



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 9
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

30 เมษายน 2556

เวลา 08:00 – 13:00 น.

เฉลยข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ.....

ศูนย์ สอวน.

คำตอบข้อที่ 1 (6 คะแนน)

1.1

ปฏิกิริยาที่แอโนด



(0.5 คะแนน)

ปฏิกิริยาที่แคโทด



(0.5 คะแนน)

ปฏิกิริยารวม



(0.5 คะแนน)

 E^0 รวมที่เกิดจากปรากฏการณ์ดังกล่าว

2.89

V

(0.5 คะแนน)

เหตุผลที่ต้องเลือกเกิดครึ่งปฏิกิริยาที่แต่ละขั้วไฟฟ้า (1 คะแนน)

อะลูมิเนียมทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด เนื่องจากมี reduction potential ต่ำสุด นั่นคือ oxidizing power สูงสุด ขณะที่ออกซิเจนทำปฏิกิริยา reduction เนื่องจากเป็นสารที่มีในระบบที่มี reduction potential สูงสุด

1.2 ค่าความต่างศักย์

2.61

V

(0.5 คะแนน)

วิธีคิด (2.5 คะแนน)

สมการ Nernst มาจาก $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$ $\Delta G = -nF\Delta E$ (1, สมการละ 0.5)

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]^4}{(\text{P}_{\text{O}_2})^3 [\text{H}^+]^{12}}$$

$$= 2.89 - \frac{(2.303)(8.314)(310)}{(12)(96500)} \times \log \frac{(1.0 \times 10^{-8})^4}{(0.10)^3 (1.0 \times 10^{-7})^{12}} \quad (1.5)^*$$

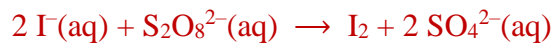
$$= 2.61 \text{ V}$$

(* เขียน Q จากสมการได้ 0.5 | จำนวนอิเล็กตรอนถูก 0.5 | ใช้ค่า R และ T ถูก 0.5)

คำตอบข้อที่ 2 (10 คะแนน)

2.1 สมการที่ดุลแล้ว

สมการ (1)



(0.5 คะแนน)

สมการ (2)



(0.5 คะแนน)

2.2 สัดส่วนโมลของ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ต่อโมลของ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$\frac{\text{โมลของ } \text{S}_2\text{O}_8^{2-}}{\text{โมลของ } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}} =$$

$$\frac{1}{2}$$

(0.5 คะแนน)

2.3

2.3.1 ค่าความเข้มข้นของ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ที่ใช้ไป และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

(3 คะแนน)

| การทดลอง ครั้งที่ | ความเข้มข้นเริ่มต้นในสารละลายผสม (M) | | | $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (M) | Δt (s) | อัตราการเกิดปฏิกิริยา (หน่วย.....mol/L.s.....) |
|----------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|-------------------|---|
| | $[\text{I}^-]$ | $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ | $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ | | | |
| 1 | 0.080 | 0.028 | 0.0020 | 0.0010 | 35 | 2.9×10^{-5} |
| 2 | 0.080 | 0.020 | 0.0020 | 0.0010 | 53 | 1.9×10^{-5} |
| 3 | 0.056 | 0.040 | 0.0020 | 0.0010 | 33 | 3.0×10^{-5} |
| 4 | 0.024 | 0.040 | 0.0020 | 0.0010 | 95 | 1.1×10^{-5} |

วิธีคิดของการทดลองครั้งที่ 1 (1 คะแนน)

$$-\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{1}{2} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{1}{2} (0.0020) = 0.0010 \text{ M}$$

(0.5 คะแนน)

$$\text{Rate ครั้งที่ 1} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \text{ ที่ใช้ไป}}{\Delta t}$$

(0.5 คะแนน)

$$= \frac{0.0010 \text{ mol/L}}{35 \text{ s}} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L.s}$$

2.3.2

m =

1

n =

1

(1 คะแนน)

(ตอบเป็นเลขจำนวนเต็ม)

วิธีคิด n และ m (2 คะแนน)

$$\text{Rate} = k [\text{I}^-]^m [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^n = -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}$$

จากการทดลองที่ 1 : $2.9 \times 10^{-5} = k (0.080)^m (0.028)^n$ (1)

จากการทดลองที่ 2 : $1.9 \times 10^{-5} = k (0.080)^m (0.020)^n$ (2)

สมการ (1) / สมการ (2) : $\frac{2.9}{1.9} = \left(\frac{0.028}{0.020}\right)^n$ (1 คะแนน)

$$1.5 = (1.4)^n$$

$$n = 1.2 \approx 1$$

จากการทดลองที่ 3 : $3.0 \times 10^{-5} = k (0.056)^m (0.040)^n$ (3)

จากการทดลองที่ 4 : $1.1 \times 10^{-5} = k (0.024)^m (0.040)^n$ (4)

สมการ (3) / สมการ (4) : $\frac{3.0}{1.1} = \left(\frac{0.056}{0.024}\right)^m$ (1 คะแนน)

$$2.7 = (2.3)^m$$

$$m = 1.2 \approx 1$$

k =

$$1.1 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(1 คะแนน)

(0.5 คะแนน สำหรับคำตอบ, 0.5 คะแนน สำหรับหน่วย)

วิธีคิดค่า k (0.5 คะแนน)

จากการทดลองที่ 4 : $1.1 \times 10^{-5} = k (0.024)^m (0.040)^n$

ดังนั้น $k = \frac{1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}}{(0.024 \text{ mol/L})(0.040 \text{ mol/L})}$ (0.5 คะแนน)

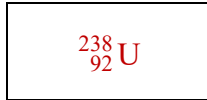
$$= 1.1 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

เลขประจำตัวสอบ.....

คำตอบข้อที่ 3 (3 คะแนน)

ธาตุกัมมันตรังสีเริ่มต้นที่มีเลขมวลและเลขอะตอมตรงกับธาตุที่ปรากฏในตารางธาตุ

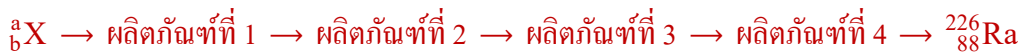
คือ



(0.5 คะแนน)

วิธีคิด (2.5 คะแนน)

สมมติเป็นธาตุ X ที่มีเลขมวลเป็น a และเลขอะตอมเป็น b



(1) : 3 ขั้นตอนสลายให้อนุภาค $^4_2\alpha$ (หรือ ^4_2He) (0.25 คะแนน)

$$a \rightarrow 226 + 3 \cdot 4 \quad \text{จะได้ } a = 238 \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

$$b \rightarrow 88 + 3 \cdot 2 \quad \text{จะได้ } b = 94 \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

ขั้นตอนนี้ได้ธาตุ $^{238}_{94}\text{Y}$

(2) : 2 ขั้นตอนสลายให้อนุภาค $^0_{-1}\beta$ (หรือ $^0_{-1}\text{e}$) (0.25 คะแนน)

