ในสถานะพื้น และคำนวณค่า χ_{spec} ของทั้งสี่อะตอม

- 4.3 (4 คะแนน) หากนำค่า χ_{spec} มาสร้างสามเหลี่ยม van Arkel-Ketelaar (ในกระดาษคำตอบ) เพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างประเภทของสารประกอบธาตุคู่ (binary compound) ของธาตุ A และ B ตามแบบจำลองการเกิดพันธะ (ได้แก่ พันธะโลหะ พันธะไอออนิก และพันธะโคเวเลนต์) กับ ค่า EN ของธาตุองค์ประกอบ โดย



- แกน x : ค่าเฉลี่ยของ $EN = \frac{1}{2}(\chi_A + \chi_B)$
- แกน y : ผลต่างของ $EN = |\chi_A - \chi_B|$
- จุดยอดทั้งสาม: แสดงการเกิดพันธะแบบอุดมคติตามแบบจำลองทั้งสามชนิด ที่เกิดจากอะตอมของธาตุ Cs ($\chi_{spec} = 0.659$) และอะตอมของธาตุ F ($\chi_{spec} = 4.193$)

- 4.3.1 สารประกอบธาตุคู่ใน Zone P, Q และ R (ดูกระดานคำตอบ) ควรแสดงลักษณะของพันธะชนิดใดมากที่สุด
- 4.3.2 คำนวณค่าเฉลี่ยและผลต่างของ EN สำหรับสารประกอบธาตุคู่ B_4C , BN และ B_2O_3 แล้วพล็อตลงไปที่สามเหลี่ยม van Arkel–Ketelaar
- หมายเหตุ หากไม่สามารถคำนวณค่า χ_{spec} ในข้อ 4.2 ได้ หรือคิดว่าค่าที่หาได้ไม่ถูกต้อง ให้นักเรียนใช้ค่าตามสเกลของ Pauling (χ_P) ดังต่อไปนี้ B = 2.04, C = 2.55, N = 3.04 และ O = 3.44
- 4.3.3 หากสารประกอบ X, Y และ Z มีสมบัติดังนี้

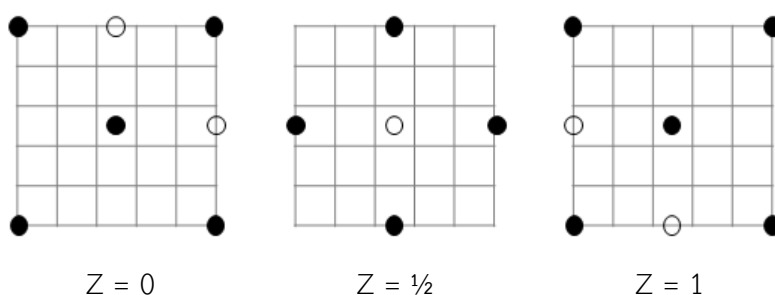
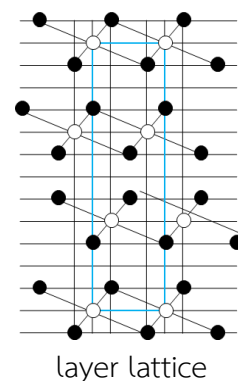
สารประกอบ	สมบัติของสารประกอบ
X	มักพบเป็นของแข็งอสัณฐานสีขาว สามารถเกิดเป็นโครงสร้างผลึกคล้ายควอตซ์ (SiO_2) ได้เมื่อผ่านการอบอ่อน (annealing) มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกว้างมากกว่า 6 eV
Y	เป็นเซรามิกกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน 2.09 eV มีโครงสร้างผลึกซับซ้อนซึ่งเกิดจากแลตทิซของทรงเหลี่ยม 20 หน้าของคลัสเตอร์ B_{12}
Z	มีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ คล้ายแกรไฟต์แต่ไม่นำไฟฟ้าเพราะช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกว้าง 5.20 eV ภายในชั้นมีการสร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างอะตอมสลับชนิดกัน

จากจุดที่พล็อตลงไปในสามเหลี่ยม van Arkel–Ketelaar และสมบัติของสารประกอบที่กำหนดให้ สารใดคือสารประกอบ B_4C , BN และ B_2O_3 และอธิบายเหตุผลประกอบ

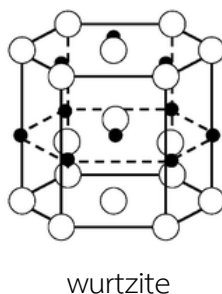
โจทย์ข้อที่ 5 (6 คะแนน)

