





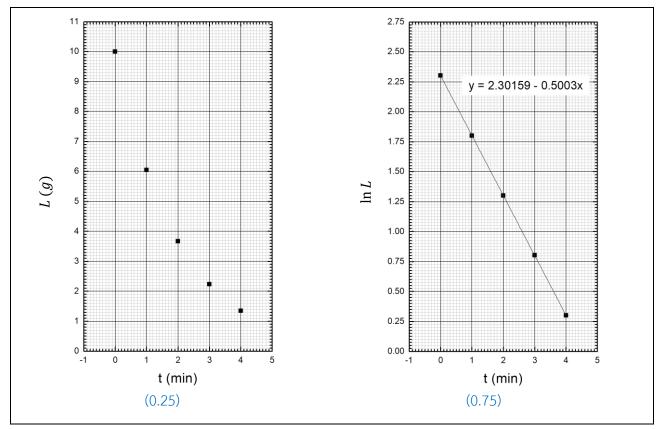
# การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 14 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี วันอังคารที่ 12 มิถุนายน พ.ศ. 2561 เวลา 09.00 – 14.00 น.

🔊 เฉลยข้อสอบภาคทฤษฎี 🗷

# คำตอบข้อที่ 1 (10 คะแนน)

# 1.1 (5 คะแนน)

วาดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t กับ L และระหว่าง t กับ ln L



ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับ

1 (1)

ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา (k) =

0.50 (0.5) min<sup>-1</sup>

ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง

# วิธีคำนวณ

จากปฏิกิริยาอันดับ 1;  $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$  เมื่อวาดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง t กับ  $\ln L$  จะได้ slope = -k ดังนั้น  $k = -slope = -(-0.50) min^{-1}$  (1)  $k = 0.50 min^{-1}$ 

ที่เวลา 5 นาที จะมีปริมาณไลโมไนต์เหลือ =

ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง

# วิธีคำนวณ

จาก  $ln[A] = ln[A]_0 - kt$ 

ที่เวลา 5.00 นาที; 
$$\ln [A] = \ln (10.00 \text{ g}) - (0.50 \text{ min}^{-1}) (5.00 \text{ min})$$
 (0.5)

$$ln[A] = 2.3026 - 2.50 = -0.20$$
 (0.5)

ดังนั้น [A] = 0.82 g

#### 1.2 (5 คะแนน)

ในปีนี้จะพบว่ามี <sup>14</sup>C อยู่ร้อยละ

1.16 (0.5) ของคาร์บอนทั้งหมด

ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง

# วิธีคำนวณ

เนื่องจาก ครึ่งชีวิต ( $\mathsf{t}_{1/2}$ ) คือ ระยะเวลาที่สารสลายตัวเหลือครึ่งหนึ่ง

จะได้ปริมาณ 
$$^{14}$$
C ที่เวลา t ใด ๆ ;  $^{14}$ C<sub>t</sub> =  $^{14}$ C<sub>0</sub>(1/2) $^{(t/t_{1/2})}$  (0.5)

ปริมาณ 
$$^{14}$$
C ที่เวลา 4,125 ปี คือ  $^{14}$ C<sub>t</sub> =  $(0.0194/1)(1/2)^{(4,125 \text{ y/5,730 y})}$  (0.5)

$$^{14}C_t = (0.0194/1)(0.607)$$
 (0.5)

$$^{14}C_t = (0.0118/1)$$
 (0.5)

ค่าคงที่การสลายตัว (k) =

$$1.21 \times 10^{-4}$$
 (0.5)  $y^-$ 

ตอบเลขนัยสำคัญ 3 ตัว

# วิธีคำนวณ

$$-4.440 = -3.942 - k(4,125 y)$$

$$k = (4.440 - 3.942)/4,125 y$$
 (0.5)

ดังนั้น  $k = 1.21 \times 10^{-4} \text{ y}^{-1}$ 

# คำตอบข้อที่ 2 (4 คะแนน)

พลังงานของการเกิด KCl(s)

- 437

kJ/mol (1)

# วิธีคำนวณ

$$Na(s) \longrightarrow Na(g)$$

$$\Delta H_1 = 107 \text{ kJ}$$

$$Na(g) \longrightarrow Na^{+}(g) + e^{-}$$

$$\Delta H_2 = 496 \text{ kJ}$$

....(2)

$$Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$$

$$\Delta H_3 = 244 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_4 = -787 \text{ kJ}$$
 .....(4)

$$Na^{+}(g) + Cl^{-}(g) \longrightarrow NaCl(s)$$
  
 $Na(s) + \frac{1}{2}Cl_{2}(g) \longrightarrow NaCl(s)$ 

$$\Delta H_5 = -411 \text{ kJ}$$
 ....(5)

(3)/2; 
$$\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$$

$$\Delta H_6 = \frac{1}{2}\Delta H_3 = 122 \text{ kJ } \dots (6)$$

$$Cl(g) + e^{-} \longrightarrow Cl^{-}(g)$$

$$\Delta H_7 = x kJ$$

$$(1) + (2) + (6) + (4) + (7) = (5); \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_6 + \Delta H_4 + \Delta H_7 = \Delta H_5$$

$$107 + 496 + 122 + (-787) + x = -411$$

$$x = EA = -349 \text{ kJ}$$

$$Cl(g) + e^{-} \longrightarrow Cl^{-}(g)$$

$$\Delta H_7 = -349 \text{ kJ}$$

(1 คะแนน)

$$K(s) \longrightarrow K(g)$$

$$\Delta H_9 = 107 - 18 = 89 \text{ kJ}$$

$$K(g) \longrightarrow K^{+}(g) + e^{-}$$

$$\Delta H_{10} = 496 - 77 = 419 \text{ kJ}$$

....(11)

$$K^{+}(g) + Cl^{-}(g) \longrightarrow KCl(s)$$

$$\Delta H_{11} = (-787) - (-69) \text{ kJ}$$

(1 คะแนน)

$$(9)+(10)+(6)+(8)+(11)$$
;

$$K(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow KCl(s)$$

$$\Delta H_{12} = \Delta H_9 + \Delta H_{10} + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_{11}$$

$$= 89 + 419 + 122 + (-349) + (-718)$$

(1 คะแนน)

$$= -437 \text{ kJ}$$

# คำตอบข้อที่ 3 (6 คะแนน)

	25.00 °C		727.00 °C	
ค่าคงที่สมดุล =	$1.5 \times 10^{-6}$	(0.25)	$3.1 \times 10^3$	(0.25)
		ตอบเลขเ	มัยสำคัญ 2 ตัว	