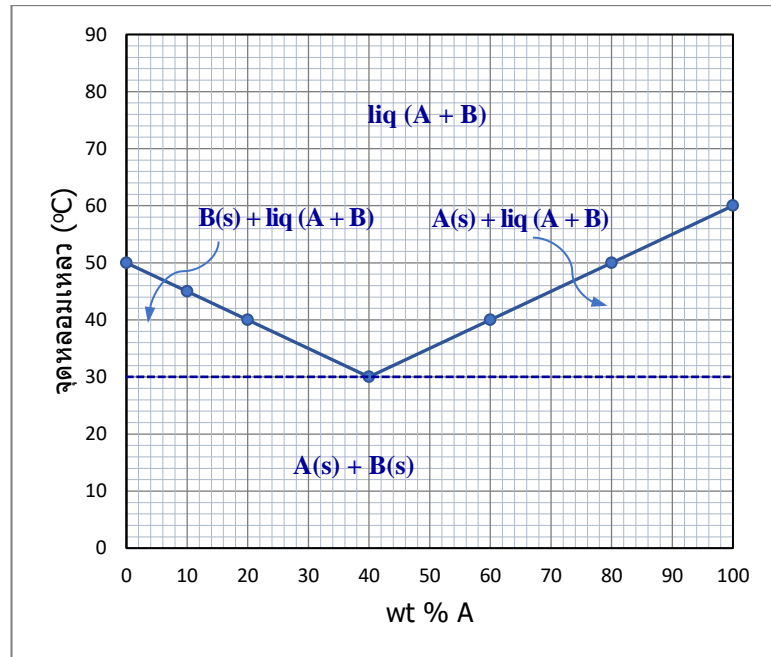
$$a \rightarrow 238 + 2 \cdot 0 \quad \text{จะได้ } a = 238 \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

$$b \rightarrow 94 + 2 \cdot (-1) \quad \text{จะได้ } b = 92 \quad (0.5 \text{ คะแนน})$$

ธาตุกัมมันตรังสีที่มีเลขมวลและเลขอะตอมตรงกับธาตุในตารางธาตุคือ $^{238}_{92}\text{U}$

คำตอบข้อที่ 4 (10 คะแนน)

4.1 (1 คะแนน)



4.2 อุณหภูมิที่เริ่มมีของแข็งคือ

55

°C

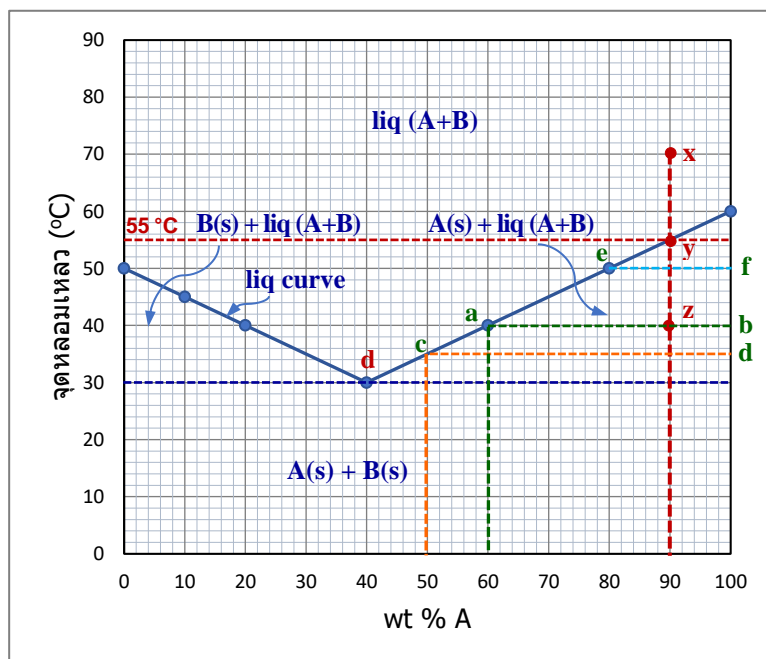
(0.5 คะแนน)

ของแข็งที่เกิดขึ้นคือ

A

(0.5 คะแนน)

วิธีคิด (1 คะแนน)



A 90.0 g + B 10.0 g ดังนั้น มี A = $\frac{90.0}{(90.0+10.0)} \times 100 = 90.0\% \text{ w/w}$ ที่ 70 °C ตรงกับจุด x

จุด y คือ อุณหภูมิที่เริ่มมีของแข็งตรงกับ 55 °C เฉพาะ A ที่เป็นตัวทำละลายจะแข็งตัวแยกออกมา

เลขประจำตัวสอบ.....

4.2.1 เมื่อลดอุณหภูมิต่อลงมาถึง 40 °C

| | | | | |
|-------------------------|---|-----|-------|-------------|
| มี solid phase | = | 75 | % | (0.5 คะแนน) |
| มี liquid phase | = | 25 | % | (0.5 คะแนน) |
| ใน solid phase มี A(s) | = | 100 | % w/w | (0.5 คะแนน) |
| ใน liquid phase มี A(l) | = | 60 | % w/w | (0.5 คะแนน) |

วิธีคิด (2 คะแนน)

จากกราฟในคำตอบข้อ 4.2 ที่ 40 °C ตรงกับจุด z

จากเส้น tie line azb ได้อัตราส่วน solid phase : liquid phase = az : zb = 30 : 10

$$\text{solid phase} = \frac{30}{(30 + 10)} \times 100 = 75 \%$$

$$\text{liquid phase} = 100 - 75 = 25 \%$$

liquid curve (caey) คือ กราฟองค์ประกอบของ A(l) และ B(l) ในของเหลว

solid curve (fbd) คือ กราฟองค์ประกอบของของแข็ง

จาก solid curve จุด b คือ องค์ประกอบของของแข็ง มี A(s) = 100 % w/w

จาก liquid curve จุด a คือ องค์ประกอบของของเหลว มี A(l) = 60 % w/w

4.2.2 ถ้าต้องการให้ระบบส่วนที่เป็น liquid phase มี A เหลือ 50 % w/w

| | | | | |
|-----------------------|---|----|----|-------------|
| ต้องลดอุณหภูมิลงมาถึง | = | 35 | °C | (0.5 คะแนน) |
|-----------------------|---|----|----|-------------|

4.2.3 ถ้าลดอุณหภูมิลงมาจาก 50 °C เป็น 40 °C

| | | | | |
|------------------------|--|----|-------|-------------|
| จะเกิดของแข็งเพิ่มขึ้น | | 25 | % w/w | (0.5 คะแนน) |
|------------------------|--|----|-------|-------------|

วิธีคิด (1 คะแนน)

จากกราฟในคำตอบข้อ 4.2

ที่ 50 °C มี solid phase : liquid phase = 1 : 1 หรือมี solid 50 % w/w (0.5 คะแนน)

ที่ 40 °C มี solid 75 % w/w (0.5 คะแนน)

$$\text{ดังนั้น มีของแข็งเพิ่มขึ้น} = 75 - 50 = 25 \%$$

4.3 สารตัวอย่างที่มี cooling curve ตามแบบที่ 1 คือ

1, 4 และ 7

(0.5 คะแนน)

วิธีคิด (0.5 คะแนน)

cooling curve ตามแบบที่ 1 เป็นของสารบริสุทธิ์
cooling curve ตามแบบที่ 2 เป็นของสารละลาย

คำตอบข้อที่ 5 (5 คะแนน)

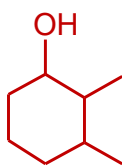
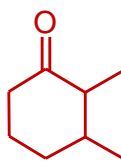
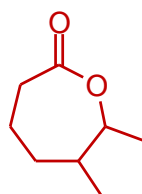
| | | | | |
|-------------------------------------|---|-----|-----|-------------|
| ความดันย่อยของแก๊ส A | = | 0 | atm | (0.5 คะแนน) |
| ความดันย่อยของแก๊ส B | = | 3.1 | atm | (0.5 คะแนน) |
| ความดันย่อยของแก๊ส A ₂ B | = | 3.1 | atm | (0.5 คะแนน) |
| ความดันรวมของแก๊สผสม | = | 6.2 | atm | (0.5 คะแนน) |

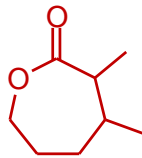
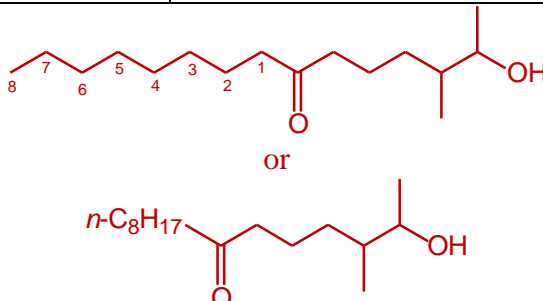
วิธีคิด (3 คะแนน)

