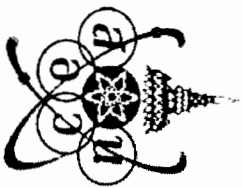


Dr. Voranin



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 6

ณ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ข้อสอบภาคทฤษฎี

วันพุธที่ 28 เมษายน พ.ศ. 2553

เวลา 08:30 – 13:30 น.

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

ข้อสอบภาคทฤษฎีมีคะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็น 60% ของคะแนนทั้งหมด

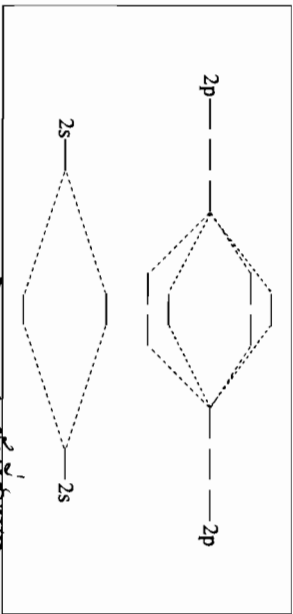
- ให้นักเรียนตรวจสอบเอกสารก่อนลงมือทำ ดังนี้
 - ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 22 หน้า (รวมปกและตารางธาตุ)
 - กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 40 หน้า (รวมปก)
 - เลขประจำตัวสอบในข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎีทุกหน้า
- ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ "ลงมือทำ" และเมื่อประกาศว่า "หมดเวลา" นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที แต่สามารถขอกระดาษคำตอบได้ในช่องเอกสาร วางไว้ในโต๊ะ รองกรรมการคุมสอบเก็บข้อสอบก่อน จึงออกจากห้องสอบ
- ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือสีดำเท่านั้น โดยเขียนให้ตรงกับข้อใดกรอบที่ **กำหนดให้** กรณีเขียนผิดใช้ดินสอและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทศหรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระดาษข้อสอบ
- โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีคิดตามที่โจทย์กำหนด กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลขต้องคำนวณถึงลงหน่วยสำคัญหรือตอบจำนวนทศนิยมตามที่โจทย์กำหนด
- โจทย์ที่ให้เลือกลำตอบ ให้ใส่เครื่องหมายถูก (✓) ในช่อง ที่ต้องการเลือก
- ในระหว่างการทำสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางไว้บนโต๊ะให้
- ห้ามเขียนเครื่องหมายและเครื่องหมายผู้อื่นไว้โดยเด็ดขาด
- ห้ามนักเรียนนำเอกสารใดๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- ห้ามคุยหรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม **นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขันและจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที**

กำหนดให้

เลขอะไวแกโคร (Avogadro number)	$N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$
ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant)	$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$ $= 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$
ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday constant)	$F = 96,500 \text{ C/mol } e^-$
ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
ปริมาตรต่อโมลของแก๊สอุดมคติ (molar volume of gas) = 22.4 L ที่ STP	
ความเร็วแสง	$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$
1 cal = 4.184 J	$K = ^\circ\text{C} + 273$
1 atm = 760 mmHg	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3$
Spectrochemical series: $I^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < SCN^- < NH_3 < en < CN^- < CO$	

โจทย์ข้อที่ 1 (6 คะแนน)

กำหนดแผนผังระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุล (molecular orbital, MO) ของ N_2 เป็นดังแสดง



- 1.1 (1 คะแนน) MO ลำดับที่ 3 นับจากล่างสุดเป็นชนิดใด มีวิฤตหรือเหตุผลอย่างไร
- 1.2 (1 คะแนน) ให้อาครูปแสดงการซ้อนทับของออร์บิทัลอะตอม (atomic orbital, AO) เกิดเป็น MO ตามข้อ 1.1
- 1.3 (1 คะแนน) NO และ CN^- มีลำดับของ MO เช่นเดียวกับของ N_2 แต่ระดับพลังงานของออร์บิทัลใน N กับ O (หรือ C กับ N) ไม่เท่ากัน จงเขียนแผนผังระดับพลังงานของ MO สำหรับ NO
- 1.4 (3 คะแนน) อันดับพันธะของ NO และ CN^- เป็นเท่าใด และสมบัติแม่เหล็กเป็นอย่างไร

โจทย์ข้อที่ 2 (7 คะแนน)

เทคนิคซีเอ็ม ($\epsilon_r Tc$) เป็นธาตุกัมมันตรังสีที่ไม่มีในธรรมชาติ แต่มีประโยชน์มากในทางการแพทย์ การเตรียมในห้องปฏิบัติการทำได้โดยนำไอโซโทป ^{98}Mo ไปยิงด้วยนิวตรอน ไอโซโทปที่ได้จะสลายตัวให้รังสีเบตา (beta) พร้อมทั้ง ^{99m}Tc ซึ่งเป็นนิวคลีอิดอยู่ในสถานะกระตุ้น (excited state)

^{99m}Tc คือ ไอโซโทปที่นำไปใช้งานมีค่าครึ่งชีวิตเท่ากับ 6 ชั่วโมง ซึ่งจะสลายตัวให้รังสีแกมมาพร้อมทั้ง ^{99}Tc ที่นิวเคลียสอยู่ในสถานะพื้น โดยมีครึ่งชีวิต 2.11×10⁵ ปี และสลายตัวให้รังสีเบตา

- 2.1 (2 คะแนน) เขียนสมการนิวเคลียร์แสดงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นทุกขั้นตอน
- 2.2 (3 คะแนน) สมมุติว่า ^{99m}Tc ถูกผลิตขึ้นเมื่อวันพุธที่ 28 เมษายน พ.ศ. 2553 เวลา 10:00 น. แล้วนำไปใช้งาน จงหาว่า ณ เวลาใดที่ ^{99m}Tc จะสลายไปจนเหลือ 1% ของเดิม (ตอบวัน วันที่ เดือน พ.ศ. และเวลาถึงระดับนาที)
- 2.3 (2 คะแนน) ^{98}Mo ที่ใช้ในการผลิตไอโซโทปนี้อยู่ในรูป MoO_4^{2-} (โมลิบเดต) เมื่อได้ผลิตภัณฑ์ ^{99m}Tc ยังคงมี O เกาะอยู่ทำให้นิวไจโซโทปนี้อยู่ในรูป $^{99m}TcO_4^-$ (เพอร์เทคเนต) เมื่อได้ผลิตภัณฑ์ ^{99m}Tc นี้

