

การแข่งขันเคมีโอลิมปิก สอว. ครั้งที่ 9  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

30 เมษายน 2556

เวลา 08:00 - 13:00 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ.....

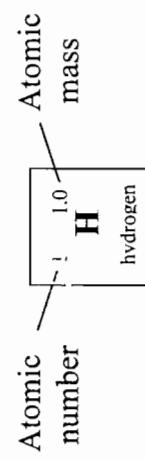
ศูนย์ สอว. ....

# ตารางธาตุ

VIIIA

		Transition Elements																																	
		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIIIA																							
1	1.0 <b>H</b> hydrogen	5	10.8 <b>B</b> boron	6	12.0 <b>C</b> carbon	7	14.0 <b>N</b> nitrogen	8	16.0 <b>O</b> oxygen	9	19.0 <b>F</b> fluorine	10	20.2 <b>Ne</b> neon																						
13	27.0 <b>Al</b> aluminum	14	28.1 <b>Si</b> silicon	15	31.0 <b>P</b> phosphorus	16	32.1 <b>S</b> sulfur	17	35.5 <b>Cl</b> chlorine	18	39.9 <b>Ar</b> argon																								
		IIIB		IIB		IB		IIB																											
19	39.1 <b>K</b> potassium	20	40.1 <b>Ca</b> calcium	21	45.0 <b>Sc</b> scandium	22	47.9 <b>Ti</b> titanium	23	50.9 <b>V</b> vanadium	24	52.0 <b>Cr</b> chromium	25	54.9 <b>Mn</b> manganese	26	55.8 <b>Fe</b> iron	27	58.9 <b>Co</b> cobalt	28	58.7 <b>Ni</b> nickel	29	63.5 <b>Cu</b> copper	30	65.4 <b>Zn</b> zinc												
37	85.5 <b>Rb</b> rubidium	38	87.6 <b>Sr</b> strontium	39	88.9 <b>Y</b> yttrium	40	91.2 <b>Zr</b> zirconium	41	92.9 <b>Nb</b> niobium	42	95.9 <b>Mo</b> molybdenum	43	98.9 <b>Tc</b> technetium	44	101.1 <b>Ru</b> ruthenium	45	102.9 <b>Rh</b> rhodium	46	106.4 <b>Pd</b> palladium	47	107.9 <b>Ag</b> silver	48	112.4 <b>Cd</b> cadmium	49	114.8 <b>In</b> indium	50	118.7 <b>Sn</b> tin	51	121.8 <b>Sb</b> antimony	52	127.6 <b>Te</b> tellurium	53	126.9 <b>I</b> iodine	54	131.3 <b>Xe</b> xenon
55	132.9 <b>Cs</b> cesium	56	137.3 <b>Ba</b> barium	57	138.9 <b>La</b> lanthanum	72	178.5 <b>Hf</b> hafnium	73	180.9 <b>Ta</b> tantalum	74	183.9 <b>W</b> tungsten	75	186.2 <b>Re</b> rhenium	76	190.2 <b>Os</b> osmium	77	192.2 <b>Ir</b> iridium	78	195.1 <b>Pt</b> platinum	79	197.0 <b>Au</b> gold	80	200.6 <b>Hg</b> mercury	81	204.4 <b>Tl</b> thallium	82	207.2 <b>Pb</b> lead	83	209.0 <b>Bi</b> bismuth	84	(209) <b>Po</b> polonium	85	(210) <b>At</b> astatine	86	(222) <b>Rn</b> radon
87	(223) <b>Fr</b> francium	88	(226) <b>Ra</b> radium	89	(227) <b>Ac</b> actinium	104	(261) <b>Rf</b> rutherfordium	105	(262) <b>Ha</b> hahnium	106	(263) <b>Unh</b> unnilheptium	107	(262) <b>Uns</b> unnilseptium	108	(265) <b>Uno</b> unniloctium	109	(266) <b>Une</b> unnilennium	110	(269) <b>Uun</b> ununilium	111	(272) <b>Uuu</b> unununium	112	(277) <b>Uub</b> ununbium												

