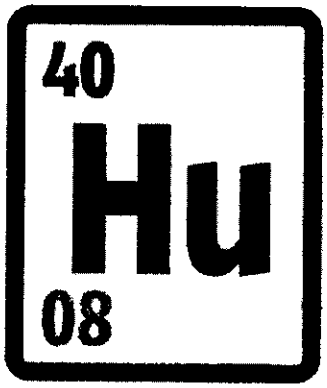



# การแข่งขันเคมีโอลิมปิกนานาชาติครั้งที่ ๔๐

## ข้อสอบภาคทฤษฎี

๑๗ กรกฎาคม ๒๕๕๑

กรุงบูดาเปสต์ ประเทศฮังการี

# คำแนะนำ

- เขียนชื่อและรหัสประจำตัวของนักเรียนทุกหน้ากระดาษข้อสอบ
- มีเวลา 5 ชั่วโมง เริ่มทำเมื่อได้รับคำสั่ง START
- ให้ใช้ปากกาและเครื่องคิดเลขที่จัดไว้ให้เท่านั้น
- การแสดงคำตอบต้องแสดงในกล่องที่จัดให้ เขียนคำตอบในส่วนอื่นๆ ของกระดาษจะไม่ได้รับการตรวจ ถ้าต้องการทดให้ใช้ด้านหลังของกระดาษข้อสอบ
- เมื่อระบุให้แสดงวิธีทำ ให้แสดงการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับคำตอบ ในกล่องที่จัดให้ ถ้าเขียนเฉพาะคำตอบ จะไม่ได้รับการพิจารณาให้คะแนน
- เมื่อทำข้อสอบเสร็จ ให้นำข้อสอบใส่ในซองจดหมาย อย่าปิดผนึกซองจดหมาย
- ให้หยุดทำข้อสอบทันทีเมื่อได้รับคำสั่ง STOP การละเลยปฏิบัติเป็นเวลาเกินกว่า 3 นาที อาจถูกยกเลิกผลการสอบได้
- ห้ามออกจากที่นั่งสอบจนกว่าจะได้รับอนุญาตจากเจ้าหน้าที่
- ข้อสอบมีทั้งหมด 29 หน้า
- สามารถขอดูข้อสอบต้นฉบับภาษาอังกฤษได้เมื่อต้องการตรวจทานความถูกต้อง

Name: Code: THA-

# Constants and Formulae

| | | | |
|---|---|---|---|
| Avogadro constant: | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ mol$^{-1}$ | Ideal gas equation: | $pV = nRT$ |
| Gas constant: | $R = 8.314$ J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ | Gibbs energy: | $G = H - TS$ |
| Faraday constant: | $F = 96485$ C mol$^{-1}$ | | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{cell}$ |
| Planck constant: | $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J s | Nernst equation: | $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$ |
| Speed of light: | $c = 3.000 \cdot 10^{8}$ m s$^{-1}$ | Energy of a photon: | $E = \frac{hc}{\lambda}$ |
| Zero of the Celsius scale: | 273.15 K | Lambert-Beer law: | $A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$ |

ความเข้มข้นที่ระบุในการคำนวณค่าคงที่สมดุลเป็นค่าที่เทียบกับความเข้มข้นมาตรฐาน 1 mol/dm$^3$ ให้พิจารณาว่าแก๊สทุกชนิดในข้อสอบนี้เป็นแก๊สอุดมคติ

