





การแข่งขันเคมีโอถิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 5

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

วันพฤหัสบดีที่ 7 พฤษภาคม 2552 เวลา 08.30 – 13.30 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขป	ระจำตั	วสอบ.	•••••	 ••••	•••	•••	••
ศูนย์	สอวน.	•••••	•••••	 ••••			

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

- 1. ข้อสอบมี 17 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็น 60 % เวลาสอบ 08.30-13.30 **น.** (5 ชั่วโมง) ประกอบด้วย
 - ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 14 หน้า (ไม่รวมปก) กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 32 หน้า (ไม่รวมปก)
- 2. เขียนเลขประจำตัวสอบและศูนย์ สอวน. ลงหน้าปกข้อสอบภาคทฤษฎีและกระคาษคำตอบ ภาคทฤษฎีทุกหน้า
- 3. ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ "ลงมือทำ" และเมื่อประกาศว่า "หมดเวลา" นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที และรวบรวมกระดาษคำถามและกระดาษคำตอบวางไว้บนโต๊ะ ก่อนออกจากห้องสอบ
- 4. ให้เขียนตอบในกระคาษคำตอบ<u>ด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือดำเท่านั้น</u> โดยเขียนให้ตรงกับข้อและเขียน ในกรอบที่กำหนดให้ กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระคาษคำถามเท่านั้น
- 5. โจทย์กำนวณให้แสดงวิธีทำตามโจทย์กำหนด กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ต้องกำนึงถึงเลขนัยสำคัญ หรือตำแหน่งทศนิยมตามที่กำหนด
- 6. ห้ามยืมเกรื่องเขียน และเครื่องกิดเลขผู้อื่นใช้โดยเด็ดขาด
- 7. ห้ามนักเรียนนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- 8. ในระหว่างการสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางให้บนโต๊ะได้
- 9. ห้ามคุยหรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริต <u>กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม นักเรียนจะ</u> หมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

กำหนดให้ เลขอาโวกาโคร (Avogadro number) $N_a = 6.02 \times 10^{23} \, / mol$

ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant) $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

 $= 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$

ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday constant) $F = 96,500 \text{ C/mol e}^-$

ปริมาตรต่อโมลของแก๊สอุดมคติ (molar volume of gas) = 22.4 L

 $K = {}^{\circ}C + 273$

 $1L = 1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3$

โจทย์ข้อที่ 1 (8 คะแนน)

Green fluorescent protein (GFP) เป็นโปรตีนเรื่องแสงที่แยกได้จากแมงกะพรุน Aequorea victoria มีโครงสร้างดังแสดง (ส่วนที่เป็นเส้นประ หมายถึง ต่อกับกรดอะมิโนชนิดอื่น) หน่วยสำคัญที่ทำให้โปรตีน GFP เรื่องแสงได้ (โครโมฟอร์) เรียกว่า อิมมิดาโซโลน (imidazolone)

Green fluorescent protein

Imidazolone

โครโมฟอร์ดังกล่าวเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดอะมิโน 3 ชนิดที่อยู่ติดกันในโครงสร้างปฐมภูมิของ GFP ได้แก่ ซีรีนลำดับที่ 65 (Ser65) ไทโรซีนลำดับที่ 66 (Tyr66) และไกลซีนลำดับที่ 67 (Gly67)

- 1.1 ให้เขียนโครงสร้างของไตรเพพไทด์ที่มีการเรียงตัวของ Ser, Tyr และ Gly ก่อนเกิดเป็น GFP (ไม่ต้องระบุสเตอริโอเคมี โดยที่ปลายด้านอะมิโนและการ์บอกซิลให้แสดงด้วยเส้นประ) (2 กะแนน)
- 1.2 กระบวนการสร้างโครโมฟอร์เกิดจากปฏิกิริยาปิดวงแหวนซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเติมแบบนิวคลีโอฟิลิก โดยในโตรเจนของ Gly67 เข้าไปเติมที่หมู่ C=O ของเอไมด์ระหว่าง Ser65 และ Tyr66 เกิดเป็น อินเทอร์มีเดียต 1 จากนั้นเกิดการกำจัดน้ำออกได้เป็นอินเทอร์มีเดียต 2 ให้เขียนโครงสร้างของ อินเทอร์มีเดียต 1 และ 2 โดยไม่ต้องระบุสเตอริโอเคมี (2 คะแนน)
- 1.3 ปฏิกิริยาขั้นสุดท้ายที่ทำให้อินเทอร์มีเดียต 2 เกิดเป็นโครโมฟอร์ เป็นการสูญเสียอะตอมของธาตุใด ออกไป และปฏิกิริยาในขั้นนี้เรียกว่าปฏิกิริยาอะไร (**1 คะแนน)**
- 1.4 ระบุปัจจัยสำคัญที่ทำให้อินเทอร์มีเดียต 2 เปลี่ยนเป็นโครโมฟอร์ดังกล่าวได้ง่าย (1 คะแนน)
- 1.5 ถ้าเปลี่ยนกรดอะมิโนลำดับที่ 66 จากไทโรซีน (Tyr) เป็นลิวซีน (Leu) ซึ่งมีขนาดและรูปร่างใกล้เคียง กัน จะมีผลกระทบต่อการเปลี่ยนแปลงของอินเทอร์มีเดียต 2 ไปเป็นโครโมฟอร์อย่างไร เพราะเหตุใด (2 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 2 (7 คะแนน)