		Lanthanide series																									
58	140.1 <b>Ce</b> cerium	59	140.9 <b>Pr</b> praseodymium	60	144.2 <b>Nd</b> neodymium	61	(145) <b>Pm</b> promethium	62	150.0 <b>Sm</b> samarium	63	152.0 <b>Eu</b> europium	64	157.3 <b>Gd</b> gadolinium	65	158.9 <b>Tb</b> terbium	66	162.5 <b>Dy</b> dysprosium	67	164.9 <b>Ho</b> holmium	68	167.3 <b>Er</b> erbium	69	168.9 <b>Tm</b> thulium	70	173.0 <b>Yb</b> ytterbium	71	175.0 <b>Lu</b> lutetium
		Actinide series																									
90	232.0 <b>Th</b> thorium	91	231.0 <b>Pa</b> protactinium	92	238.0 <b>U</b> uranium	93	237.0 <b>Np</b> neptunium	94	(244) <b>Pu</b> plutonium	95	(243) <b>Am</b> americium	96	(247) <b>Cm</b> curium	97	(247) <b>Bk</b> berkelium	98	(251) <b>Cf</b> californium	99	(254) <b>Es</b> einsteinium	100	(257) <b>Fm</b> fermium	101	(258) <b>Md</b> mendelevium	102	(255) <b>No</b> nobelium	103	(256) <b>Lr</b> lawrencium



## คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

- ข้อสอบมีจำนวน 12 ข้อ คะแนนรวมทั้งหมด 120 คะแนน คิดเป็น 60% เวลาสอบ 08:00-13:00 น. (5 ชั่วโมง) ประกอบด้วย
  - ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 14 หน้า (ไม่รวมปก)
  - กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 23 หน้า (ไม่รวมปก)
- เขียนเลขประจำตัวสอบและศูนย์ สอน. ลงหน้าปกข้อสอบภาคทฤษฎี และกระดาษคำตอบภาคทฤษฎีทุกหน้า
- ให้ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำ” เมื่อประกาศว่า “หมดเวลา” นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที และรวบรวมกระดาษคำถามและกระดาษคำตอบวางไว้บนโต๊ะก่อนออกจากห้องสอบ
- ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือดำเท่านั้น และเขียนให้ตรงกับข้อและเขียนในกรอบที่กำหนดให้ กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทศหรือขีดเขียนอื่นใดให้ทำในกระดาษคำถามเท่านั้น
- โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีทำตามที่โจทย์กำหนด กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
- ห้ามยืมเครื่องเขียน เครื่องคิดเลข ผู้อื่นใช้โดยเด็ดขาด
- ห้ามนักเรียนนำเอกสารใดๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- ในระหว่างการสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางไว้ให้บนโต๊ะได้
- ห้ามคุยหรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนจะถือว่าทุจริตในการสอบ **กรณีทุจริตใดๆ ก็ตาม นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขันและจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที**

### ข้อมูลที่กำหนดให้

1 atm	=	760 mm Hg
0 °C	=	273 K
1 calorie	=	4.18 Joules
1 Faraday	=	96,500 Coulombs mol <sup>-1</sup> (J V <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
1 Coulomb	=	1 Ampere * second
ค่าคงที่ของแก๊ส, R	=	0.082 dm <sup>3</sup> atm mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> = 8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

โจทย์ข้อที่ 1 (6 คะแนน)

ผู้ที่ผ่านการอดฟันด้วยวัสดุแบบอัลลอย เมื่อเคี้ยวแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (Al-foil) จะทำให้เกิดการเสียวฟันได้ เนื่องจากเกิดการส่งกระแสระหว่างขั้วไฟฟ้า คืออะลูมิเนียมและวัสดุอุดฟันซึ่งเป็นอัลลอยของ Sn, Ag และ Hg โดยมีน้ำลายเป็นอิเล็กโทรไลต์

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

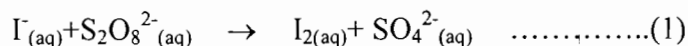
- 1.1 (3 คะแนน) จงเขียนสมการแสดงครึ่งปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า และปฏิกิริยารวมของเซลล์กัลวานิกและค่า E<sup>0</sup> รวมที่เกิดจากปรากฏการณ์ดังกล่าว พร้อมอธิบายว่าเหตุใดจึงต้องเลือกเกิดครึ่งปฏิกิริยาที่แต่ละขั้วไฟฟ้า
- 1.2 (3 คะแนน) กรณีที่ไอออนที่เกิดจากขั้วแอโนดมีความเข้มข้น  $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$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

พื๖๖  
 E electrode potential  
 ΔE พื๖๖ cell พื๖๖ E<sub>cell</sub>

เลขประจำตัวสอบ .....