**Periodic table with relative atomic masses**

| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 H 1.008 | 2 | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 2 He 4.003 |
| 3 Li 6.94 | 4 Be 9.01 | | | | | | | | | | | 5 B 10.81 | 6 C 12.01 | 7 N 14.01 | 8 O 16.00 | 9 F 19.00 | 10 Ne 20.18 |
| 11 Na 22.99 | 12 Mg 24.30 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 Al 26.98 | 14 Si 28.09 | 15 P 30.97 | 16 S 32.06 | 17 Cl 35.45 | 18 Ar 39.95 |
| 19 K 39.10 | 20 Ca 40.08 | 21 Sc 44.96 | 22 Ti 47.87 | 23 V 50.94 | 24 Cr 52.00 | 25 Mn 54.94 | 26 Fe 55.85 | 27 Co 58.93 | 28 Ni 58.69 | 29 Cu 63.55 | 30 Zn 65.38 | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.64 | 33 As 74.92 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.90 | 36 Kr 83.80 |
| 37 Rb 85.47 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.91 | 40 Zr 91.22 | 41 Nb 92.91 | 42 Mo 95.96 | 43 Tc - | 44 Ru 101.07 | 45 Rh 102.91 | 46 Pd 106.42 | 47 Ag 107.87 | 48 Cd 112.41 | 49 In 114.82 | 50 Sn 118.71 | 51 Sb 121.76 | 52 Te 127.60 | 53 I 126.90 | 54 Xe 131.29 |
| 55 Cs 132.91 | 56 Ba 137.33 | 57-71 | 72 Hf 178.49 | 73 Ta 180.95 | 74 W 183.84 | 75 Re 186.21 | 76 Os 190.23 | 77 Ir 192.22 | 78 Pt 195.08 | 79 Au 196.97 | 80 Hg 200.59 | 81 Tl 204.38 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 208.98 | 84 Po - | 85 At - | 86 Rn - |
| 87 Fr - | 88 Ra - | 89-103 | 104 Rf - | 105 Db - | 106 Sg - | 107 Bh - | 108 Hs - | 109 Mt - | 110 Ds - | 111 Rg - | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 57 La 138.91 | 58 Ce 140.12 | 59 Pr 140.91 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm - | 62 Sm 150.36 | 63 Eu 151.96 | 64 Gd 157.25 | 65 Tb 158.93 | 66 Dy 162.50 | 67 Ho 164.93 | 68 Er 167.26 | 69 Tm 168.93 | 70 Yb 173.05 | 71 Lu 174.97 |
| 89 Ac - | 90 Th 232.04 | 91 Pa 231.04 | 92 U 238.03 | 93 Np - | 94 Pu - | 95 Am - | 96 Cm - | 97 Bk - | 98 Cf - | 99 Es - | 100 Fm - | 101 Md - | 102 No - | 103 Lr - |

Name: Code: THA-

## โจทย์ข้อที่ 1

## 6% ของคะแนนทั้งหมด

| 1a | 1b | 1c | 1d | โจทย์ข้อที่ 1 |
|---|---|---|---|---|
| 4 | 2 | 8 | 8 | 22 |
| | | | | |

ฉลากของขวดสารละลายกรดเจือจางในน้ำชำรุดเสียหาย เหลืออ่านได้เฉพาะความเข้มข้น เมื่อนำสารละลายนี้มาวัด pH พบว่า ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลายเท่ากับความเข้มข้นที่ระบุบนฉลากพอดี

**a)** สารละลายนี้เป็นกรดชนิดใดได้บ้าง ถ้าพบว่าค่า **pH** เปลี่ยนไป **1** หน่วยหลังการทำให้เจือจาง **10** เท่า ให้ตอบมา **4** ชนิด

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | |

**b)** สารละลายกรดเจือจางในน้ำที่อยู่ในขวดตามโจทย์ เป็นสารละลายกรดซัลฟิวริกได้หรือไม่

กรดซัลฟิวริก: $pK_{a2} = 1.99$

☐ Yes ☐ No

ถ้าได้, จงคำนวณหาค่า pH (สามารถคำนวณโดยใช้การประมาณค่าได้) โดยแสดงวิธีทำให้เห็นอย่างเด่นชัด

pH:

**c)** สารละลายนี้เป็นสารละลายกรดแอซิดิกได้หรือไม่

กรดแอซิดิก: $pK_a = 4.76$

☐ Yes ☐ No

ถ้าได้, จงคำนวณหาค่า pH (สามารถคำนวณโดยใช้การประมาณค่าได้) โดยแสดงวิธีทำให้เห็นอย่างเด่นชัด

pH:

**d)** สารละลายนี้เป็นสารละลาย EDTA (ethylene diamino tetraacetic acid) ได้หรือไม่ นักเรียนอาจใช้การประมาณที่สมเหตุสมผล (reasonable approximations)