โจทย์ข้อที่ 3 (8 คะแนน)

A, B, C และ D เป็นธาตุทรานซิชันที่ฟและไม่เป็นธาตุกัมมันตรังสีที่มีเลขอะตอมคี่หลัก n และจำนวนเวลาดวงอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นจาก A ไปยัง D โดย D สามารถเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ DF₂ ที่มีรูปร่างแบนราบได้ ให้หาค่าของ n ไปไว้ โดยเขียนชื่อหรือสัญลักษณ์ของธาตุตามตารางธาตุในการตอบคำถาม

- 3.1 (3 คะแนน) A คือธาตุใด มีเลขออกซิเดชันที่เป็นจำนวนคี่มากที่สุดทั้งหมดกี่ค่า แต่ละเลขออกซิเดชันน้อยที่สุดและมากที่สุดมีค่าเป็นเท่าใด อธิบายเหตุผลในการระบุ A
- 3.2 (1 คะแนน) สารประกอบโคออร์ดิเนชันของ B ที่อยู่ในสถานะแก๊สมีโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกันจากที่อยู่ในสถานะของแข็ง วาดรูปโครงสร้างแบบวงของสารประกอบนี้ที่อยู่ในสถานะของแข็ง โดยแสดงพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ให้ชัดเจน
- 3.3 (1.5 คะแนน) สหกิจไอออนิกของสารประกอบระหว่างโพแทสเซียมกับ C มีโครงสร้างแบบโคออร์ดิเนชันการเรียงตัวอย่างไร และเลขโคออร์ดิเนชันของไอออนลบเป็นเท่าใด
- 3.4 (1.5 คะแนน) สารประกอบฟลูออไรด์ของ D มีหลายชนิด สารประกอบ DF₄ มีรูปร่างแบบโคออร์ดิเนชันกลางใช้ไฮบริดออร์บิทัลแบบใด วาดรูปแสดงโครงสร้างโคออร์ดิเนชันของโคออร์ดิเนชันให้ชัดเจน
- 3.5 (1 คะแนน) เปรียบเทียบการออกไอของ A, B และ C ที่มีจำนวนออกซิเจนเท่ากัน กรดใดมีความแรงมากที่สุด เพราะเหตุใด

โจทย์ข้อที่ 4 (8 คะแนน)

เมื่อนำ CrCl₃·6H₂O ละลายน้ำ ได้สารละลายของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน A ที่สามารถตกตะกอนทันทีที่เติมสารละลาย AgNO₃ และตะกอนได้สมบูรณ์ในอัตราส่วนโมล 1 ต่อ 1 เมื่อเติมสารละลาย A ที่ใช้ 1 วัน จะเปลี่ยนเป็นสารละลาย B ที่มีค่านำไฟฟ้าโมลาร์ (molar conductivity) ในตัวเองที่สารละลาย C และ D ที่ได้จากการละลาย (NEt₃)₃T(CN)₆ และการออกซิไดส์ Co(en)₂Cl₂ ตามลำดับ ไอออนเชิงซ้อนในสารละลายทั้ง 4 ชนิดมีรูปร่างเป็นทรงเหลี่ยมแปดหน้า และไอออนเชิงซ้อนใน D มีค่าพลังงานการแยกในสนามผลึก (crystal field splitting energy, Δ_o) มากกว่าพลังงานในการเข้าคู่ของอิเล็กตรอน (pairing energy)

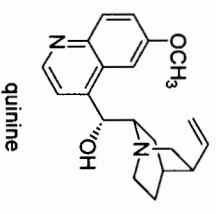
- 4.1 (4 คะแนน) เขียนสูตรและชื่อเป็นภาษาอังกฤษของไอออนเชิงซ้อนในสารละลายทั้ง 4 ชนิด
- 4.2 (0.75 คะแนน) A และ B เป็นไอโซเมอร์กัน A และ B จัดเป็นไอโซเมอร์ชนิดใด
- 4.3 (1.5 คะแนน) สาร A, B, C, D ชนิดใดที่มีไอโซเมอร์เรอไรซอเมอร์ (geometrical isomer) วาดรูปแสดงโครงสร้างพร้อมทั้งระบุชนิดของไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ทั้งหมด
- 4.4 (0.75 คะแนน) สมมุติว่าใช้จำนวนโมลของสารประกอบโคออร์ดิเนชันปริมาตรที่ซึ่งชนิดเท่ากัน เมื่อชั่งน้ำหนักขณะที่มีสนามแม่เหล็กภายนอก 1 วัตต์เท่ากับ w₀ เมื่อชั่งในขณะที่มีสนามแม่เหล็กภายนอก 1 วัตต์เท่ากับ w₁ ให้เขียนสมการค่า |w₁ - w₀| ของสารประกอบแต่ละคู่ โดยเลือกใช้เครื่องหมาย ≈ (ใกล้เคียง) > (มากกว่า) หรือ < (น้อยกว่า)
- 4.5 (1 คะแนน) จากข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างที่สารคู่กลืนกับสีที่ตามองเห็นดังตาราง

สีที่ดูดกลืน	ม่วง	น้ำเงิน	น้ำเงินเขียว	เหลืองเขียว	เหลือง	ส้ม	แดง
สีที่มองเห็น	เหลืองเขียว	เหลือง	ม่วง	น้ำเงินเข้ม	น้ำเงิน	เขียว	

ถ้าสารละลายทั้ง 4 ชนิดสีไม่ซ้ำกัน คือ สีเหลืองเขียว สีเหลือง สีเขียว และ สีม่วง ให้ระบุสีของสารละลายแต่ละชนิด

โจทย์ข้อที่ 5 (13.5 คะแนน)

