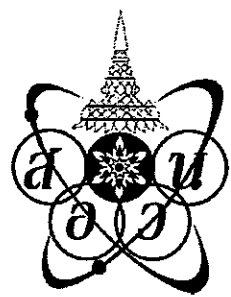


๑. พงษ์ ๒.

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เฉลิมฉลองครบรอบ 72 ปี ในปี พ.ศ. 2558



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 11  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2 มิถุนายน 2558  
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 13 ข้อ 19 หน้า (รวมปกและตารางธาตุ)
  - 2.2. กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 27 หน้า (รวมปก)
3. นักเรียนจะลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ "ลงมือทำ" และเมื่อประกาศว่า "หมดเวลา" ให้นักเรียนหยุดทำข้อสอบทันที และรวบรวมกระดาษคำถามและกระดาษคำตอบใส่ซองไว้เหมือนเดิม วางบนโต๊ะ รอให้กรรมการเก็บข้อสอบให้เรียบร้อย นักเรียนจึงจะออกจากห้องสอบได้
4. ให้เขียนคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินหรือสีดำที่จัดเตรียมให้เท่านั้น โดยเขียนให้ตรงกับข้อและเขียนในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าและเขียนใหม่ให้ชัดเจน ห้ามลบด้วยน้ำยาลบคำผิด การทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นให้ทำในกระดาษคำถามเท่านั้น
5. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีทำตามคำสั่งของโจทย์ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลขต้องคำนึงถึงเลขนัยสำคัญตามที่กำหนด ~~ข้อ~~
6. ห้ามยืมเครื่องเขียน และเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
7. ห้ามนำเอกสารใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
8. ในระหว่างการสอบ นักเรียนสามารถรับประทานอาหารว่างที่วางบนโต๊ะได้
9. ห้ามคุย หรือปรึกษากันในช่วงเวลาสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ

↓  
เวลาที่ให้ขงข้อที่ 1-6 (120 นาที)

กรณีทุจริต หรือส่อทุจริต ใดๆ นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขันและถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

## ข้อมูลที่กำหนดให้

ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) :  $R = 8.314 \text{ J/K.mol} = 0.082 \text{ L.atm/K.mol}$

ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant) = 96,500 C

$0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

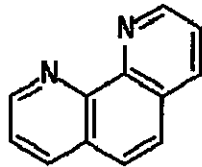
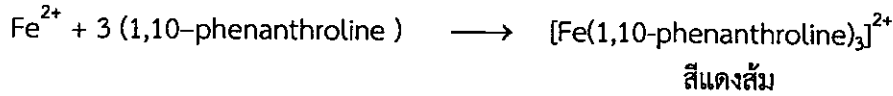
เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number) =  $6.02 \times 10^{23}$

- หิวส่งฉบับไปตรวจ เอก ๓๖๕๖!  
- คำตอบ ที่ 10 คัดลอก หน้า ๑ ที่ ๑๖๕๖



โจทย์ข้อที่ 1 (16 คะแนน)

1.1 (5 คะแนน) เฟอร์รัสไอออน Fe(II) ในรูปเฟอร์รัสซัลเฟตและเฟอร์รัสฟูมาเรต ใช้เป็นยาเสริมธาตุเหล็ก การวิเคราะห์ปริมาณ Fe(II) ในสารตัวอย่างทำได้โดยให้ Fe(II) รวมกับ 1,10-ฟีแนนโทรีน (โครงสร้าง ดังรูปที่ 1) ได้สารประกอบเชิงซ้อนสีแดงส้ม มีสูตรเป็น  $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$  ดังสมการ



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างของ 1,10-ฟีแนนโทรีน

เมื่อเปิดสารตัวอย่างซึ่งเป็นเฟอร์รัสซัลเฟตและเฟอร์รัสฟูมาเรตมา 10.00 mL ใส่ในขวดวัดปริมาตร เติมน้ำไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ (hydroxylamine hydrochloride) จำนวน 1.0 mL เพื่อรีดิวซ์ Fe(III) ที่ อาจปนมาให้เป็น Fe(II) แล้วเติม 1,10-ฟีแนนโทรีน จำนวน 4.0 mL ตามด้วยการเติมน้ำละลายบัฟเฟอร์ ลงไป 2.5 mL จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 50.00 mL ตั้งทิ้งไว้ 10 นาที แล้วนำสารละลายตัวอย่างที่เจือจางแล้ว (X) ไปวัดแอมบอร์บแนนซ์ของสารประกอบเชิงซ้อนนี้ที่ความยาวคลื่น 508 nm โดยใช้เครื่องสเปกโทรโฟโต มิเตอร์ได้เท่ากับ 0.500

กำหนดค่าแอมบอร์บแนนซ์ของชุดสารละลายมาตรฐาน Fe(II) 0.1000 mg/mL ที่ปริมาตรต่าง ๆ ซึ่ง เตรียมด้วยวิธีเดียวกับข้างต้นได้ผลดังนี้

ปริมาตรสารละลายมาตรฐาน Fe(II) (mL)	แอมบอร์บแนนซ์
0.00	0.000
0.50	0.120
1.00	0.250
1.50	0.370
2.50	0.610

0.5 mL มี 0.1 mg/L  
 1.0 mL มี 0.2 mg/L  
 2.5 mL มี 0.5 mg/L  
 5.0 mL มี 1.0 mg/L  
 10.0 mL มี 2.0 mg/L

1.1.1 จงสร้างกราฟมาตรฐานจากตารางข้างต้น โดยการพล็อตค่าแอมบอร์บแนนซ์กับความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน Fe(II) เป็น mg/L แสดงวิธีหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง X จาก กราฟและคำนวณหาความเข้มข้นของ Fe(II) ในสารตัวอย่าง (mg/L)