ปฏิกิริยาออกซิเคชันของกรคอะมิโน Cysteine ให้ผลิตภัณฑ์เป็น Cystine ซึ่งเป็นใคเมอร์ของ Cysteine ที่ ต่อกันด้วยพันธะใคซัลไฟด์ (S-S)

SH [O]
$$SH_{3}N$$
 CO_{2} $SH_{3}N$ CO_{2} $SH_{3}N$ CO_{2} $SH_{3}N$ CO_{2} $SH_{3}N$ CO_{2}

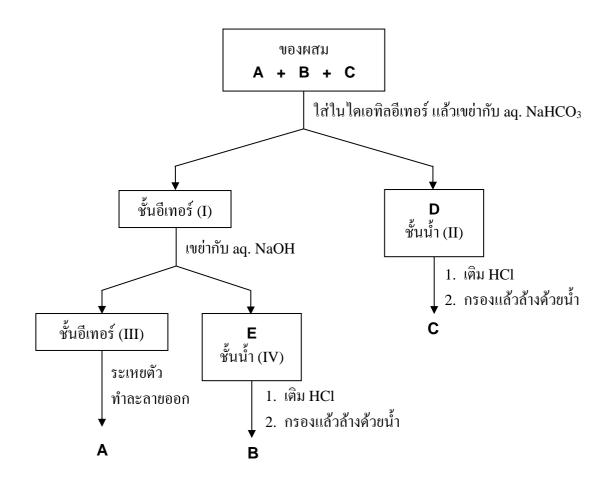
- 2.1 Cystine มีจำนวนใครัลการ์บอนกี่ตัว (**0.5 กะแนน**)
- 2.2 Cystine มีจำนวนสเตอริโอไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ทั้งหมดกี่ไอโซเมอร์ (1 คะแนน)
- 2.3 เขียนชนิดของสเตอริโอไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของ Cystine โดยใช้สัญลักษณ์ R/S (ไม่ต้อง แสดงโครงสร้าง) (2 คะแนน)
- 2.4 ผลิตภัณฑ์ Cystine จากปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ของของผสม racemic Cysteine มีกี่ชนิด และมีอัตราส่วนโดยโมลเป็นเท่าใด (ถือว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยา dimerization ไม่มีความแตกต่างกัน ระหว่าง (R)- และ (S)-Cysteine และ Cystine ทุกไอโซเมอร์มีความเสถียรใกล้เคียงกัน) (1.5 คะแนน)
- 2.5 ถ้านำของผสมจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ racemic Cysteine ในข้อ 2.4 ไปแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์ โครมาโทกราฟีบนซิลิกาเจล จะสามารถแยกองค์ประกอบออกมาได้มากที่สุดกี่ชนิด และอัตราส่วน โดยมวลขององค์ประกอบแต่ละชนิดที่แยกได้จะเป็นเท่าใด (2 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 3 (12 คะแนน)

นักเรียนคนหนึ่งได้รับของผสมซึ่งประกอบด้วย สาร A สาร B และสาร C จึงได้นำของผสมนี้ไปแยกตาม ขั้นตอนในแผนภาพที่ 1 กล่าวคือ นำไปละลายในไดเอทิลอีเทอร์ จากนั้นนำไปเติมสารละลายโซเดียม ไบคาร์บอเนตและเขย่า และแยกชั้นอีเทอร์ (I) กับชั้นน้ำ (II) ออกจากกัน