ควินิน ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) มีสมบัติต้านเชื้อนมาเรีย (antimalarial properties) มีสูตรโครงสร้างดังนี้



quinine

อะตอมไนโตรเจนไนโตรเจนสร้างวงอะโรแมติก มีค่า $pK_b = 9.70$ และอะตอมไนโตรเจนในหมู่เอมีนติดกับทุติย (tertiary amine group) มีค่า $pK_b = 5.10$ ควินินมีการละลายในน้ำต่ำ จึงมักเตรียมในรูปควินินไฮโดรคลอไรด์ ($C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$) ซึ่งละลายในน้ำได้มากกว่าควินินถึง 120 เท่า

5.1 (3 คะแนน) สารละลายเข้มข้นตัวของควินินในน้ำที่มีความเข้มข้น 1.6×10^{-3} mol/L มี pH เท่าใด

5.2 (3 คะแนน) ถ้าสารละลายควินินไฮโดรคลอไรด์ในน้ำมีความเข้มข้นร้อยละ 1.5 โดยมวลต่อปริมาตร มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.0 g/mL สารละลายนี้มี pH เท่าใด

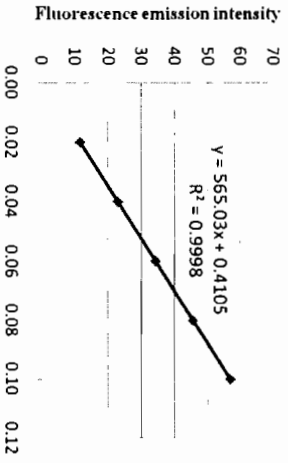
5.3 (3.5 คะแนน) ควินินสกัดให้จากเปลือกต้นชิงโคคา ซึ่งเปลือกต้นชิงโคคาที่ทำแห้งและบดให้ละเอียดมา 5.00 g เติมนกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 0.1022 mol/L ปริมาตร 25.00 mL ควินินจะทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกให้ควินินไฮโดรคลอไรด์ กรองแล้วไทเทรตสารละลายที่ได้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 0.1000 mol/L พบว่าต้องใช้สารละลาย NaOH ปริมาตร 15.10 mL จึงจะถึงจุดยุติ

- ก) ค่ามวลร้อยละของควินินในเปลือกต้นชิงโคคา
- ข) ฟีนอลฟาทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ที่เปลี่ยนสีในช่วง pH 8.3–10.0 (ไม่มีสี-แดง)

ถ้าในการไทเทรตนี้เลือกใช้ฟีนอลฟาทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติสารละลายเปลี่ยนสีอย่างไร และจุดยุติที่ได้ใกล้เคียงกับจุดสมมูลหรือไม่ เพราะเหตุใด

5.4 (1.5 คะแนน) ควินินเป็นสารประกอบที่ให้ฟลูออเรสเซนซ์ (การเรืองแสง) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออยู่ในสารละลายกรดเจือจาง ซึ่งสามารถหาปริมาณควินินในสารละลายได้ด้วยความไวสูงมาก ไทรฟลูออโรเมทิล เมธานาซาร์ละลายควินิน ใน H_2SO_4 ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ไปวัดค่าการวางแสงโดยวิธีสเปกโทรฟลูออโรเมทรี โดยให้ความยาวคลื่นแสงกระตุ้น (excitation wavelength) เท่ากับ 310 nm และวัดค่าความเข้มของการวางแสง (fluorescence emission intensity) ที่ความยาวคลื่น 450 nm ได้ผลดังแสดงในกราฟพื้นฐาน

กราฟพื้นฐานสารละลายควินินใน H_2SO_4



ความเข้มข้นของควินิน (mg/L)

น้ำไทเทก (ionic water) เป็นน้ำอืดคูลที่มีควินิน มีรสนิยมเล็กน้อย เมื่อนำตัวอย่างน้ำไทเทกปริมาตร 1.00 mL มาเจือจางด้วยสารละลาย H_2SO_4 ในหลอดกำหนดปริมาตรขนาด 25.00 mL สารละลายที่ได้เรียกว่า สารละลาย ก. จากนั้นนำสารละลาย ก. 1.00 mL มาเจือจางด้วยสารละลาย H_2SO_4 ในหลอดกำหนดปริมาตรขนาด 25.00 mL แล้วนำไปวัดค่าความเข้มของการวางแสงได้เท่ากับ 36.37 ปริมาณควินินในตัวอย่างน้ำไทเทกเริ่มต้นเป็นเท่าใด

5.5 (0.5 คะแนน) ควินินมีจำนวนไครัลคาร์บอน (chiral carbon) เท่าใด

5.6 (2 คะแนน) ในกระต่ายคำคอมซึ่งได้แสดงโครงสร้างของควินินไว้ ให้เขียนวงกลมล้อมรอบไครัลคาร์บอน และเขียนอักษร R หรือ S เพื่อระบุคอนฟิเจอร์ชันสัมบูรณ์ (absolute configuration) ของไครัลคาร์บอนนั้น

โจทย์ข้อที่ 6 (8 คะแนน)

ปรอท (Hg) ในธรรมชาติมีเลขออกซิเดชันเป็น 0, +1 และ +2 เมื่อเลขออกซิเดชันเป็น +1 เรียกเมอร์คิวรี(I) ไอออน เมื่อเลขออกซิเดชันเป็น +2 เรียกว่า เมอร์คิวรี(II) ไอออน

6.1 (2 คะแนน) นักเรียนคนหนึ่งไม่แน่ใจว่าเมอร์คิวรี(I) ไอออน อยู่ในรูปใด จึงทดลองสร้างเซลล์ดังนี้



เมื่อสารละลาย A และ B คือ สารละลายเมอร์คิวรี(I) ในเทรตเข้มข้น 0.263 mol/L และ 2.63 mol/L ตามลำดับ เมื่อนำไปวัดความต่างศักย์ของเซลล์ได้เท่ากับ 0.0296 V