สารประกอบธาตุคู่ (binary compound) ของแคดเมียมชนิดหนึ่ง มีความหนาแน่น (d) เท่ากับ 4.047 g/cm^3 เป็นผลึกที่ไอออนมีการจัดเรียงตัวเป็นชั้น ๆ เรียกว่า layer lattice

สารประกอบนี้มี unit cell ที่ซับซ้อน แต่อาจแสดงตำแหน่งของจุดแลตทิซที่เทียบเท่ากับระบบลูกบาศก์ที่มีความยาว a เท่ากับ 5.32 \AA ตามแกน Z ที่ระยะต่าง ๆ เมื่อ \bullet แทนไอออนลบ และ \circ แทนไอออนบวกได้ดังภาพด้านล่าง



- 5.1 (1 คะแนน) การจัดเรียงตัว (โครงสร้างหลัก การบรรจุในช่องว่าง) ของไอออนบวกและไอออนลบในระบบลูกบาศก์ที่แสดงเป็นอย่างไร
- 5.2 (3 คะแนน) สารนี้มีสูตรเคมีโดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุเป็นอย่างไร ให้ FW แทน formula mass และ N_A แทนเลขอาโวกาโดร เขียนสูตรและแสดงวิธีที่ใช้ในการคำนวณ formula mass โดยใช้ตัวแปรที่ปรากฏในคำถาม
- 5.3 (1 คะแนน) เลขโคออร์ดิเนชันของไอออนบวกและไอออนลบเท่ากับเท่าใด
- 5.4 (1 คะแนน) พิจารณาการจัดเรียงตัวของไอออนในโครงสร้างผลึก สารนี้ควรมีจุดหลอมเหลวเป็นอย่างไรเมื่อเทียบกับ CdS ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ wurtzite เพราะเหตุใด



โจทย์ข้อที่ 6 (4 คะแนน)

ธาตุโลหะ X, Y และ Z ซึ่งอยู่ในคาบเดียวกัน มีหนึ่งธาตุที่แสดงสถานะที่อุณหภูมิห้องแตกต่างจากธาตุอื่น มีลำดับค่าพลังงานไอออไนเซชันที่ 1 (IE_1) เป็น $Z < Y < X$ และ มีค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (EA) ที่มีเครื่องหมายเดียวกัน โดยมีลำดับค่า EA สัมบูรณ์ เป็น $Y < Z < X$

ตอบคำถามต่อไปนี้โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

- 6.1 (1 คะแนน) X, Y และ Z คือธาตุใด
- 6.2 (1 คะแนน) เรียงลำดับจุดเดือดของธาตุ X, Y และ Z จากต่ำไปสูง
- 6.3 (1 คะแนน) ระบุสูตรเคมีและชื่อสะกดด้วยอักษรอังกฤษของกรดออกซิของ X, Y หรือ Z ที่อ่อนที่สุด
- 6.4 (1 คะแนน) วาดรูปโครงสร้างสามมิติของสารประกอบธาตุคู่ (binary compound) ที่เป็น tetraiodide ของ Y พร้อมแสดงอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมกลาง (ถ้ามี)

โจทย์ข้อที่ 7 (3.5 คะแนน)

กำหนดข้อมูลให้ดังต่อไปนี้

- ก. ธาตุ A ทำปฏิกิริยากับ O_2 ได้สารประกอบออกไซด์ D ซึ่งมีสมบัติเป็น amphoteric
- ข. ธาตุ A ทำปฏิกิริยากับ Cl_2 ได้สารประกอบคลอไรด์ E ที่ไม่มีสี มีจุดหลอมเหลวสูง และมีลักษณะรูปร่างโมเลกุลเป็นพอลิเมอร์ เมื่อละลายน้ำได้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด
- ค. ธาตุ A ไม่เกิดปฏิกิริยากับ H_2O

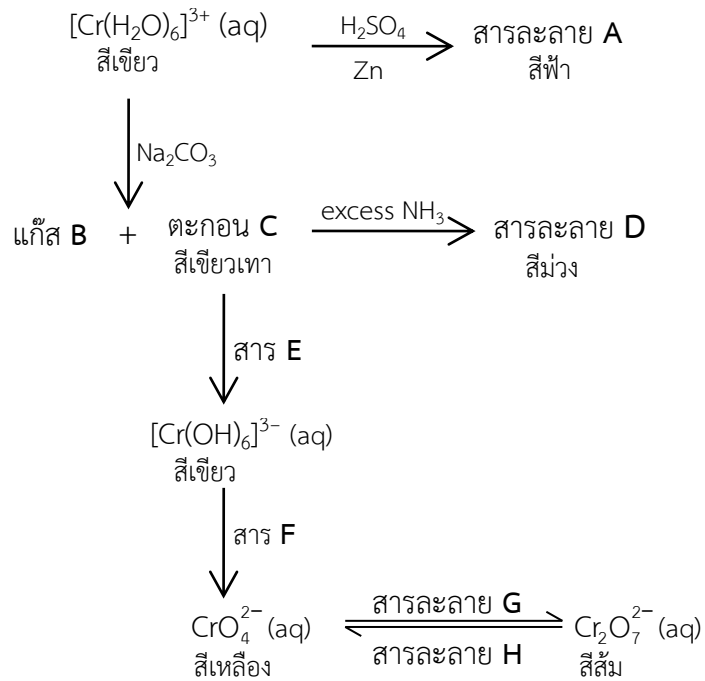
ใช้ข้อมูลข้างต้นตอบคำถามต่อไปนี้โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