∆G° =	33.20	(0.25)	- 66.77	(0.25)	kJ
ΔH° =	92.40	(0.25)	92.40	(0.25)	kJ
ΔS° =	198.6	(0.25)	159.1	(0.25)	J/K

ตอบเลขนัยสำคัญ 4 ตัว

# วิธีคำนวณ

ก. คำนวณค่าคงที่สมดุล,  $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  และ  $\Delta S^{\circ}$  ที่อุณหภูมิ 25.00 °C (298.15 K)

$$\Delta G_1^{\circ} = \sum \Delta G_f^{\circ} \{ (N_2(g) + 3H_2(g) - 2NH_3(g)) \}$$

$$= 0 + 3(0) - 2(-16.60) = 33.20 \text{ kJ}$$
(0.5)

$$\Delta H_1^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ} \{ (N_2(g) + 3H_2(g) - 2NH_3(g)) \}$$

$$= 0 + 3(0) -2(-46.20) = 92.40 \text{ kJ}$$
(0.5)

$$\Delta G_1^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} - T_1 \Delta S_1^{\circ}$$

$$33.20 \times 1000 = 92.40 \times 1000 - 298.15 \Delta S_1^{\circ}$$

$$\Delta S_1^{\circ} = 198.6 \text{ J/K}$$
 (0.5)

$$\Delta G_1^{\circ} = - RT \ln K_1$$

$$33.20 \times 1000 = -8.314 \times 298.15 \ln K_1$$

$$K_1 = K_{298} = 1.5 \times 10^{-6}$$
 (0.5)

# วิธีคำนวณ (ต่อ)

ข. คำนวณค่าคงที่สมดุล,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  และ  $\Delta S^\circ$  ที่อุณหภูมิ 727.00 °C (1000.15 K) ที่ภาวะสมดุล สลายตัว 90.0%

$$2NH_3(g)$$
  $\rightleftharpoons$   $N_2(g)$  +  $3H_2(g)$  ความดันที่ภาวะสมดุล  $2(1-X)P$  XP  $3XP$ 

ความดันรวม = 
$$P_T$$
 =  $P\{(2NH_3(g) + N_2(g) + 3H_2(g)\} = 2(1-X)P + XP + 3XP = 10.0$   
  $X = 0.900$ ;  $P = 2.63$  atm

$$2NH_3(g) \iff N_2(g) + 3H_2(g)$$
 ความดันที่ภาวะสมดุล (atm) 
$$2(1-X)P \qquad XP \qquad 3XP$$
 
$$2(1-0.900)\times 2.63 \qquad 0.900\times 2.63 \qquad 3\times 0.900\times 2.63$$
 
$$0.526 \qquad 2.37 \qquad 7.10$$
 
$$K_2 = K_{1000} = \frac{P_{N_2}P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}$$

$$K_2 = K_{1000} = \frac{2.37 \times 7.10^3}{0.526^2} = 3.07 \times 10^3$$
 (1)

$$\Delta G_2^{\circ} = \Delta G_{1000}^{\circ} = - RT \ln K_{1000}$$

$$= -8.314 \times 1000.15 \ln 3.07 \times 10^3$$

$$= -6.677 \times 10^4 \text{ J} = -66.77 \text{ kJ}$$
(0.5)

$$\Delta S_2^{\circ} = \Delta S_{1000}^{\circ} = (\Delta H_{1000}^{\circ} - \Delta G_{1000}^{\circ})/1000.15$$
  
=  $(92.40 \times 1000 - (-66.77 \times 1000))/1000.15$   
=  $159.1 \text{ J/K}$  (0.5)

# คำตอบข้อที่ 4 (10 คะแนน)

<b>4.1</b> (3 คะแนน)	(เลือก "กรด" ได้ช่องละ 0.25 คะแนน, อ้างอิงเหตุผล <u>ตามนิยาม</u> ช่องละ 0.5 คะแนน)
ตามทฤษฎีกรด-เบสข	องอาร์รีเนียส B(OH)3 เป็น 🔲 กรด 🔲 เบส 🔲 ไม่สามารถพิจารณาได้
เนื่องจาก	B(OH) $_3$ → BO(OH) $_2^-$ + H $^+$ K = 5.8 x 10 $^{-10}$ กรด เนื่องจากละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ H $^+$
ตามทฤษฎีกรด-เบสข	องบรอนสเตด-ลาวรี B(OH)3 เป็น 🔲 กรด 🔲 เบส 🔲 ไม่สามารถพิจารณาได้
เนื่องจาก	B(OH) $_3$ + H $_2$ O $\longrightarrow$ BO(OH) $_2^-$ + H $_3$ O $^+$ K = $5.8 \times 10^{-10}$ กรด 1 เบส 1 เนื่องจาก ให้ H $^+$ แก่โมเลกุล H $_2$ O
เ ตามทฤษฎีกรด-เบสข	องลิวอิส B(OH)3 เป็น <mark>D</mark> กรด D เบส D ไม่สามารถพิจารณาได้
เนื่องจาก	$B(OH)_3 + H_2O \longrightarrow B(OH)_4^- + H^+ \qquad K = 7.3 \times 10^{-10}$ หรือ $B(OH)_3 + 2 H_2O \longrightarrow B(OH)_4^- + H_3O^+$ กรด เนื่องจากรับคู่อิเล็กตรอนจากโมเลกุล $H_2O$ (ตามด้วยการแตกตัว)
ั ดังนั้น สารละลาย B(	OH) <sub>3</sub> มีฤทธิ์เป็น <mark>ロ</mark> กรด <b>ロ</b> เบส <b>ロ</b> กลาง
เนื่องจาก	ทุกทฤษฎีสนับสนุนความเป็นกรด [ต้องเลือกคำตอบให้สอดคล้องกับค่า K ที่พิจารณาไว้ในแต่ละกรณี เช่น Arrhenius/Brønsted-Löwry ตอบเป็น <b>กรด</b> (K = $5.8 \times 10^{-10}$ ) แต่ Lewis ตอบเป็น <b>เบส</b> (K = $7.3 \times 10^{-10}$ ) เพราะสรุปจาก $OH^-$ ในสมการ $B(OH)_3 + OH^- \longrightarrow B(OH)_4^-$ คำตอบสุดท้ายจะต้องสรุปว่า สารละลายนั้นเป็น <b>เบส</b> ]