ก) จากผลการทดลองข้างต้น เมอร์คิวรี(I) ไอออน อยู่ในรูป Hg^+ หรือ Hg_2^{2+}

ข) เขียนสมการสมดุลครึ่งปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ของเมอร์คิวรี(I) ไอออน ที่สอดคล้องกับข้อ ก)

6.2 (6 คะแนน) ถ้าเติมปรอทเหลวปริมาณมากเกินพอในสารละลาย Fe^{3+} เข้มข้น 1.00×10^{-3} mol/L ให้เมอร์คิวรี(I) ไอออน และ Fe^{2+}

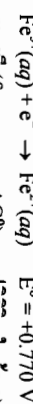
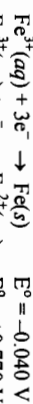
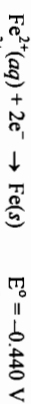
ก) เขียนสมการที่ดุลแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ข) ถ้าภาวะสมดุลมี Fe^{3+} เหลือ 5.40% ความเข้มข้นของเมอร์คิวรี(I) ไอออน และ Fe^{2+} เป็นเท่าใด

ค) คำนวณค่าคงที่สมดุล (K) ของปฏิกิริยาในข้อ ก) โดยตอบในรูปแบบของ $\log K$

ง) ศึกษาระบบดุล ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของเมอร์คิวรี(I) เป็นเท่าใด

กำหนด ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานที่ 25°C ดังนี้



จ) คำนวณค่าพลังงานเสรี (free energy, ΔG°) ของปฏิกิริยาในข้อ ก)

โจทย์ข้อที่ 7 (5 คะแนน)

เมื่อนำสารละลาย $MnSO_4$ (M เป็นโลหะใด ๆ) เข้มข้น 0.010 mol/L ใน H_2SO_4 ซึ่งมี pH เท่ากับ 4 มาแยกสลายด้วยไฟฟ้า (electrolysis) โดยใช้แพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้า ที่ 25°C ความดัน 1 atm

กำหนด ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานที่ 25°C ดังนี้



7.1 (0.5 คะแนน) เขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด และขั้วแอโนด

7.2 (2 คะแนน) ศักย์ไฟฟ้าที่สิ้นสุดที่ทำให้โลหะ M ไปเกาะที่ขั้วไฟฟ้ามีค่าเท่าใด

7.3 (0.5 คะแนน) เขียนสมการแสดงการแยกสลายด้วยไฟฟ้าของสารละลาย $MnSO_4$

7.4 (1.25 คะแนน) คำนวณปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ในการแยกสลายด้วยไฟฟ้าปริมาณ 1 ชั่วโมง ที่กระแสไฟฟ้าคงที่ 0.200 A ถ้าประสิทธิภาพของกระแส (current efficiency) เป็น 95 %

7.5 (0.75 คะแนน) ถ้าเกิดโลหะ Mหนัก 0.399 g เกาะที่ขั้วแคโทดนั้น นวลดของโลหะ M เป็นเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 8 (3 คะแนน)

ดินมีโลหะหนักประกอบที่ประกอบทั้งโดยธรรมชาติและการปนเปื้อน โลหะหนักจะอยู่ในเนื้อดิน (solid phase) และในน้ำในโพรงของเนื้อดิน (pore water) โดยอยู่ในสมดุลที่ค่าสัมประสิทธิ์การแบ่งส่วน (partition coefficient, K_p) ดังนี้

$$K_p = \frac{M_{\text{solid phase}}}{M_{\text{pore water}}} \quad (\text{L/kg})$$

เมื่อ $M_{\text{solid phase}}$ คือ ปริมาณของโลหะหนักในเนื้อดิน ($\mu\text{g/kg}$)

$M_{\text{pore water}}$ คือ ปริมาณของโลหะหนักในน้ำในโพรงของเนื้อดิน ($\mu\text{g/L}$)

ค่า K_p ของโลหะหนักแต่ละชนิดในดินแต่ละแห่งไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับลักษณะและองค์ประกอบอื่นๆ ในดิน เช่น ปริมาณสารอินทรีย์ ความเป็นกรด-เบสของดิน เป็นต้น ค่า K_p ได้จากการทดลองดังนี้

- หารีปริมาณโลหะหนักในน้ำในโพรงของเนื้อดิน โดยนำลิ้นมา 2.0 kg สกัดด้วยสารละลาย $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ เข้มข้น 2 mmol/L ปริมาตร 1.0 L
- หารีปริมาณโลหะหนักในเนื้อดิน โดยนำดินที่ผ่านการสกัดด้วยสารละลาย $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ และทำให้แห้งแล้ว นำน้ำหนัก 0.20 g มาสกัดด้วยกรดไนตริกเข้มข้นปริมาตร 4 mL กรองสารละลายลงในขวดที่หาขนาดปริมาตรขนาด 50.00 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

- นำน้ำสกัดทั้ง 2 ชนิดไปหารีปริมาณโลหะหนักด้วยเครื่องมือสำหรับตรวจวัดโลหะหนัก ได้ผลการทดลองดังนี้

แหล่งดิน	โลหะ	ปริมาณโลหะ ($\mu\text{g/L}$)	
		ในน้ำสกัดด้วยสารละลาย $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	ในน้ำสกัดด้วยกรดไนตริกเข้มข้น
1	CD	1.12	6.37
	Cr	1.56	0.23
2	CD	2.25	73.83
	Pb	2.07	1.52

8.1 (2 คะแนน) ค่า K_p ของโลหะต่าง ๆ ในดินทั้ง 2 แห่ง เป็นเท่าใด

8.2 (1 คะแนน) โลหะชนิดใด และในแหล่งดิน มีความเสี่ยงต่อการปนเปื้อนในแหล่งน้ำได้มากกว่าที่สุด

โจทย์ข้อที่ 9 (4.5 คะแนน)

สารกลุ่มคลอโรฟลูออโรคาร์บอน หรือ CFCs เป็นสารทำความเย็นที่ระเหยง่าย เมื่อเข้าสู่ชั้นบรรยากาศโลก จะทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศได้ สาร CFCs ที่ใช้กันมากในอดีตมีชื่อทางการค้าว่า Freon-11 และ Freon-12 ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น CFCl_3 และ CF_2Cl_2 ตามลำดับ สารทั้ง 2 ชนิดนี้ผลิตได้จากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนเตตระคลอไรด์และกรดไฮโดรฟลูออริก