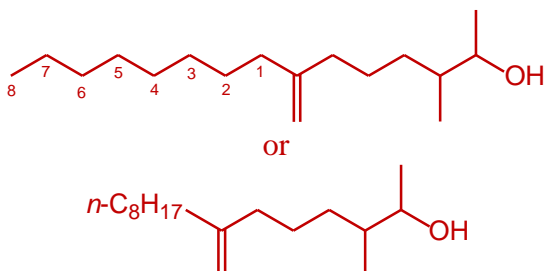
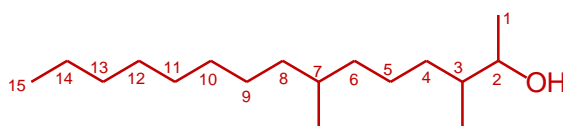
| | | | | |
|-------------------|---|----|----|-------------|
| | $2A(g) + B(g) \rightarrow A_2B(g)$ | | | |
| เริ่มต้น (mol) | 10 | 10 | 0 | |
| เปลี่ยนแปลง (mol) | -10 | -5 | +5 | |
| เหลือ (mol) | 0 | 5 | 5 | (1.0 คะแนน) |
| $P(B)$ | $= \frac{nRT}{V}$ | | | (0.5 คะแนน) |
| | $= \frac{5 \times 0.082 \times 300}{(20 + 20)}$ | | | (0.5 คะแนน) |
| | $= 3.075 = 3.1 \text{ atm}$ | | | |
| $P(A_2B)$ | $= \frac{nRT}{V}$ | | | (0.5 คะแนน) |
| | $= \frac{5 \times 0.082 \times 300}{(20 + 20)}$ | | | (0.5 คะแนน) |
| | $= 3.075 = 3.1 \text{ atm}$ | | | |
| P_T | $= P(B) + P(A_2B)$ | | | |
| | $= 3.1 + 3.1$ | | | (0.5 คะแนน) |
| | $= 6.2 \text{ atm}$ | | | |

Answers to Problem 6 (10 points)

6.1 Structures of compounds **A** to **G** are shown below.

| | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| Compound A (1 point) | Compound B (1 point) | Compound C (1 point) |

| | |
|---|--|
|  |  |
| Compound D (1 point) | Compound E (1 point) |

| | |
|--|--|
|  |  |
| Compound F (1 point) | Compound G (1 point) |

6.2 The structure of Reagent **X** is

(1 point)



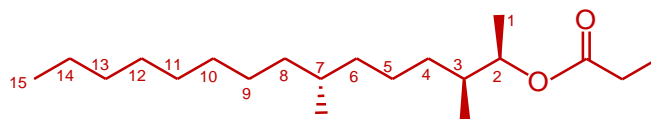
6.3 The number of stereoisomers for **H** is

(1 point)

$$2^3 = 8$$

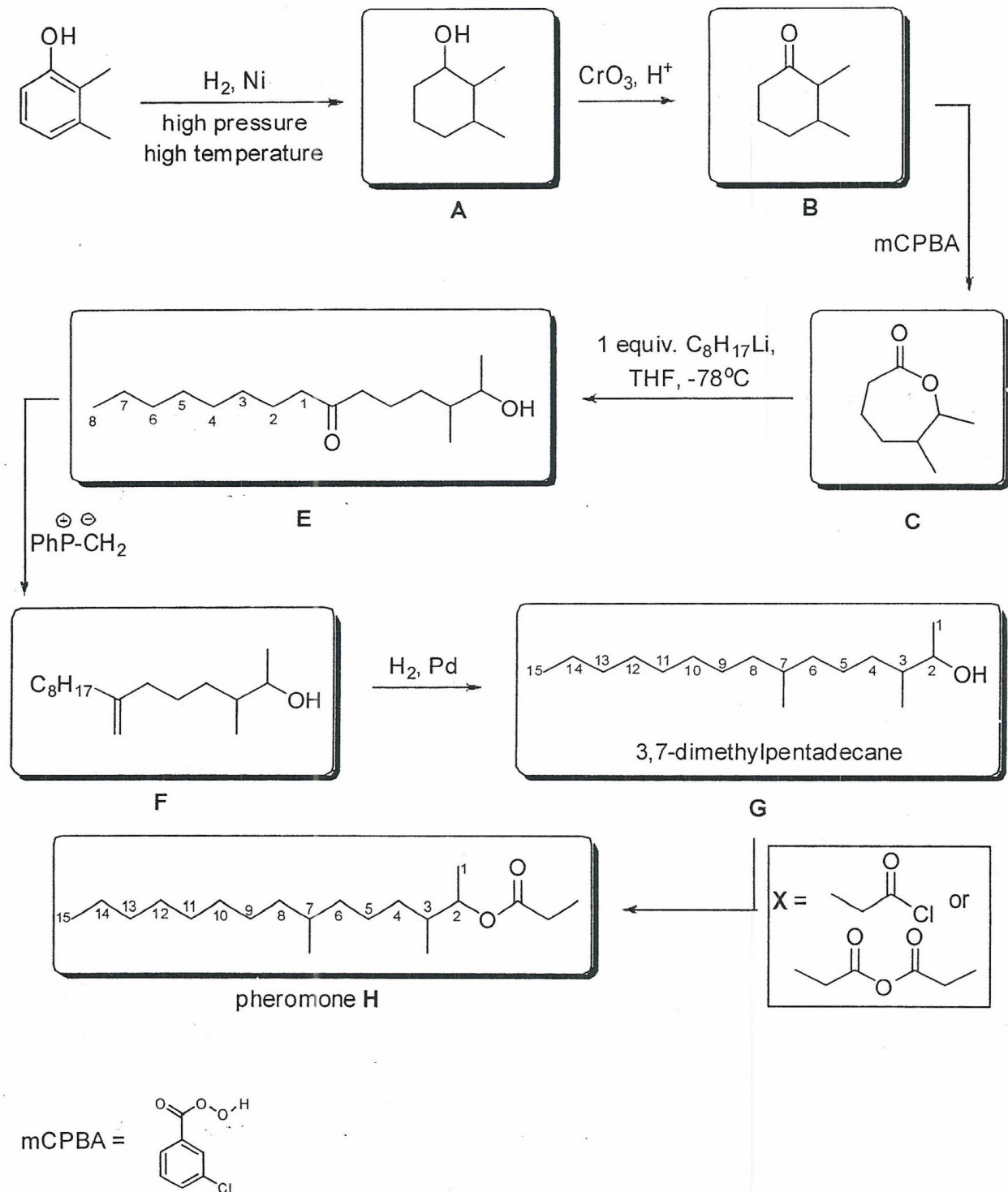
6.4 The structure of the (2*R*,3*S*,7*R*)-**H** isomer is

(1.5 points)



เลขประจำตัวสอบ.....

Complete synthetic scheme –



Answers to Problem 7 (12 points)

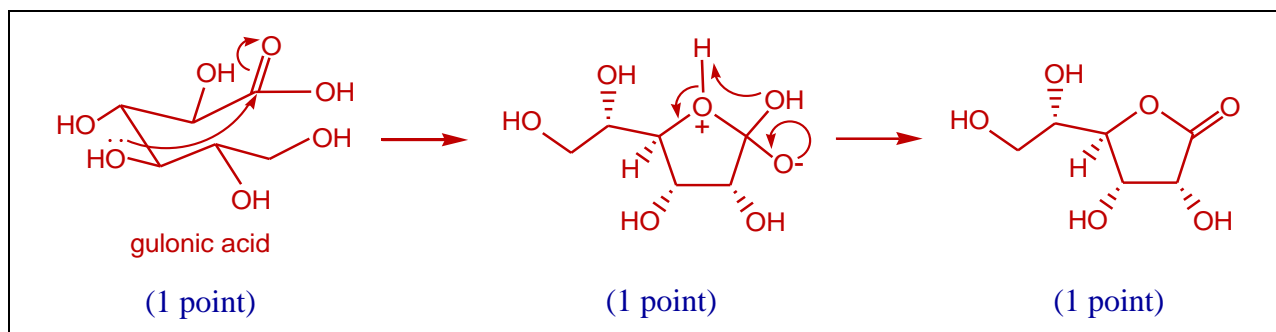
7.1 Type of reaction and reagents used for the transformations.