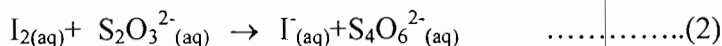
**โจทย์ข้อที่ 2 (10 คะแนน)**

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



ซึ่งมีกฎอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็น  $Rate = k [I^-]^m [S_2O_8^{2-}]^n = -\Delta [S_2O_8^{2-}] / \Delta t$   
 จะทำการติดตามการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นในช่วงเวลาสั้นๆ คือ วัดเวลาที่บางส่วนของ  $S_2O_8^{2-}$  เกิดปฏิกิริยาไปและได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $I_2$

วิธีทดลองคือ เติม  $S_2O_3^{2-}$  ลงในสารละลายตั้งต้นในปริมาณเล็กน้อยและคงที่ (limiting reagent) รวมทั้งเติมน้ำแป้งลงไปด้วย ซึ่ง  $S_2O_3^{2-}$  จะทำปฏิกิริยากับ  $I_2$  ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาสมการ (1) อย่างรวดเร็ว ดังสมการ (2)



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

- 2.1 (1 คะแนน) จงดุลสมการ (1) และ (2)
- 2.2 (0.5 คะแนน) เมื่อมีสีน้ำเงินเกิดขึ้น (จุดยุติ) จำนวน โมลของ  $S_2O_8^{2-}$  ที่ทำปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนเท่าใดของจำนวนโมลทั้งหมดของ  $S_2O_3^{2-}$  ที่เติมลงไป
- 2.3 (8.5 คะแนน) ในการทดลองหาอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิห้องได้ผลการทดลองดังนี้

การทดลองครั้งที่	ความเข้มข้นเริ่มต้นในสารละลายผสม (M)			$\Delta [S_2O_8^{2-}]$ (M)	$\Delta t$ (sec)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา
	$[I^-]$	$[S_2O_8^{2-}]$	$[S_2O_3^{2-}]$			
1	0.080	0.028	0.002		35	
2	0.080	0.020	0.002		53	
3	0.056	0.040	0.002		33	
4	0.024	0.040	0.002		95	

เลขประจำตัวสอบ .....

โพธิ์ผุย ขนลาย

2.3.1 จงเติมค่าความเข้มข้นของ  $S_2O_8^{2-}$  ที่ใช้ไป และ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction) ลงในช่องว่างของตาราง พร้อมแสดงวิธีคิดของการทดลองครั้งที่ 1

2.3.2 จากตารางที่กำหนด จงคำนวณหา

- อันดับของปฏิกิริยา m, n
- ค่าคงที่อัตรา (k) ของการทดลองครั้งที่ 4 โพธิ์ผุย ขนลาย

โจทย์ข้อที่ 3 (3 คะแนน) โพธิ์ผุย ขนลาย

ธาตุกัมมันตรังสีชนิดหนึ่งหลังจากสลายตัวอย่างต่อเนื่อง 5 ขั้นตอน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $^{226}_{88}\text{Ra}$  ถ้าแต่ละขั้นของอนุกรมการสลายตัวดังกล่าว ปล่อยอนุภาคแอลฟาหรือบีตาชนิดใดชนิดหนึ่งเท่านั้น จงเขียนสัญลักษณ์นิวเคลียร์ของธาตุกัมมันตรังสีเริ่มต้นที่มีเลขมวลและเลขอะตอมตรงกับธาตุที่ปรากฏในตารางธาตุ

โจทย์ข้อที่ 4 (10 คะแนน)

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

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

40

30

4.1 (1 คะแนน) จงเขียน phase diagram ระหว่างอุณหภูมิ ณ จุดหลอมเหลว และ % w/w ของ A พร้อมทั้งแสดงรายละเอียดใน diagram *ขอพ่อไม่มีบอกให้ sketch plot graph*

