

การแข่งขันเคมีโอลิมปิก สอวน ครั้งที่ 10
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
29 เมษายน 2557
เวลา 8:30 – 13:30 น

ข้อสอบภาคทฤษฎี

ศูนย์ สอวน.....

เลขประจำตัวสอบ.....

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

1. ข้อสอบภาคทฤษฎีมีคะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
2. ให้นักเรียนตรวจสอบเอกสารก่อนลงมือทำ ดังนี้
 - 2.1. ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 17 หน้า (รวมปกและตารางธาตุ)
 - 2.2. กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 30 หน้า (รวมปก)
3. ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลา” ให้นักเรียนหยุดทำข้อสอบทันที และรวบรวมกระดาษคำถามและกระดาษคำตอบใส่ซองไว้เหมือนเดิม วางบนโต๊ะ รอให้กรรมการเก็บข้อสอบให้เรียบร้อย นักเรียนจึงจะออกจากห้องสอบได้
4. ให้เขียนคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือสีดำที่จัดเตรียมให้เท่านั้น โดยเขียนให้ตรงกับข้อและเขียนในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทศหรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระดาษคำถามเท่านั้น
5. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีทำตามคำสั่งของโจทย์ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลขต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญตามที่กำหนด
6. ห้ามขีมือเครื่องเขียน และเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
7. ห้ามนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
8. ในระหว่างการสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางบนโต๊ะได้
9. ห้ามคุย หรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขันและถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

เลขประจำตัวสอบ.....

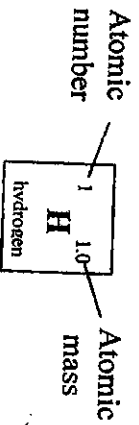
ตารางธาตุ

IA		IIA		Transition Elements																IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIIIA																																																																																																																																																																																	
3 6.9 Li lithium	4 9.0 Be beryllium	11 23.0 Na sodium	12 24.3 Mg magnesium	19 39.1 K potassium	20 40.1 Ca calcium	21 45.0 Sc scandium	22 47.9 Ti titanium	23 50.9 V vanadium	24 52.0 Cr chromium	25 54.9 Mn manganese	26 55.8 Fe iron	27 58.9 Co cobalt	28 58.7 Ni nickel	29 63.5 Cu copper	30 65.4 Zn zinc	31 69.7 Ga gallium	32 72.6 Ge germanium	33 74.9 As arsenic	34 79.0 Se selenium	35 79.9 Br bromine	36 83.8 Kr krypton	5 10.8 B boron	6 12.0 C carbon	7 14.0 N nitrogen	8 16.0 O oxygen	9 19.0 F fluorine	10 20.2 Ne neon	1 1.0 H hydrogen	2 4.0 He helium																																																																																																																																																																																		
87 (223) Fr francium	88 (226) Ra radium	89 (227) Ac actinium	104 (267) Rf rutherfordium	105 (262) Db dubnium	106 (271) Sg seaborgium	107 (272) Bh bohrium	108 (270) Hs hassium	109 (276) Mt meitnerium	110 (281) Ds darmstadtium	111 (280) Rg roentgenium	112 (285) Cn copernicium	113 (284) Nh nihonium	114 (289) Fl flerovium	115 (288) Uup ununseptium	116 (293) Lv livermorium	117 (294) Uus ununseptium	118 (294) Uuo ununoctium	82 207.2 Pb lead	83 209.0 Bi bismuth	84 (209) Po polonium	85 (210) At astatine	86 (222) Rn radon	81 204.4 Tl thallium	82 207.2 Pb lead	83 209.0 Bi bismuth	84 (209) Po polonium	85 (210) At astatine	86 (222) Rn radon	80 200.6 Hg mercury	81 204.4 Tl thallium	82 207.2 Pb lead	83 209.0 Bi bismuth	84 (209) Po polonium	85 (210) At astatine	86 (222) Rn radon	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	46 106.4 Pd palladium	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	45 102.9 Rh rhodium	46 106.4 Pd palladium	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	44 101.1 Ru ruthenium	45 102.9 Rh rhodium	46 106.4 Pd palladium	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	43 98.9 Tc technetium	44 101.1 Ru ruthenium	45 102.9 Rh rhodium	46 106.4 Pd palladium	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	42 95.9 Mo molybdenum	43 98.9 Tc technetium	44 101.1 Ru ruthenium	45 102.9 Rh rhodium	46 106.4 Pd palladium	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	41 92.9 Nb niobium	42 95.9 Mo molybdenum	43 98.9 Tc technetium	44 101.1 Ru ruthenium	45 102.9 Rh rhodium	46 106.4 Pd palladium	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	40 91.2 Zr zirconium	41 92.9 Nb niobium	42 95.9 Mo molybdenum	43 98.9 Tc technetium	44 101.1 Ru ruthenium	45 102.9 Rh rhodium	46 106.4 Pd palladium	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	39 88.9 Y yttrium	40 91.2 Zr zirconium	41 92.9 Nb niobium	42 95.9 Mo molybdenum	43 98.9 Tc technetium	44 101.1 Ru ruthenium	45 102.9 Rh rhodium	46 106.4 Pd palladium	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	38 87.6 Sr strontium	39 88.9 Y yttrium	40 91.2 Zr zirconium	41 92.9 Nb niobium	42 95.9 Mo molybdenum	43 98.9 Tc technetium	44 101.1 Ru ruthenium	45 102.9 Rh rhodium	46 106.4 Pd palladium	47 107.9 Ag silver	48 112.4 Cd cadmium	49 114.8 In indium	50 118.7 Sn tin	51 121.8 Sb antimony	52 127.6 Te tellurium	53 126.9 I iodine	54 131.3 Xe xenon	57 138.9 La lanthanum	72 178.5 Hf hafnium	73 180.9 Ta tantalum	74 183.9 W tungsten	75 186.2 Re rhenium	76 190.2 Os osmium	77 192.2 Ir iridium	78 195.1 Pt platinum	79 197.0 Au gold	80 200.6 Hg mercury	56 137.3 Ba barium	57 138.9 La lanthanum	72 178.5 Hf hafnium	73 180.9 Ta tantalum	74 183.9 W tungsten	75 186.2 Re rhenium	76 190.2 Os osmium	77 192.2 Ir iridium	78 195.1 Pt platinum	79 197.0 Au gold	80 200.6 Hg mercury	55 132.9 Cs cesium	56 137.3 Ba barium	57 138.9 La lanthanum	71 173.0 Yb ytterbium	72 178.5 Hf hafnium	73 180.9 Ta tantalum	74 183.9 W tungsten	75 186.2 Re rhenium	76 190.2 Os osmium	77 192.2 Ir iridium	78 195.1 Pt platinum	79 197.0 Au gold	80 200.6 Hg mercury