# **4.2** (3 คะแนน)

ธาตุ	1 <i>s</i>	โครงสร้าง 2 <i>s</i>	อิเล็กตรอน 2p	แสดงวิธีคำนวณค่า $\chi_{ m spec}$
В	<b>↑</b> ↓	↑↓	<b>↑</b>	$(0.1691 \text{ eV}^{-1}) \cdot \frac{2 \times 14.045 + 1 \times 8.297}{3} = 2.051$
С	<b>↑</b> ↓	↑↓	<b>† †</b>	$(0.1691 \mathrm{eV^{-1}}) \cdot \frac{2 \times 19.432 + 2 \times 10.664}{4} = 2.545$
N	<b>↑</b> ↓	↑↓	<b>† † †</b>	$(0.1691 \mathrm{eV^{-1}}) \cdot \frac{2 \times 25.557 + 3 \times 13.180}{5} = 3.066$
0	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑	$(0.1691 \mathrm{eV^{-1}}) \cdot \frac{2 \times 32.376 + 4 \times 15.845}{6} = 3.611$

(0.5 คะแนน) จำนวนอิเล็กตรอน

(0.5 คะแนน) Hund's rule

(1 คะแนน) การเลือกค่า a, b และ ค่าพลังงาน

(1 คะแนน) ผลการคำนวณถูกต้อง

#### 4.3 (4 คะแนน)

4.3.1 ชนิดของพันธะที่สารประกอบธาตุคู่ในบริเวณต่าง ๆ ของสามเหลี่ยม van Arkel-Ketelaar (ที่ตอบในกราฟหน้า ถัดไป) แสดงลักษณะชนิดของพันธะเด่นที่สุด

Zone	Р	Q	R	
แบบจำลองการเกิดพันธะ	พันธะไอออนิก	พันธะโลหะ	พันธะโคเวเลนต์	(1 คะแนน)

4.3.2 ผลคำนวณสำหรับสารประกอบไบนารี

สารประกอบ	★ B <sub>4</sub> C	★ BN	<b>★</b> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
ค่าเฉลี่ยของค่า EN	2.298	2.558	2.831	(0.5 คะแนน)
ผลต่างของค่า EN	0.494	1.015	1.560	(0.5 คะแนน)

(0.5 คะแนน) สำหรับการพล็อตค่าลงในกราฟได้ถูกต้อง

4.3.3 ระบุชนิดของสารประกอบ X, Y และ Z

สารประกอบ	Х	Y	Z	
สูตรเคมีของสารประกอบ	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>4</sub> C	BN	(0.5 คะแนน)

# เหตุผลในการพิจารณา (1 คะแนน)

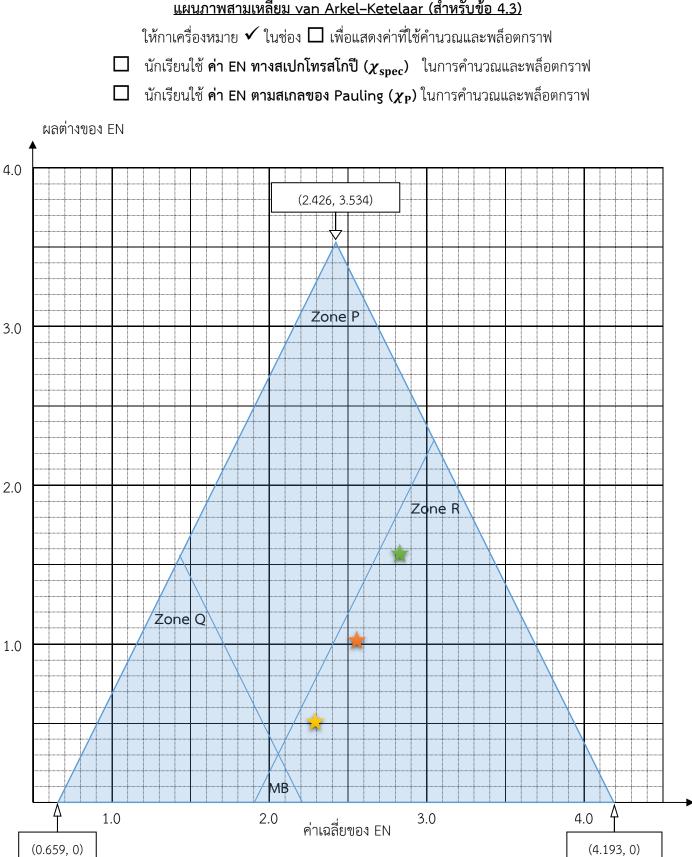
- Character ผสม : แม้จะอยู่ในโซน covalent ทุกตัว แต่อยู่ใกล้กับ borderline / ตรงกลาง ๆ ของสามเหลี่ยม
- ระยะห่างจากจุดยอดของสามเหลี่ยม: ใกล้มุมใด (สีแดง) จะมี character ของพันธะชนิดนั้นมาก

	P: Ionic	Q: Metallic	R: Covalent	ลักษณะเด่น
Boron	3.55	1.39	2.14	(Metalloid)
$B_4C$	3.04	1.71	1.96	Metallic > Covalent >> Ionic
BN	2.52	2.15	1.92	Covalent > Metallic >> Ionic
$B_2O_3$	2.02	2.67	2.07	Ionic > Covalent >> Metallic