(4 points)

| Step | Type of Reaction | Laboratory Reagent | Explanation |
|------|---|---|--|
| I | Oxidation (0.5 point) | No specific oxidizing agent is available. (0.5 point) | Aldehyde group is more easily oxidized the 1° alcohol. |
| II | Reduction (0.5 point) | 1) NaBH ₄ 2) H ₃ O ⁺ (0.5 point) | - |
| III | Substitution (Esterification) (0.5 point) | No specific reagent is available. (0.5 point) | 2° Alcohol groups have similar activity. |
| IV | Oxidation (0.5 point) | No specific reagent is available. (0.5 point) | Dehydrogenation can be occurred at various positions. |

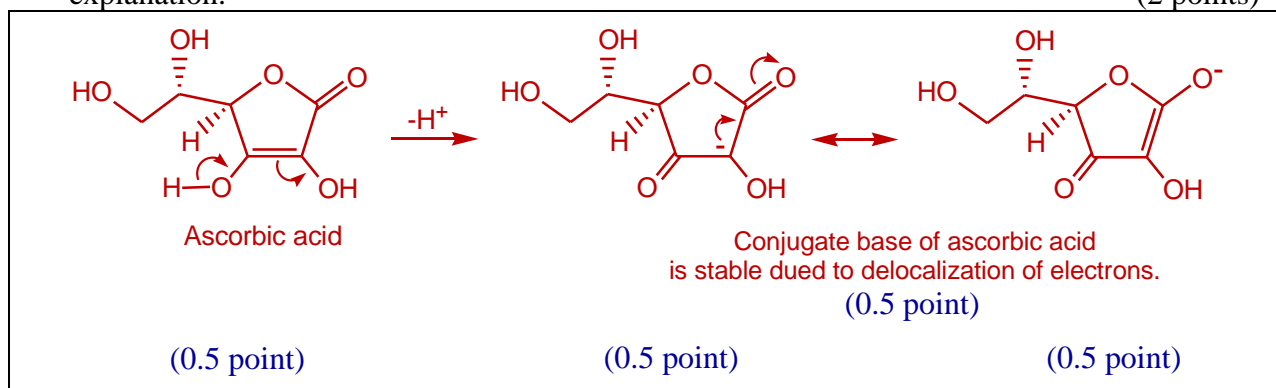
7.2 Mechanism of step III is

(2 points)



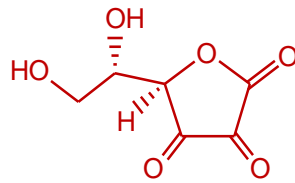
7.3 Identify the most acidic proton for ascorbic acid and write its conjugate base with a brief explanation.

(2 points)



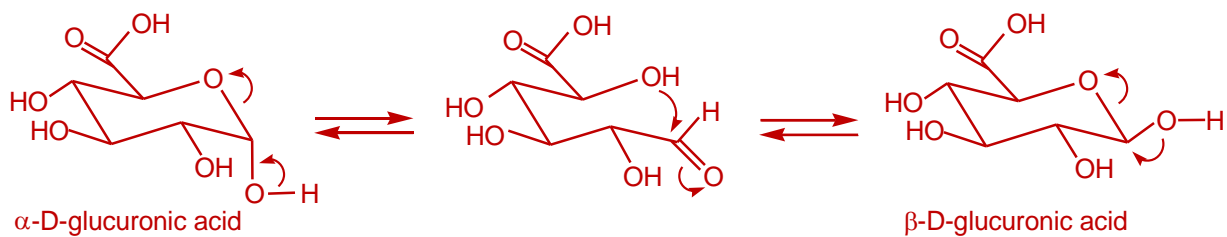
7.4 Oxidized form of Vitamin C is

(1 point)



7.5 Reaction mechanism for the interconversion of α and β -forms.

(2 points)



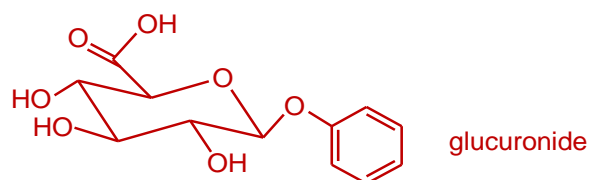
(0.5 point)

(1 point)

(0.5 point)

7.6 A structure of glucuronide of β -D-glucuronic acid and phenol.

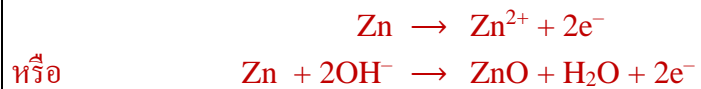
(1 point)



คำตอบข้อที่ 8 (9 คะแนน)

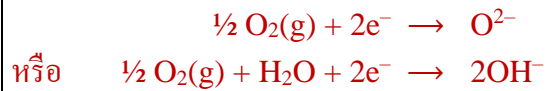
8.1

ปฏิกิริยาที่แอโนด



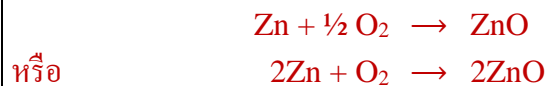
(0.5 คะแนน)

ปฏิกิริยาที่แคโทด



(0.5 คะแนน)

ปฏิกิริยารวม



(0.5 คะแนน)

8.2 emf มาตรฐานที่ 25 °C =

1.65

V

(0.5 คะแนน)

ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง

วิธีคิด (2 คะแนน)

คำนวณ ΔG^0 ของปฏิกิริยาจาก $\Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{ZnO}) - \Delta G_f^0(\text{Zn}) - \frac{1}{2} \Delta G_f^0(\text{O}_2)$

$$= (-318.2) - 0 - 0$$

$$= -318.2 \text{ kJ}$$

(1 คะแนน)

ที่ภาวะมาตรฐาน

$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{cell}}^0$$

$$-(318.2 \times 1000) \text{ J} = -(2 \text{ mol})(96,500 \text{ J/V}\cdot\text{mol}) E_{\text{cell}}^0$$

$$E_{\text{cell}}^0 = 1.6487 \text{ V} = 1.65 \text{ V}$$

(1 คะแนน)

8.3 emf เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 0.30 atm = 1.63 V (0.5 คะแนน)

ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง

วิธีคิด (1 คะแนน)

$$\begin{aligned} \text{emf เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเป็น } 0.30 \text{ atm} &= E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2}} && (0.5 \text{ คะแนน}) \\ &= 1.65 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.30} && (0.5 \text{ คะแนน}) \\ &= 1.65 - 0.0155 \\ &= 1.63 \text{ V} \end{aligned}$$

8.4 จะต้องผ่านอากาศเข้าไปในแบตเตอรี่ = 63 L/s (0.5 คะแนน)

ตอบเป็นเลขจำนวนเต็ม

วิธีคิด (3 คะแนน)

จากสมการ $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ หรือ $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
 จะเห็นว่า อิเล็กตรอน 4 mol ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ 1 mol
 ถ้าต้องการให้แบตเตอรี่มีกระแส $2.0 \times 10^5 \text{ A}$ ใน 1 วินาทีต้องใช้

$$\begin{aligned} \text{mol O}_2 &= (2.0 \times 10^5 \text{ A}) \times (1 \text{ s}) \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \times \frac{1 \text{ F}}{96,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ F}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol e}^-} && (1 \text{ คะแนน}) \\ &= 0.518 \text{ mol} && (0.5 \text{ คะแนน}) \end{aligned}$$