Lanthanide series

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

Actinide series



โจทย์ข้อที่ 1 (13 คะแนน)

โรงงานแห่งหนึ่งปล่อยน้ำเสียที่มีสังกะสีปนเปื้อนอยู่ในปริมาณ 90 ลูกบาศก์เมตร/วัน

1.1 (3.5 คะแนน) เมื่อนำแท่งสังกะสีมาจุ่มในน้ำเสียตัวอย่างแล้วต่อเข้ากับเครื่องเซลล์สังกะสีมาตรฐานซึ่งทำหน้าที่เป็นแคโทด ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.065 V ที่อุณหภูมิ 27 °C

จงหาว่าในน้ำเสียจากโรงงานแห่งนี้มี Zn^{2+} กี่ mg/L

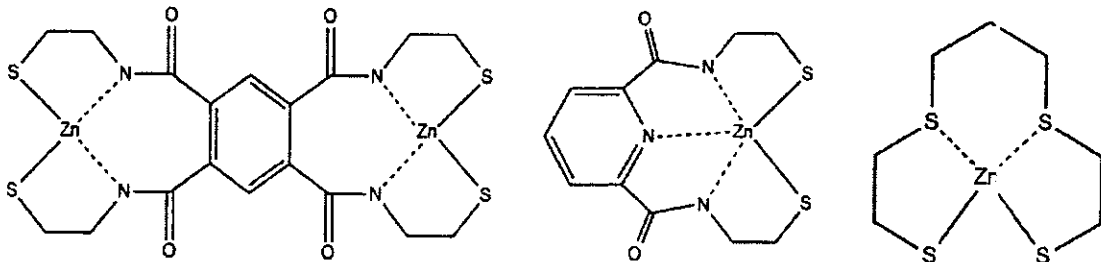
1.2 (9.5 คะแนน) ถ้าต้องการบำบัดน้ำเสียที่มีปริมาณสังกะสี (Zn^{2+}) เท่ากับ 400 mg/L ให้เหลือ Zn^{2+} น้อยกว่าหรือเท่ากับ 5 mg/L (ตามกำหนดของค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม) โดยใช้วิธีและข้อมูลดังต่อไปนี้

1.2.1 (2 คะแนน) ใช้วิธีตกตะกอนเป็น zinc phosphate ($K_{sp} = 9.0 \times 10^{-33}$)

จงหาว่าจะต้องใช้เกลือ โซเดียมฟอสเฟตกี่กิโลกรัม/วัน

1.2.2 (1.5 คะแนน) ใช้วิธีสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีลิแกนด์ X, Y หรือ Z ละลายอยู่ที่ความเข้มข้น 1.0 mol/L เป็นตัวสกัด สังกะสีจะเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับลิแกนด์ และแยกออกจากน้ำได้ (โครงสร้างของสารเชิงซ้อนสังกะสี-ลิแกนด์ และค่า formation constant, K_f แสดงดังรูป)

สารละลายของลิแกนด์ตัวใดเหมาะสมที่สุดที่จะนำมาขจัดสังกะสีออกจากน้ำเสีย เพราะเหตุใด สมมติให้ประสิทธิภาพการสกัดเท่ากับ 99.5 เปอร์เซ็นต์



สารเชิงซ้อน	Zn-X	Zn-Y	Zn-Z
K_f	2.5×10^8	3.0×10^8	2.5×10^8
สูตร โมเลกุลของลิแกนด์	$C_{18}H_{22}O_4N_4S_4$	$C_{11}H_{13}O_2N_3S_2$	$C_7H_{16}S_4$

1.2.3 (1.5 คะแนน) ใช้วิธีอิเล็กโทรลิซิส จงคำนวณปริมาณไฟฟ้าน้อยที่สุดที่ต้องใช้ต่อวัน

1.2.4 (1.5 คะแนน) ใช้วิธีแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคตไอออน

(cation exchange resin) มีสูตรอย่างง่ายคือ $R-SO_3^-H^+$ และมีความจุการแลกเปลี่ยน

ไอออนของเรซิน = 1.1 mmol H^+ /g จงคำนวณน้ำหนักของเรซินน้อยที่สุดที่ต้องใช้ต่อวัน

เลขประจำตัวสอบ.....