เมื่อนำชั้นอีเทอร์ (I) ไปเติมสารละลายโซเดียมไฮครอกไซค์ แล้วเขย่า จากนั้นแยกเอาชั้นอีเทอร์ (III) ไประเหยจนแห้งจะได้สาร A กลับมา ส่วนชั้นน้ำ (IV) มีสาร E ละลายอยู่ เมื่อเติมสารละลายกรค ไฮโครคลอริกเข้มข้นลงไปจนสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรค ปรากฏว่า ได้ของแข็ง B ตกตะกอนกลับคืนมา เมื่อตรวจหาธาตุองค์ประกอบพบว่า B มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{10}H_8O$ ซึ่งทำปฏิกิริยากับ benzene diazonium salt ได้สีส้มสค

สำหรับชั้นน้ำ (II) ที่แยกได้ในตอนแรกนั้นเป็นสาร D เมื่อเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ลงไปจนสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด ปรากฏว่า ได้ของแข็ง C เกิดขึ้น



แผนภาพที่ 1

เมื่อนำสาร A ไปทำปฏิกิริยาดังแผนภาพที่ 2 จะได้สาร C และสาร L โดยเกิดผ่านสาร F สาร J และ สาร K นอกจากนั้นยังเปลี่ยนสาร A เป็นสาร G และสาร H ได้

A
$$\xrightarrow{Zn(Hg)}$$
 F $\xrightarrow{Reagent \ and}$ $\xrightarrow{NO_2}$ $\xrightarrow{Br_2}$ G \xrightarrow{NaOEt} H \xrightarrow{A} $\xrightarrow{SnCl_2, \ HCl}$ $\xrightarrow{SnCl_2, \ HCl}$ $\xrightarrow{SnCl_2, \ HCl}$ \xrightarrow{A} \xrightarrow{A}

แผนภาพที่ 2

- 3.1 เขียนสูตรโครงสร้างของสาร A -สาร L (11 คะแนน)
- 3.2 ระบุรีเอเจนต์ที่ใช้และสภาวะ X (1 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 4 (9 คะแนน)

พิจารณาข้อมูลของสารประกอบเชิงซ้อน $\mathrm{Co^{3+}}$ 3 ชนิคคังนี้ $\mathrm{CoX_6}$, $\mathrm{CoY_6}$ และ $\mathrm{CoZ_6}$

สมบัติ	CoX ₂	CoY ₂	CoZ ₂
สี	เกือบไม่มีสี	4.4	เหลืองอมส้ม
การคูคกลื่นแสง	ช่วงอุลตราไวโอเลต	4.4	ดูดกลื่นหลายช่วง ช่วงที่พลังงานต่ำสุดคือ 450 nm
สมบัติแม่เหล็ก	4.3	paramagnetic	diamagnetic

ถ้า d-orbital ของ Co ในสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวแยกระดับพลังงานเป็น 2 ชุด มีระดับพลังงานต่างกัน เท่ากับ $\Delta_{\rm o}$

- 4.1 ให้เรียงลำดับค่า $\Delta_{\rm o}$ ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดจากมากไปน้อย (2 คะแนน)
- 4.2 ให้เขียนแผนภาพระดับพลังงานของ d-orbital ของสารทั้งสามชนิดที่สอดคล้องกับข้อ 4.1 และบรรจุ อิเล็กตรอนลงใน d-orbital (3 คะแนน)
- 4.3 สมบัติแม่เหล็กของ CoX_6 ควรเป็นอย่างไร มีวิธีคิดอย่างไร (1 คะแนน)
- 4.4 การคูดกลื่นแสงของสาร CoY_6 ควรอยู่ในช่วงและความยาวคลื่นอย่างไร (คิดเฉพาะพลังงานต่ำสุดที่ คูดกลื่น) (2 คะแนน)
- 4.5 ถ้า Co ใน CoX_6 จะทำไฮบริไคเซชันเพื่อสร้างพันธะกับ X Co จะต้องใช้ออร์บิทัลอะไรบ้าง จงระบุ ให้ชัคเจน (1 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 5 (5 คะแนน)

พิจารณาข้อมูลต่อไปนี้

- ก. โคบอลต์-60 (Co-60) เป็นสารกัมมันตรังสีที่ปล่อยอนุภาคบีตา เมื่อเวลาผ่านไป 31.8 ปี ปริมาณ
 ของ Co-60 จะเหลืออยู่เท่ากับ 1/64 ของสารเมื่อเวลาเริ่มต้น
- บ. โรงพยาบาลแห่งหนึ่งได้ซื้อชุดโคบอลต์-60 ซึ่งผลิตเมื่อวันที่ 2 มกราคม พ.ศ. 2552 เพื่อนำมาใช้
 ในการฉายรังสีรักษาผู้ป่วยโรคมะเร็ง และชุดโคบอลต์-60 นี้จะต้องเปลี่ยนใหม่เมื่อ Co-60
 สลายตัวไปร้อยละ 75
- 5.1 เมื่อ Co-60 สลายตัวจะได้ธาตุ A ซึ่งธาตุ A จะปล่อยอนุภาคแอลฟา 1 อนุภาคต่อไปได้เป็นธาตุ B จงเขียนสัญลักษณ์นิวเคลียร์ของธาตุ A และ B (1 คะแนน)
- 5.2 หากรึ่งชีวิตของ Co-60 (**2 กะ**แนน)
- 5.3 โรงพยาบาลควรเปลี่ยนชุดโคบอลต์-60 นี้ ในเดือนและปีใด (2 คะแนน)