ที่ความดันบรรยากาศ 760 mmHg อากาศประกอบด้วย O_2 ร้อยละ 20 โดยปริมาตร
 แสดงว่า ที่ความดันบรรยากาศ 1 atm ความดันย่อยของ $\text{O}_2 = 1 \text{ atm} \times \frac{20}{100} = 0.20 \text{ atm}$ (0.5 คะแนน)
 คำนวณปริมาตร O_2 จาก $PV = nRT$

$$\begin{aligned} V &= \frac{(0.518 \text{ mol})(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})}{0.20 \text{ atm}} && (1 \text{ คะแนน}) \\ &= 63.29 \text{ L} = 63 \text{ L/s} \end{aligned}$$

ปริมาตรอากาศ = ปริมาตร $\text{O}_2 = 63 \text{ L/s}$
 (เนื่องจากคำนวณความดันย่อยจากอัตราส่วนโมลโดยปริมาตรคงที่)

คำตอบข้อที่ 9 (23 คะแนน)

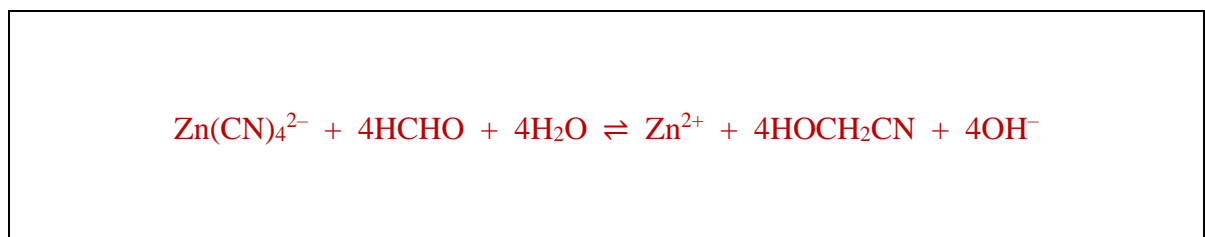
| | | | |
|-----|-----------------------|--|-------------|
| 9.1 | สูตรของตะกอนขาว A คือ | PbCl_2 | (0.5 คะแนน) |
| | สูตรของตะกอนขาว B คือ | $\text{Zn(OH)}_2, \text{Mg(OH)}_2$ (คำตอบละ 0.25 คะแนน) | (0.5 คะแนน) |
| | สูตรของตะกอนขาว C คือ | Mg(OH)_2 | (0.5 คะแนน) |
| | สูตรของสาร D คือ | Zn(OH)_4^{2-} | (0.5 คะแนน) |
| | สูตรของสาร E คือ | PbCl_4^{2-} | (0.5 คะแนน) |

| | | | |
|-----|-----------------------|--------------------------------|-------------|
| 9.2 | geometry ของสาร E คือ | distorted tetrahedral (Seesaw) | (0.5 คะแนน) |
|-----|-----------------------|--------------------------------|-------------|

9.3 ลำดับค่า K_f ของสารเชิงซ้อนจากมากไปน้อยเป็นดังนี้

| | | | | | | |
|------------------------|---|---------------------|---|-------------------|---|---------------------|
| Zn(CN)_4^{2-} | > | PbL_2^{2-} | > | PbY^{2-} | > | ZnL_2^{2-} |
| (0.5 คะแนน) | | (0.5 คะแนน) | | (0.5 คะแนน) | | (0.5 คะแนน) |

9.4 สมการที่ดุลคือ (1 คะแนน)



| | | |
|---|------|-------------|
| 9.5 ร้อยละของ Pb^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง = | 5.83 | (0.5 คะแนน) |
| ร้อยละของ Zn^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง = | 8.18 | (0.5 คะแนน) |
| ร้อยละของ Mg^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง = | 4.18 | (0.5 คะแนน) |

ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง

วิธีคิด (4.5 คะแนน)

$$\begin{aligned} \text{mol (Pb}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) &= 40.00 \text{ mL EDTA} \times \frac{0.0200 \text{ mol EDTA}}{1000 \text{ mL EDTA}} \times \frac{1 \text{ mol (Pb}^{2+} + \text{Mg}^{2+})}{1 \text{ mol EDTA}} \\ &= 8.00 \times 10^{-4} \text{ mol (Pb}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \end{aligned} \quad (0.75)$$

$$\begin{aligned} \text{mol Pb}^{2+} &= 15.00 \text{ mL Mg}^{2+} \times \frac{0.00750 \text{ mol Mg}^{2+}}{1000 \text{ mL Mg}^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol Y}^{4-}}{1 \text{ mol Mg}^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol Pb}^{2+}}{1 \text{ mol Y}^{4-}} \\ &= 1.125 \times 10^{-4} \text{ mol Pb}^{2+} \end{aligned} \quad (0.75)$$

$$\begin{aligned} \text{mol Mg}^{2+} &= 8.00 \times 10^{-4} \text{ mol (Pb}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - 1.125 \times 10^{-4} \text{ mol Pb}^{2+} \\ &= 6.875 \times 10^{-4} \text{ mol Mg}^{2+} \end{aligned} \quad (0.75)$$

$$\begin{aligned} \text{mol Zn}^{2+} &= 25.00 \text{ mL EDTA} \times \frac{0.0200 \text{ mol EDTA}}{1000 \text{ mL EDTA}} \times \frac{1 \text{ mol Zn}^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \\ &= 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol Zn}^{2+} \end{aligned} \quad (0.75)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Pb}^{2+} &= 1.125 \times 10^{-4} \text{ mol Pb}^{2+} \times \frac{207.2 \text{ g Pb}^{2+}}{1 \text{ mol Pb}^{2+}} \times \frac{1}{0.400 \text{ g sample}} \times 100 \% \\ &= 5.8275 = 5.83 \% \end{aligned} \quad (0.5)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Zn}^{2+} &= 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol Zn}^{2+} \times \frac{65.4 \text{ g Zn}^{2+}}{1 \text{ mol Zn}^{2+}} \times \frac{1}{0.400 \text{ g sample}} \times 100 \% \\ &= 8.175 = 8.18 \% \end{aligned} \quad (0.5)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Mg}^{2+} &= 6.875 \times 10^{-4} \text{ mol Mg}^{2+} \times \frac{24.3 \text{ g Mg}^{2+}}{1 \text{ mol Mg}^{2+}} \times \frac{1}{0.400 \text{ g sample}} \times 100 \% \\ &= 4.1766 = 4.18 \% \end{aligned} \quad (0.5)$$

9.6 วิเคราะห์หาเฉพาะปริมาณ Mg^{2+} โดยการไทเทรตกับ EDTA เพียง 1 ขั้น ทำได้โดย (1.5 คะแนน)

- เติม NaCN ปริมาณมากเกินไปลงในสารละลาย (เพื่อป้องกันไม่ให้ Zn^{2+} ทำปฏิกิริยากับ EDTA) (0.5)
- เติม 2,3-dimercapto-1-propanol ลงในสารละลาย (เพื่อป้องกันไม่ให้ Pb^{2+} ทำปฏิกิริยากับ EDTA) (0.5)
- ไทเทรตกับ EDTA ที่ pH 10 (ควบคุม pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์) (0.5)

9.7

9.7.1 บัฟเฟอร์ที่ใช้ควบคุม pH 5.5 และมีความจุของบัฟเฟอร์สูงที่สุด คือ

- ☐ acetic acid / sodium acetate
- ☐ lactic acid / sodium lactate
- ☒ potassium hydrogen phthalate / potassium phthalate
- ☐ sodium dihydrogen phosphate / sodium hydrogen phosphate

(0.5 คะแนน)

วิธีคิด (1.5 คะแนน)