- 7.1 (1.5 คะแนน) A คือธาตุอะไร และสูตรเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการละลายน้ำของสาร D ในสถานะที่เป็นกรดและเบสเป็นอย่างไร
- 7.2 (2 คะแนน) เขียนสูตรเคมีของสาร E และเขียนโครงสร้างลิวอิสของสาร E เมื่อมีธาตุ A จำนวน 5 อะตอม พร้อมบอกไฮบริดเซชันของอะตอม A

โจทย์ข้อที่ 8 (6.5 คะแนน)

แผนภาพปฏิกิริยาของสารประกอบโครเมียมในสารละลายเป็นดังแสดง

ให้เขียนสูตรเคมีของสารหรือผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้อง (A-H) ให้ครบถ้วน



โจทย์ข้อที่ 9 (12 คะแนน)

ธาตุ M อยู่ในคาบที่ 4 มีค่า E°_{red} เป็นลบ ทำปฏิกิริยากับกรดได้สารละลายมีสี พิจารณาสารเชิงซ้อน MA_4 (ยังไม่พิจารณาประจุ) ซึ่ง M ในสารเชิงซ้อนทั้งสองมี 8 อิเล็กตรอนใน d orbital

9.1 (3 คะแนน) ระบุรูปร่างเรขาคณิตและใช้ทฤษฎีสนามผลึก (crystal field theory) เขียนแผนภาพการแยกระดับพลังงานของ d orbital พร้อมชื่อ d orbital และการบรรจุอิเล็กตรอนใน d orbital ในกรณีที่

(1) MA_4 เป็น paramagnetic

(2) MA_4 เป็น diamagnetic และมีรูปร่างต่างจากกรณีที่ (1)

9.2 (1.5 คะแนน) จากข้อ 9.1 ถ้านำสาร MA_4 ไปทำเป็นสารละลายแล้ววัดสเปกตรัมดูดกลืนแสง ให้เขียนลูกศรแสดงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน d orbital ทั้งสองกรณี และกรณีใดใช้พลังงานมากกว่ากัน

9.3 (1.5 คะแนน) ธาตุ Z เป็นโลหะหมู่เดียวกับ M ถ้านิวเคลียสของ Z มีโปรตอนเพิ่มขึ้น 2 อนุภาค จะกลายเป็นธาตุชนิดใหม่ซึ่งเป็นโลหะที่มีสถานะปกติเป็นของเหลว ธาตุ Z ควรจัดอิเล็กตรอนอย่างไรตามหลักเอาฟบาว

9.4 (6 คะแนน) จากข้อ 9.1 ถ้าสารเชิงซ้อนมีลิแกนด์ 2 ชนิดอยู่ด้วยกัน โดยที่รูปร่างยังคงสอดคล้องกับสมบัติแม่เหล็กเช่นเดิม ดังนี้

(1) $\text{M}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$ เป็น paramagnetic

(2) $\text{M}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2$ เป็น diamagnetic

9.4.1 สารเชิงซ้อนแต่ละกรณีจะมีไอโซเมอร์เป็นชนิดใด แสดงสูตรโครงสร้างของแต่ละไอโซเมอร์ด้วย

9.4.2 เขียนชื่อของสารเชิงซ้อน $\text{M}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$ และ $\text{M}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2$ ตามหลัก IUPAC โดยระบุชื่อของธาตุ M ตามที่ควรเป็นในตารางธาตุ และคำนึงถึงประจุรวมของสารเชิงซ้อนด้วย (+, - หรือเป็นกลาง)

โจทย์ข้อที่ 10 (7 คะแนน)

Methanesulfonyl fluoride ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$) เป็นสารอินทรีย์ที่มีฟลูออรีนเป็นองค์ประกอบ ใช้เป็นสารกำจัดวัชพืช สารหน่วงไฟ สารดับเพลิง และใช้เตรียม trifluoromethanesulfonyl fluoride ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$) ด้วยการแยกสลายด้วยไฟฟ้าในของเหลว HF ดังสมการที่ยังไม่ดุล คือ $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F} + \text{HF} \rightarrow \text{CF}_3\text{SO}_2\text{F} + \text{H}_2$