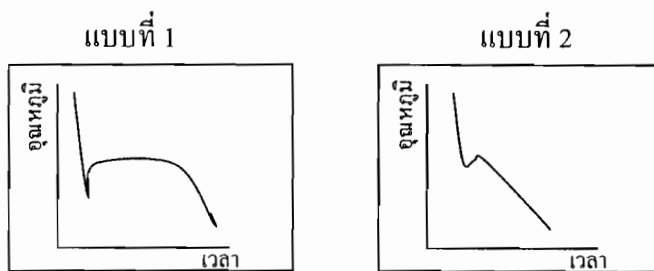
4.2 (8 คะแนน) นำของแข็ง A 90.0 กรัม ผสมกับของแข็ง B 10.0 กรัม แล้วทำให้อุณหภูมิลดลงเป็น 70 °C สารทั้งหมดจะหลอมเหลวรวมกัน จากนั้นค่อย ๆ ลดอุณหภูมิลงมา ที่อุณหภูมิใดเริ่มมีของแข็งเกิดขึ้น และของแข็งที่เกิดขึ้นคือสารใด ~~ใด~~

- 4.2.1 เมื่อลดอุณหภูมิต่อลงมาจนถึง 40 °C จะได้ระบบที่มี 2 phase  
 มี solid phase เท่าใด  
 มี liquid phase เท่าใด  
 ใน solid phase มี A(s) เท่าใด  
 ใน liquid phase มี A(l) เท่าใด

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

4.2.3 ถ้าลดอุณหภูมิลงมาจาก 50 °C เป็น 40 °C จะเกิดของแข็งเพิ่มขึ้นเท่าใด

4.3 (1 คะแนน) กำหนด cooling curve 2 แบบ ดังนี้



สารตัวอย่างใด/มี cooling curve ตามแบบที่ 1

โจทย์ข้อที่ 5 (5 คะแนน)

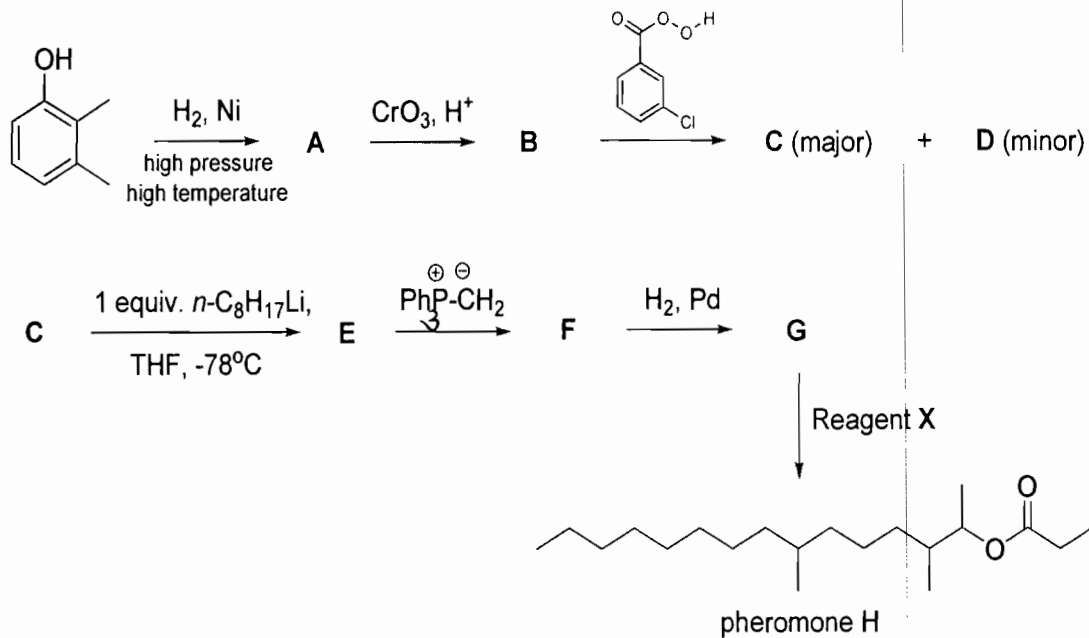
A(g) ทำปฏิกิริยากับ B(g) ได้ A<sub>2</sub>B(g) เพียงชนิดเดียว

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

เลขประจำตัวสอบ .....