- 1.2.5 (3 คะแนน) กำหนดให้ราคาของสารเคมีและค่าพลังงานไฟฟ้าดังตาราง จงเลือกวิธีการบำบัดน้ำเสียที่ประหยัดที่สุด โดยพิจารณาเฉพาะค่าสารเคมีและพลังงานไฟฟ้าเท่านั้น

ราคาสารเคมีและค่าพลังงานไฟฟ้า

สารเคมี/พลังงานไฟฟ้า	ราคาต่อหน่วย (บาท)
โซเดียมฟอสเฟต ถุงบรรจุ 25 kg	500
ตัวทำละลายอินทรีย์ ถังบรรจุ 25 L	1,000
ลิแกนด์ X ถุงบรรจุ 5 kg	1,000
ลิแกนด์ Y ถุงบรรจุ 5 kg	1,000
ลิแกนด์ Z ถุงบรรจุ 5 kg	1,000
เรซินแลกเปลี่ยนไอออน ถุงบรรจุ 25 kg (เรซินสามารถล้างและนำกลับมาใช้ซ้ำได้ 50 ครั้ง)	5,000
พลังงานไฟฟ้า 1 หน่วย (กำหนดให้ 10,000 C = 1 หน่วย)	3

เลขประจำตัวสอบ.....

- 1.2.5 (3 คะแนน) กำหนดให้ราคาของสารเคมีและค่าพลังงานไฟฟ้าดังตาราง จงเลือกวิธีการบำบัดน้ำเสียที่ประหยัดที่สุด โดยพิจารณาเฉพาะค่าสารเคมีและพลังงานไฟฟ้าเท่านั้น

ราคาสารเคมีและค่าพลังงานไฟฟ้า

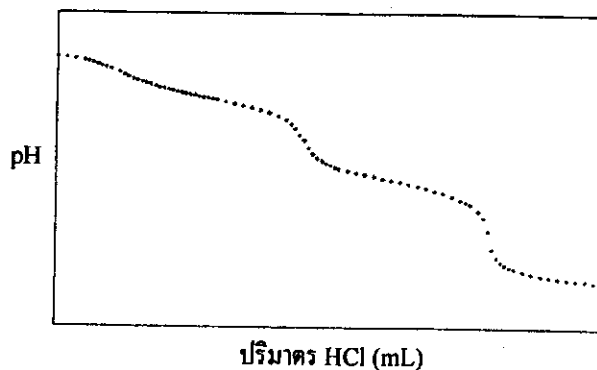
สารเคมี/พลังงานไฟฟ้า	ราคาต่อหน่วย (บาท)
โซเดียมฟอสเฟต ถุงบรรจุ 25 kg	500
ตัวทำละลายอินทรีย์ ถังบรรจุ 25 L	1,000
ลิแกนด์ X ถุงบรรจุ 5 kg	1,000
ลิแกนด์ Y ถุงบรรจุ 5 kg	1,000
ลิแกนด์ Z ถุงบรรจุ 5 kg	1,000
เรซินแลกเปลี่ยนไอออน ถุงบรรจุ 25 kg (เรซินสามารถล้างและนำกลับมาใช้ซ้ำได้ 50 ครั้ง)	5,000
พลังงานไฟฟ้า 1 หน่วย (กำหนดให้ 10,000 C = 1 หน่วย)	3

เลขประจำตัวสอบ.....

ของแข็งตัวอย่างชนิดหนึ่งอาจเป็นสารบริสุทธิ์หรือของผสมจากเบสต่อไปนี้ NaOH , Na_2CO_3 และ NaHCO_3 ถ้าละลายของแข็งตัวอย่าง 0.9601 g ในขวดวัดปริมาตรจนได้ปริมาตร 100.00 mL จากนั้นปีเปตสารละลายตัวอย่างมา 25.00 mL ไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน HCl เข้มข้น 0.1665 mol/L โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ (pH range = 8.3-10.0) พบว่าปริมาตร HCl ที่จุดยุติเท่ากับ 16.25 mL แต่ถ้าใช้โบรโมครีซอลกรีนเป็นอินดิเคเตอร์ (pH range = 3.8-5.4) พบว่าปริมาตร HCl ที่จุดยุติเท่ากับ 28.25 mL ปฏิบัติการไทเทรตเบสแต่ละชนิดกับกรด HCl และ pH ที่จุดสมมูลแสดงดังตาราง

ปฏิกิริยาเคมี	pH ที่จุดสมมูล
$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	7.0
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$	8.3
$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	3.8

- 2.1 (2 คะแนน) เขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาการไทเทรตเมื่อใช้ฟีนอล์ฟทาลีนและโบรโมครีซอลกรีนเป็นอินดิเคเตอร์
- 2.2 (5 คะแนน) จงคำนวณหาร้อยละโดยมวลของปริมาณเบสแต่ละชนิดในของแข็งตัวอย่าง
- 2.3 (3 คะแนน) จากกราฟการไทเทรตของสารละลายตัวอย่างนี้ ให้ทำเครื่องหมาย \times ในกราฟเพื่อระบุจุดสมมูลทุกจุด และเขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาการไทเทรตที่แต่ละจุดสมมูล