10.1 (1 คะแนน) ระบุรูปร่างโมเลกุลของ $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$ เมื่อ S เป็นอะตอมกลาง และเปรียบเทียบมุมพันธะระหว่าง O-S-O และ O-S-F

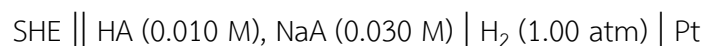
10.2 (2 คะแนน) ถ้าต้องการเตรียม $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ ปริมาณ 500.0 g โดยการแยกสลายสารละลาย $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$ ใน HF ด้วยไฟฟ้า จะต้องใช้ HF กี่กรัม

10.3 (1 คะแนน) จะเกิด H_2 ที่แอโนดหรือแคโทดของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ และขีดตั้งกล่าวต่อกับขีดใดของแบตเตอรี่ที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้า

10.4 (3 คะแนน) ถ้าใช้เซลล์อิเล็กโทรไลต์นี้ที่ศักย์ไฟฟ้า 8.00 V ผ่านกระแสไฟฟ้า 250 A เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เซลล์อิเล็กโทรไลต์นี้จะใช้พลังงานกี่กิโลวัตต์-ชั่วโมง ($\text{kW}\cdot\text{h}$)

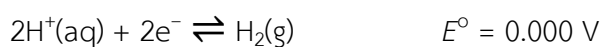
โจทย์ข้อที่ 11 (3 คะแนน)

คำนวณค่าคงที่การแตกตัว (K_a) ของกรดอ่อน HA ถ้าเซลล์ต่อไปนี้มีศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.296 V ที่ 25°C



กำหนดให้

ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานที่ 25°C



โจทย์ข้อที่ 12 (10 คะแนน)

การผลิตแชมเปญ (champagne) หรือสปาร์กลิงไวน์ (sparkling wine) ด้วยวิธี “champagne method” ทำได้โดยเติมยีสต์และน้ำตาลลงในขวดที่มีไวน์บรรจุอยู่แล้ว ปิดขวดด้วยจุกไม้คอร์ก ทิ้งไว้ให้เกิดการหมัก (fermentation) ที่อุณหภูมิ 10-12 °C จนเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเอทานอล จะได้แชมเปญมีฟองและซ่ากว่าไวน์ทั่วไป

ไว่องุ่นแห่งหนึ่งในจังหวัดอุบลราชธานีนอกจากจะจำหน่ายองุ่นสดและผลิตภัณฑ์แปรรูปจากองุ่นแล้ว ไว่องุ่นแห่งนี้ยังอยู่ระหว่างการศึกษการผลิตไวน์เพื่อออกจำหน่ายในอนาคต ถ้านักวิจัยทดลองหมัก “น้ำองุ่น” ปริมาตร 745 mL ด้วยวิธี “champagne method” ดังข้างต้น ในขวดซึ่งมีปริมาตร 825 mL

12.1 (4 คะแนน) หลังจากหมักน้ำองุ่นเป็นระยะเวลาหนึ่ง นักวิจัยได้ทดสอบเพื่อหาปริมาณเอทานอลที่เกิดขึ้นตามขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1 ปิเปตสารละลายในขวดมา 20.00 mL เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเป็น 100.00 mL ในขวดกำหนดปริมาตร

ขั้นที่ 2 ปิเปตสารละลายจากขั้นที่ 1 มา 5.00 mL ผสมกับสารละลายมาตรฐาน $K_2Cr_2O_7$ เข้มข้น 0.1150 mol/L ปริมาตร 25.00 mL ในสภาวะกรด ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60–65 °C เป็นเวลา 30 นาที ทำให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง

ขั้นที่ 3 ไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน Fe^{2+} เข้มข้น 0.3440 mol/L ในสภาวะกรด พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตร 28.00 mL

12.1.1 เขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาในขั้นที่ 2 และ 3

12.1.2 ปริมาณเอทานอลที่เกิดขึ้นเป็นเท่าใด

12.2 (6 คะแนน) หลังการหมักน้ำองุ่นเกิดสมบูร์ณพบว่า มีเอทานอล 13.0 %v/v และนักวิจัยได้ปรับปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นให้เหลือร้อยละ 10.0 ของปริมาณทั้งหมดที่เกิดจากการหมักเพื่อให้เครื่องดื่มมีฟองซ่าเล็กน้อย และเป็นไปตามสเปคของแชมเปญหรือสปาร์กลิงไวน์