ANSWER IN ENGLISH OR THAI

**Problem 6** (10 points) Sawflies are major pests for pine forests. In search for effective insecticides (chemical to kill them), a sawfly pheromone **H** was isolated. A university student had successfully synthesized **H** using the reaction sequence below.



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

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

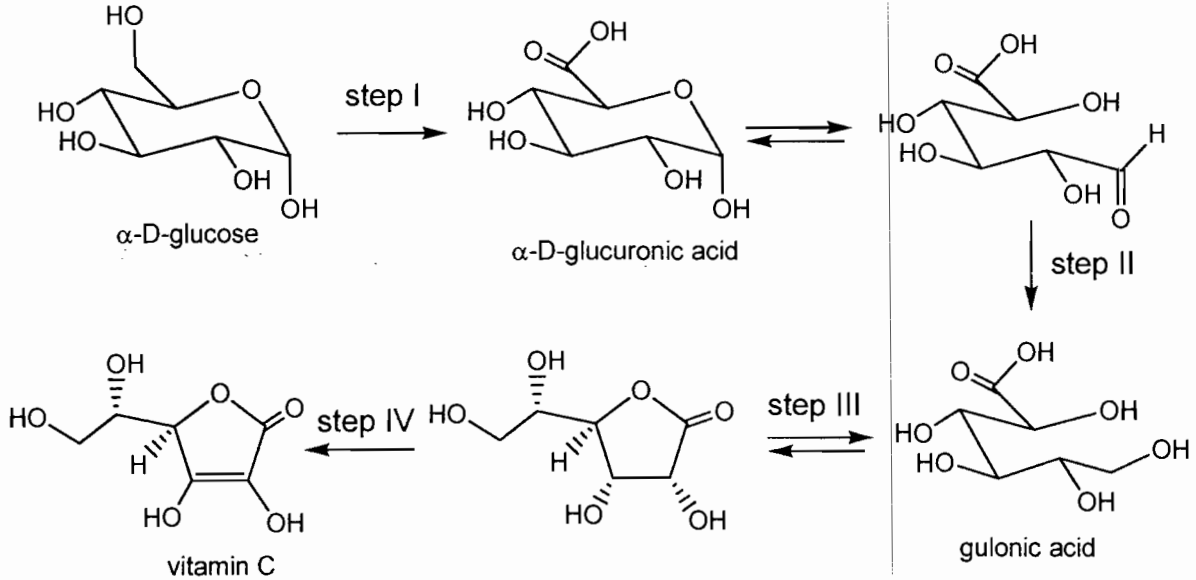
*2R*

เลขประจำตัวสอบ .....

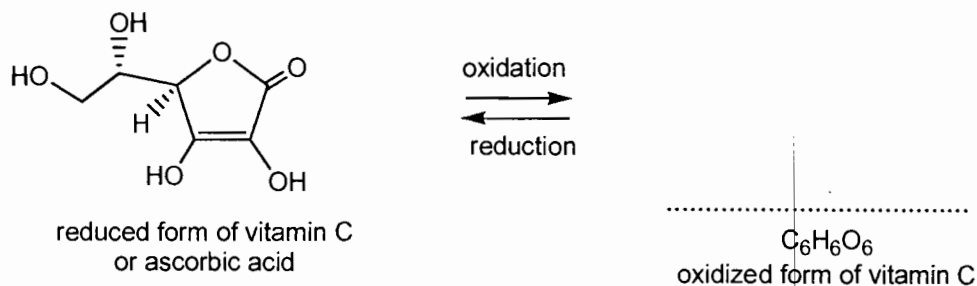


ANSWER IN ENGLISH OR THAI

**Problem 7** (12 points) Vitamin C or ascorbic acid is made in nature from  $\alpha$ -D-glucose according to the following equations.