- 2.4 (1 คะแนน) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้โดยให้โซเดียมคาร์บอเนตและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ถ้าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.134 mol/L ปริมาตร 1.00 L ดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 0.330 g จะทำให้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลดลงร้อยละเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 3 (11 คะแนน)

กรดออกซาลิกเป็นของแข็งไม่มีสี เป็นกรดไดคาร์บอกซิลิกมีสูตรเป็น $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ แตกตัวให้ไฮโดรเจนออกซาลेटไอออน (HC_2O_4^-) และออกซาลेटไอออน ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ตามลำดับ กรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้เป็นสารทำความสะอาดและสารกำจัดสนิมโดยทำให้เป็นสารละลายในน้ำ ใช้ผลิตแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (electrolysis) กรดออกซาลิกมีอยู่ในพืชผักหลายชนิด ผักที่มีกรดออกซาลิกสูงมาก ได้แก่ ผักโขม ใบชะพลู ผักชีฝรั่ง เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะทำปฏิกิริยากับแคลเซียมได้แคลเซียมออกซาลेट (CaC_2O_4) เป็นผลึกสีขาวที่ละลายน้ำได้น้อยและเป็นส่วนประกอบหลักของนิ่วในระบบทางเดินปัสสาวะ

3.1 (4 คะแนน) เมื่อผสมสารละลายกรดออกซาลิกเข้มข้น 0.050 mol/L ปริมาตร 25.00 mL กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.100 mol/L ปริมาตร 25.00 mL

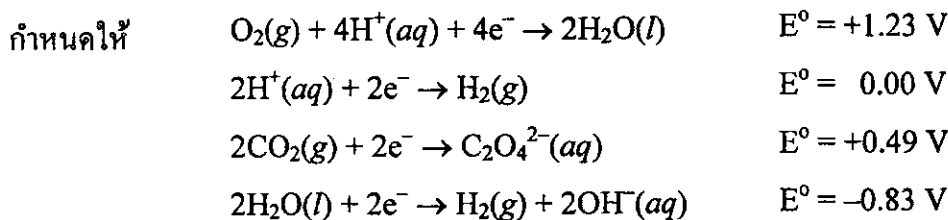
กำหนดให้ กรดออกซาลิกมี $K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2}$ และ $K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$

3.1.1 (0.5 คะแนน) จงเขียนสมการไอออนิกที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

3.1.2 (1 คะแนน) เมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ สารละลายผสมก่อนเข้าสู่ภาวะสมดุล มีความเข้มข้นของ NaOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- และ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ เป็นเท่าใด

3.1.3 (2.5 คะแนน) จงเขียนสมการของปฏิกิริยาเมื่อสารละลายผสมเข้าสู่ภาวะสมดุล สารละลายนี้มีความเข้มข้นของ OH^- และ pH เป็นเท่าใด

3.2 (2 คะแนน) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผลิตได้จากการแยกสารละลาย $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ในน้ำด้วยกระแสไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเฉื่อย (inert electrode)



3.2.1 (1.5 คะแนน) จงเขียนสมการที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วลบ ขั้วบวก และปฏิกิริยารวม

3.2.2 (0.5 คะแนน) ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุดที่ใช้แยกสารละลาย $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ด้วยกระแสไฟฟ้ามีค่าเท่าใด

3.3 (2.5 คะแนน) ถ้านำใบชะพลูตัวอย่าง 5.001 g มาสกัด และนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ เข้มข้น 0.0102 mol/L ปริมาตร 20.50 mL จึงจะถึงจุดยุติ

3.3.1 (1 คะแนน) ถ้า $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ในสารละลายกรดสามารถออกซิไดส์ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ให้ผลิตภัณฑ์เป็น Cr^{3+} และ CO_2 จงเขียนสมการที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาการไทเทรต

3.3.2 (1.5 คะแนน) จงคำนวณหาร้อยละโดยมวลของ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ในใบชะพลูตัวอย่าง

3.4 (2.5 คะแนน) ถ้าการตรวจปัสสาวะพบว่า มี Ca^{2+} $19.5 \text{ mg}/100 \text{ mL}$ ความเข้มข้นของออกซาลेटไอออนในปัสสาวะที่ทำให้ CaC_2O_4 เริ่มตกตะกอนเป็นนิ่วในระบบทางเดินปัสสาวะเป็นเท่าใด

กำหนดให้ K_{sp} ของแคลเซียมออกซาลेट = 2.3×10^{-9}

เลขประจำตัวสอบ.....

โจทย์ข้อที่ 5 (10.5 คะแนน) *วศ.ดร. ลังทพ.ลป*

- 5.1 (7.5 คะแนน) สารประกอบอินทรีย์ไซยาไนด์มีความเป็นพิษสูงมาก เพราะ CN^- จับกับ Fe ในเลือดได้แข็งแรงกว่า O_2 ทำให้เม็ดเลือดแดงไม่สามารถขนส่ง O_2 ได้ แต่ไซยาไนด์ก็มีประโยชน์ในการใช้สกัดทองคำซึ่งอยู่ในรูปของธาตุออกจากแร่ที่พบในธรรมชาติ โดยทำปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ O_2 เป็นตัวออกซิไดส์เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ จากนั้นจึงนำไปรีดิวซ์ทำให้ได้โลหะทองคำออกมา
- 5.1.1 จงเขียนครึ่งสมการออกซิเดชัน ครึ่งสมการรีดักชัน และสมการรวมแสดงการเกิด $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ จาก Au
- 5.1.2 จงเขียนแผนผังระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular Orbital, MO) พร้อมทั้งบรรจุอิเล็กตรอนของไอออน CN^-
- 5.1.3 กำหนดความยาวพันธะระหว่างอะตอมในไอออนและ/หรือโมเลกุลเป็นดังนี้