99

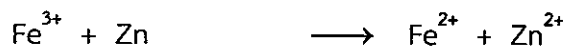
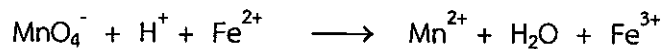
4.1 mg/L

Fe<sup>2+</sup>

1.1.2 จงเขียนสูตรโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจาก Fe(II) กับ 1,10-ฟีแนนโทรลีน

1.2 (7 คะแนน) ถ้าในสารละลายตัวอย่างเหล็กมีทั้ง Fe(II) และ Fe(III) เมื่อนำสารละลายตัวอย่างปริมาตร 25.00 mL มาไทเทรตกับ 0.0200 M  $\text{KMnO}_4$  (ในกรดซัลฟิวริกเจือจาง) จำนวน 23.45 mL ไอออน Fe(II) ทั้งหมดจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็น Fe(III) หลังจากนั้นนำสารละลายมาทำปฏิกิริยากับโลหะสังกะสีเพื่อเปลี่ยน Fe(III) ทั้งหมดให้เป็น Fe(II) และนำสารละลายที่ได้มาไทเทรตกับสารละลาย 0.0200 M  $\text{KMnO}_4$  ใช้ปริมาตรเท่ากับ 40.18 mL

1.2.1 จงดุลสมการต่อไปนี้



1.2.2 หาจำนวนมิลลิโมลรวมของไอออน Fe ในสารละลาย 25.00 mL (ทศนิยม ~~3~~<sup>2</sup> ตำแหน่ง)

1.2.3 หาคความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออน Fe(II) ในสารตัวอย่าง (ทศนิยม ~~4~~<sup>3</sup> ตำแหน่ง)

1.2.4 หาคความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออน Fe(III) ในสารตัวอย่าง (ทศนิยม ~~4~~<sup>3</sup> ตำแหน่ง)

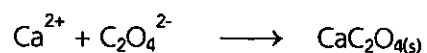
1.3 (4 คะแนน) กำหนดค่าผลคูณการละลาย ของ  $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 4.5 \times 10^{-37}$

1.3.1 ถ้าต้องการเตรียมสารละลายไอออน Fe(III) ในน้ำให้มีความเข้มข้น 0.0100 M โดยไม่มีตะกอนของ  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  จะต้องปรับให้สารละลายมี pH สูงสุดไม่เกินเท่าไร

1.3.2 จงคำนวณหา pH ที่ทำให้ไอออน Fe(III) ในสารละลาย ตกตะกอนเป็นเหล็กไฮดรอกไซด์  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  อย่างสมบูรณ์ (โดยให้ถือว่าไอออน Fe(III) เหลืออยู่น้อยกว่า 0.1 mg ต่อสารละลาย 100 mL)

## โจทย์ข้อที่ 2 (7 คะแนน)

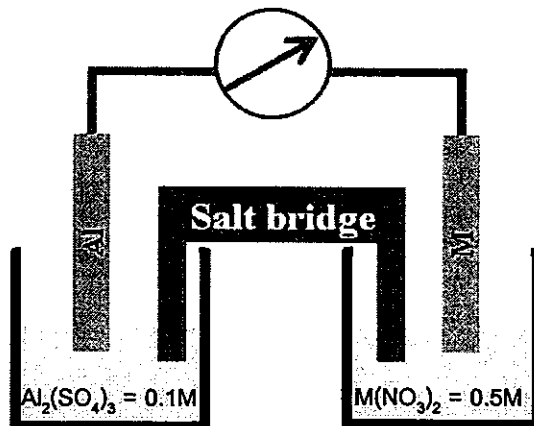
ในประเทศเมืองหนาว มีการใช้  $\text{CaCl}_2$  ผสมกับ  $\text{NaCl}$  เพื่อละลายหิมะและน้ำแข็งบนถนน การวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{CaCl}_2$  ที่อยู่ในของผสม นักเคมีได้นำของผสมตัวอย่างมา 2.463 g ละลายน้ำ และเติม  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (sodium oxalate) เพื่อตกตะกอน  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ออกมา ดังสมการ



หลังจากนั้นกรองตะกอน  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  นำมาละลายในสารละลายกรดซัลฟิวริกได้กรด  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  แล้วไทเทรตด้วยสารละลาย 0.01000 M  $\text{KMnO}_4$  พบว่า ใช้สารละลาย  $\text{KMnO}_4$  ไป 21.62 mL

- 2.1 (1 คะแนน) จงเขียนและดุลสมการการไทเทรตที่เกิดขึ้น
- 2.2 (2 คะแนน) จงคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของ  $\text{CaCl}_2$  ในของผสม
- 2.3 (4 คะแนน) ถ้าของผสมตัวอย่างประกอบด้วย  $\text{CaCl}_2$  0.10 g และ  $\text{NaCl}$  2.85 g นำมาละลายในน้ำ 20 g จงหาจุดเยือกแข็งของสารละลายผสมนี้  
(กำหนดค่า  $K_f$  ของน้ำ =  $1.86 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} \cdot \text{kg}$  และ Van't Hoff factor ของ  $\text{CaCl}_2 = 3$ , ของ  $\text{NaCl} = 2$ )

โจทย์ข้อที่ 3 (7 คะแนน)