บัฟเฟอร์จะมี buffer capacity สูงที่สุดเมื่อความเข้มข้นของคู่กรด-เบสเท่ากัน หรือ $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$

จาก $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$; $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+]$ หรือ $pH = pK_a$

(โดยทั่วไปจะเตรียมบัฟเฟอร์ให้ความเข้มข้นของคู่กรด-เบสต่างกันไม่เกิน 10 เท่า หรือ $pH = pK_a \pm 1$)

ดังนั้นถ้าต้องการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5.5 ที่มี buffer capacity สูงที่สุด ควรใช้กรดอ่อนที่มี pK_a ใกล้เคียง 5.5 มากที่สุด ผสมกับคู่เบส แล้วปรับ pH โดยใช้กรดแก่หรือเบสแก่

(1)

acetic acid $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ $pK_a = 4.74$

lactic acid $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$ $pK_a = 3.85$

hydrogen phthalate $K_{a2} = 3.9 \times 10^{-6}$ $pK_{a2} = 5.41$

dihydrogen phosphate $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ $pK_{a2} = 7.20$

(0.5)

potassium hydrogen phthalate มี pK_a ใกล้เคียง 5.5 มากที่สุด จึงใช้เตรียมบัฟเฟอร์ pH 5.5 ที่มี buffer capacity สูงที่สุด

| | | | | |
|--|---|-----|----|-------------|
| 9.7.2 ปริมาตรของสารละลาย NH_3 เข้มข้น | = | 34 | mL | (0.5 คะแนน) |
| น้ำหนักของ NH_4Cl | = | 4.8 | g | (0.5 คะแนน) |

ตอบเลขนี้สำคัญ 2 ตัว

วิธีคิด (4 คะแนน)

สารละลายบัฟเฟอร์ NH_3 2.0 M / NH_4Cl ปริมาตร 250 mL มี pH = 10.0

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้นของ conc. NH}_3 &= \frac{28 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g conc. NH}_3} \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17.0 \text{ g NH}_3} \times \frac{0.88 \text{ g conc. NH}_3}{1 \text{ mL conc. NH}_3} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \\ &= \frac{14.5 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ L conc. NH}_3} = 14.5 \text{ M} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{ใช้ conc. NH}_3 &= 250 \text{ mL buffer solution} \times \frac{2.0 \text{ mol NH}_3}{1000 \text{ mL buffer solution}} \times \frac{1000 \text{ mL conc. NH}_3}{14.5 \text{ mol NH}_3} \\ &= 34.48 \text{ mL conc. NH}_3 = 34 \text{ mL} \end{aligned} \quad (1)$$

วิธีที่ 1

$$\text{pH} = 10.0 ; [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-10}$$



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\frac{(2.0)(1.0 \times 10^{-10})}{[\text{NH}_4^+]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= \frac{(2.0)(1.0 \times 10^{-10})}{(5.6 \times 10^{-10})} \\ &= 0.357 \text{ M} \end{aligned}$$

วิธีที่ 2



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}; [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{Handerson-Hasselbalch equation} \quad (0.5)$$

$$10.0 = -\log (5.6 \times 10^{-10}) + \log \frac{2.0}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$-\log [\text{NH}_4^+] = 10.0 - \log (5.6 \times 10^{-10}) - \log 2.0$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.357 \text{ M} \quad (0.5)$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของ NH}_4\text{Cl} &= 250 \text{ mL buffer solution} \times \frac{0.357 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{1000 \text{ mL buffer solution}} \times \frac{53.5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} \\ &= 4.77 \text{ g NH}_4\text{Cl} \end{aligned} \quad (1)$$

9.8 สามารถกำจัดโลหะหนักได้ = 403 μmol (0.5 คะแนน)

ตอบเป็นเลขจำนวนเต็ม

วิธีคิด (2 คะแนน)

$$\text{ปริมาณ BAL ในยา } 1000 \text{ mg} = 1000 \text{ mg ยา} \times \frac{10 \text{ mg BAL}}{1000 \text{ mg ยา}} = 100 \text{ mg BAL} \quad (0.5)$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ BAL (C}_3\text{H}_8\text{OS}_2) = (3 \times 12.0) + (8 \times 1.0) + (1 \times 16.0) + (2 \times 32.1) = 124.2$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมล BAL ในยา} &= 100 \text{ mg BAL} \times \frac{1 \text{ g BAL}}{1000 \text{ mg BAL}} \times \frac{1 \text{ mol BAL}}{124.2 \text{ g BAL}} \\ &= 8.052 \times 10^{-4} \text{ mol BAL} \end{aligned} \quad (0.5)$$

จากสมการในขั้นที่ 2 โลหะตะกั่ว (Pb^{2+}) 1 mol เกิดสารเชิงซ้อนกับ BAL หรือ LH_2 2 mol

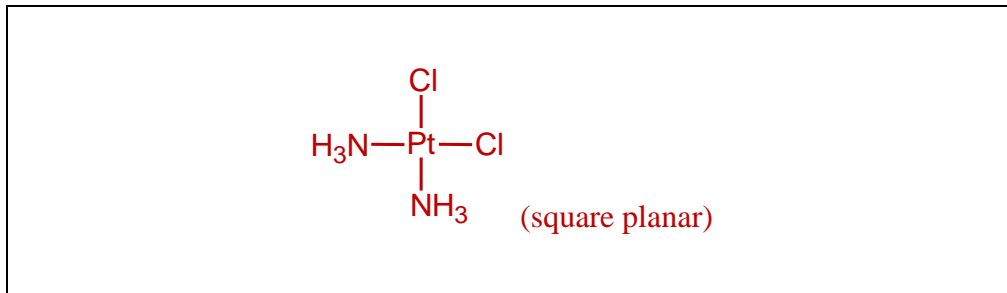


ปริมาณโลหะหนักที่เกิดสารเชิงซ้อนกับ BAL

$$\begin{aligned} &= 8.052 \times 10^{-4} \text{ mol BAL} \times \frac{1 \text{ mol Pb}^{2+}}{2 \text{ mol BAL}} = 4.026 \times 10^{-4} \text{ mol Pb}^{2+} \\ &= 4.026 \times 10^{-4} \text{ mol Pb}^{2+} \times \frac{10^6 \mu\text{mol}}{1 \text{ mol}} \\ &= 403 \mu\text{mol} \end{aligned} \quad (1)$$

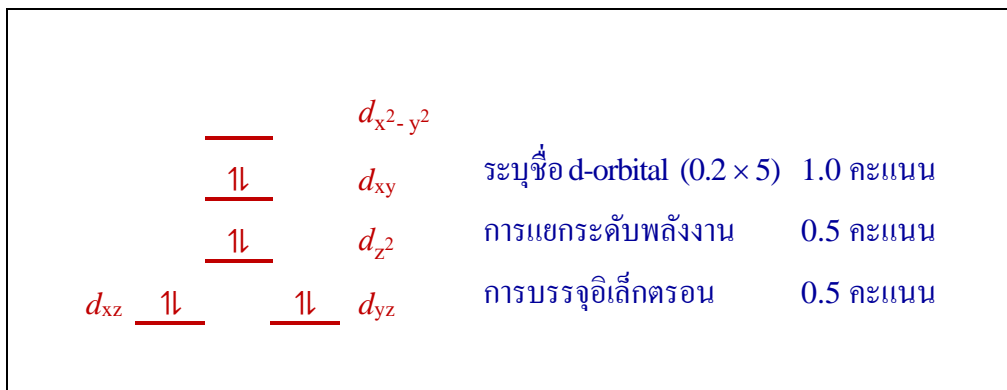
คำตอบข้อที่ 10 (10 คะแนน)

10.1 โครงสร้างสามมิติของ cisplatin คือ



(1 คะแนน)

10.2 แผนภาพการแยกระดับพลังงานของ d-orbital ของ cisplatin เขียนได้ดังนี้



(2 คะแนน)