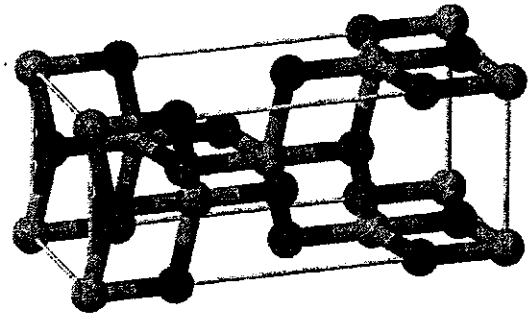
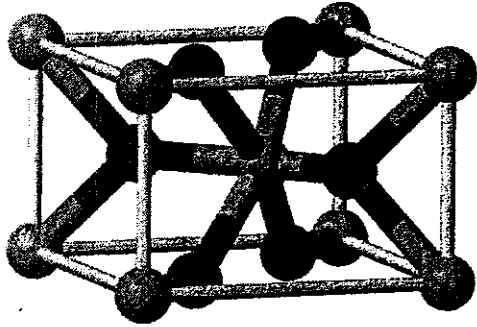
ไอออน/โมเลกุล	ความยาวพันธะ
CN	a
CN^-	b
Cl_2	c
Cl_2^-	d

- (1) จงเปรียบเทียบความยาวพันธะระหว่าง a กับ b และระหว่าง c กับ d ผลการเปรียบเทียบนี้เป็นไปในทิศทางเดียวกันหรือตรงข้ามกัน เพราะเหตุใด *จงอธิบาย*
- (2) ไอออนหรือโมเลกุลใดในตารางมีสมบัติเป็น paramagnetic
- 5.2 (3 คะแนน) จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของ Z ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดหนึ่งของ Fe พบว่ามี K^+ , Fe^{3+} , CN^- และ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ในอัตราส่วนโมล 3 : 1 : 2 : 2
- 5.2.1 จงเขียนชื่อตามระบบ IUPAC ของสารประกอบเชิงซ้อน Z เป็นภาษาอังกฤษ
- 5.2.2 จงแสดงโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของไอออนเชิงซ้อนของ Z
- 5.2.3 ไอออนเชิงซ้อนของ Z จำนวน 1 ไอออนมีอิเล็กตรอนเดี่ยวเพียง 1 อิเล็กตรอน Fe ควรใช้ไฮบริดออร์บิทัลแบบใดในการสร้างพันธะ

เลขประจำตัวสอบ.....

โจทย์ข้อที่ 6 (10 คะแนน)

สารประกอบ TiO_2 มีโครงสร้างหลายชนิด เช่น rutile, anatase และ brookite เป็นต้น โครงสร้างที่พบบ่อยคือ rutile และ anatase ซึ่งทั้งคู่มีหน่วยเซลล์ (unit cell) แบบ tetragonal และมีรายละเอียดของ unit cell ดังแสดง

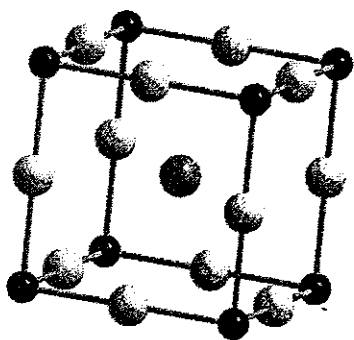


Rutile: $a = b = 4.59 \text{ \AA}, c = 2.96 \text{ \AA}; Z = 2$

Anatase: $a = b = 3.78 \text{ \AA}, c = 9.51 \text{ \AA}; Z = 4$

Z = จำนวน formula unit ของ TiO_2 ต่อ unit cell

- 6.1 (5 คะแนน) สารประกอบ TiO_2 ชนิดหนึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเดียว มีความหนาแน่น 4.08 g/cm^3 สาร TiO_2 ชนิดนี้มีโครงสร้างแบบใด (rutile หรือ anatase หรือไม่ใช่ทั้งสองแบบ) แสดงวิธีคำนวณความหนาแน่นของ rutile และ anatase TiO_2 เพื่อใช้เปรียบเทียบ
- 6.2 (1.5 คะแนน) ระยะห่างที่น้อยที่สุดระหว่างชั้นระนาบ (interplanar distance, d) ในผลึก anatase TiO_2 เท่ากับ 1.35 \AA ถ้าฉายคลื่นรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 110 pm ไปที่ผลึก จะต้องปรับให้รังสีเอกซ์ ทำมุมกับระนาบผลึกเป็นเท่าใด จึงได้การแทรกสอดแบบเสริม (constructive interference)
กำหนดให้ Bragg's Law: $n\lambda = 2d \sin \theta$
- 6.3 (3.5 คะแนน) สารประกอบ CaTiO_3 มีการจัดเรียงตัวของไอออนใน unit cell ดังภาพโดยไอออน Ca^{2+} อยู่ที่มุมทั้งแปดของ unit cell ให้คำนวณร้อยละประสิทธิภาพการบรรจุอะตอมใน unit cell (% packing efficiency) ของ CaTiO_3 โดยใช้ค่าต่างๆ ที่กำหนดให้