ความดันย่อยและค่าการละลายของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 25.0 °C เป็นเท่าใด

กำหนดให้ ความหนาแน่นของน้ำองุ่น = 1.00 g/mL

ความหนาแน่นของเอทานอล = 0.790 g/mL

กฎการละลายของแก๊ส Henry's law: $C = kP$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของแก๊สที่ละลายได้ (mol/L)

P คือ ความดันแก๊ส (atm)

$k = 3.10 \times 10^{-2}$ mol/L·atm สำหรับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

โจทย์ข้อที่ 13 (10 คะแนน)

การพอกย้อมสีเส้นไหม ทำได้โดยลอกกาไหมด้วยน้ำด่าง และเตรียมน้ำสีย้อมโดยการผสมสีย้อมกับสารช่วยย้อมซึ่งนิยมใช้เกลือ NaCl หรือ Na_2SO_4 เพื่อช่วยให้สีติดเส้นไหมได้ง่ายขึ้น และใช้น้ำปูนใสผสมกับกรดเพื่อควบคุม pH ของน้ำสีย้อม น้ำสีย้อมจึงมีเกลืออยู่ปริมาณสูง ส่งผลให้ความแรงไอออน (ionic strength, μ) ของสารละลายสูงขึ้นด้วย ในสารละลายที่ค่า μ สูง สมดุลเคมีจะขึ้นกับค่าแอกติวิตี (activity, a) ของไอออนต่างๆ ที่อยู่ในสารละลายนั้น การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับสมดุลเคมีจึงต้องใช้แอกติวิตีแทนความเข้มข้น เช่น สมดุลการละลายของ $\text{AB(s)} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$ มีค่า $K_{\text{sp}} = a_{\text{A}^+} \cdot a_{\text{B}^-}$

โดยค่าแอกติวิตีของแต่ละไอออนหาได้จากสมการ

$$a_{\text{A}} = \gamma_{\text{A}} \cdot [\text{A}]$$

เมื่อ a_{A} คือ แอกติวิตีของไอออน A

$[\text{A}]$ คือ ความเข้มข้นของไอออน A ในหน่วยโมลาร์

γ_{A} คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน A หาได้จากสมการ

$$-\log \gamma_{\text{A}} = \frac{0.51 Z_{\text{A}}^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \alpha_{\text{A}} \sqrt{\mu}}$$

เมื่อ Z_{A} คือ ประจุของไอออน A

α_{A} คือ ขนาดของไอออน A ที่มีน้ำล้อมรอบ ในหน่วยนาโนเมตร

μ คือ ความแรงไอออนของสารละลาย ในหน่วยโมลาร์ หาได้จากสมการ

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{A}] Z_{\text{A}}^2 + [\text{B}] Z_{\text{B}}^2 + [\text{C}] Z_{\text{C}}^2 + \dots)$$

ข้อกำหนด การคำนวณในทุกข้อย่อยต้องใช้ค่าแอกติวิตีแทนค่าความเข้มข้น

กำหนดให้ $K_{\text{sp}} (\text{Ca(OH)}_2) = 5.5 \times 10^{-6}$

$K_{\text{a}} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \times 10^{-5}$

$\alpha_{\text{Na}^+} = 0.40 \text{ nm}$, $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.40 \text{ nm}$, $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 0.60 \text{ nm}$, $\alpha_{\text{OH}^-} = 0.35 \text{ nm}$

- 13.1 (1 คะแนน) กาไหมเป็นโปรตีนชนิดหนึ่ง การลอกกาไหมด้วยการต้มในน้ำด่างเป็นการทำให้โปรตีนมีขนาดโมเลกุลเล็กลง เขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการลอกกาไหมด้วยการต้มในน้ำด่าง โดยไม่ต้องแสดงชนิดของกรดอะมิโน
- 13.2 (2.5 คะแนน) ถ้าการย้อมผ้าใช้เกลือ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 40% (w/w) เป็นสารช่วยย้อม ความแรงไอออนของสารละลายมีค่าเท่าใด กำหนดให้ความหนาแน่นของสารละลายเท่ากับ 1.4 g/mL