EDTA: $pK_{a1}$ = 1.70, $pK_{a2}$ = 2.60, $pK_{a3}$ = 6.30, $pK_{a4}$ = 10.60

☐ Yes ☐ No

ถ้าได้ จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย EDTA

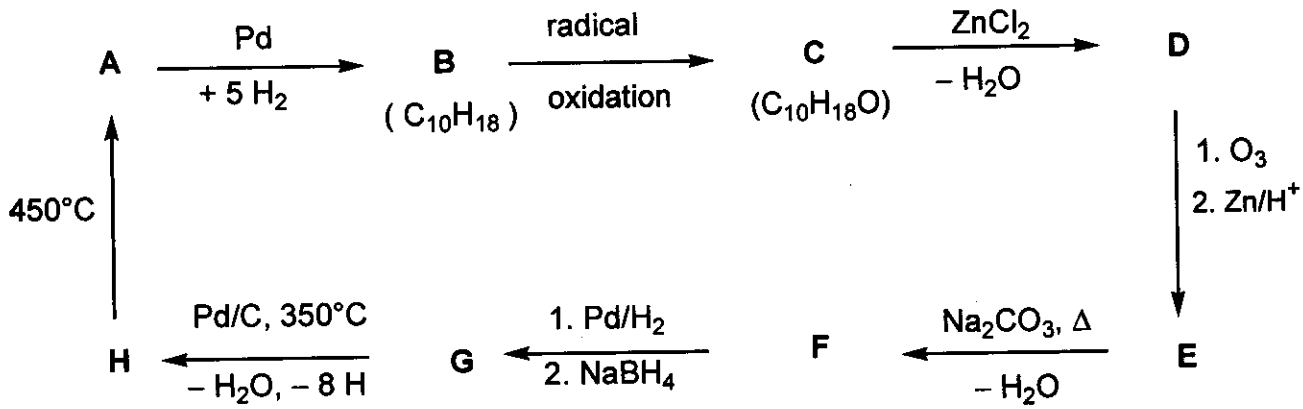
$c_{EDTA}$:

Name: Code: THA-

## โจทย์ข้อที่ 2 — 7% ของคะแนนทั้งหมด

| โจทย์ข้อที่ 2 |
|---|
| 18 |
| |

จงเขียนโครงสร้างของสาร **A-H** (โดยไม่ต้องระบุ stereochemistry) จากข้อมูลที่กำหนดให้ในแผนภาพต่อไปนี้




ข้อมูลเพิ่มเติม:

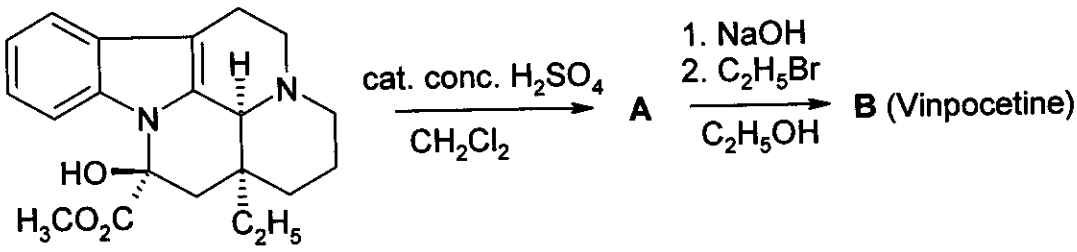
- **A** เป็นสารจำพวก aromatic hydrocarbon ที่รู้จักกันทั่วไป
- สารละลายของ **C** ใน hexane ทำปฏิกิริยากับโลหะโซเดียม (มีฟองแก๊สเกิดขึ้น), แต่ **C** ไม่ทำปฏิกิริยากับ chromic acid
- $^{13}C$ NMR spectroscopy บอกให้ทราบว่า **D** และ **E** มีหมู่ $CH_2$ เพียง 2 ชนิดเท่านั้น
- เมื่อนำสารละลายของ **E** มาให้ความร้อนกับโซเดียมคาร์บอเนต จะเกิด intermediate ที่ไม่เสถียรขึ้นก่อน แล้วจึงได้สาร **F** ภายหลังการกำจัดน้ำ (dehydration)

| | | | |
|---|---|---|---|
| **A** | **B** | **C** | **D** |
| **H** | **G** | **F** | **E** |

## โจทย์ข้อที่ 3 6% ของคะแนนทั้งหมด

| 3a | 3b | 3c | โจทย์ข้อที่ 3 |
|---|---|---|---|
| 4 | 8 | 2 | 14 |
| | | | |

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) เป็นยาที่พัฒนาขึ้นในฮังการีที่ประสบความสำเร็จ โดยเตรียมได้จากสารตั้งต้นคือ (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$) ซึ่งแยกมาจาก vine plant, *vinca minor*. การเปลี่ยน (+)-vincamine ไปเป็น vinpocetine นั้นมีสองขั้นตอนดังภาพ