10.3 (1.5 คะแนน)

ออร์บิทัลที่พลังงานสูงขึ้น คือ

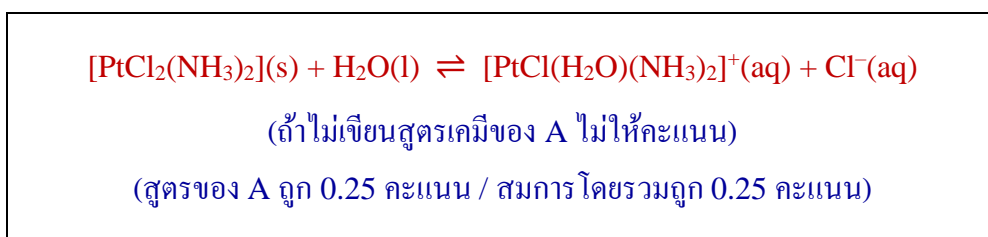
ออร์บิทัลที่พลังงานต่ำลง คือ

ออร์บิทัลที่พลังงานไม่เปลี่ยนแปลง คือ

| |
|-----------------------------|
| d_{xz} d_{yz} d_{z^2} |
| d_{xz} $d_{x^2-y^2}$ |
| |

10.4

10.4.1 สมการเคมีที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 1 คือ

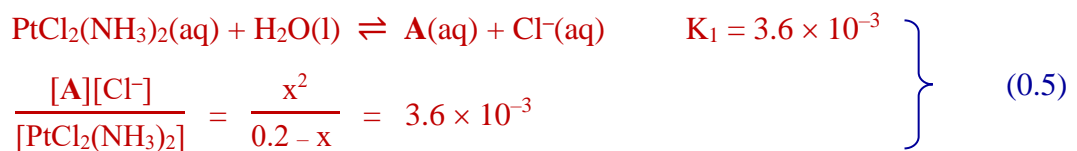


(0.5 คะแนน)

| | | | | |
|---|---|----------------------|---|-------------|
| 10.4.2 ความเข้มข้นของ A ที่สมดุล | = | 0.025 | M | (0.5 คะแนน) |
| ความเข้มข้นของ B ที่สมดุล | = | 1.1×10^{-6} | M | (0.5 คะแนน) |
| ความเข้มข้นของ Cl^- ที่สมดุล | = | 0.025 | M | (0.5 คะแนน) |

วิธีคิด (3.5 คะแนน)

ขั้นที่ 2 มีค่าคงที่สมดุลน้อยกว่าขั้นที่ 1 มาก ๆ การคำนวณหา $[\text{A}]$ และ $[\text{Cl}^-]$ จึงสามารถประมาณได้ โดยคิดว่า $[\text{A}]$ และ $[\text{Cl}^-]$ มาจากปฏิกิริยาในขั้นที่ 1 เท่านั้น (1)



แก้สมการโดยไม่สามารถประมาณว่า $0.2 - x \approx 0.2$ ได้ เนื่องจากค่า K_1 มีค่าสูงเมื่อเทียบกับ 0.2 M เพราะฉะนั้นแก้สมการโดยไม่มีการประมาณจะได้

$$x^2 + 3.6 \times 10^{-3} x - 7.2 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-3.6 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(3.6 \times 10^{-3})^2 - 4 \times (-7.2 \times 10^{-4})}}{2}$$

$$x = [\text{A}] = [\text{Cl}^-] = 0.025 \text{ M} \quad (1)$$



$$\frac{[\text{B}][\text{Cl}^-]}{[\text{A}]} = \frac{[\text{B}](0.025 \text{ M})}{(0.025 \text{ M})} = 1.1 \times 10^{-6} \quad (0.5)$$

$$[\text{B}] = 1.1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

คำตอบข้อที่ 11 (10.5 คะแนน)

11.1 (2.5 คะแนน) สารที่ยังไม่สามารถระบุสูตรเคมีที่ชัดเจนได้และสูตรเคมีที่เป็นไปได้ทั้งหมด

สารที่ยังไม่สามารถระบุสูตรเคมีที่ชัดเจนได้ คือสาร

C

(0.5 คะแนน)

สูตรเคมีที่แสดงส่วนของสารเชิงซ้อนที่เป็นไปได้ของสารนี้



สูตรละ 1 คะแนน

(1 คะแนน)

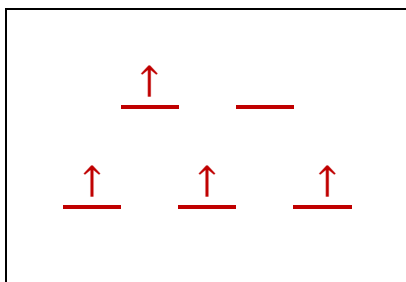
การทดลองเพื่อยืนยันชนิดสาร

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ เป็นตัวรีดิวซ์ จึงใช้ตัวออกซิไดส์ เช่น KMnO_4 มาไทเทรตหาปริมาณของ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ที่อยู่ในสารเชิงซ้อนได้

(1 คะแนน)

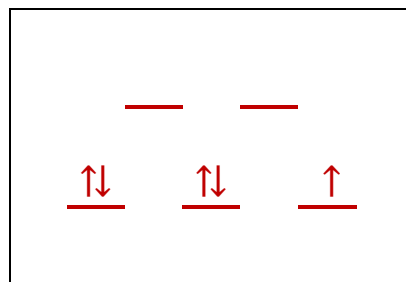
11.2 (2 คะแนน) แผนภาพแสดงระดับพลังงานของ d-orbital

A



(1 คะแนน)

F



(1 คะแนน)

11.3 (6 คะแนน)

จำนวนไอโซเมอร์ทั้งหมดของสาร **G** =

10

(1 คะแนน)

ชื่อภาษาอังกฤษของสารเชิงซ้อน **G** ที่เป็นไปได้ทั้งหมดโดยไม่ต้องระบุชื่อไอโซเมอร์

(2 คะแนน)

aquadioxalatothiocyanatomanganate(II)

aquaisothiocyanatodioxalatomanganate(II)

ชื่อละ 1 คะแนน

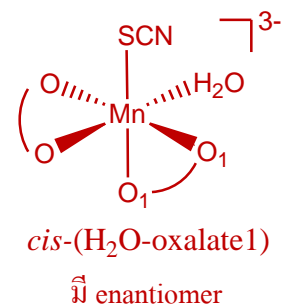
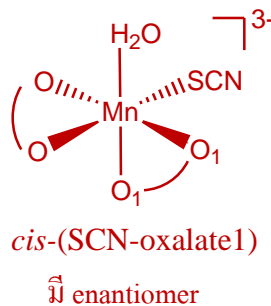
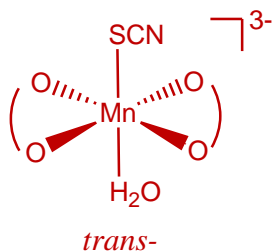
หมายเหตุ จะใช้การบอกจำนวนของ $C_2O_4^{2-}$ เป็น bis(oxalato) ก็ได้

รูปแสดง geometrical isomer ที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารที่เขียนชื่อมาด้านบน 1 สาร

(3 คะแนน)

ชื่อสาร.....