<u>หมายเหตุ</u> นักเรียนจะคำนวณระยะห่างระหว่างจุด ใช้ไม้บรรทัดวัดระยะ หรือประมาณด้วยสายตาก็ได้

- ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน: ความสามารถในการนำไฟฟ้า ซึ่งเป็น character ของการเกิดพันธะโลหะ Gap: Y (2.09) < Z (5.20) < X (>6 eV) ... Metallicity:  $B_4C > BN > B_2O_3$
- ความต่อเนื่องของโครงสร้าง: โครงสร้างแบบโมเลกุล vs โครงสร้างแบบขยาย X ไม่มีความเป็น molecular เลย ... น่าจะเป็น  $B_2O_3$  ซึ่งมีความเป็น ionic > covalent (diagonal relationship กับ SiO2)

# แผนภาพสามเหลี่ยม van Arkel-Ketelaar (สำหรับข้อ 4.3)



# คำตอบข้อที่ 5 (6 คะแนน)

5.1 (1 คะแนน) การจัดเรียงตัวของไอออนบวกและไอออนลบ

ไอออนบวก

บรรจุในช่องว่างออกตะฮีดรัล

(0.5)

ไอออนลบ

Face-centered cubic (FCC) หรือ cubic-closed packing (CCP) หรือ ABC... (0.5)

5.2 (3 คะแนน) สูตรเคมีของสารและสูตรการคำนวณ

สูตรเคมีของสาร

CdCl<sub>2</sub>

(1)

สูตรการคำนวณโดยใช้ตัวแปร FW =

$$\frac{d \times N_A \times a^3}{2}$$

(0.5)

**วิธีคำนวณ** แสดงโดยใช้ตัวแปรในคำถาม, FW และ N<sub>A</sub>

จากรูปมีแคดเมียม 2 ไอออน จำนวนหน่วยซ้ำ = 2 (ไอออนลบเป็น FCC มี 4 ตัว ควรเป็น  $\operatorname{CdX}_2$ )

 $d = \frac{2 \times FW}{N_A \times a^3} \quad \therefore FW = \frac{d \times N_A \times a^3}{2}$ 

 $FW = 4.047 \frac{g}{cm^{3}} \times 6.02 \times 10^{23} \frac{\text{unit}}{\text{mol}} \times \left(5.32 \times 10^{-8} \text{cm}\right)^{3} \times \frac{1}{2} = 183.4 \text{ g/mol}$  (0.5)

MW Cd = 112.4 g/mol แสดงว่าส่วนของไอออนลบหนัก 71.0 g/mol พิจารณาแล้ว ควรเป็น  ${\sf Cl}^-$ 

5.3 (1 คะแนน) เลขโคออร์ดิเนชันของไอออนบวก =

6 (0.5)

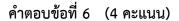
ของไอออนลบ =

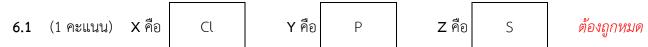
3 (0.5)

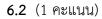
5.4 (1 คะแนน) สารนี้ควรมีจุดหลอมเหลว 🗖 สูงกว่า 🗖 ต่ำกว่า wurtzite CdS เพราะ

คำตอบ 0.25 เหตุผล 0.75 คะแนน

สารนี้มีโครงสร้างเป็น layer lattice ทำให้มี<u>ความเป็นโคเวเลนต์</u>เนื่องจากมีชั้นของไอออนลบ (คลอไรด์) ที่ไม่มี ไอออนบวกคั่น แรงกระทำระหว่างสองชั้นนี้จึงเป็นแรงวันเดอร์วาลส์ ไม่ใช่แรงระหว่างประจุ จุดหลอมเหลวจึง ต่ำกว่า CdS ที่มีไอออนบวกสลับไอออนลบทุกชั้น





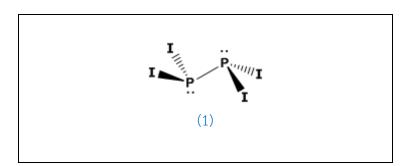




6.3 (1 คะแนน) สูตรเคมีและชื่อสะกดด้วยอักษรอังกฤษของกรดออกโซของ X Y หรือ Z ที่อ่อนที่สุด



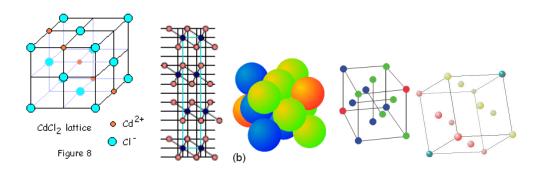
6.4 (1 คะแนน)รูปโครงสร้าง tetraiodide ของ Y



info

	<b>Y</b> (P)	<b>Z</b> (S)	X (Cl)
IE <sub>1</sub> (kJ/mol)	1060	1000	1250
EA	-72	-200	-349

แนวคิด คาบที่มีอโลหะ 3 ตัว คือคาบ 2 และ 3 จากลำดับค่า  $IE_1$  และ EA ของ Y และ Z ที่สลับกัน แสดงว่า Y / Z ต้องเป็นหมู่ 5 / 6 (การดึงอิเล็กตรอนออกจาก  $p^4$  ง่ายขึ้น การใส่อิเล็กตรอนยัง  $p^3$  ซึ่ง half-filled คายพลังงาน น้อยลง) เนื่องจาก EA มีเครื่องหมายเดียวกันหมด (เป็นลบ) และมีมากกว่าหนึ่งสถานะ แสดงว่าไม่ใช่ N, O, F (N มี EA เป็นบวก) ดังนั้น X, Y, Z อยู่ในคาบที่ 3 (หมายเหตุ C, O, F มีลำดับ  $IE_1$  และ EA เหมือนกัน)



# คำตอบข้อที่ 7 (3.5 คะแนน)

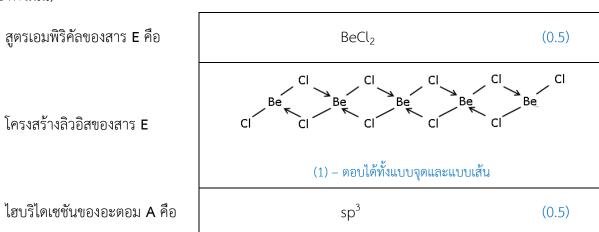
# 7.1 (1.5 คะแนน)