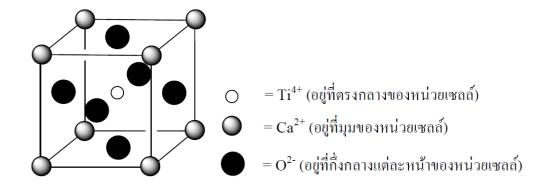
โจทย์ข้อที่ 6 (7 คะแนน)

สารประกอบที่เกิดจากโลหะโซเคียมกับชาตุ X มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 102.9 และเมื่อทำปฏิกิริยากับ สารละลาย $AgNO_3$ จะได้ตะกอน

- 6.1 ธาตุ X มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนอย่างไร (1 คะแนน)
- 6.2 ถ้านำของผสมของ CaX_2 และ NaX หนัก 0.9157 g ละลายในน้ำ แล้วเติม $AgNO_3$ มากเกินพอจะได้ ตะกอนหนัก 1.6930 g คำนวณหามวลของ NaX ในของผสมนี้ (2 คะแนน)
- 6.3 เทลลูเรียม (Te) เป็นธาตุที่อยู่หมู่เคียวกับออกซิเจน สารประกอบหรือใอออนของเทลลูเรียมมีสูตรเคมี
 เป็น [TeX4]^Z โคย Z คือ ประจุของสารประกอบ คังนั้น Z จะมีค่าเป็นเท่าไรจึงทำให้สารประกอบ
 หรือไอออนมีรูปร่างเป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral) ทรงสี่หน้าบิดเบี้ยว (seesaw) และสี่เหลี่ยมแบนราบ
 (square planar) เขียนโครงสร้างลิวอิสของสารประกอบเหล่านี้ (3 คะแนน)
- 6.4 นอกจากเทลลูเรียมแล้ว ยังมีธาตุ A ในคาบที่ 5 ที่อาจเกิดสารประกอบที่มีสูตรคล้ายกันคือ AX4 และมี โครงสร้างโมเลกุลเป็นรูปสี่เหลี่ยมแบนราบ A ควรเป็นธาตุใด และโครงสร้างลิวอิสของสารประกอบ นี้เป็นอย่างไร (**1 คะแนน**)

โจทย์ข้อที่ 7 (8 คะแนน)

สารประกอบแคลเซียมไทเทเนต (calcium titanate) มีหน่วยเซลล์ดังรูป ถ้ารัศมีใอออนของแคลเซียม ไทเทเนียม และออกไซด์เป็น 0.106, 0.064 และ 0.132 nm ตามลำดับ



- 7.1 สารประกอบนี้มีสูตรทั่วไปอย่างไร (2 คะแนน)
- 7.2 คำนวณหามวลของหน่วยเซลล์ (หน่วยเป็น g และตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง) (2 คะแนน)
- 7.3 คำนวณหาความยาวด้านของหน่วยเซลล์ (หน่วยเป็น nm และตอบทศนิยม 3 ตำแหน่ง) **(2 คะแนน)**
- 7.4 คำนวณหาความหนาแน่นของหน่วยเซลล์ (หน่วยเป็น g/cm³ และตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง)
 (2 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 8 (4 คะแนน)

Bomb calorimeter เป็นเครื่องมือที่ใช้หาความร้อนของการเผาใหม้โดยใช้สภาวะปริมาตรคงที่

เมื่อนำกรดเบนโซอิก (C_6H_5COOH) 1.0087 g มาเผาใน bomb calorimeter เครื่องหนึ่งโดยใช้ O_2 จำนวนมากเกินพอ หลังจากเผาใหม้อย่างสมบูรณ์ พบว่า อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 27.93 °C เป็น 30.59 °C