9.1 (0.5 คะแนน) เขียนสมการการผลิต Freon-11 และ Freon-12 จากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนเตตระคลอไรด์และกรดไฮโดรฟลูออริก

9.2 (0.75 คะแนน) ระหว่าง Freon-11 และ Freon-12 สารใดมีจุดเดือดต่ำกว่า อธิบายเหตุผลประกอบ

9.3 (1.25 คะแนน) กำหนดให้

$$\begin{aligned} \text{CCl}_4(\text{g}) &\rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{Cl}(\text{g}) & \Delta H^\circ &= 1360 \text{ kJ} \\ \text{HF}(\text{g}) &\rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{F}(\text{g}) & \Delta H^\circ &= 565 \text{ kJ} \\ \text{HCl}(\text{g}) &\rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g}) & \Delta H^\circ &= 430 \text{ kJ} \end{aligned}$$

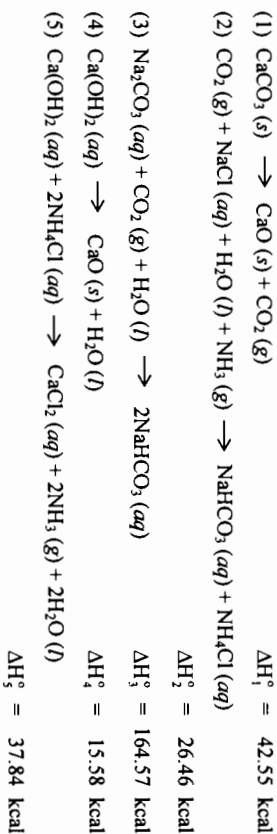
ΔH° ของการผลิตสาร CFCl_3 จากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนเตตระคลอไรด์และกรดไฮโดรฟลูออริก เท่ากับ -10 kJ พลังงานพันธะของ C-Cl และ C-F มีค่าเท่าใด

9.4 (1 คะแนน) พันธะใดจะถูกทำลายด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 254 nm

9.5 (1 คะแนน) เขียนสมการแสดงการทำลายโอโซนด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 254 nm ในชั้นบรรยากาศสตราโตสเฟียร์ (stratosphere) จากปฏิกิริยาของ Freon-11 และ Freon-12

โจทย์ข้อที่ 10 (10 คะแนน)

กระบวนการโพลีเมอร์ไลออสซิสของโซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) โดยเริ่มจาก CaCO₃ ในทางอุตสาหกรรม เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาต่อไปนี้ (25°C, 1 atm)



10.1 (2.5 คะแนน) ใช้กฎของเฮสส์หาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาสุทธิของ Na₂CO₃

10.2 (0.5 คะแนน) ปฏิกิริยานี้เป็นการคายความร้อนหรือดูดความร้อน

10.3 (2 คะแนน) ถ้าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาสุทธิเท่ากับ -100.00 kcal จงหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการเกิด Na₂CO₃

กำหนดให้ $\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) = -98.23 \text{ kcal/mol}$

$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -288.50 \text{ kcal/mol}$

$\Delta H_f^\circ(\text{CaCl}_2) = -190.00 \text{ kcal/mol}$

10.4 (1 คะแนน) จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔS^o) ของปฏิกิริยานี้

กำหนดให้ $S^\circ(\text{NaCl}) = 72.38 \text{ J/mol.K}$

$S^\circ(\text{CaCO}_3) = 92.90 \text{ J/mol.K}$

$S^\circ(\text{CaCl}_2) = 113.80 \text{ J/mol.K}$

$S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 135.98 \text{ J/mol.K}$

10.5 (2 คะแนน) จงคำนวณหาพลังงานเสรี (free energy, ΔG^o) ของปฏิกิริยานี้

10.6 (1.5 คะแนน) จงคำนวณหาค่าคงที่สมดุล (K) ของปฏิกิริยานี้

10.7 (0.5 คะแนน) จงเขียนสมการไอออนิกของปฏิกิริยาสุทธิ

โจทย์ข้อที่ 11 (4 คะแนน)

ถูกโป่งในหนึ่งบรรณอยู่ที่ He รั่วปริมาตรได้ 1,200 mL ที่อุณหภูมิ 30°C ความดัน 1.00 atm เมื่อปล่อยให้ลอยขึ้นในแนวตั้งจากบริเวณพื้นดินจนถึงความสูง 100 m จงคำนวณงาน (work) ที่เกิดจากการขยายตัวของถูกโป่ง

กำหนดให้ - แก๊ส He เป็นแก๊สอุดมคติ (ideal gas)

- การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของถูกโป่งเป็นแบบผันกลับได้ (reversible)

- ระยะความสูงจากพื้นดิน 100 m อุณหภูมิไม่เปลี่ยนแปลง แต่ทุก ๆ 20 m จากพื้นดินความดันจะเปลี่ยนแปลง 5%

โจทย์ข้อที่ 12 (6 คะแนน)

ปฏิกิริยารีดอกซ์หนึ่งเป็นดังนี้



จากการสร้างเป็นเซลล์กัลวีไฟฟ้าโดยใช้ความเข้มข้นของ Xⁿ⁺ และ Yⁿ⁺ ดัง ๆ กัน วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (E) ที่อุณหภูมิ 27°C ให้ผลดังนี้

[X ⁿ⁺] (mol/L)	[Y ⁿ⁺] (mol/L)	E (V)
0.100	0.200	4.10 × 10 ⁻²
0.100	0.300	3.58 × 10 ⁻²
0.100	0.400	3.21 × 10 ⁻²
0.100	0.500	2.92 × 10 ⁻²

12.1 (3 คะแนน) จงคำนวณ E^o ของเซลล์ที่อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1.00 atm โดยกรอวิธีเขมอดรวิท