Vincamine

สารทุกตัวในข้อนี้ (สาร **A** ถึง **F**) เป็น enantiomerically pure

- สาร **A** มีองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ดังนี้: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%
- สาร **B** อาจมี stereoisomer อื่นๆ ได้อีก 3 ชนิด

**a)** จงเขียนโครงสร้างของ intermediate **A** และ vinpocetine (**B**)

**A** **B**

ในการศึกษาเมตาบอลิซึมของยาพบว่า มีผลิตภัณฑ์ของกระบวนการเมตาบอลิซึม (metabolite) สำคัญที่เกิดขึ้นจาก vinpocetine (**B**) คือ: สาร **C** และ **D** ซึ่งมาจากปฏิกิริยา hydrolysis หรือ hydration ในขณะที่สาร **E** และ **F** มาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ข้อมูลเพิ่มเติม:

- ความเป็นกรดของ metabolite ลดลงตามลำดับคือ **C** >> **E** >> **D** ส่วนสาร **F** ไม่มีโปรตอนที่เป็นกรด
- **C** และ **E** ต่างมี stereoisomer อื่นๆ ได้อีก 3 ชนิด ในขณะที่สาร **D** และ **F** แต่ละตัวจะมี stereoisomer อื่นๆ ได้อีก 7 ชนิด
- สาร **F** เป็น zwitterion ที่มีวง 5 วง (pentacyclic) และมีสัดส่วนองค์ประกอบของธาตุต่างๆ เหมือนกันกับสาร **E** คือ: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%
- การเกิดสาร **E** จาก **B** จะมีลักษณะคล้ายกับการทำปฏิกิริยากับอิเล็กโตรไฟล์
- การเกิดสาร **D** จาก **B** เป็นทั้ง regio- และ stereoselective

**b)** จงเขียนโครงสร้างที่เป็นไปได้ของสาร **C**, **D**, **E** และ **F** แต่ละชนิดเพียง 1 โครงสร้าง

**C**

**D**

**E**

**F**

**c)** จงเขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance) ของ **B** เฉพาะโครงสร้างที่ใช้ในการอธิบายการเกิดสาร **D** แบบ regioselective ที่ทำให้ไม่เกิด regioisomer อื่น

## โจทย์ข้อที่ 4 6% ของคะแนนทั้งหมด

| 4a | 4b | 4c | 4d | 4e | โจทย์ข้อที่ 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 2 | 6 | 8 | 6 | 28 |
| | | | | | |

ปฏิกิริยาสำคัญของ oxirane (อีพอกไซด์, epoxide) คือการเปิดวง ซึ่งทำได้หลายวิธี

ถ้าใช้กรดเร่งปฏิกิริยา จะเกิดผ่าน cation-like (คาร์โบแคตไอออน หรือ carbenium ion-like) ถ้า oxiranes มีหมู่แทนที่ จะเกิดการเปิดวง (พันธะ C-O แตกออก) ในทิศทางที่จะทำให้ได้คาร์โบแคตไอออนที่เสถียรกว่า แต่ว่าคาร์โบแคตไอออนซึ่งลีฟวิ่งกรุ๊ป หลุดออกไปอย่างสมบูรณ์จริงๆ (จนมีโครงสร้างแบนราบ) นั้น จะเกิดขึ้นเฉพาะกับคาร์โบแคตไอออนที่เป็น tertiary, benzylic หรือ allylic เท่านั้น