เมื่อนำแนฟทาลีน ($C_{10}H_8$) 0.6630~g เผาใน bomb calorimeter เครื่องเคียวกันนี้ โดยใช้สภาวะ เคียวกัน และใช้ O_2 จำนวนมากเกินพอเช่นเคียวกัน หลังจากเผาใหม้อย่างสมบูรณ์ พบว่า อุณหภูมิเพิ่มขึ้น จาก $28.00~^{\circ}$ C เป็น $31.09~^{\circ}$ C

กำหนดให้ กรดเบนโซอิกมีความร้อนของการเผาใหม้ = $26.437~\mathrm{kJ/g}$

- 8.1 คำนวณความร้อนของการเผาใหม้ของแนฟทาลีน (หน่วยเป็น kJ/g และตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง)
 (2 คะแนน)
- 8.2 คำนวณงานของการเผาใหม้ของแนฟทาลีน (หน่วยเป็น kJ/g) (**0.5 คะแนน)**
- 8.3 คำนวณเอนทัลปีของการเผาใหม้ของแนฟทาลีน (หน่วยเป็น kJ/g และตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง)
 (1.5 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 9 (4 คะแนน)

จากแผนภาพของเซลล์ต่อไปนี้

 $Ag \mid Ag^{+} (sat'd AgI) \parallel Ag^{+} (0.10 M) \mid Ag$

sat'd AgI หมายถึง ความเข้มข้นของ ${
m Ag^+}$ ในสารละลายอิ่มตัวของ ${
m AgI(s)}$ ในน้ำ วัดความต่างศักย์ของเซลล์ (${
m E_{cell}}$) ที่ 25 °C ได้เท่ากับ $0.40~{
m V}$

- 9.1 เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า (0.6 คะแนน)
- 9.2 คำนวณ ΔG ของการละลายของ AgI(s) จากการทดลองนี้ (หน่วยเป็น kJ และตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง) (1 คะแนน)
- 9.3 คำนวณความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัวของ AgI(s) ในน้ำ (หน่วยเป็น M และตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง) (1.5 คะแนน)
- 9.4 คำนวณ K_{sp} ของการละลายของ AgI(s) จากการทดลองนี้ (ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง) (0.9 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 10 (4 คะแนน)

ปฏิกิริยาของการเผาใหม้ในเซลล์เชื้อเพลิงโพรเพน-ออกซิเจน ($\mathbf{C}_3\mathbf{H}_8-\mathbf{O}_2$) ในสารละลายกรคเป็นดังนี้

$$C_3H_8(g)+5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g)+4\ H_2O(g)$$

กำหนดค่า absolute entropy (S°) และ enthalpy of formation ($\Delta H_{\rm f}$ °) ที่อุณหภูมิ 25 °C ความดัน 1.00 atm ดังนี้

แก๊ส	S° (J/K mol)	ΔH_{f}° (kJ/mol)
C ₃ H ₈	270	-103.85
O_2	205	0
CO_2	213	-393.51
H ₂ O	189	-241.83

- 10.1 เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า (0.5 คะแนน)
- 10.2 คำนวณ ΔH° , ΔS° , ΔG° และ E° ของเซลล์ดังกล่าว (ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง) (2 คะแนน)
- 10.3 เมื่อเซลล์อยู่ในภาวะสมคุลที่ 25 °C จะมีค่าคงที่สมคุลเป็นเท่าใดในรูปของ ln K (ตอบทสนิยม 1 ตำแหน่ง) (**0.5 คะแนน**)
- 10.4 ในขณะที่แก๊สแต่ละชนิคคือ C_3H_8 , O_2 , CO_2 และ H_2O มีความคันเป็น 1.50, 1.00, 0.10 และ 0.10 atm ตามลำดับ จะได้เซลล์ที่มีความต่างศักย์เป็นเท่าใด (ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง) (1 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 11 (3 คะแนน)

แก๊ส NH_3 0.1 mol บรรจุอยู่ในภาชนะขนาด 3.0 L ที่ 300 K แก๊ส HCl 0.3 mol บรรจุอยู่ในภาชนะขนาด 2.0 L ที่ 300 K

เมื่อถ่ายแก๊ส NH_3 และแก๊ส HCl ทั้งหมดลงในภาชนะขนาด 5.0 L ปรากฏว่า เกิดปฏิกิริยาและได้ ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส NH_4Cl หลังจากเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์และปล่อยให้อุณหภูมิเป็น 300 K เท่ากับก่อนนำ แก๊สมาผสมกัน

- 11.1 คำนวณความดันของแก๊สแต่ละชนิดก่อนผสมกันที่ 300 K (หน่วยเป็น atm และตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง) (1 คะแนน)
- 11.2 คำนวณความดันย่อยของแก๊สแต่ละชนิดและความดันรวมของแก๊สผสมที่ 300 K หลังจากสิ้นสุด ปฏิกิริยา (หน่วยเป็น atm และตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง) (2 คะแนน)

เลขประจำตัวสอบ......