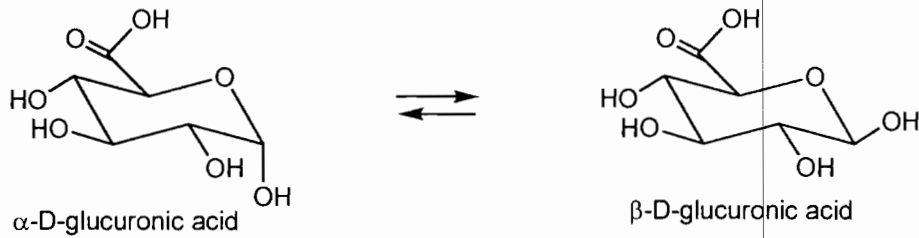


- 7.1 (4 points) Name the type of reaction for each step, as an oxidation or a reduction. If it is not a redox reaction, define that reaction as substitution, addition, or elimination. Suggest a common laboratory reagent for each step. If none of the laboratory reagent is applicable, give an explanation.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

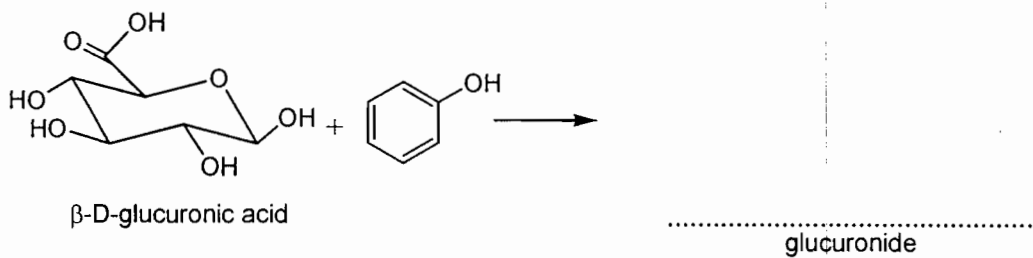


เลขประจำตัวสอบ .....

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



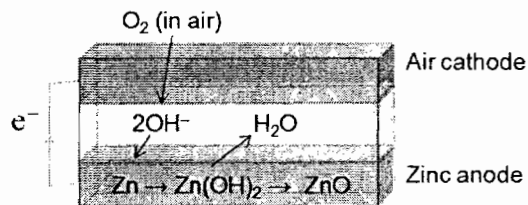
7.6 (1 point) D-glucuronic acid can detoxify poisonous HO-containing compounds to form glucuronides which are water soluble and can be excreted in urine. Suggest a structure of a glucuronide (and reaction mechanism for its formation) when  $\beta$ -D-glucuronic reacts with a phenol.



เลขประจำตัวสอบ .....

**โจทย์ข้อที่ 8 (9 คะแนน)**

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (แสดงผังแผนภาพ) เป็นแบตเตอรี่ที่มีน้ำหนักเบา และอัดไฟใหม่ได้ มีสังกะสีเป็นแอโนดและออกซิเจนในอากาศเป็นแคโทด



8.1 (1.5 คะแนน) จงเขียนสมการครึ่งปฏิกิริยา และปฏิกิริยารวมของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

8.2 (2.5 คะแนน) จงคำนวณ emf มาตรฐานที่ 25°C

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

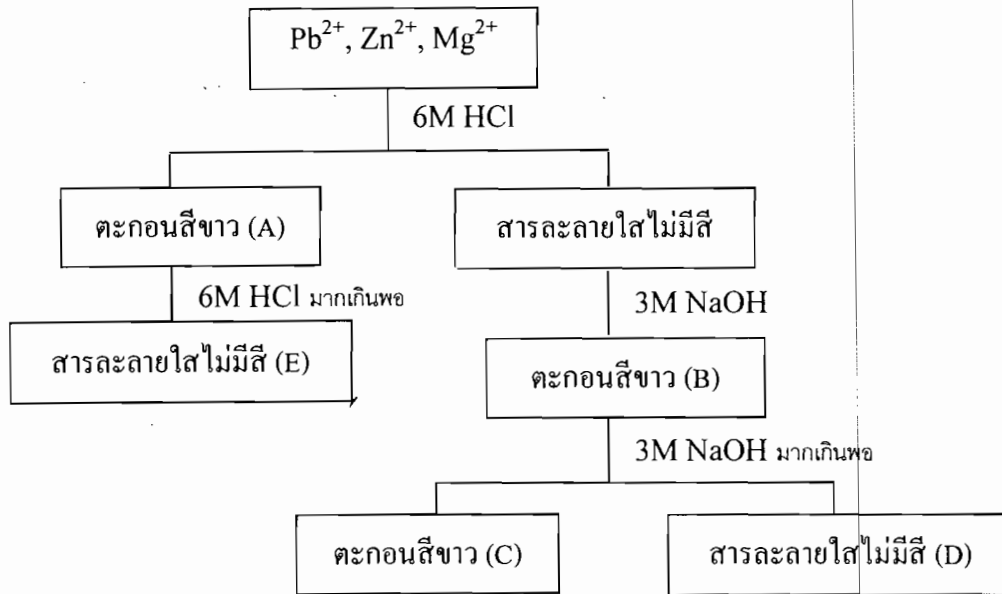
8.3 (1.5 คะแนน) จงคำนวณ emf เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 0.30 atm