จากแผนภาพ ถ้าสารละลาย  $Al^{3+}$  มีปริมาณเป็นสองเท่าของสารละลาย  $M^{2+}$  เมื่อปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลเป็นเวลา  $t$  ณ อุณหภูมิ  $25^{\circ}C$  พบว่าสารละลาย  $M^{2+}$  มีความเข้มข้นเปลี่ยนไป  $0.36 \text{ mol/L}$  และศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเป็น  $1.515 \text{ V}$  สมมติว่าการเปลี่ยนแปลงในเชิงไฟฟ้าเคมีนี้ ไม่ทำให้ปริมาณของสารละลายเปลี่ยนแปลงจากข้อมูลที่กำหนดให้

กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโลหะบางชนิดที่  $25^{\circ}C$  (V)

$Al^{3+} + 3e^-$	$\longrightarrow$	$Al_{(s)}$	-1.66
$Mn^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Mn_{(s)}$	-1.18
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Zn_{(s)}$	-0.76
$Cr^{3+} + 3e^-$	$\longrightarrow$	$Cr_{(s)}$	-0.74
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Fe_{(s)}$	-0.44
$Cd^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Cd_{(s)}$	-0.40
$Co^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Co_{(s)}$	-0.28
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Ni_{(s)}$	-0.25
$Sn^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Sn_{(s)}$	-0.14
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Pb_{(s)}$	-0.13
$2H^+ + 2e^-$	$\longrightarrow$	$H_{2(g)}$	0.00
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Cu_{(s)}$	0.34
$Hg_2^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2Hg_{(l)}$	0.79
$Ag^+ + e^-$	$\longrightarrow$	$Ag_{(s)}$	0.80
$Au^{3+} + 3e^-$	$\longrightarrow$	$Au_{(s)}$	1.50

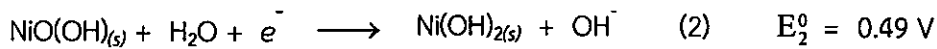
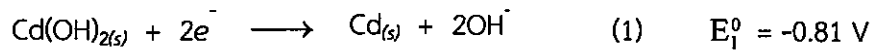
3.1 (5 คะแนน) จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว M และ ทำนายว่า M คือโลหะชนิดใด

3.2 (2 คะแนน) ถ้าทำการทดลองเหมือนข้างต้น แต่เปลี่ยนอุณหภูมิเป็น  $50^{\circ}C$  วัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้  $1.505 \text{ V}$  ค่า  $E^{\circ}_{cell}$  ที่  $50^{\circ}C$  จะเป็นเท่าใด

**โจทย์ข้อที่ 4 (4 คะแนน)**

แบตเตอรี่ชนิด Ni-Cd (เรียกว่า NiCad) ใช้ในเครื่องมือที่พกพาสะดวก เช่น โทรศัพท์มือถือ แบตเตอรี่นี้มีอายุการใช้งานสูง สามารถใส่ประจุได้มากถึง 2000 ครั้ง

แบตเตอรี่นี้ประกอบด้วย 2 ครึ่งเซลล์ คือ



เมื่อ  $E^0$  = ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน ที่  $25^\circ\text{C}$

- 4.1 (2.5 คะแนน) เมื่อเริ่มปล่อยประจุ (discharge) แคตโอดในแบตเตอรี่อยู่ในรูปธาตุหรือสารประกอบไฮดรอกไซด์ เพราะเหตุใด และมีมวลเท่าใด จึงทำให้แบตเตอรี่มีความจุ 0.750 Ah
- 4.2 (1.5 คะแนน) หลังจากใช้แบตเตอรี่จนหมดประจุแล้ว นำไปใส่ประจุใหม่ (recharge) โดยให้กระแสไฟฟ้า 0.350 A จะต้องใช้เวลานานกี่ชั่วโมง เพื่อให้มีประจุเท่าเดิม และสมมุติว่ามีประสิทธิภาพในการใส่ประจุเพียง 90%

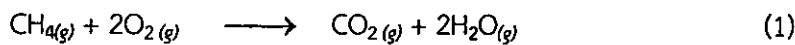


โจทย์ข้อที่ 5 (7 คะแนน)

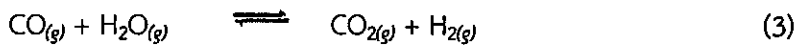
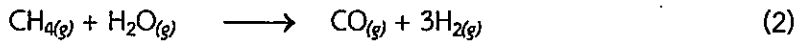
กำหนดค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการก่อเกิด (standard enthalpy of formation,  $\Delta_f H^\circ$ ) และ เอนโทรปีมาตรฐาน (standard entropy,  $S^\circ$ ) ของสารต่างๆ ดังตารางนี้

ค่า	$\text{CH}_4(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{CO}(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-74.9	-241.8	-110.5	-393.5	0.00	0.00
$S^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	186	189	198	214	131	205

แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่ได้รับความสนใจเพราะการเผาไหม้ไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นมลภาวะในบรรยากาศเกิดขึ้น เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาการเผาไหม้ของแก๊สธรรมชาติ เช่น มีเทน (สมการ 1)



การผลิตแก๊สไฮโดรเจนในอุตสาหกรรม ใช้ปฏิกิริยา steam reforming จากมีเทน (สมการ 2) ที่อุณหภูมิ 700 – 1,100 °C แต่ทำให้เกิดแก๊ส CO ที่เป็นพิษ จึงต้องกำจัดโดยใช้ปฏิกิริยา Water Gas Shift ที่อุณหภูมิ 200 – 250 °C (สมการ 3) ซึ่งทำให้ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และได้แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วย