โจทย์ข้อที่ 12 (11 คะแนน)

กำหนดปฏิกิริยา

$$C_6H_8O_6 + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow C_6H_6O_6 + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2H^{+}$$

กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้น 3 ขั้นตอนดังนี้

$$C_6H_8O_6 = \frac{k_1 \text{ (fast)}}{k_{-1}} C_6H_7O_6^- + H^+ \dots (1)$$

$$C_6H_7O_6^- + [Fe(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{k_2 (slow)} C_6H_7O_6^{\bullet} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$
(2)

$$C_6H_7O_6^{\bullet} + [Fe(CN)_6]^{3-} \xrightarrow{k_3 \text{ (fast)}} C_6H_6O_6 + [Fe(CN)_6]^{4-} + H^{+} \dots (3)$$

- 12.1 ตัวออกซิไดส์ในปฏิกิริยารวมคือสารใด (0.5 คะแนน)
- 12.2 เลขออกซิเคชันและการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนของ Fe ในผลิตภัณฑ์เป็นอย่างใด (1 คะแนน)
- 12.3 ในขั้นตอนปฏิกิริยาที่เกิดช้าที่สุด อิเล็กตรอนถ่ายเทจากสารใดไปยังสารใด (1 คะแนน)
- 12.4 จากทฤษฎี Debye-Hückel สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้

$$\log k_2 = \log k_0 + 1.02 Q_1 Q_2 I^{1/2} / (I^{1/2} + 1)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 c_i$$
.....(4)

โดยที่ I = ความแรงของไอออน ซึ่งขึ้นกับ ประจุของไอออน (Z_i) และความเข้มข้น (c_i) ของเกลือที่เติมลงไปเพื่อศึกษาผลของเกลือที่มีต่ออัตราของปฏิกิริยา

 $\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2 = \mathbf{U}$ ระจุของสารทำปฏิกิริยาในขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุด

 $\mathbf{k}_0 = \mathbf{n}$ ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเมื่อไม่มีการเติมเกลือลงไป

อัตราของปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปอย่างไรเมื่อ

- ก. ประจุของสารทำปฏิกิริยามีเครื่องหมายตรงข้ามกัน (**0.5 ค**ะแนน)
- ข. ประจุของสารทำปฏิกิริยาตัวหนึ่งเป็นกลาง (**0.5 คะแนน)**
- ค. เพิ่มความเข้มข้นของเกลือที่เติมลงไปในปฏิกิริยา (**0.5 คะแนน**)

12.5 เขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (3 คะแนน)

ก.
$$\frac{d[C_6H_7O_6^{-1}]}{dt} \ \ \mbox{กับ} \ \ k_1, \, k_{-1} \ \mbox{และ} \ k_2$$

ข.
$$\frac{d[C_6H_7O_6^{ullet}]}{dt}$$
 กับ k_2 และ k_3

ค. rate หรือ
$$\frac{-d[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{dt}$$
 กับ k_2 และ k_3

- 12.6 หากอัตราการเกิดของอินเทอร์มีเดียต (intermediate) เท่ากับอัตราการหายไปของอินเทอร์มีเดียต และสมการ (2) คือ ขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) (4 คะแนน)
 - ก. เขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[C_6H_7O_6^-]$ กับ k_1, k_{-1} และ k_2 และสารตั้งต้นของ ปฏิกิริยา
 - ง. ถ้ำกำหนด $\frac{\mathbf{k}_1}{\mathbf{k}_{-1}} = \mathbf{K}$ เขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตรา (rate) กับ \mathbf{K}, \mathbf{k}_2 และ สารตั้งต้นของปฏิกิริยา

โจทย์ข้อที่ 13 (4 คะแนน)

ในการล้างฟิล์มสีภาพถ่าย พบว่า อัตราการสร้างสี (rate) แปรผันกลับกับเวลาของการสร้างสี (t) และอัตรา การสร้างสีสัมพันธ์กับอุณหภูมิ (T) ตามสมการของอาร์รีเนียส (Arrhenius equation) โดยเวลาของ การสร้างสีขึ้นกับอุณหภูมิแสดงดังตาราง

$\frac{1}{T_1}(K^{-1})$	เวลาของการสร้างสี (วินาที)
3.22×10^{-3}	182
3.23×10^{-3}	201
3.24×10^{-3}	222
3.25×10^{-3}	245
3.26×10^{-3}	271
3.27×10^{-3}	300
3.28 ×10 ⁻³	331