- = O^{2-}
- = Ca^{2+}
- = Ti^{4+}

รัศมีไอออน	
$\text{Ti}^{4+} (r_{\text{Ti}})$	= 0.75 \AA
$\text{O}^{2-} (r_{\text{O}})$	= 1.32 \AA
$\text{Ca}^{2+} (r_{\text{Ca}})$	= 1.06 \AA
ความหนาแน่นของ $\text{CaTiO}_3 = 3.98 \text{ g/cm}^3$	

กำหนดปฏิกิริยา $3\text{BrO}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 2\text{Br}^-$

7.1 (1 คะแนน) จากสมการ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (R) = $a \times \frac{\Delta[\text{Br}^-]}{\Delta t}$
 = $b \times \frac{\Delta[\text{BrO}_3^-]}{\Delta t}$
 a และ b มีค่าเท่าใด

7.2 (3.75 คะแนน) จากการทดลองพบว่าปฏิกิริยานี้ในสารละลายเบสที่อุณหภูมิ 80°C เป็นปฏิกิริยาอันดับสองเทียบกับ BrO^- และกฎอัตราที่เขียนในรูปสมการ $-\Delta[\text{BrO}^-]/\Delta t = k_1[\text{BrO}^-]^2$ มีค่าคงที่อัตรา $k_1 = 0.056 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
 จงหาค่าคงที่อัตรา k_2 และ k_3 เมื่อเขียนกฎอัตราในรูปสมการ $\Delta[\text{BrO}_3^-]/\Delta t = k_2[\text{BrO}^-]^2$ และ $\Delta[\text{Br}^-]/\Delta t = k_3[\text{BrO}^-]^2$ ตามลำดับ

7.3 (2.25 คะแนน) ถ้า Q คืออัตราส่วนของค่าคงที่อัตราที่ 37°C ต่อค่าคงที่อัตราที่ 27°C ให้คำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของปฏิกิริยาเมื่อ Q เท่ากับ 2.5

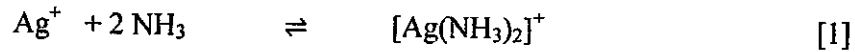
โจทย์ข้อที่ 8 (8 คะแนน) *รศ.ดร. ธีรภัทร*

เซลล์ความเข้มข้นชนิดหนึ่ง มีครึ่งเซลล์เงินที่ด้าน A บรรจุสารละลาย AgNO_3 0.03 M 25 mL, NH_3 0.30 M 25 mL และ KNO_3 0.30 M 25 mL ส่วนครึ่งเซลล์เงินที่ด้าน B บรรจุสารละลาย AgNO_3 0.03 M 25 mL, H_2O 25 mL และ KNO_3 0.30 M 25 mL เซลล์นี้มี KNO_3 1 M เป็นสะพานเกลือ (salt bridge) เมื่อนำครึ่งเซลล์เงินทั้งสองมาต่อครบวงจรที่สภาวะมาตรฐานได้ดังแผนภาพ

AgNO_3 0.03 M 25 mL NH_3 0.30 M 25 mL KNO_3 0.30 M 25 mL ด้าน A	KNO_3 1 M	AgNO_3 0.03 M 25 mL H_2O 25 mL KNO_3 0.30 M 25 mL ด้าน B
---	--------------------	---

- 8.1 (0.5 คะแนน) E°_{cell} มีค่าเท่าใด
- 8.2 (2.25 คะแนน) ความเข้มข้นของสารละลายแต่ละชนิด AgNO_3 , NH_3 และ KNO_3 ในครึ่งเซลล์ด้าน A ก่อนที่จะต่อครบวงจรมีค่าเท่าใด
- 8.3 (1.25 คะแนน) ให้เขียนปฏิกิริยาของแต่ละครึ่งเซลล์และของปฏิกิริยารวม และระบุว่าขั้วใดเป็นแคโทด ขั้วใดเป็นแอโนด กำหนดให้

ด้าน A : Ag^+ จะรวมตัวกับ NH_3 ดังสมการ [1]



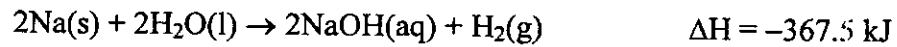
ด้าน B : ความเข้มข้นของ Ag^+ เปลี่ยนแปลงน้อยมาก จึงถือว่าความเข้มข้นมีค่าเท่าเดิม

- 8.4 (1.75 คะแนน) เมื่อนำครึ่งเซลล์ทั้งสองมาต่อครบวงจร วัดค่า E_{cell} ได้เท่ากับ 0.326 โวลต์ ให้คำนวณหาความเข้มข้นของ Ag^+ ด้าน A ที่มี NH_3 โดยใช้สมการเนินสต์ (Nernst Equation)
- 8.5 (2.25 คะแนน) จงคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ในสมการ [1]

เลขประจำตัวสอบ.....