มี geometrical isomer ที่เป็นไปได้ทั้งหมดดังนี้



ไอโซเมอร์ละ 1 คะแนน ถ้าเขียนชื่อของ isothiocyanato มา ต้องวาดรูปโดยใช้ NCS แทน SCN (ไม่จำเป็นต้องระบุประจุ)

เฉลยเพิ่มเติม

| กลุ่ม | สารละลาย | สี / ข้อมูลอื่น | การนำไฟฟ้า ใกล้เคียงกับสารละลาย | สูตรเชิงซ้อน |
|-------|----------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | A | แดงเชอร์รี่ | $K_3Fe(CN)_6$ | $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ |
| 1 | B | ชมพู | $K_4Fe(CN)_6$ | $[Mn(C_2O_4)_3]^{4-}$ |
| 2 | C | แดงเบอร์กันดี | $C_6H_{12}O_6$ | $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ |
| 2 | D | ชมพู | $Ni(en)_3Cl_2$ | $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ |
| 3 | E | ชมพูอ่อน / ตกตะกอนเมื่อเติม Ba^{2+} | $Mn(SiF_6)$ | $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ |
| 3 | F | ม่วงเข้ม | $K_4Fe(CN)_6$ | $[Mn(CN)_6]^{4-}$ |

เลขประจำตัวสอบ.....

คำตอบข้อที่ 12 (11.5 คะแนน)

12.1 การจัดอิเล็กตรอนของ Fe และ Cr ในแร่นี้ และจำนวน unpaired electron

| | | |
|----|--|-----------|
| Fe | $\text{Fe}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ หรือ $[\text{Ar}] 3d^6$ 4 อิเล็กตรอนเดี่ยว | (1 คะแนน) |
| Cr | $\text{Cr}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ หรือ $[\text{Ar}] 3d^3$ 3 อิเล็กตรอนเดี่ยว | (1 คะแนน) |

วิธีคิด (1 คะแนน)

| | |
|--|--------------|
| การจัดอิเล็กตรอนของอะตอม Fe : $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ และ Cr : $[\text{Ar}] 3d^3 4s^1$ | (0.25 คะแนน) |
| สมมุติเลขออกซิเดชันของ Fe และ Cr ใน FeCr_2O_4 เป็น x และ y ตามลำดับ | |
| $x + 2y - 8 = 0$ ค่าที่เป็นเลขจำนวนเต็มคือ $x = +2$ และ $y = +3$ | (0.5 คะแนน) |
| เมื่อเป็นไอออน ดึงอิเล็กตรอนใน 4s ออกก่อน | (0.25 คะแนน) |

12.2 สมการเคมี (1.5 คะแนน) (ทุกปฏิกิริยาต้องใช้ความร้อน ซึ่งละไว้ในฐานที่เข้าใจ)

กระบวนการที่ได้โครเมียมไม่บริสุทธิ์

| | |
|---|-------------|
| $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4\text{C} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO}$ | (0.5 คะแนน) |
|---|-------------|

กระบวนการที่ได้โครเมียมบริสุทธิ์

| | |
|--|-----------|
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{C} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ | (1 คะแนน) |
|--|-----------|

12.3 Al ที่ต้องใช้ = 1.9(3) kg (0.5 คะแนน)

วิธีคิด (2 คะแนน)

| | |
|---|-------------|
| ถ้ามีแร่บริสุทธิ์ (FeCr_2O_4) 1 mol จะเกิด $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 mol และ | |
| จากสมการในข้อ 12.2 จะเกิด Cr_2O_3 1 mol โดยจะใช้ Al ในการรีดิวซ์ 2 mol | |
| แต่แร่นี้บริสุทธิ์ 80 % ดังนั้นจะเกิด Cr_2O_3 อย่างมาก 80 % ด้วย | |
| มวลโมเลกุลของ $\text{FeCr}_2\text{O}_4 = 223.8$ | (0.5 คะแนน) |
| จำนวนโมลของ FeCr_2O_4 เริ่มต้น $= 10 \times 10^3 \times \frac{80}{100} \times \frac{1}{223.8}$ | (0.5 คะแนน) |
| จำนวนโมลของ Cr_2O_3 ที่เกิดขึ้น (อย่างมาก) $= 10 \times 10^3 \times \frac{80}{100} \times \frac{1}{223.8}$ | |
| จำนวนโมลของ Al ที่ต้องใช้ $= 2 \times 10 \times 10^3 \times \frac{80}{100} \times \frac{1}{223.8}$ | (0.5 คะแนน) |
| คิดเป็นน้ำหนักของ Al ที่ต้องใช้ $= 2 \times 10 \times 10^3 \times \frac{80}{100} \times \frac{1}{223.8} \times 27.0$ $= 1.93 \text{ kg}$ | (0.5 คะแนน) |

12.4 ผลึกที่มีประสิทธิภาพการเรียงตัวสูงกว่า (เรียงอะตอมได้แน่นกว่า) คือ ผลึกของ

Al

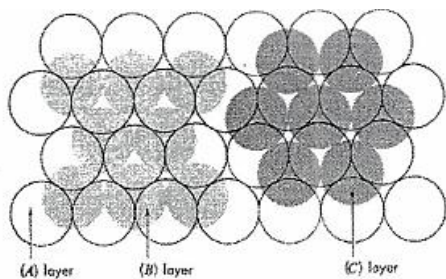
(0.5 คะแนน)

เหตุผล (1.5 คะแนน)

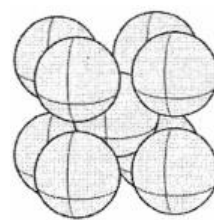
เนื่องจากอะตอมในแต่ละชั้นของ Al เรียงแบบสัมผัสใกล้ชิดชิด เหลือช่องว่างน้อยมาก และชั้นต่อไปอะตอมก็จัดตัวอยู่ในหลุมที่เกิดจากชั้นแรก

ส่วนกรณี Cr อะตอมในแต่ละชั้นก็ไม่ชิดกัน (เพราะถ้าชิดกัน ชั้นต่อไปก็จะเรียงให้เป็นแบบ body-centered cubic ไม่ได้) เมื่อดูจากรูปจะเห็นได้ชัดเจน

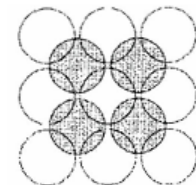
นอกจากนี้ เมื่อเรียงอะตอม 3 ชั้น จะเห็นว่า Al อะตอมหนึ่งห้อมล้อมด้วยอะตอมอื่นจำนวน 12 อะตอม ในขณะที่ Cr อะตอมหนึ่งห้อมล้อมด้วยอะตอมอื่นจำนวน 8 อะตอม



cubic closest packing



body-centered cubic



Body-centered cubic

Each successive layer is placed over the holes of the layer below it.

(คำอธิบาย 0.5 คะแนน วาดรูป ๆ ละ 0.5 คะแนน 2 รูป)

12.5 ความหนาแน่นของ Cr =

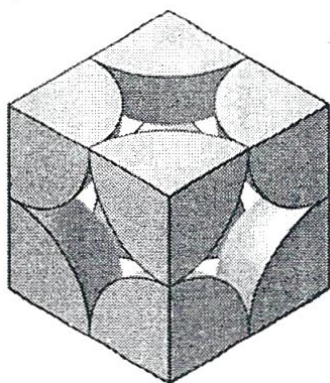
4.90

g/cm³

(0.5 คะแนน)

วิธีคิด ให้วาดรูปหน่วยเซลล์ประกอบด้วย (2 คะแนน)

Simple cubic



(0.5 คะแนน)

รูป

จำนวนอะตอมในหน่วยเซลล์ = $8 \times 1/8 = 1$ (0.5 คะแนน)

มวลใน 1 หน่วยเซลล์ = $\frac{1 \times 52.0}{6.02 \times 10^{23}}$ g

ความยาวตามขอบเซลล์ = $2 \times 130 \times 10^{-10}$ cm (0.5 คะแนน)
(เนื่องจาก 2 อะตอมสัมผัสกัน)

ปริมาตรของ 1 หน่วยเซลล์ = $(2 \times 130 \times 10^{-10})^3$ cm³

ความหนาแน่น = $\frac{M}{V} = \frac{1 \times 52.0}{(6.02 \times 10^{23})(2 \times 130 \times 10^{-10})^3}$ g/cm³
(0.5 คะแนน)

= 4.90 g/cm³

เลขประจำตัวสอบ.....