- 13.1 เขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาของการสร้างสี (t) กับพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) และ อุณหภูมิ (T) (**1 คะแนน**)
- 13.2 จากสมการข้อ 13.1 ให้เขียนกราฟและหาค่า E_a จากกราฟ (3 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 14 (10 คะแนน)

เซลล์อิเล็กโทร ไลต์เซลล์หนึ่งประกอบด้วยขั้ว chromium (Cr) และขั้ว stainless steel ต่อกับแบตเตอรื่ ขั้วทั้งสองจุ่มในสารละลาย KOH เข้มข้น 0.3 M ปริมาตร 50 mL ในปีกเกอร์ขนาด 250 mL ผ่าน กระแสไฟฟ้า 0.50 A เข้าไปในเซลล์อิเล็กโทร ไลต์นี้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทำการทดลองดังนี้

- ก. เก็บแก๊สที่เกิดขึ้นที่ขั้ว stainless steel ระหว่างกระบวนการอิเล็กโทรลิซิสไปทดสอบ พบว่า แก๊สที่ เกิดขึ้นติดไฟได้ในอากาศ สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงที่ไม่ก่อให้เกิดมลพิษ และสามารถนำแก๊สนี้ไปใช้ใน เซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้
- ข. หลังจากอิเล็กโทรลิซิส นำขั้วทั้งสองไปชั่ง พบว่า ขั้ว chromium มีน้ำหนักลดลง 0.321 g ส่วน น้ำหนักของขั้ว stainless steel ไม่เปลี่ยนแปลง
- ค. หลังจากอิเล็กโทรลิซิส นำสารละลาย KOH ไปเติมกรคในตริก (HNO₃) จน pH ต่ำกว่า 7 เล็กน้อย จากนั้นอุ่นให้ร้อน แล้วนำไปไทเทรตด้วยสารละลาย Pb(NO₃)₂ เข้มข้น 0.152 M พบว่า เกิดตะกอน สีเหลืองขึ้นอย่างรวดเร็ว และการตกตะกอนเกิดขึ้นสมบูรณ์เมื่อเติมสารละลาย Pb(NO₃)₂ ปริมาตร 40.6 mL เมื่อกรองตะกอน ทำให้แห้ง แล้วนำไปชั่ง พบว่า ตะกอนสีเหลืองที่เกิดขึ้นหนัก 1.99 g

กำหนดให้

$$\begin{split} O_2(g) + 4 & H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 & H_2O(1) \\ O_2(g) + 2 & H_2O(1) + 4 e^- \longrightarrow 4 & OH^-(aq) \\ & E^\circ = +0.40 \text{ V} \\ & 2 & H_2O(1) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 & OH^-(aq) \\ & E^\circ = -0.83 \text{ V} \\ & K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s) \end{split}$$

- 14.1 เลขออกซิเคชันของ chromium หลังเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่าใค (**2.5 คะแนน**)
- 14.2 ถ้าตะกอนสีเหลืองในข้อ ค. ประกอบด้วยธาตุ Pb, Cr และ O เขียนสูตรสารประกอบนี้ (3 คะแนน)
- 14.3 เขียนสมการใจออนิกแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว chromium ปฏิกิริยาที่ขั้ว stainless steel และ ปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้นในเซลล์อิเล็กโทรไลต์นี้ พร้อมทั้งคุลสมการ (2.5 คะแนน)
- 14.4 ถ้าต้องการผลิตแก๊สที่เกิดขึ้นที่ขั้ว stainless steel ปริมาตร 5.6 L ที่ STP ในเวลา 4 ชั่วโมง จะต้องใช้ กระแสไฟฟ้ากี่แอมแปร์ (2 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 15 (10 คะแนน)

กรดอินทรีย์ชนิดหนึ่งประกอบด้วย C 41.4 %, H 3.4 % โดยมวล และเมื่อนำกรดอินทรีย์ชนิดนี้มา 0.145 g จะทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น $0.100~\mathrm{M}$ ปริมาตร $25.00~\mathrm{mL}$ โดยกรด อินทรีย์นี้ มีค่า $\mathrm{K_{a1}} = 1.3 \times 10^{-2}$ และ $\mathrm{K_{a2}} = 5.9 \times 10^{-7}$