ธาตุ **A** คือ Be หรือ Beryllium (0.5)

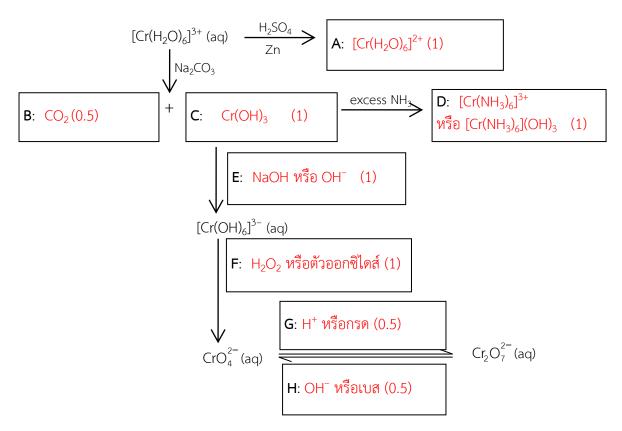
สูตรเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการละลายน้ำของสาร D

ในสภาวะที่เป็นกรดคือ  $[Be(H_2O)_4]^{2+}$  (0.5) ในสภาวะที่เป็นเบสคือ  $[Be(OH)_4]^{2-}$  (0.5)

# 7.2 (2 คะแนน)



# คำตอบข้อที่ 8 (6.5 คะแนน)



# คำตอบข้อที่ 9 (12 คะแนน)

# 9.1 (3 คะแนน)

	กรณี (1) paramagnetic	กรณี (2) diamagnetic
รูปร่างของ MA <sub>4</sub>	ทรงสี่หน้า (tetrahedral) (0.5)	สี่เหลี่ยมระนาบ (square planar) (0.5)
การแยกระดับ- พลังงาน และการ บรรจุอิเล็กตรอน	11 1 d <sub>xy</sub> , d <sub>yz</sub> , d <sub>xz</sub>	
	(1)	$ \begin{array}{ccc}  & & & & \\  & & & & \\  & & & & \\  & & & &$

แผนภาพการแยกระดับพลังงาน (0.5) ชื่อออร์บิทัลถูกทั้งหมด (0.25) การบรรจุอิเล็กตรอน (0.25)

9.2 (1.5 คะแนน) เขียนลูกศรแสด	งการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของทั้งสองกรณีในแผนภาพของคำตอบข้อ 9.1
กรณีที่ใช้พลังงานมากกว่าคือ	🗖 กรณี (1) MA4 เป็น paramagnetic
	🗖 กรณี (2) MA <sub>4</sub> เป็น diamagnetic

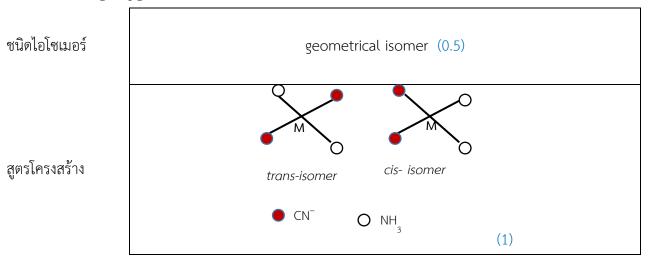
9.3 (1.5 คะแนน) [Xe]  $4f^{14} 5d^8 6s^2$ หรือ  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^8 6s^2$ (หมายเหตุ - ของจริงคือ [Xe]  $4f^{14} 5d^9 6s^1$ ) การจัดอิเล็กตรอนของ Z เพิ่มเติมสำหรับครู – จากข้อมูล ธาตุโลหะที่เป็นของเหลวคือ ปรอท (Hg) ดังนั้น Z คือแพลทินัม (Pt) ส่วน M ซึ่งอยู่หมู่เดียวกับ Z จะเป็นธาตุนิกเกิล (Ni) [Ar]  $3a^8$   $4s^2$  โดยในสารเชิงซ้อน Ni จะมีเลข ออกซิเดชัน +2

# 9.4 (6 คะแนน)

# 9.4.1 (1) M(SCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

ไinkage isomer ชนิดไอโซเมอร์ จากข้อ 9.1 สารเชิงซ้อนนี้จะมีรูปร่างเป็นทรงสี่หน้า ไม่มี geometrical isomer แต่มี linkage isomer จากลิแกนด์ SCN (S หรือ N เป็น donor atom) (0.5)  $[M(\underline{SCN})_2Cl_2], \ [M(\underline{NCS})_2Cl_2], \ [M(\underline{SCN}) \ (\underline{NCS})Cl_2] \ (1)$  (อะตอมที่ขีดเส้นใต้ทำหน้าที่ donor atom) นักเรียนตอบเพียง 2 สูตรก็พอแล้ว

# (2) $M(CN)_2(NH_3)_2$



9.4.2

ชาตุ M คือ Ni (0.5)

# ชื่อของสารเชิงซ้อน (ตอบเพียง 1 ไอโซเมอร์สำหรับแต่ละข้อ)

	สูตรของสารเชิงซ้อนที่ระบุธาตุ	ชื่อของสารเชิงซ้อนตามหลัก IUPAC
	และประจุ	
	$[Ni(\underline{SCN})_2Cl_2]^{2-}$ (มีประจุลบ)	dichlorodithiocyanatonickelate(II) ion
(1) NA(CCNI) CI	หรือ [Ni( <u>N</u> CS) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	dichlorodiisothiocyanatonickelate(II) ion
(1) M(SCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	หรือ [Ni( <u>S</u> CN) ( <u>N</u> CS)Cl <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	dichloroisothiocyanatothiocyanatonickelate(II) ion
	(0.5)	chloro = chlorido (0.75)
	<i>cis</i> -[Ni(CN) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (เป็นกลาง)	cis-diamminedicyanonickel(II)
(2) M(CN) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	หรือ <i>trans-</i> [Ni(CN) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	trans-diamminedicyanonickel(II)
	(แสดงโครงสร้างก็ได้) (0.5)	(0.75)