โจทย์ข้อที่ 9 (15 คะแนน) *สมมติให้พหุคูณ - แสงสีน้ำเงิน*

9.1 (5 คะแนน) ที่อุณหภูมิ 298 K ความดัน 1 atm โลหะ Na 2 โมล ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดังนี้



จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (ΔE) ของปฏิกิริยาดังกล่าวในหน่วย kJ

กำหนดให้ ปริมาตรของของแข็ง ของเหลว และสารละลาย มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับแก๊ส

9.2 (5 คะแนน) $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ สลายตัวได้ดังสมการ



กำหนดให้

- (1) ΔH° และ ΔS° ของปฏิกิริยามีค่าคงที่ในทุกอุณหภูมิ
- (2) ค่า ΔH_f° และ S° ของสารต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 298 K ความดัน 1 atm เป็นดังนี้

สาร	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K·mol)
$\text{NH}_4\text{Cl}(s)$	-315.4	94.6
$\text{NH}_3(g)$	-46.3	193.0
$\text{HCl}(g)$	-92.3	187.0

9.2.1 ΔG° ของการสลายตัวของ $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ ที่อุณหภูมิ 298 K เป็นเท่าใดในหน่วย kJ

9.2.2 การสลายตัวของ $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ เกิดขึ้นเองไม่ได้ที่อุณหภูมิห้อง จงหาว่าที่อุณหภูมิใด ($^\circ\text{C}$) จึงจะเริ่มสลายตัวได้เอง

9.3 (5 คะแนน) กำหนดให้ S เป็นตัวทำละลายชนิดมีขั้ว มีจุดเยือกแข็ง 5.0°C พิจารณาสารละลาย 2 ชนิดต่อไปนี้

ชนิดที่ 1 สารละลายที่มีจุดเยือกแข็ง 4.8°C ประกอบด้วยกลูโคส ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 3.60 กรัม ในตัวทำละลาย S 200.0 กรัม

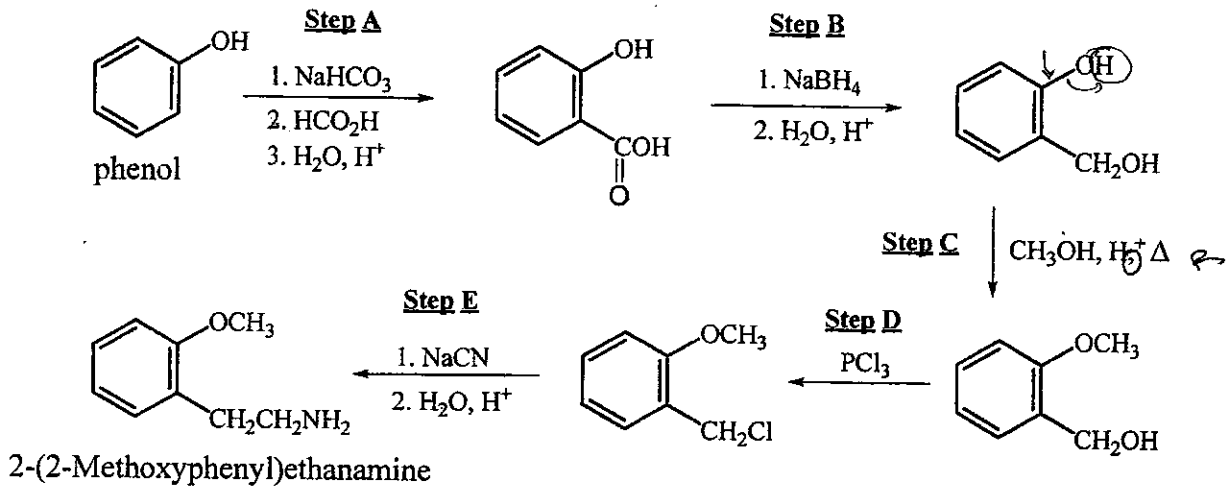
ชนิดที่ 2 สารละลายที่ประกอบด้วยกรดอ่อน (HA) ที่แตกตัวได้ร้อยละ 20.0 จำนวน 0.25 โมล ละลายในตัวทำละลาย S 0.5 กิโลกรัม

9.3.1 ให้หาค่า molal freezing point depression constant, K_f , ของตัวทำละลาย S ในหน่วย $^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$

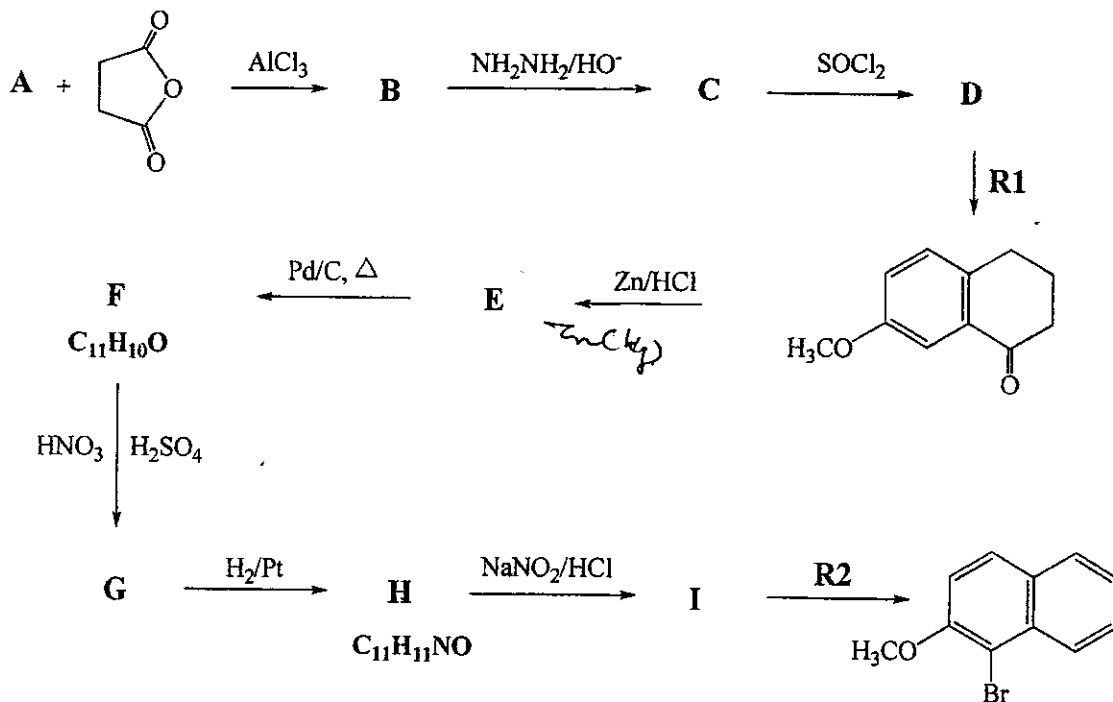
9.3.2 ให้หาจุดเยือกแข็งของสารละลายชนิดที่ 2 ในหน่วย $^\circ\text{C}$