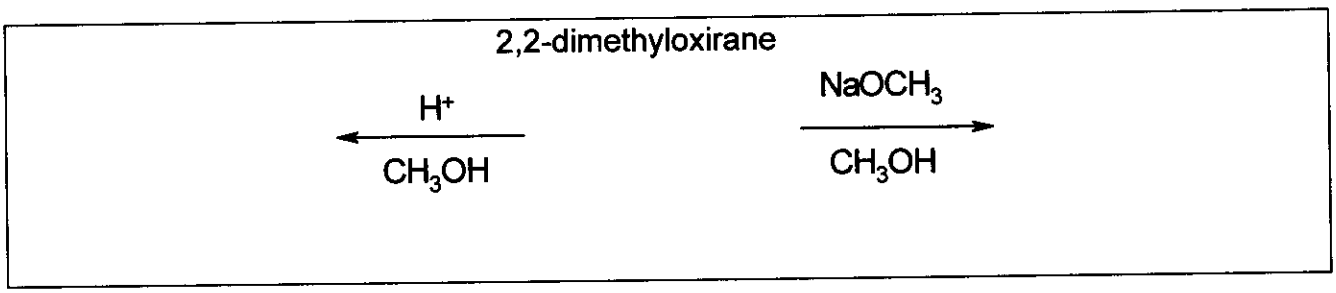
แต่ถ้าใช้เบสเร่งปฏิกิริยา พันธะ C-O ของข้างที่เกะกะน้อยที่สุด จะแตกก่อน

โจทย์ข้อนี้ให้ระวังการเขียนข้อมูลทาง stereochemistry ให้ชัดเจน โดยให้ใช้สัญลักษณ์แสดงพันธะ
▬◀ ····|||| ——— เท่านั้น เมื่อจะต้องให้ข้อมูลทาง stereochemistry

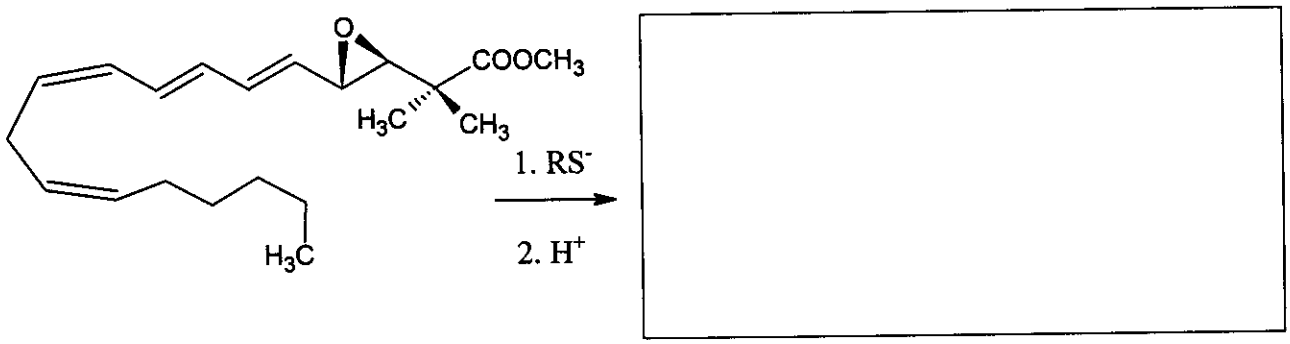
**a)** <u>เขียน</u>โครงสร้างของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยา เมื่อ 2,2-dimethyl-oxirane (1,2-epoxy-2-methylpropane) ทำปฏิกิริยากับเมทานอลที่อุณหภูมิต่ำ โดยเร่งปฏิกิริยาด้วย

(i) กรดซัลฟิวริก

(ii) $NaOCH_3$




**b)** <u>เขียน</u> โครงสร้างของผลิตภัณฑ์หลัก เมื่อเปิดวงอีพอกไซด์ของอนุพันธ์ leukotriene ข้างล่างนี้ด้วย thiolate ($RS^-$)



สารพวกอะลูมิโนซิลิเกตที่เป็นกรด และมีโครงสร้างเป็นรูพรุน สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาของ alkyl oxiranes ได้ นอกจากการเปิดวงแล้ว จะพบการเกิดไดเมอร์ที่เป็นวง (cyclic dimerisation) ได้ผลิตภัณฑ์หลักคืออนุพันธ์ของ 1,4-dioxane (วงหกเหลี่ยมที่อิ่มตัว (saturated) ที่มีออกซิเจน 2 อะตอมที่ตำแหน่ง 1,4)

**c)** เขียนโครงสร้างที่เป็นไปได้มากที่สุดของอนุพันธ์ 1,4-dioxane เมื่อใช้ (*S*)-2-methyloxirane ((*S*)-1,2-epoxypropane) เป็นสารตั้งต้น เขียนโครงสร้างของสารตั้งต้นด้วย