- 5.1 (2 คะแนน) ถ้านำพลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของแก๊สมีเทนในสมการ 1 มาใช้ทำปฏิกิริยาในสมการที่ 2 เพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจน 1 mol จะต้องใช้แก๊สมีเทนกี่ mol
- 5.2 (2 คะแนน) ถ้าต้องการแก๊สไฮโดรเจนรวมทั้งหมด 1 kg โดยใช้ 3 ปฏิกิริยาร่วมกัน คือใช้สมการที่ 1 เพื่อนำพลังงานที่ได้ไปทำให้เกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 2 และกำจัด CO โดยใช้ปฏิกิริยาในสมการที่ 3 จะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นทั้งหมดกี่กิโลกรัม
- 5.3 (2 คะแนน) ถ้าใช้แก๊สไฮโดรเจน 1 kg ที่ผลิตจากกระบวนการในข้อ 5.2 เป็นเชื้อเพลิงในปฏิกิริยาเผาไหม้จะได้พลังงานกี่ MJ และถ้าต้องการได้พลังงานที่เท่ากันนี้แต่ใช้น้ำมันดีเซลซึ่งมีสูตรโมเลกุลเฉลี่ย  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$  เป็นเชื้อเพลิง และความร้อนจากการเผาไหม้น้ำมันดีเซลเฉลี่ยเท่ากับ 48.0 MJ/kg จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นทั้งหมดกี่ kg
- 5.4 (1 คะแนน) การผลิตและการใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงหรือการใช้น้ำมันดีเซลเป็นเชื้อเพลิงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่ากัน เพราะเหตุใด

*พหุคูณของมวลสารทั้งหมด กับ 100%*  
*จากสมการกำหนด อวสยว่า*

## โจทย์ข้อที่ 6 (18 คะแนน)

กำหนดให้แก๊สทุกชนิดในข้อนี้เป็น ideal gas

ปฏิกิริยาการสลายตัวของ dinitrogen pentoxide ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) เป็นดังนี้



อัตราปฏิกิริยาการสลายตัวของ  $\text{N}_2\text{O}_5$  เป็นดังสมการ

$$\text{rate} = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (2)$$

โดยมีค่าคงที่อัตรา  $k = 8.62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $35.0^\circ\text{C}$

$\text{NO}_2$  ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยา dimerization ได้อย่างรวดเร็วและเข้าสู่สมดุลได้ทันที



โดยมีค่าคงที่สมดุล ( $K_p$ ) เท่ากับ 3.68 และเอนทัลปีของปฏิกิริยา ( $\Delta_r H^\circ$ ) เท่ากับ  $-57.2 \text{ kJ/mol}$

ถ้าทำปฏิกิริยาที่ปริมาตรคงที่ และอุณหภูมิกคงที่  $35.0^\circ\text{C}$  โดยเริ่มต้นในระบบมีเพียง  $\text{N}_2\text{O}_5$  0.200 bar

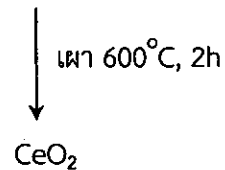
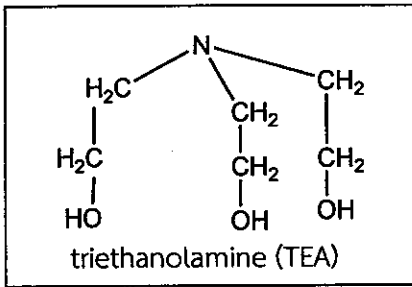
- 6.1 (1.5 คะแนน) จงคำนวณเวลาครึ่งชีวิตในการสลายตัวของ  $\text{N}_2\text{O}_5$
- 6.2 (5.5 คะแนน) จงคำนวณความดันที่สมดุลเมื่อ  $\text{N}_2\text{O}_5$  สลายตัวหมด และคำนวณร้อยละของ  $\text{NO}_2$  ที่เกิดปฏิกิริยา dimerization
- 6.3 (6 คะแนน) จงคำนวณอุณหภูมิต่ำที่สุดที่ทำให้  $\text{NO}_2$  เกิดปฏิกิริยา dimerization ได้น้อยมากๆ (น้อยกว่า 5 % โดยโมล) จนประมาณได้ว่าไม่เกิดปฏิกิริยา dimerization
- 6.4 (5 คะแนน) ถ้าทำปฏิกิริยาในระบบที่ปริมาตรและอุณหภูมิคงที่ โดยเริ่มต้นความดันรวมของระบบ =  $p_0$  จำนวนโมลของ  $\text{N}_2\text{O}_5 = n_0$  และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิกคงที่ไม่เกิดปฏิกิริยา dimerization จงเขียนสมการแสดงความดันรวมของระบบที่เวลา  $t$  ใดๆ เมื่อกำหนดให้  $\alpha$  เป็นเศษส่วนโมลของ  $\text{N}_2\text{O}_5$  ที่เกิดปฏิกิริยาเวลา  $t$  ใดๆ และจงเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสลายตัวของ  $\text{N}_2\text{O}_5$   $\left(-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}\right)$  กับ อัตราการเพิ่มความดันรวมของระบบ  $\left(\frac{dp}{dt}\right)$

โจทย์ข้อที่ 7 (17 คะแนน)

*ceria*

ซีเรีย (*ceria*) หรือ cerium(IV) oxide ( $\text{CeO}_2$ ) เป็นผงเซรามิก สีเหลืองซีด นำไปใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน เช่น เป็น catalyst เป็น antioxidant และผสมในครีมกันแดด เป็นต้น เนื่องจาก  $\text{CeO}_2$  เป็นตัวนำออกซิเจนไอออนที่ดี (high oxygen ion conductor) จึงมีศักยภาพในการใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงของแข็ง (solid fuel cell) ผงซีเรียเตรียมได้จากการเผา cerium oxalate หรือ cerium hydroxide