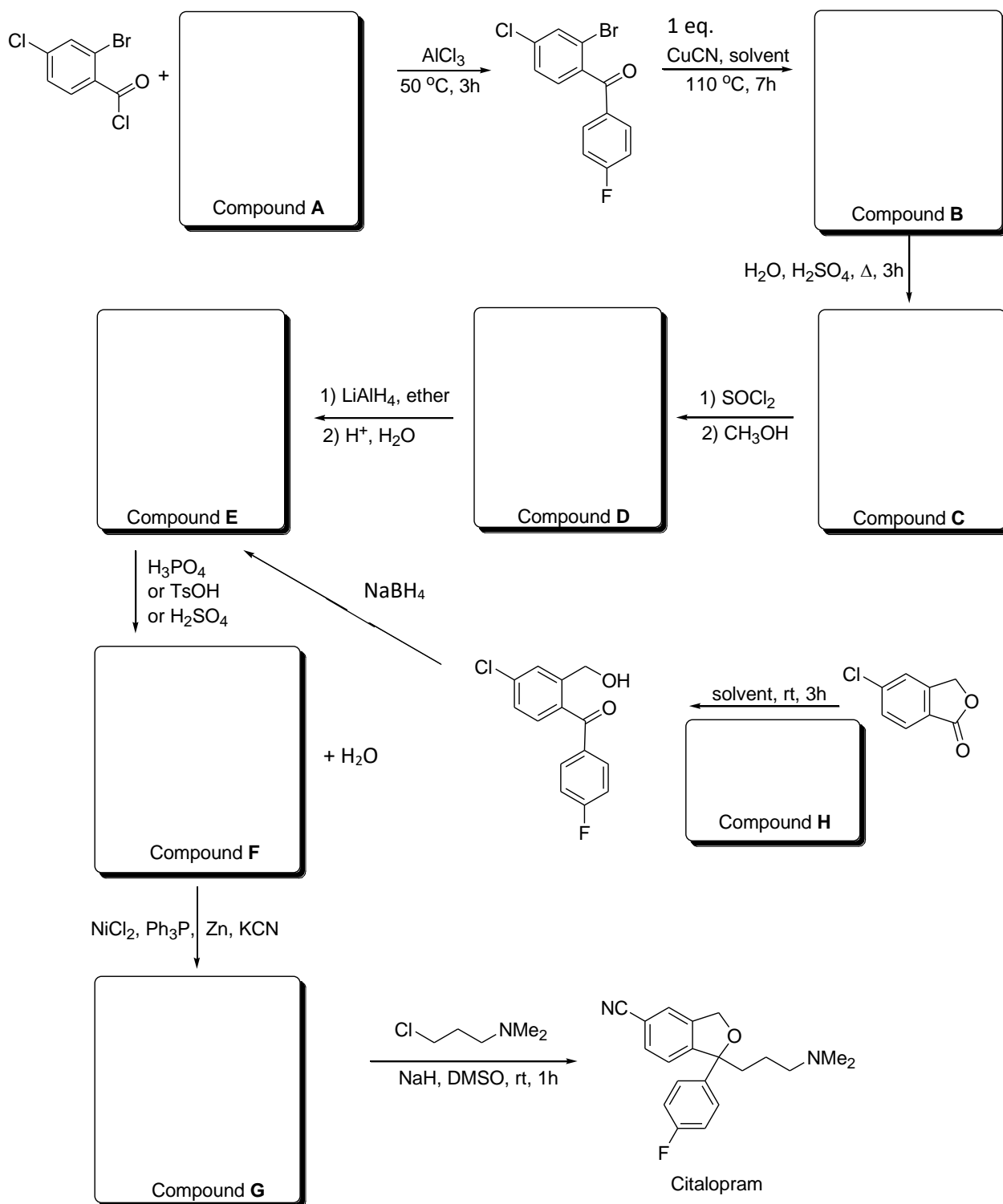
- 13.3 (6.5 คะแนน) การย้อมเส้นด้ายต้องควบคุม pH ของสารละลายให้เหมาะสม หากเติม CaO จำนวน 250 กรัมลงในสารละลายข้อ 13.2 ปริมาตร 125 ลิตร แล้วเตรียมเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5.00 โดยการเติมกรดแอสติก จะต้องใช้กรดแอสติกกี่กรัม (สมมติว่าการเติมกรดแอสติกไม่ทำให้ปริมาตรของสารละลายเปลี่ยนแปลง)

กำหนดให้ $\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0.54$ และ $\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.0$

Problem 14 (8 points)