Problem 10 (12.5 points) *ผ.ดร. วิษณุพร รอดวิเศษ*

10.1 (3.5 points) This question is about the synthesis of 2-(2-methoxyphenyl)ethanamine from phenol. The synthetic plan is shown below. However, some of the reagents used in the synthetic plan from steps A-E are incorrect. Specify the incorrect reagents and provide the correct ones.

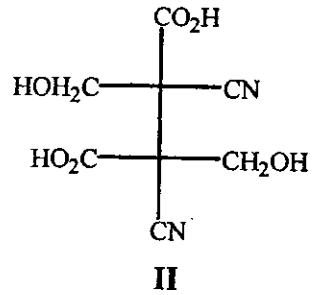
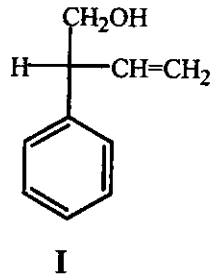


10.2 (5.5 points) Draw the structures for compounds A-I and suggest the suitable reagents **R1** and **R2**.



เลขประจำตัวสอบ.....

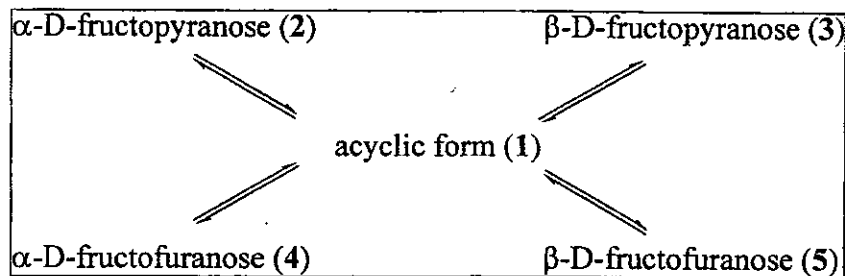
- 10.3 (3.5 points) From the stereochemistry of given compounds **I** and **II**, choose the correct absolute configuration and optical activity for compounds **I** and **II** by marking \checkmark in \square as appropriate in the answer sheet and draw a dash-wedge notation for compound **I** and a staggered conformation in the form of Newman projection for compound **II**.



เลขประจำตัวสอบ.....

Problem 11 (12 points)

Fructose, an isomer of glucose ($C_6H_{12}O_6$), is a 2-ketohexose which is present widely in fruits. The naturally occurring stereoisomer of fructose is the D-fructose which has an open chain or acyclic form having stereochemistry as 1,3*S*,4*R*,5*R*,6-pentahydroxy-2-hexanone (1). Like many other monosaccharides, fructose can exist in both acyclic and cyclic forms. In solution, D-fructose can exist in 4 cyclic forms (2-5) which are interconvertible to one another through the acyclic form (1) as shown in the following diagram.

**Questions**

- 11.1 (2.5 points) Draw structures of the following compounds with stereochemistry:
- 11.1.1 A Fischer projection and a zigzag skeletal structure of D-fructose (1).
 - 11.1.2 A Haworth Projections of α -D-fructopyranose (2).
 - 11.1.3 A Haworth Projections of β -D-fructofuranose (5).
- 11.2 (1.5 points) In the answer sheet, indicate the relationships between the given pairs of compounds (2&3, 4&5 and 2&4).
- 11.3 (2 points) Assuming that fructose does not exist in forms (2) and (3), let us focus only on the conversion between (4) and (5).
- At 25°C, a freshly prepared solution of α -D-fructofuranose shows an initial optical rotation of -103.4 while β -D-fructofuranose shows a specific rotation of -88.2. At equilibrium both of the solutions give final specific rotation of -94.2.
- 11.3.1 What is the proportion of α -D-fructofuranose (4) and β -D-fructofuranose (5) in the mixture at equilibrium?
 - 11.3.2 What is this observation called?
 - 11.3.3 Write a mechanism of how β -D-fructofuranose (5) is formed from (1).

เลขประจำตัวสอบ.....

11.4 (1 point) When α -D-fructopyranose (2) is treated with methanol in acidic solution, its methyl glycoside (6) is formed. Draw the structure of (6).

11.5 (5 points) Can we use the following reagents to differentiate between fructose and glucose (the aldohexose isomer of fructose)?

11.5.1 phenylhydrazine

11.5.2 $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$

11.5.3 Tollens' reagent

If the reactions are positive, draw the structures of the products in the table provided in the answer sheet.