โดยทั่วไปสมบัติทางกายภาพของผงเซรามิกขึ้นกับกระบวนการเตรียมซึ่งจะส่งผลต่อพฤติกรรมของสาร ปัจจุบันจึงมีการพัฒนาการเตรียมผงเซรามิกจากหลากหลายวิธี การสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของซีเรียมเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้เตรียมผงซีเรีย เช่นปฏิกิริยาข้างล่างนี้

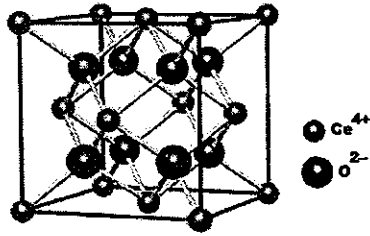


7.1 (11 คะแนน) ถ้าสารเชิงซ้อน cerium triethanolamine ไม่มีประจุ และมี conformational isomer ผลการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบในสารเชิงซ้อนแสดงดังตาราง (ส่วนที่เหลือเป็นออกซิเจน)

ธาตุ	Ce	C	H	N	Cl
% มวล	43.56	22.39	3.73	4.35	11.04

- 7.1.1 จงเขียนการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบย่อ (abbreviated electron configuration) ของซีเรียมไอออนในสารเริ่มต้น ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ใช้เตรียมสารประกอบเชิงซ้อน
- 7.1.2 จงแสดงการหาสูตรโมเลกุลของสารเชิงซ้อนนี้
- 7.1.3 สารเชิงซ้อนมีอัตราส่วน Ce : ligand เป็นเท่าใด
- 7.1.4 จงเขียนโครงสร้างของ TEA เมื่อทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ และเขียนวงกลมล้อมรอบตำแหน่งของ coordinating atom พร้อมแสดงประจุบนอะตอมด้วย (ถ้ามี)  
หรือ (ถ้าทราบ) แสดง lone pair electron และ
- 7.1.5 เลขออกซิเดชันและเลขโคออร์ดิเนชันของซีเรียมในสารเชิงซ้อนเป็นเท่าใด
- 7.1.6 จงแสดง conformational isomer ที่คาดว่าเสถียรและเป็นไปได้ทั้งหมดของสารเชิงซ้อน cerium triethanolamine พร้อมระบุชื่อรูปทรงเรขาคณิต
- 7.1.7 ซีเรียม ควรใช้ไฮบริดออร์บิทัลแบบใดในการสร้างพันธะกับลิแกนด์ และมีสมบัติแม่เหล็กแบบใด

7.2 (6 คะแนน) เมื่อเผาสารเชิงซ้อนของซีเรียม จะเปลี่ยนไปเป็น  $\text{CeO}_2$  เนื่องจากลิแกนด์สลายตัวไปหมด สารประกอบ  $\text{CeO}_2$  มีหน่วยเซลล์ (unit cell) ดังแสดง



กำหนดรัศมีไอออน

$$r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.97 \text{ \AA}$$

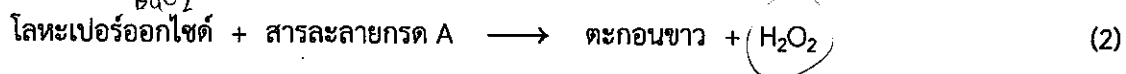
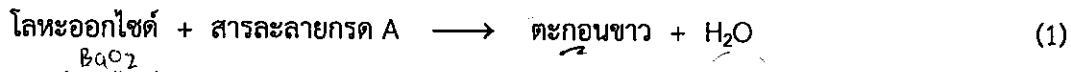
$$r_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$$

$$\text{ความหนาแน่นของ } \text{CeO}_2 = 7.65 \text{ g/cm}^3$$

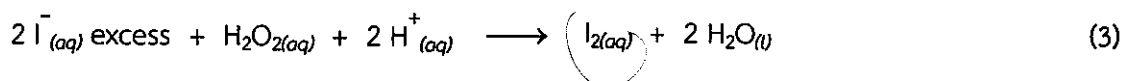
- 7.2.1 จงคำนวณหาประสิทธิภาพการบรรจุอะตอมในหน่วยเซลล์ (packing efficiency) ของ  $\text{CeO}_2$
- 7.2.2 ในโครงสร้างของ  $\text{CeO}_2$  เลขโคออร์ดิเนชันของ Ce และ O เป็นเท่าใด
- 7.2.3 เมื่อเจือ  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  หรือ  $\text{Zr}^{2+}$  ปริมาณเล็กน้อยลงในกระบวนการเตรียม  $\text{CeO}_2$  จะได้  $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  หรือ  $\text{Zr}^{2+}$ ) ซึ่งเป็นผลึกซีเรียที่ไม่สมบูรณ์ (เกิดตำหนิ - crystal defect) ขึ้นในโครงสร้าง ทำให้  $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  เป็นตัวนำ  $\text{O}^{2-}$  ไอออนได้ดียิ่งขึ้น จึงนำไปประยุกต์เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงได้ ถ้า  $\text{Gd}^{3+}$  เข้าแทนที่ตำแหน่งแลตทิซ (lattice site) ของ  $\text{Ce}^{4+}$  ในโครงสร้าง  $\text{CeO}_2$  4 ตำแหน่ง จะเกิด oxygen vacancy ขึ้นกี่ตำแหน่งในโครงสร้างแลตทิซของ  $\text{CeO}_2$