# คำตอบข้อที่ 10 (7 คะแนน)

10.1 (1 คะแนน)

รูปร่างโมเลกุล CH3SO2F คือ

ทรงสี่หน้า (tetrahedral)

(0.5)

(0.5)

10.2 (2 คะแนน)

197

(0.5)

g

ตอบเลขนัยสำคัญ 3 ตัว

# วิธีคำนวณ

สมการที่คุลแล้วคือ 
$$CH_3SO_2F + 3HF \longrightarrow CF_3SO_2F + 3H_2$$
 ต้องใช้ HF = 500.0 g  $CF_3SO_2F \times \frac{1\,\text{mol}\,CF_3SO_2F}{152.0\,\text{g}\,CF_3SO_2F} \times \frac{3\,\text{mol}\,HF}{1\,\text{mol}\,CF_3SO_2F} \times \frac{20.0\,\text{g}\,HF}{1\,\text{mol}\,HF}$  ------ (0.5) ------ (0.5) (0.5)

#### 10.3 (1 คะแนน)

จะเกิด 
$$H_2$$
 ที่  $\square$  แอโนด  $\square$  แคโทด ของเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (0.5) ซึ่งต่อกับ  $\square$  ขั้วบวก  $\square$  ขั้วลบ ของแบตเตอรี่ (0.5)

#### 10.4 (3 คะแนน)

ตอบเลขนัยสำคัญ 2 ตัว

# วิธีคำนวณ

พลังงาน (J) = ประจุ × ศักย์ไฟฟ้า ประจุไฟฟ้าที่ใช้ (Q) = It = 250 A × 24 h × 
$$\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 2.16 \times 10^7 \text{ C}$$
----- (0.5) ----- (0.25) (0.25)

เซลล์อิเล็กโทรไลต์นี้ใช้พลังงาน = (2.16 ×  $10^7 \text{ C}$ ) ×  $(8.00 \text{ V})$  ×  $\left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C} \cdot \text{V}}\right)$  ×  $\left(\frac{1 \text{ W} \cdot \text{s}}{1 \text{ J}}\right)$  ×  $\left(\frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}}\right)$  ------- (0.25) (0.25)

×  $\left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}\right)$  ×  $\left(\frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}}\right)$  (0.25)

= 48.0 kW·h

#\$30

(0.25) (0.25) (0.75)

= 48.0 kW·h

$$1J = 1 \text{ W} \cdot \text{s} \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}\right) \left(\frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}}\right) \left(\frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}}\right) = \left(\frac{1 \text{ kW h}}{3.6 \times 10^6}\right)$$
$$1 \text{kW} \cdot \text{h} = 3.6 \times 10^6 \text{ J}$$

# คำตอบข้อที่ 11 (3 คะแนน)

$$K_{\rm a}$$
 ของกรดอ่อน HA =  $3.0 \times 10^{-5}$  (0.5)

ตอบเลขนัยสำคัญ 2 ตัว

# วิธีคำนวณ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$-0.296 = E_{\text{cathode}} - 0.000$$

$$E_{\text{cathode}} = -0.296 \text{ V}$$
(0.5)

ครึ่งปฏิกิริยาที่แคโทดคือ  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$   $E^{\circ} = 0.000 \ V$ 

$$E_{\text{cathode}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{cathode}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - \frac{(8.314 \text{ J/mol K})(298.15 \text{ K})}{(n \text{ mol e}^-)(96485 \text{ J/V})} \times 2.303 \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{cathode}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$
 (0.5)

$$-0.296 = 0.000 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.00}{[H^+]^2}$$

$$= -\frac{0.0592}{2} (-2 \log [H^+])$$
(0.5)

$$[H^{+}] = 1.0 \times 10^{-5} M$$
 (0.5)

$$K_{a} = \frac{[H^{+}][A^{-}]}{[HA]}$$

$$K_{a} = \frac{(1.0 \times 10^{-5})(0.030)}{0.010}$$

$$K_{a} = 3.0 \times 10^{-5}$$
(0.5)

# คำตอบข้อที่ 12 (10 คะแนน)

#### 12.1 (4 คะแนน)

# วิธีคำนวณ

$$\% \text{EtOH} = \left\{ \left( \frac{0.1150 \text{ mol } \text{Cr}_2 \text{O}_7^{2^-}}{1000 \text{ mL } \text{Cr}_2 \text{O}_7^{2^-}} \times 25.00 \text{ mL } \text{Cr}_2 \text{O}_7^{2^-} \right) \times 25.00 \text{ mL } \text{Cr}_2 \text{O}_7^{2^-} \right\}$$

$$- \left( \frac{0.3440 \text{ mol } \text{Fe}^{2^+}}{1000 \text{ mL } \text{Fe}^{2^+}} \times 28.00 \text{ mL } \text{Fe}^{2^+} \times \frac{1 \text{ mol } \text{Cr}_2 \text{O}_7^{2^-}}{6 \text{ mol } \text{Fe}^{2^+}} \right) \right\}$$

$$(0.25 + 0.25)$$

$$\times \frac{3 \text{ mol } C_2H_5OH}{2 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}} \times \frac{46.0 \text{ g } C_2H_5OH}{1 \text{ mol } C_2H_5OH} \times \frac{1 \text{ mL } C_2H_5OH}{0.790 \text{ g } C_2H_5OH}$$
(0.75)

$$\times \frac{1}{5.00 \text{ mL dil sample}} \times \frac{100.00 \text{ mL dil sample}}{20.00 \text{ mL sample}} \times 100\%$$
 (0.5)

= 11.092

#### 12.2 (6 คะแนน)

ความดันย่อยของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ = 6.30 (0.5) atm
ค่าการละลายของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ = 0.195 (0.5) mol/L