12.2 (1.5 คะแนน) ปฏิกิริยานี้เกี่ยวข้องกับกัลวีเซลล์หรือไม่

12.3 (1.5 คะแนน) จงคำนวณพลังงานเสรี (free energy, ΔG^o) และค่าคงที่สมดุล (K) ของเซลล์ที่อุณหภูมิ 25°C ความดัน 1.00 atm

โจทย์ข้อที่ 13 (4 คะแนน)

ปฏิกิริยาการสลายตัวของซิลิไฟเนลคลอไรด์ที่ 327°C เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 มีครึ่งชีวิต (t_{1/2}) เท่ากับ 6.93 ชั่วโมง



13.1 (1 คะแนน) ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่าใดในหน่วย s⁻¹

13.2 (3 คะแนน) ถ้าความเข้มข้นของ SO₂Cl₂ คือ 1,000 mm Hg และการสลายตัวเกิดขึ้นในภาชนะ

ขนาด 1 L จำนวนโมลของ SO₂Cl₂ ที่เหลือในภาชนะหลังจากเวลาผ่านไป 10 ชั่วโมงเท่ากับเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 14 (2 คะแนน)



พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในรูป $k[\text{A}^{2+}]^2[\text{BX}]^6$

ถ้าขั้นตอนแรกเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็ว ได้ผลิตภัณฑ์ A(BX)₂⁻ ซึ่งเป็นสารมีชั้นแรกไม่เสถียร

ขั้นตอนที่สองเป็นปฏิกิริยาที่กำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate determining step)

เขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด

โจทย์ข้อที่ 15 (3 คะแนน)

กระบวนการขั้นหนึ่งไว้วัดเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเวลาผ่านไป 1 นาที พบว่าไว้วัดถูกขั้นหนึ่ง 4%

15.1 (2 คะแนน) ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) มีค่าเท่าใด

15.2 (1 คะแนน) ไว้วัดถูกขั้นหนึ่ง 50% เมื่อเวลาผ่านไปเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 16 (4.5 คะแนน)

เมื่อนำแก๊สไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวปริมาตร 100 mL ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (STP) ไปเผาไหม้ให้สมบูรณ์ และผ่านแก๊สที่เกิดขึ้นไปยังสารละลาย Ca(OH)₂ จะได้ตะกอนเกิดขึ้น เมื่อกรองตะกอนแล้วนำไปอบให้แห้ง ชั่งน้ำหนักได้ 1.786 g

16.1 (1 คะแนน) เขียนสมการการเผาไหม้ที่ดุลแล้วของไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่มีสูตรทั่วไปเป็น C_nH_{2n+2}

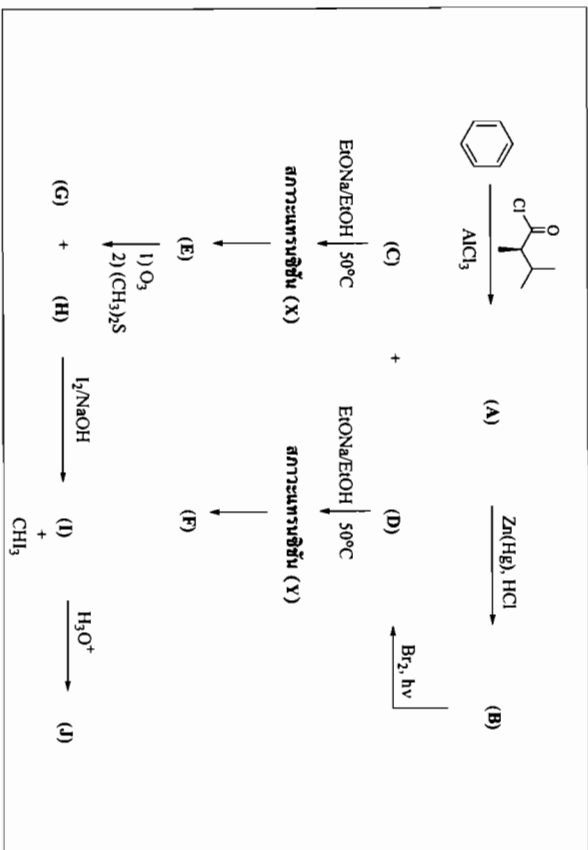
16.2 (0.5 คะแนน) แก๊สไฮโดรคาร์บอนซึ่งมีจำนวนกิโลโมล

16.3 (0.5 คะแนน) ตะกอนที่เกิดขึ้นคือสารใด

16.4 (1.5 คะแนน) แก๊สไฮโดรคาร์บอนซึ่งยังมีสูตรโมเลกุลอย่างไร

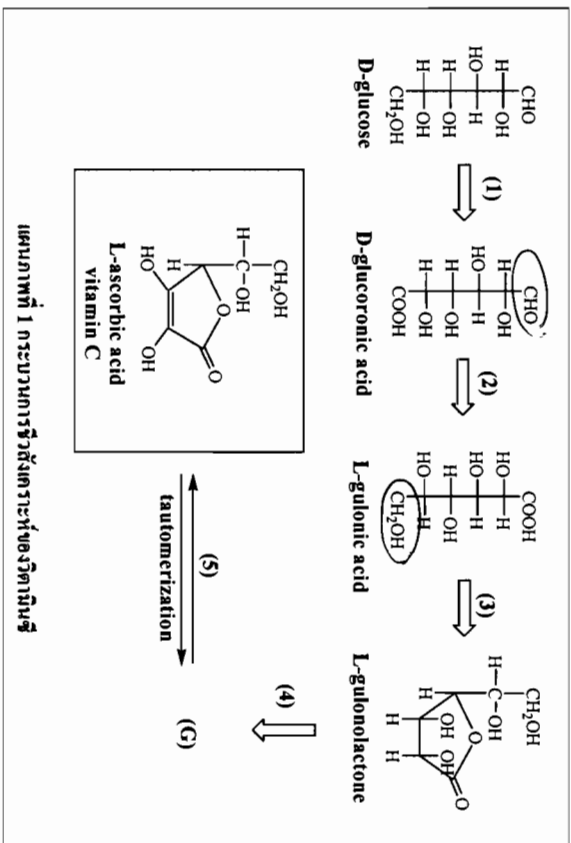
16.5 (1 คะแนน) แก๊สไฮโดรคาร์บอนซึ่งมีสูตร โครงสร้างเป็นอย่างไรได้บ้าง