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

เลขประจำตัวสอบ .....

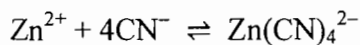
โจทย์ข้อที่ 9 (23 คะแนน)

สารละลายตัวอย่างชนิดหนึ่งประกอบด้วยไอออนโลหะ 3 ชนิด ผสมกัน ได้แก่  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  เมื่อทดสอบปฏิกิริยาการตกตะกอนได้ผลดังแผนภาพ

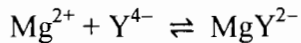
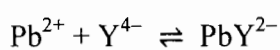


การหาปริมาณ  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  ที่ผสมกันในสารละลายตัวอย่างทำโดยไทเทรตกับ EDTA หรือ ethylenediaminetetraacetic acid ( $Y^{4-}$ ) ซึ่งเป็นสารคีเลตที่สามารถเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะได้หลายชนิด โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

ขั้นที่ 1 เติมสารละลาย NaCN มากเกินพอลงในสารละลายตัวอย่างจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้

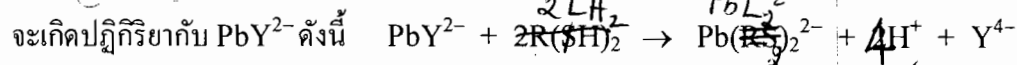


จากนั้นไทเทรตหาปริมาณ  $Pb^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA ปฏิกิริยาการไทเทรตเป็นดังนี้



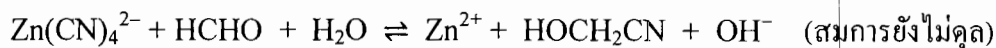
ขั้นที่ 2 นำสารละลายผสมในขั้นที่ 1 มาเติมสารละลาย 2,3-dimercapto-1-propanol

$(CH_2SHCH_2SH)CH_2OH$  หรือเขียนแบบย่อเป็น  $R(SH)_2$  ซึ่งเป็นลิแกนด์อีกชนิดหนึ่ง โดย  $R(SH)_2$



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

ขั้นที่ 3 นำสารละลายผสมในขั้นที่ 2 มาเติม formaldehyde เกิดปฏิกิริยาดังนี้



จากนั้นหาปริมาณ  $Zn^{2+}$  ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นโดยการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA

เลขประจำตัวสอบ .....

- 9.1 (2.5 คะแนน) จงระบุสูตรของ A, B, C, D และ E
- 9.2 (0.5 คะแนน) จงระบุ geometry ของสาร E
- 9.3 (2 คะแนน) จงเรียงลำดับค่า  $K_f$  (formation constant) ของสารเชิงซ้อนต่อไปนี้จากมากไปน้อย  
 $PbY^{2-}$ ,  $Zn(CN)_4^{2-}$ ,  $Pb(RS)_2^{2-}$ ,  $Zn(RS)_2^{2-}$ ,  $ZnL_2^{2-}$
- 9.4 (1 คะแนน) จงดุลสมการต่อไปนี้  

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

เลขประจำตัวสอบ .....

กำหนดค่าคงที่สมดุลการแตกตัวของกรดบางชนิด ดังนี้

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

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

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

แพทย์จะรักษาโดยการฉีดยานี้เข้าเส้นเลือด โดยสารออกฤทธิ์คือ BAL จะเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะหนัก และถูกขับออกทางปัสสาวะ สมมติว่าโลหะหนักทุกชนิดเกิดสารเชิงซ้อนกับ BAL ได้ในทำนองเดียวกับโลหะตะกั่วและประสิทธิภาพการรักษาของยานี้เป็น 100%

การฉีดยา 1000 mg จะกำจัดโลหะหนักในเลือดได้เท่าใด

เลขประจำตัวสอบ .....