ตอบเลขนัยสำคัญ 3 ตัว

# วิธีคำนวณ

ปฏิกิริยาการหมัก 
$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2(g)$$
 (0.5)

$$mol CO_2 = 745 \text{ mL} \times \frac{13.0 \text{ mL } C_2H_5OH}{100 \text{ mL}} \times \frac{0.790 \text{ g } C_2H_5OH}{1 \text{ mL } C_2H_5OH} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46.0 \text{ g } C_2H_5OH} \times \frac{2 \text{ mol } CO_2}{2 \text{ mol } C_2H_5OH}$$
(1)

$$= 1.66 \text{ mol}$$
 (0.25)

เมื่อปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นออกไปร้อยละ 90.0 ดังนั้น mol CO<sub>2</sub> ที่เหลือ = 0.166 mol (0.25) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นบางส่วนละลายได้ในน้ำองุ่น ดังนั้น

$$mol\ CO_2\$$
ทั้งหมด =  $mol\ CO_2\ (g) + mol\ CO_2\ (aq)$  (0.25)   
0.166 =  $n(g) + n(aq)$  หรือ  $n(aq) = 0.166 - n(g)$ 

จาก PV = nRT

$$P_{CO2} = \frac{n(g) \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L atm/mol K} \times (25.0+273.15) \text{ K}}{(825-745) \times 10^{-3} \text{ L}} = 306 \text{ n(g)}$$
 (0.5+0.25)

จาก C = kP จะได้ 
$$P_{CO2} = \frac{n(aq) \text{ mol } / 745 \times 10^{-3} \text{ L}}{3.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L atm}} = 43.3 \text{ n(aq)}$$
 (0.5+0.25)

จะได้ว่า 43.3 n(aq) = 306 n(g)

7.1878 - 43.3 n(g) = 306 n(g)

$$n(g) = 0.0206 \text{ mol}$$
 (0.5)

$$P_{CO2} = 306 \text{ n(g)} = 306 \times 0.0206 = 6.30 \text{ atm}$$
 (0.25)

C = 
$$kP = 3.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L-atm } \times 6.30 \text{ atm}$$
 (0.25)  
= 0.195 mol/L

# คำตอบข้อที่ 13 (10 คะแนน)

# 13.1 (1 คะแนน) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการลอกกาวไหมด้วยการต้มในน้ำด่าง

การตรวจ - เขียนพันธะเปปไทด์ (0.3)  $H_2O$  (0.1) Heat/OH $^-$  (0.1) -COONa (0.3)  $-NH_2$  (0.2)

# วิธีคำนวณ

สารละลาย Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O เข้มข้น 40% (w/w)

= 2.08955 mol/L

 $[Na^+] = 2 \times 2.08955 \text{ mol/L} = 4.17910 \text{ mol/L}, [SO_4^{2-}] = 2.08955 \text{ mol/L}$  (0.25+0.25+0.25)

ความแรงไอออนของสารละลาย (
$$\mu$$
) 
$$= \frac{1}{2}([Na^+]Z_{Na^+}^2 + [SO_4^{2-}]Z_{SO_4^{2-}}^2)$$
$$= \frac{1}{2}((4.17910\,\mathrm{M})(+1^2) + (2.08955\,\mathrm{M})(-2)^2)$$
$$= 6.26865\,\mathrm{M}$$

# วิธีคำนวณ

ละลาย CaO 250 g ในน้ำ 125 L หรือ 2.0 g/L

พรือ 
$$\frac{2.0\,\mathrm{g\,CaO}}{1\,\mathrm{L}} \times \frac{1\,\mathrm{mol\,CaO}}{56.0\,\mathrm{g\,CaO}} \times \frac{1\,\mathrm{mol\,Ca(OH)}_2}{1\,\mathrm{mol\,CaO}} = 0.035714\,\mathrm{mol\,Ca(OH)}_2\,\mathrm{/L} \tag{0.5}$$

สารละลายบัฟเฟอร์ pH = pK<sub>a</sub> + log 
$$\frac{a_{OAc}}{a_{HOAc}}$$
 (0.5)

 $K_a (CH_3COOH) = 1.75 \times 10^{-5}$ 

$$5.00 = -\log(1.75 \times 10^{-5}) + \log \frac{a_{OAC}}{a_{HOAC}}$$
 (0.5)

$$\log \frac{a_{OAc^{-}}}{a_{HOAc}} = 5.00 - 4.76 = 0.24$$

$$\frac{a_{\text{OAC}}}{a_{\text{HOAC}}} = 1.75 = \frac{\gamma_{\text{OAC}}[\text{OAc}^{-}]}{\gamma_{\text{HOAC}}[\text{HOAC}]}$$
(0.5)

$$\gamma_{\text{\tiny OAC}^-} = 0.54$$
 และ  $\gamma_{\text{\tiny HOAC}} = 1.0$ 

$$\frac{[OAc^{-}]}{[HOAc]} = \frac{1.0}{0.54} \times 1.75 = 3.24 \tag{0.5}$$

ปฏิกิริยาสะเทิน Ca(OH)
$$_2$$
 + 2CH $_3$ COOH  $\longrightarrow$  2CH $_3$ COO $^-$  + Ca $^{2+}$  + 2H $_2$ O (0.5)

เริ่มต้น (M) 0.035714 0 0

สะเทิน (M) 0.035714 0.071428

หากต้องการให้  $Ca(OH)_2$  เกิดปฏิกิริยาหมด ต้องใช้  $CH_3COOH = 0.071428 \; mol/L$ 

หากต้องการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5.00 ต้องเติม CH $_3$ COOH เพิ่มจนกระทั่ง  $\frac{[OAc^-]}{[HOAc]} = 3.24$  (0.75)

แทนค่า [OAc<sup>-</sup>] = 0.071428 mol/L

$$\frac{0.071428 \text{ M}}{[\text{HOAc}]} = 3.24$$
 จะได้ [HOAc] = 0.022046 mol/L (0.5)

สารละลายปริมาตร 125 L ต้องเติม 
$$CH_3COOH = \frac{0.093474 mol}{1 L} \times 125 L \times \frac{60.0 \, g}{1 \, mol \, HOAc}$$
 (0.5)