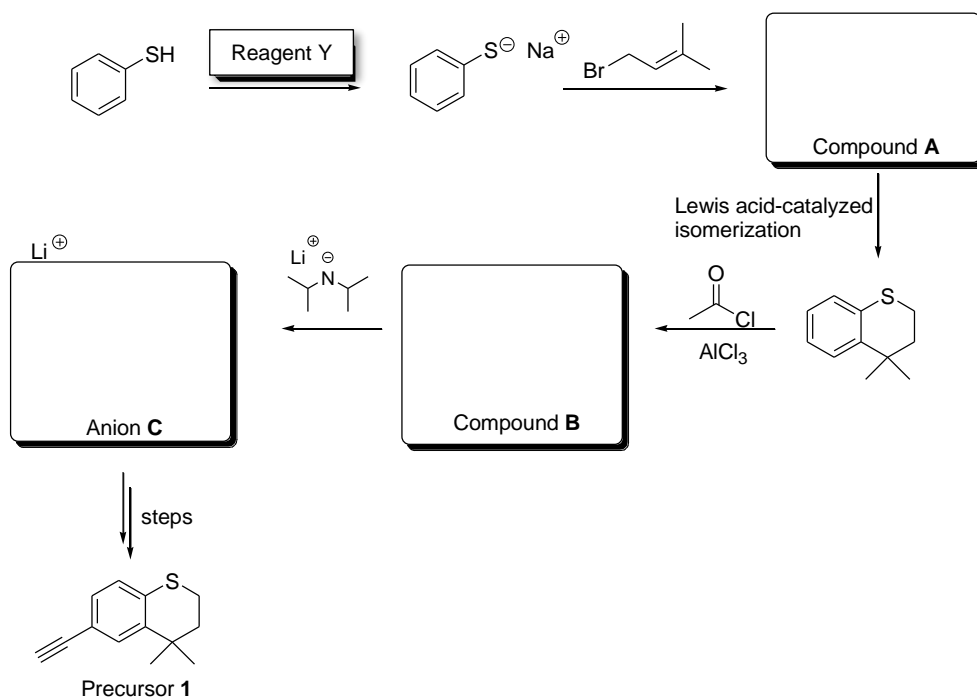
Citalopram, an antidepressant medicine, can be synthesized as follows.

Draw structures of Compounds A – H.

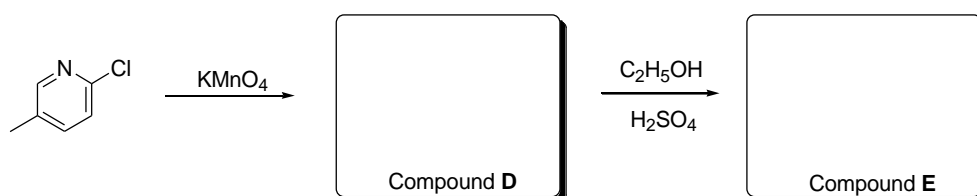


Problem 15 (7 points)

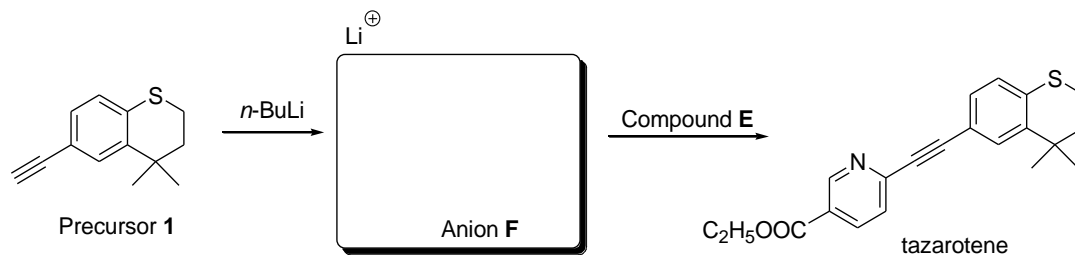
Tazarotene is a prescription topical medicine sold as a cream, gel, or foam for facial acne treatment. The first part of the synthesis of tazarotene shown below, consists of thiophenol as starting material to give Precursor **1**. Only major product but not all of the reaction by-products are shown.



The other part of the synthesis involves the preparation of **Compound E**.



When **Precursor 1** is treated with *n*-butyl lithium, an anion **F** is obtained. Upon further treatment of **Precursor 1** with **Compound E**, via a palladium-catalyzed method, the desired tazarotene is obtained.

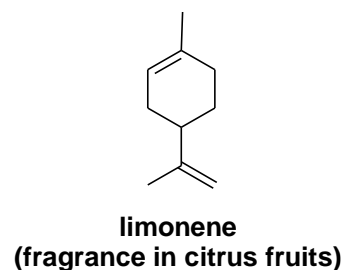
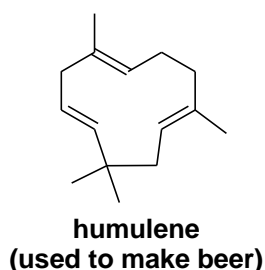
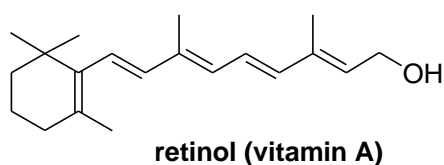
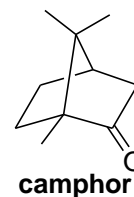
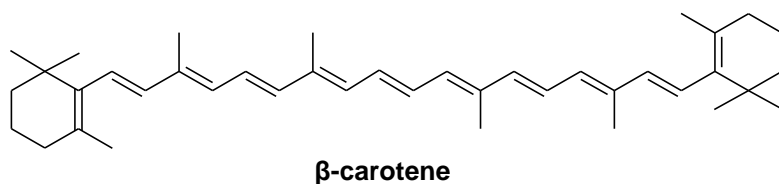


Suggest what **Reagent Y** could be, and draw the structures of **A – F**.