## โจทย์ข้อที่ 10 (10 คะแนน)

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

- 10.1 (1 คะแนน) จงเขียนโครงสร้างสามมิติของ cisplatin
- 10.2 (2 คะแนน) จงเขียนแผนภาพการแยกระดับพลังงานของ d-orbital ของ cisplatin โดยใช้ ligand field theory พร้อมระบุชื่อ d-orbital ทั้งหมด และจัดเรียงอิเล็กตรอน
- 10.3 (1.5 คะแนน) หากเปลี่ยนโครงสร้างของ cisplatin โดยการเติม ligand เข้าไปอีกจนมีโครงสร้างเป็น square pyramid จะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของ d-orbital ต่างๆ อย่างไรบ้าง
- 10.4 (5.5 คะแนน) เมื่อนำเอา cisplatin มาละลายในน้ำจะเกิดปฏิกิริยา 2 ขั้นตอนคือ
- ขั้นที่ 1 น้ำ 1 โมเลกุลจะเข้าไปแทนที่  $\text{Cl}^-$  ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารเชิงซ้อน A และ  $\text{Cl}^-$  กำหนดให้ปฏิกิริยาขั้นนี้มีค่าคงที่สมดุลเท่ากับ  $3.6 \times 10^{-3}$
- ขั้นที่ 2 น้ำอีก 1 โมเลกุลจะเข้าไปแทนที่  $\text{Cl}^-$  ที่เหลืออยู่ในสารเชิงซ้อน A ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารเชิงซ้อน B และ  $\text{Cl}^-$  กำหนดให้ปฏิกิริยาขั้นนี้มีค่าคงที่สมดุลเท่ากับ  $1.1 \times 10^{-6}$
- 10.4.1 จงเขียนสมการเคมีที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 1 โดยแสดงสูตรเคมีให้ชัดเจน
- 10.4.2 <sup>กำหนดให้</sup>หาความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย cisplatin ในน้ำเป็น 0.20 M จงคำนวณหา [A], [B] และ  $[\text{Cl}^-]$  ที่สมดุล

## โจทย์ข้อที่ 11 (10.5 คะแนน)

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

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

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

จากข้อมูลข้างต้น ให้ตอบคำถามต่อไปนี้

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

เลขประจำตัวสอบ .....



**โจทย์ข้อที่ 12** (11.5 คะแนน)

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

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

- 12.1 (3 คะแนน) Fe และ Cr ในแร่ chromite มีการจัดอิเล็กตรอนเป็นอย่างไร และมี unpaired electron จำนวนเท่าใด
- 12.2 (1.5 คะแนน) จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยารีดิวซ์แร่ chromite ได้โครเมียมที่ยังไม่บริสุทธิ์ และปฏิกิริยารีดิวซ์  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  จนได้โครเมียมบริสุทธิ์ พร้อมทั้งดุลสมการ
- 12.3 (2.5 คะแนน) ถ้าเริ่มด้วยแร่ chromite น้หนัก 10 kg ที่มี  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  80 % และผ่านขั้นตอนต่าง ๆ ที่มีประสิทธิภาพ 100 % เพื่อให้ได้โลหะโครเมียมบริสุทธิ์ จะต้องใช้อะลูมิเนียมอย่างน้อยกี่กิโลกรัม
- 12.4 (2 คะแนน) โลหะ Al และ Cr มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ face-centered cubic และ body-centered cubic ตามลำดับ ผลึกของโลหะใดมีประสิทธิภาพการเรียงตัว (มีการเรียงอะตอมได้ใกล้ชิด) สูงกว่า ให้เหตุผลโดยวาดรูปประกอบ
- 12.5 (2.5 คะแนน) รัศมีอะตอมของ Cr เท่ากับ 130 pm ถ้ากำหนดให้โครงสร้างผลึกของ Cr เป็นแบบ simple cubic ความหนาแน่นของผลึกโครเมียมจะเป็นเท่าใด