## โจทย์ข้อที่ 8 (7 คะแนน)

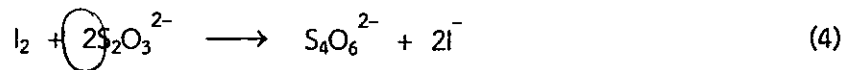
เมื่อเผาโลหะ M ได้สารผสมของโลหะออกไซด์และโลหะเปอร์ออกไซด์ โดยมีโลหะเปอร์ออกไซด์ผสมอยู่ 19.98% โดยมวล นำสารผสมจำนวน 1.00 กรัม มาเติมสารละลายกรด A ซึ่งเป็นกรดแก่สามัญจะได้ตะกอนขาว ดังปฏิกิริยา



เมื่อกรองตะกอนออกแล้วเติมสารละลาย KI (ในกรด) ที่มากเกินไปพอ จะเกิด  $\text{I}_2$  ขึ้น ดังปฏิกิริยา



ไทเทรตหาปริมาณ  $\text{I}_2$  ที่เกิดขึ้นด้วยสารละลาย  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  เข้มข้น 0.10 M ใช้ปริมาตร 23.60 mL



8.1 (3 คะแนน) ถ้าจำนวนโมลของ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ที่เกิดขึ้นในสมการ (2) เท่ากับจำนวนโมลของโลหะเปอร์ออกไซด์ จงคำนวณหามวลอะตอมของโลหะ M

8.2 (2 คะแนน) M คือ โลหะชนิดใด จงเขียนสูตรของโลหะออกไซด์และโลหะเปอร์ออกไซด์ของ M โดยใช้สัญลักษณ์ของธาตุในตารางธาตุแทนโลหะ M

8.3 (2 คะแนน) ตะกอนขาวที่เกิดขึ้นในสมการ (1) และ (2) คือสารใด และมีทั้งหมดจำนวนกี่กรัม

โจทย์ข้อที่ 9 (6 คะแนน)

ถ้าธาตุ 2 ชนิดทำปฏิกิริยาเคมีทั่วไป จะให้พลังงานน้อยกว่าปฏิกิริยานิวเคลียร์มาก

เช่น ลิเทียมกับไฮโดรเจนเกิดปฏิกิริยาเคมี ดังนี้



แต่เมื่อเป็นปฏิกิริยานิวเคลียร์จะเกิดดังนี้



9.1 (4 คะแนน) จงหาว่าต้องใช้ Li กี่กิโลกรัมทำปฏิกิริยากับ H<sub>2</sub> แล้วได้พลังงานเท่ากับการใช้ Li 1 โมล ในการเกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์

กำหนด มวลของอนุภาคต่างๆ (หน่วย amu) ดังนี้

$${}^7_3\text{Li} = 7.01600 \quad {}^1_1\text{H} = 1.00728 \quad {}^4_2\text{He} = 4.00260$$

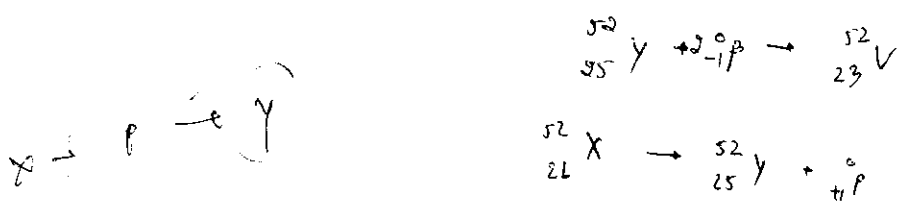
โดย 1 MeV = 1.602 × 10<sup>-13</sup> J และ 1 amu = 931 MeV

9.2 (2 คะแนน) เมื่อยิง  ${}^{52}_{24}\text{Cr}$  ด้วยรังสีแอลฟา ดังนี้ (ก) = นิวเคลียสตัวนี้



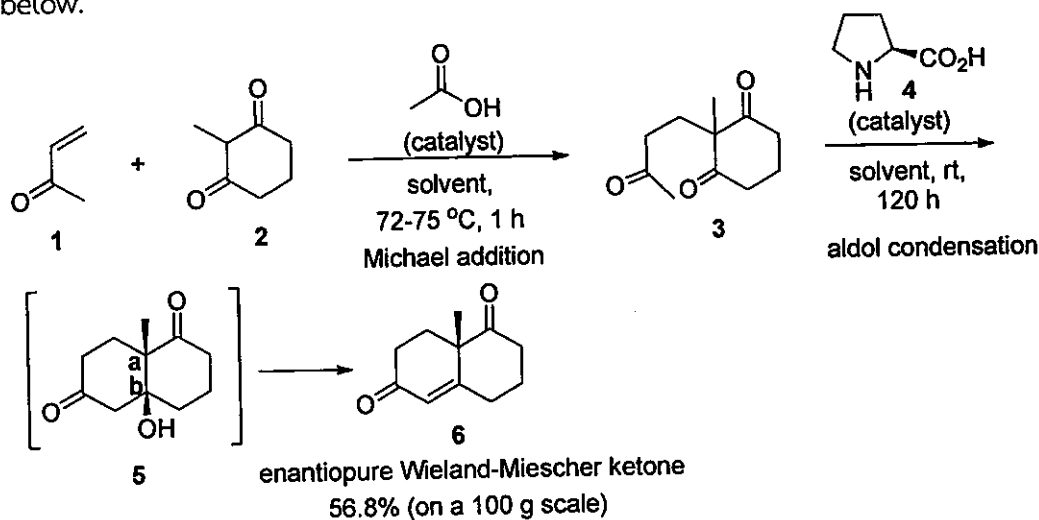
*๓๓๘ เป็นผลจาก Y (มวล) หาค่า นิวเคลียส*  
*(100%)*