= 701.055 g

# Answer to Problem 14 (8 points)

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

# Answer to Problem 15 (7 points)

Synthesis of Tazarotene

Precursor 1

Anion F

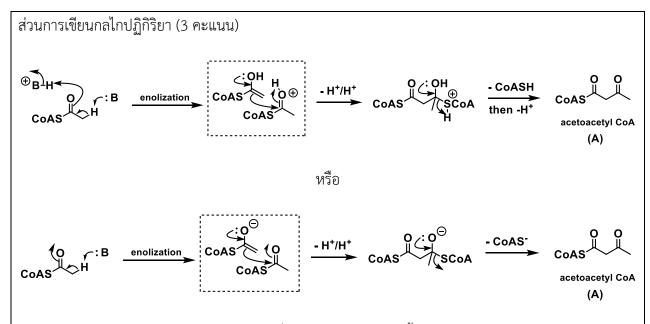
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC

tazarotene

# Answer to Problem 16 (13 points)

16.1 (1 point) Mark  $\checkmark$  in the box  $\square$  to show chirality of each compound.

16.2 (5 points) Mechanism of the formation of compound **A**. \*\*\*Do not forget to draw the structure of compound **A** even though you cannot write the mechanism!



- ไม่พิจารณาคะแนนสำหรับสารประกอบที่ใช้เป็นเบสหรือกรดในขั้นแรก ผู้สอบสามารถวาดโมเลกุลอะไรมา รับหรือส่งโปรตอนก็ได้ อย่างไรก็ตาม ขั้นตอนแรกที่สร้าง enol หรือ enolate จำเป็นต้องแสดง หากเริ่มที่ enol/enolate เลย จะถูกหัก 0.5 คะแนน
- พิจารณาขั้นปฏิกิริยาในเส้นประเป็นส่วนสำคัญที่สุด นั่นคือต้องมี enol (หรือ enolate ก็ได้) ที่เข้าชนตรง คาร์บอนิลของ acetyl CoA อีกโมเลกุล จุดนี้มีคะแนน 1.5 คะแนน โดยหากมีลูกศรที่โยงครบและไม่ผสม

ประจุบวกประจุลบ (ตามอธิบายด้านล่าง) จะได้เต็ม 1.5 คะแนน โดยไม่ขึ้นกับว่าสามารถเขียนต่อจนจบได้ หรือไม่

- ขั้นที่สาม (หลังจากกรอบเส้นประ) มีค่า 0.5 คะแนน หากไม่แสดงขั้นนี้จะถูกหัก 0.5 คะแนน
- ตามสภาวะของการเกิดปฏิกิริยา Claisen ควรจะมีเพียงประจุบวกหรือลบอย่างใดอย่างหนึ่งในกลไก ขึ้นกับว่าเป็นสภาวะกรดหรือเบส หากมีการผสมประจุบวกหรือลบ จะหัก 0.5 คะแนน
- ลูกศรแสดงการเคลื่อนที่ของ electron ผิดด้าน (โยงลูกศรกลับทิศ) หากมีตั้งแต่ 2 จุดขึ้นไป หัก 1 คะแนน
- เขียนลูกศรไม่ครบ หากมีตั้งแต่ 2 จุดขึ้นไป หัก 0.5 คะแนน
- \*\*\*ทั้งหมดเป็นเพียง guideline เท่านั้น โดยการตอบแบบอื่น ๆ นอกเหนือจากนี้ จะได้รับการพิจารณา แบบอิงกลุ่มอีกครั้งหนึ่ง

ส่วนการวาดสารประกอบ A (2 คะแนน)

- มี "-SCoA" ในตำแหน่งใด ๆ เพิ่มอีก 1 จุด จะเหลือ 1 คะแนน โดยที่จำนวนคาร์บอนหลักต้องครบ 4 อะตอม หากมีคาร์บอนไม่เท่ากับ 4 จะได้ 0 คะแนน

ผู้ตรวจจะพิจารณาโครงสร้างของ A ก็ต่อเมื่อผู้เข้าแข่งขันระบุอย่างชัดเจนว่าโครงสร้างใดคือ A เท่านั้น

# 16.3 (1.5 points) Structure of all different isomers of compound **B**.

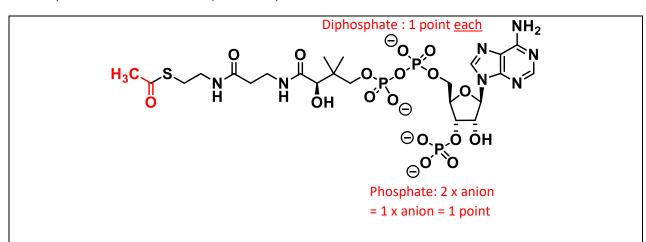
สารประกอบนี้ ไม่เป็นไครัล จึงมีเพียงไอโซเมอร์เดียวเท่านั้น โดยจะได้คะแนนเต็มหากวาดเพียงตัวเดียวจาก ด้านบน หรือ วาดทั้งสองตัวแต่อธิบายชัดเจนว่าเป็นตัวเดียวกัน

หากวาดทั้งสองตัวโดยไม่มีคำอธิบายเพิ่มเติม จะได้ 0.5 คะแนน หากวาดเกินกว่านี้ได้ 0 คะแนน

# 16.4 (1 point) Structure of compound **C** that clearly shows any stereochemistry in the molecule.

# 16.5 (1.5 points) Structure of compound D

# 16.6 (3 points) Structure of acetyl CoA at pH 7.5.



- ประจุเกิน เช่น ที่ alcohol, amine หักจุดละ 0.5 คะแนน จนกระทั่งเป็นศูนย์ (ไม่มีติดลบข้ามไปข้ออื่น)
- การลอกโครงสร้างจากโจทย์ลงมาแล้วมีข้อผิดพลาดเล็กน้อย จะไม่มีการหักคะแนน หากเกี่ยวข้องกับ บริเวณที่ต้องแสดงประจุ จะมีการหักคะแนน กระบวนการนี้จะมีการพิจารณาแบบอิงกลุ่มอีกครั้งหนึ่ง