- 15.1 เขียนสูตรเอมพิริกัลและสูตรโมเลกุลของกรคอินทรีย์ชนิคนี้ (3 คะแนน)
- 15.2 เขียนสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้ของกรคอินทรีย์ชนิดนี้มา 1 โครงสร้าง พร้อมทั้งเรียกชื่อตามระบบ IUPAC (1 คะแนน)
- 15.3 ถ้านำกรคอินทรีย์ชนิดนี้มา 1.740 g ละลายน้ำในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100 mL จากนั้นปีเปต สารละลายกรคอินทรีย์มา 20.00 mL แล้วไทเทรตกับสารละลายโซเคียมไฮครอกไซค์เข้มข้น 0.125 M
 - ก. เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น (**0.5 คะแนน**)
 - ข. สารละลายเริ่มต้นก่อนไทเทรตมี pH เท่าใด (3 คะแนน)
 - ค. เขียนลักษณะกราฟการไทเทรต พร้อมทั้งระบุปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่
 จุดสมมูล (2.5 คะแนน)

โจทย์ข้อที่ 16 (5 คะแนน)

ผสมสารละลาย NaF เข้มข้น $0.060~{
m M}$ ปริมาตร 75 mL กับสารละลาย ${
m Sr}({
m NO_3})_2$ เข้มข้น $0.15~{
m M}$ ปริมาตร 25 mL ความเข้มข้นสุดท้ายของ ${
m Na^+}, {
m NO_3}^-, {
m Sr}^{2+}$ และ ${
m F}^-$ มีค่าเท่าใด

กำหนดให้ K_{sp} ของ $SrF_2 = 2.0 \times 10^{-10}$

โจทย์ข้อที่ 17 (9 คะแนน)

แก๊สไฮโครเจนที่ผลิตในอุตสาหกรรมร้อยละ 75 ผลิตได้จากกระบวนการ steam-reforming ที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 ผ่านไอน้ำและแก๊สมีเทนที่ความคันประมาณ 30 atm บนตัวเร่งปฏิกิริยา คังสมการ

$$CH_4(g) + H_2O(g) \implies CO(g) + 3H_2(g)$$
 $\Delta H^{\circ} = 206 \text{ kJ}$

ขั้นที่ 2 ผสมอากาศในระบบเพื่อเปลี่ยนแก๊สมีเทนที่เหลือจากขั้นที่ 1 ให้เป็นแก๊สไฮโครเจน คังสมการ

$$CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$
 \longrightarrow $CO(g) + 2H_2(g)$ $\Delta H^{\circ} = 35.7 \text{ kJ}$

- 17.1 หากต้องการให้แก๊สไฮโดรเจนเกิดได้ดีทั้งสองขั้นตอน ควรทำให้ระบบมีอุณหภูมิและความดัน อย่างไร (สูงหรือต่ำ) พร้อมให้เหตุผลประกอบ (1 คะแนน)
- 17.2 หากมีปริมาณแก๊สออกซิเจนสูงเกินไป จะเกิดผลต่อกระบวนการผลิตแก๊สไฮโครเจนอย่างไร แสดง ปฏิกิริยาที่ส่งผลดังกล่าว (1 คะแนน)
- 17.3 แก๊ส ไฮโดรเจนที่ผลิต ได้สามารถนำ ไปทำปฏิกิริยากับแก๊ส ในโตรเจนเพื่อผลิตแก๊สแอมโมเนีย ถ้าต้องการให้แก๊สแอมโมเนียเกิด ได้ดีควรปรับความดันของระบบอย่างไร ให้เหตุผลประกอบ พร้อม เขียนสมการแสดงสมดุล (1 คะแนน)
- 17.4 ถ้าที่สภาวะสมคุล K_c ของปฏิกิริยาขั้นที่ 1 เท่ากับ 16 ที่ 727 °C ค่า K_p ของปฏิกิริยาเป็นเท่าใด (1 คะแนน)
- 17.5 ณ จุดเริ่มต้นของปฏิกิริยาที่สภาวะเดียวกับข้อ 17.4 ถ้าความคันย่อย (partial pressure) ของแก๊ส มีเทนและความคันย่อยของไอน้ำเท่ากัน และมีค่าเท่ากับ 10 atm ความคันของแก๊สทุกชนิคที่ สมคุลของขั้นที่ 1 มีค่าเท่าใด (4 คะแนน)
- 17.6 กำหนดให้ปฏิกิริยาต่อไปนี้มีค่าคงที่สมคุลเท่ากับ $\mathbf{K}_{\mathbf{p}'}$

$$2CH_4(g) + O_2(g) \implies 2CO(g) + 4H_2(g)$$

ค่าคงที่สมคุล (K_c') ของปฏิกิริยาขั้นที่ 2 มีค่าเท่าใค $(\mathbf{1}$ คะแนน)