ธาตุ X ให้อนุภาคโพสิตรอนแล้วเปลี่ยนเป็นธาตุ Y ส่วนธาตุ Y รวมกับรังสีบีตา 2 อนุภาค แล้วเปลี่ยนเป็น  ${}^{52}_{23}\text{V}$  จงเขียนสัญลักษณ์นิวเคลียร์ของธาตุ X และ Y โดยใช้สัญลักษณ์ของธาตุตามตารางธาตุ

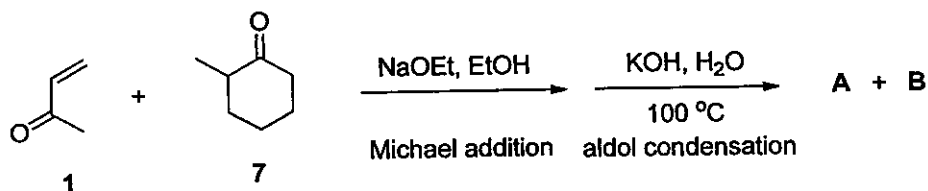


**Problem 10 (11 points)**

The Robinson annulation consists of two steps, which are the Michael addition and the aldol condensation. These two steps can be performed under either acidic or basic condition. The Robinson annulation can be used to synthesize the Wieland–Miescher ketone from methyl vinyl ketone (1) and 2-methyl-1,3-cyclohexanedione (2). This Wieland–Miescher ketone is used in the syntheses of many steroids possessing important biological properties and its enantiopure compound can be prepared using L-proline (4) as a chiral catalyst as shown below.



- 10.1 (1 point) From the synthesis shown above, write structural formula of the nucleophile, which is derived from 2, in the Michael addition.
- 10.2 (1 point) Assign the absolute configuration at positions a and b of intermediate 5.
- 10.3 (1 point) What would be the final Robinson product from the reaction shown below? Draw both stereoisomers A and B.



- 10.4 (2 points) Draw the mechanism of the Michael addition in question 10.3
- 10.5 (1 point) From question 10.3, what would be the final Robinson product if compound 7 is treated with lithium diisopropylamide (LDA) in THF at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  instead of NaOEt in EtOH?

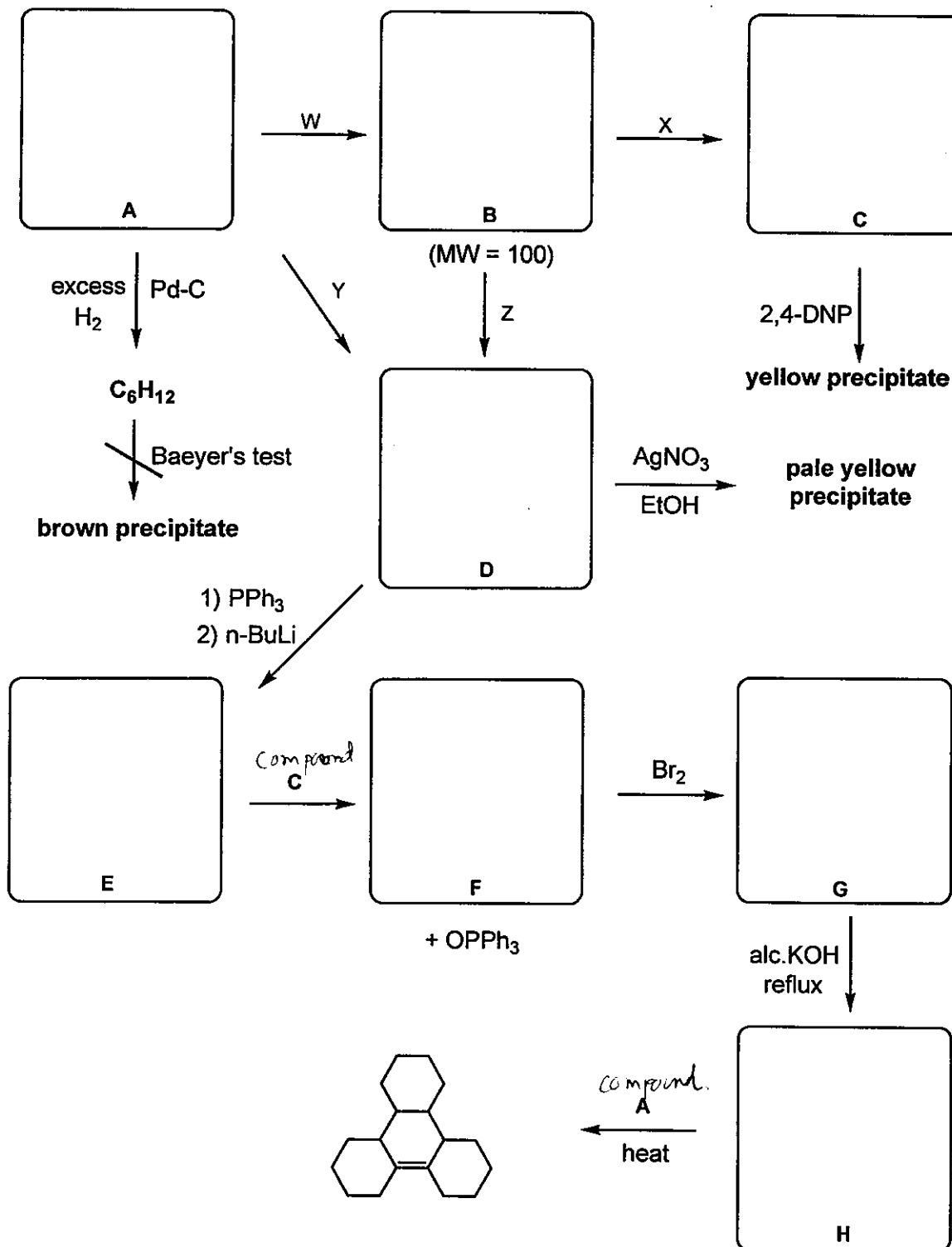
- 
- 10.6 (2 points) When a mixture of compounds A and B is treated with  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  followed by KOH (heat), compounds D and E are obtained. These products can then undergo a hydrogenation reaction. Draw all possible stereoisomers resulting from the hydrogenation of compounds D and E
- 10.7 (2 points) Draw chair conformers of all products from question 10.6. Indicate all 1,3-diaxial interactions of the methyl group in each conformer.
- 10.8 (1 point) What are the stereochemical relations (identical, enantiomers, diastereomers) of the following compounds?
- 10.8.1 A and B
- 10.8.2 Products from question 10.6