โจทย์ข้อที่ 17 (4.5 คะแนน)
 เมนซีมาทำปฏิกิริยาได้ตามขั้นตอนดังแสดงในแผนภาพ



- 17.1 (3.5 คะแนน) เขียนโครงสร้างพร้อมสเตอริโอเคมีที่เกิดขึ้น (ถ้ามี) ของผลิตภัณฑ์ (A)–(J)
 17.2 (1 คะแนน) เขียนกลไกปฏิกิริยาที่เป็นสภาวะแทนซิชั่น (X) และ (Y) ในการเปลี่ยนสาร (C) เป็นสาร (E) และสาร (D) เป็นสาร (F) ตามลำดับ

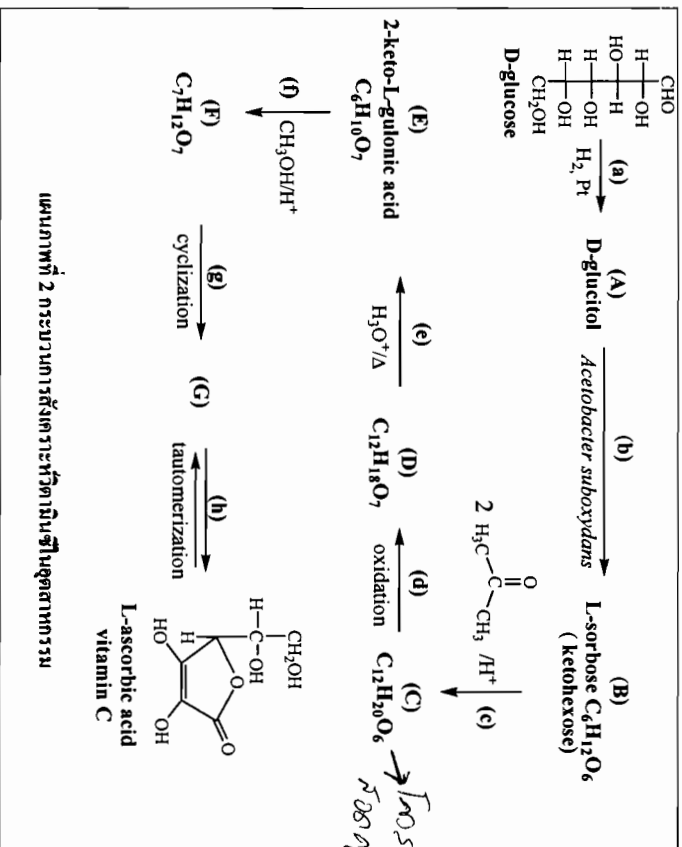
โจทย์ข้อที่ 18 (8.5 คะแนน)
 วิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิก มีสมบัติเป็นแอนติออกซิแดนท์ (antioxidant) และช่วยให้กระบวนการต่าง ๆ ในร่างกายอยู่ในภาวะสมดุล วิตามินซีเกิดจากกระบวนการชีวสังเคราะห์ที่ D-glucose เป็นสารตั้งต้น ดังแผนภาพที่ 1



- 18.1 (2 คะแนน) ปฏิกิริยาในขั้นที่ (1) – (4) ของกระบวนการชีวสังเคราะห์ จัดเป็นปฏิกิริยาประเภท การแทนที่ การขจัด การเติม ออกซิเดชัน หรือรีดักชัน ทั้งนี้ปฏิกิริยาบางขั้นอาจจัดได้มากกว่า 1 ประเภท

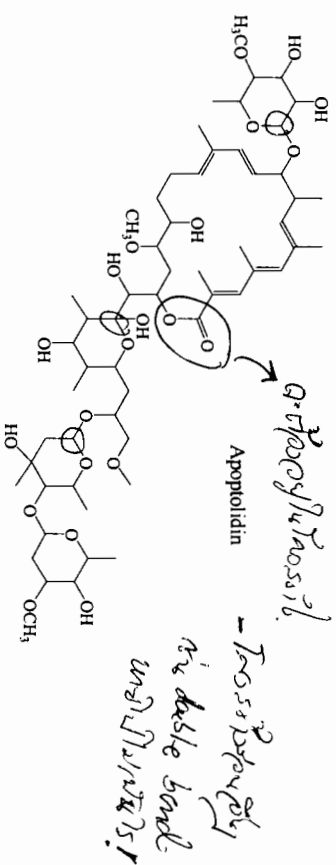
18.2 (0.5 คะแนน) ถ้าในปฏิกิริยาขั้นที่ (1) เป็นการใส่สารเคมีในข้อหาทดลองแทนปฏิกิริยาในกระบวนการชีวสังเคราะห์ จะใช้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นอย่างไร

เนื่องจากวิตามินซีเป็นสารสำคัญจึงมีการผลิตในอุตสาหกรรมเพื่อให้ปริมาณมาก ซึ่งใช้ D-glucose จากธรรมชาติเป็นสารตั้งต้น และใช้ปฏิกิริยาเคมีสังเคราะห์เป็นส่วนใหญ่ โดยที่บางขั้นตอนใช้เชื้อ *Acetobacter suboxydans* ร่วมกับ ดังแผนภาพที่ 2

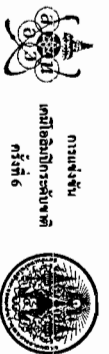


- 18.3 (4 คะแนน) เขียนโครงสร้างของสาร (A)-(G)
- 18.4 (0.5 คะแนน) ในกระบวนการอุตสาหกรรม หากใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสาร (B) โดยตรง (โดยไม่มี) ผ่านการทำปฏิกิริยาในขั้น (c) และ (e) จะได้สารที่มีโครงสร้างอย่างไร
- 18.5 (0.5 คะแนน) ในขั้น (b) ของกระบวนการอุตสาหกรรม *Acetobacter suboxydans* มีหน้าที่และความจำเพาะอย่างไร
- 18.6 (0.5 คะแนน) ปฏิกิริยาในขั้น (b) มีการเปลี่ยนคอนฟิเจอร์ชันจาก D เป็น L ได้อย่างไร
- 18.7 (0.5 คะแนน) เขียนกลไกปฏิกิริยา lactonization ในขั้น (h)