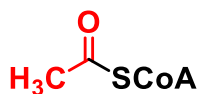
Problem 16 (13 points)

Terpenes are a class of natural products that have been extensively studied by scientists. Many compounds are well known even for non-scientists.

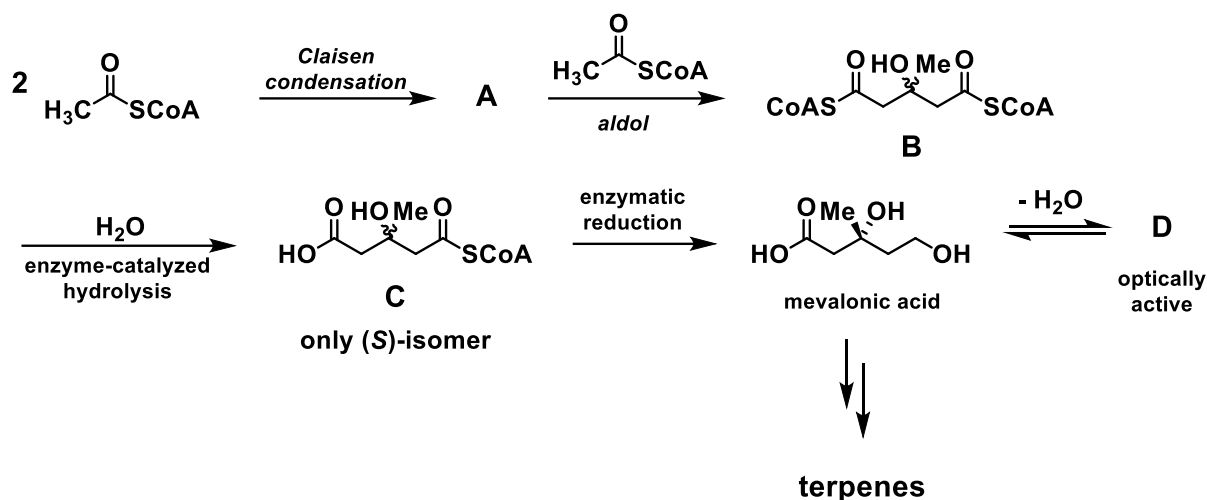
16.1 (1 point) An interesting feature of terpenes is its diversity. Some well-known compounds are shown below. Which of the following compounds are chiral. **The structures of all compounds are already in the answer sheet. **Note:** Penalty point for each incorrect answer!!!



In terpene biosynthesis, a key intermediate is acetyl CoA, which also plays a major role in several other biosynthesis such as the Krebs cycle. Acetyl CoA is actually a thioester of acetic acid and coenzyme A, and usually shown as a shortened version shown below. This is because coenzyme A typically does not involve in regular reactions.



During the synthesis of terpenes, three acetyl CoA molecules combine to produce mevalonic acid, which will be further converted to terpenes. Parts of the mechanisms actually consist of two known reactions, namely **Claisen condensation**, and **aldol reaction**. The complete pathway is shown below.



- 16.2 (5 points) Propose the mechanism of the conversion from two acetyl CoA into compound **A**.
Hint: assume that these are like “normal” Claisen condensation. That is, some catalysts may be required, and you can add any extra reagents by yourselves.
Note: Writing a correct mechanism and drawing a correct structure of compound **A** are graded separately. Therefore, even if you do not fully know the mechanism, please try your best to propose a structure of **A**.
- 16.3 (1.5 points) Draw all different stereoisomers of compound **B** from the reaction.
- 16.4 (1 point) Re-draw the structure of compound **C** to show the correct stereochemistry (S-isomer).
- 16.5 (1.5 points) Draw the structure of compound **D**. **Hint:** compound **D** is optically active.
- 16.6 (3 points) Below is the full chemical structure of acetyl CoA. Re-draw a likely chemical structure of Acetyl CoA at pH 7.5 by considering relative acidity of hydrogens in the molecule.
Note: Penalty point for each incorrect answer!!!