Problem 11 (12 points)

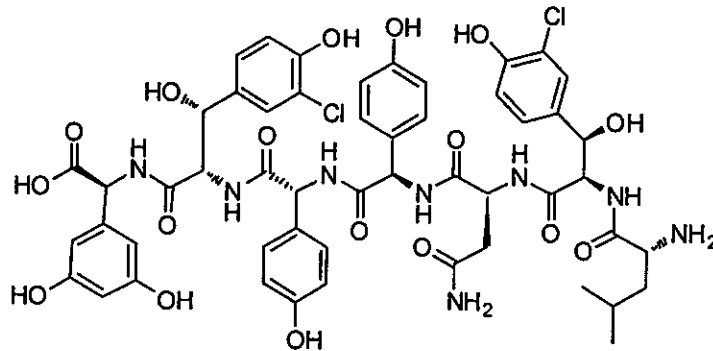
Give the most possible structures of compounds A – H in the boxes provided in the scheme below, and suggest an example or name of reagents W – Z.

(Note : 2,4-DNP = 2,4-dinitrophenylhydrazine, MW = molecular weight)



Problem 12 (5 points)

Vancomycin is the glycopeptide antibiotic, which is only given to patients when all other treatments fail. This compound is biosynthesized via the intermediate shown below.



An intermediate of Vancomycin  
(O) or a cross (X) to indicate each peptide bond  
around.

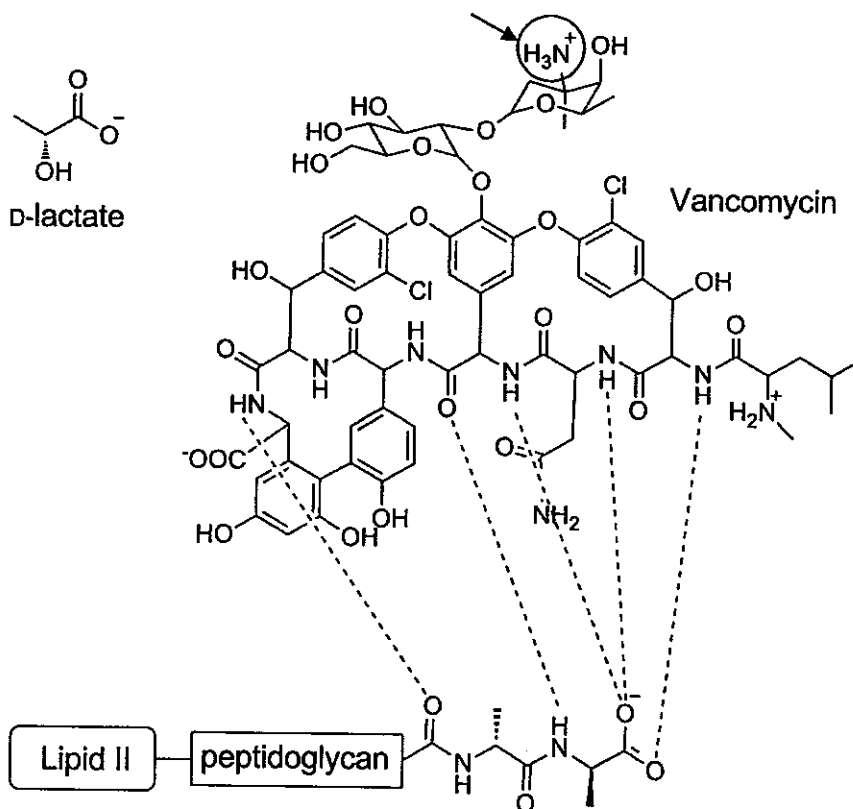
- 12.1 (3 points) Draw a circle around each amino acid unit in the above structure. How many kinds of amino acids are there in the above structure with considering stereochemistry?

Fischer

- 12.2 (2 points) From the above structure, draw Fischer projections with correct configurations of all amino acids containing only two chiral carbons.

Problem 13 (3 points)

Vancomycin inhibits the biosynthesis of bacterial cell wall by binding to the *N*-acyl-D-Ala-D-Ala termini of peptidoglycan and its precursor Lipid II. This binding occurs through five hydrogen bonds as dash lines shown below. Currently, the emergence of vancomycin resistance is observed due to the biosynthesis of the *N*-acyl-D-Ala-D-Lactate instead of the *N*-acyl-D-Ala-D-Ala.



13.1 (2 points) From the given information, what happens to the hydrogen bonds when the terminus of peptidoglycan is replaced with  $\text{D-lactate}$ ?

13.2 (1 point) Is the position indicated by the arrow acidic or basic? Give a reason?