ตัวอย่างที่ 19 (4.5 คะแนน)
 Apoptolidin เป็นสารที่สังเคราะห์ขึ้นจาก มีโครงสร้างดังแสดง



- เมื่อสารนี้ทำปฏิกิริยากับน้ำที่มีภาวะเป็นกรดอ่อนๆ แล้วนำสารละลายที่ได้ไปต้มในอ่างน้ำร้อนสกัดโดยใช้อีเทอร์เป็นตัวทำละลาย แยกชั้นอีเทอร์และน้ำออกจากกัน แต่ละชั้นจะมีสารผลิตภัณฑ์ละลายอยู่ในหม้อต้มกัน
- 19.1 (1 คะแนน) เขียนโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ที่ถูกสกัดอยู่ในชั้นอีเทอร์
 - 19.2 (1.5 คะแนน) เขียนโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ที่ละลายอยู่ในชั้นน้ำ
 - 19.3 (1 คะแนน) เมื่อเปรียบเทียบกับสารผลิตภัณฑ์ที่ละลายอยู่ในชั้นน้ำ สารใดที่ละลายน้ำได้ดีที่สุด เพราะเหตุใด และ เมื่ออยู่ในสภาวะสมดุลจะมีโครงสร้างเป็นอย่างไรบ้าง
 - 19.4 (1 คะแนน) ถ้านำเอาสารที่ละลายในชั้นน้ำได้ดีที่สุด 1 โมล มาทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ไอโอดิก (HIO₄) ที่มากเกินพอ จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างอย่างไรบ้าง และอย่างไรบ้าง



ตารางธาตุ

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> IA IIA 1 10 VIIA </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Li Be Transition Elements B C N O F Ne </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> 11 23.0 12 24.3 13 27.0 14 28.1 15 30.9 16 32.1 17 35.5 18 39.9 </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> 19 39.1 20 40.1 21 45.0 22 47.9 23 50.9 24 52.0 25 54.9 26 55.8 27 58.9 28 58.7 29 63.5 30 65.4 31 69.7 32 72.6 33 74.9 34 78.9 35 79.9 36 83.8 </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> 37 81.5 38 87.6 39 88.9 40 91.2 41 92.9 42 95.9 43 98.9 44 101.1 45 102.9 46 106.4 47 107.9 48 112.4 49 114.8 50 117.1 51 121.8 52 127.6 53 127.6 54 131.3 </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> 55 132.9 56 137.3 57 138.9 58 140.1 59 140.9 60 144.2 61 (145) 62 150.0 63 151.9 64 157.3 65 158.9 66 162.5 67 164.9 68 167.3 69 168.9 70 171.0 71 175.0 </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> 87 (223) 88 (226) 89 (229) 90 (232) 91 (233) 92 (238) 93 (244) 94 (244) 95 (244) 96 (247) 97 (251) 98 (259) 99 (264) 100 (269) 101 (272) 102 (285) 103 (289) </div>																	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Fr Ra Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr </div>																	

โจทย์ที่ 20 (7 คะแนน)
 นาโมเปปไทด์ที่มีชื่อว่า Bradykinin ทำให้เกิดความเจ็บปวดอย่างรุนแรง เกิดขึ้นได้เมื่อร่างกายตอบสนองต่อพิษที่ได้รับจากเหล็กไนของแมลงที่มีพิษ เช่น ตัวต่อ หรือผึ้ง การหาโครงสร้างของนาโมเปปไทด์ตามขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

- (1) นำ Bradykinin 1 โมล มาทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสอย่างสมบูรณ์ ได้กรดอะมิโนชนิดต่างๆ ในจำนวนโมลต่อไปนี้ (ตัวขอในวงเล็บใช้แทนชื่อเต็มของกรดอะมิโน)
 Arginine (Arg) 2 โมล Glycine (Gly) 1 โมล Proline (Pro) 3 โมล
 Phenylalanine (Phe) 2 โมล Serine (Ser) 1 โมล
- (2) นำ Bradykinin มาทำปฏิกิริยากับ Sanger's reagent แต่ตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส จะได้ Arg ที่หมู่ 2,4-dinitrophenyl ติดอยู่
- (3) นำ Bradykinin ไปทำปฏิกิริยากับ carboxypeptidase จะได้ Arg ติดขึ้นก่อน แล้วตามด้วย Phe

20.1 (1.5 คะแนน) จากข้อ (2) และ (3) ไล่ชื่อตัวอย่างไร
 20.2 (2.5 คะแนน) เมื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสบางส่วนของ bradykinin จะได้สารผสมของเปปไทด์ค้างกัน 5 ชนิด เมื่อนำแต่ละชนิดไปทำปฏิกิริยากับ Sanger's reagent แล้วตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส จะได้ผลดังนี้

เปปไทด์ที่	กรดอะมิโนที่ติด	กรดอะมิโนที่ได้โดยมีหมู่ 2,4-dinitrophenyl ติดอยู่
1	Pro, Pro	Arg
2	Arg, Phe	Pro
3	Gly	Pro
4	Ser, Phe	Gly
5	Ser	Phe

เปปไทด์แต่ละชนิด มีลำดับกรดอะมิโนที่เป็นไปได้อย่างไร

20.3 (2 คะแนน) ลำดับของกรดอะมิโนที่อยู่ในสาร bradykinin เป็นอย่างไร

หมายเหตุ การเขียนลำดับกรดอะมิโนในเปปไทด์ให้เขียนชื่อของกรดอะมิโนต่อกันด้วยขีดเส้นและที่ปลายให้ระบุหมู่เอมีโนอิสระและหมู่คาร์บอกซิลอิสระด้วย