(*S*)-2-methyloxirane product

**d)** เขียน โครงสร้างทั้งหมดของอนุพันธ์ 1,4-dioxane(s) เมื่อใช้ (*R*)-1,2-epoxy-2-methylbutane ((*R*)-2-ethyl-2-methyloxirane) เป็นอีพอกไซด์ตั้งต้น เขียน โครงสร้างของสารตั้งต้นด้วย

(*R*)-1,2-epoxy-2-methylbutane:

e) <u>เขียน</u> โครงสร้างทั้งหมดของอนุพันธ์ 1,4-dioxane(s) เมื่อทำปฏิกิริยาเดียวกัน แต่ใช้ racemic 1,2-epoxy-2-methylbutane (2-ethyl-2-methyloxirane) เป็นสารตั้งต้น

# โจทย์ข้อที่ 5 7% ของคะแนนทั้งหมด

| 5a | 5b | โจทย์ข้อที่ 5 |
|---|---|---|
| 67 | 33 | 100 |
| | | |

**A** และ **B** เป็นสารที่มีผลึกสีขาว ละลายน้ำได้ดี และสามารถให้ความร้อนได้ถึง 200 °C โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่ทั้งสองสารจะสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ เมื่อนำสารละลายในน้ำของ **A** ที่มีเนื้อสาร 20.00 g (สารละลายมีสมบัติเป็นเบสอ่อน pH ≈ 8.5-9) เติมลงในสารละลายในน้ำของ **B** ที่มีเนื้อสาร 11.52 g (สารละลายมีสมบัติเป็นกรดอ่อน pH ≈ 4.5-5) จะได้ตะกอนขาว **C** ซึ่งหลังจากผ่านการกรอง, ล้างและทำให้แห้งแล้ว พบว่าตะกอน **C** หนัก 20.35 g ส่วนของเหลวที่ได้จากการกรอง (filtrate) มีสมบัติเป็นกลาง และเมื่อนำของเหลวนี้ไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย KI ในกรด จะให้สารที่มีสีน้ำตาล อนึ่ง เมื่อทำของเหลวนี้ให้เดือด จะเกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้ทั้งหมด และไม่มีสารใดเหลืออยู่เลย

การให้ความร้อนแก่สาร **A** ในสภาวะที่ไม่มีอากาศจะได้ของแข็งสีขาว **D** ปฏิกิริยาของสาร **D** กับน้ำเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ให้สารละลายใสไม่มีสี เมื่อตั้งทิ้งสารละลายใสนี้ในภาชนะเปิด พบว่าเกิดตะกอนสีขาว **E** ขึ้นอย่างช้าๆ และได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ด้วย และถ้านำของแข็ง **D** ตั้งทิ้งไว้ในอากาศเป็นเวลานานที่อุณหภูมิห้อง ของแข็ง **D** นี้ก็จะเปลี่ยนเป็นสาร **E** ได้เช่นกัน ขณะที่การให้ความร้อนแก่สาร **D** ในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C จะได้สารสีขาวอีกตัวหนึ่งคือสาร **F**, ซึ่งสารนี้ละลายน้ำได้น้อยมากและมีน้ำหนักเพียงแค่ 85.8% ของสาร **E** หากทั้งคู่ถูกเตรียมจากสาร **D** ในปริมาณที่เท่ากัน ปฏิกิริยาระหว่างสาร **F** กับสารละลาย KI ในกรดจะได้สารที่มีสีน้ำตาลออกมา

สาร **E** สามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นสาร **D** ได้เมื่อทำการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,400 °C และปฏิกิริยาในน้ำระหว่าง **B** กับ **D** จะเกิดตะกอน **C** พร้อมกับสารอีกชนิดหนึ่งซึ่งมีกลิ่นเฉพาะตัว

a) จงเขียนสูตรเคมีของสาร **A - F**

| | | |
|---|---|---|
| **A** | **B** | **C** |
| **D** | **E** | **F** |

b) จงเขียนสมการเคมีที่ดุลแล้วของ**ทุก ๆ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นซึ่งได้กล่าวไว้ในประโยคต่าง ๆ ข้างต้น** (แต่ไม่ต้องเขียนปฏิกิริยาของการสลายตัวของสาร **B** อันเนื่องมาจากความร้อน)

Equations:

# โจทย์ข้อที่ 6 7% ของคะแนนทั้งหมด

| 6a | 6b | 6c | 6d | 6e | 6f | 6g | โจทย์ข้อที่ 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 5 | 3 | 6 | 6 | 12 | 10 | 45 |
| | | | | | | | |

เมื่อผ่าน (bubble) แก๊สคลอรีนลงในน้ำที่มีอุณหภูมิใกล้จุดเยือกแข็ง พบว่ามีของแข็งสีเขียว ลักษณะเหมือนขนนก ปรากฏขึ้นมา ตะกอนที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันนี้สามารถเกิดได้เมื่อใช้แก๊สชนิดอื่นๆ เช่น มีเทนและแก๊สเฉื่อย (noble gas) วัสดุเหล่านี้น่าสนใจเนื่องจากคาดว่ามีสารประกอบมีเทน-ไฮเดรตอยู่เป็นจำนวนมากในธรรมชาติ (ในปริมาณที่ใกล้เคียงกับแก๊สธรรมชาติชนิดอื่น)

ตะกอนที่กล่าวทั้งหมดมีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน ที่เหนือจุดเยือกแข็ง, โมเลกุลของน้ำจะเกิดโครงสร้างที่ประกอบด้วยพันธะไฮโดรเจน โครงสร้างของน้ำนี้เรียกว่าคลาเทรต (clathrates) เป็นโครงสร้างที่เสถียรเพราะมีโมเลกุลของแก๊สเข้าไปอยู่ในช่องว่างขนาดใหญ่ในโครงสร้าง

ผลึกของคลอรีนและมีเทนคลาเทรตมีโครงสร้างเหมือนกัน โดยมีลักษณะหลักคือโครงสร้างรูปทรงโดเดคคะฮีดรา (dedecahedra) ที่เกิดจากน้ำ 20 โมเลกุล ของแข็งที่เกิดขึ้นมี unit cell ที่มีโครงสร้างแบบ body-centered cubic โดยมีจุดแลตทิสเป็นโครงสร้างโดเดคคะฮีดราที่อาจพิจารณาให้มีโครงสร้างเหมือนทรงกลม ในแต่ละโครงสร้างโดเดคคะฮีดราจะเชื่อมกันด้วยโมเลกุลของน้ำที่เพิ่มเข้ามาอีกสองโมเลกุลซึ่งวางอยู่ที่แต่ละหน้า (face) ของ unit cell ที่มีขนาด 1.182 nm

โครงสร้างนี้มีช่องว่าง (cavity) สองแบบ แบบแรกคือช่องว่างภายในโครงสร้างของโดเดคคะฮีดรา (**A**) แบบที่สองคือช่องว่างของโครงผลึก (**B**) (other type of voids) ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าและ **B** มีหกช่องว่างในแต่ละ unit cell

**a)** จงบอกจำนวนช่องว่างชนิด (**A**) ในแต่ละ unit cell

**b)** จงบอกจำนวนโมเลกุลของน้ำในแต่ละ unit cell

**c)** ถ้าช่องว่าง **(cavity)** ทั้งหมดมีโมเลกุลของ **guest** เข้าไปอยู่ จงบอกอัตราส่วนของจำนวนโมเลกุลของน้ำต่อจำนวนโมเลกุลของ **guest**

**d)** มีเทนไฮเดรต เกิดจากการเติมช่องว่างในโครงสร้างในข้อ **c)** ที่อุณหภูมิ 0-10 °C จงคำนวณหาความหนาแน่นของคลาเทรตในผลึก

Density:

**e)** ความหนาแน่นของคลอรีนไฮเดรตมีค่า 1.26 g/cm$^3$ จงคำนวณหาอัตราส่วนของจำนวนโมเลกุลของน้ำและโมเลกุลของ guest ในผลึกนี้

Ratio:

<u>การเติมช่องว่างแบบใด</u>ที่ให้ผลึกสมบูรณ์แบบของคลอรีนไฮเดรต (perfect chlorine hydrate crystal)?

เลือกคำตอบได้มากกว่าหนึ่งคำตอบ

☐ Some **A** ☐ Some **B** ☐ All **A** ☐ All **B**

รัศมีโคเวเลนต์จะบอกระยะห่างระหว่างอะตอมเมื่ออะตอมนั้นสร้างพันธะโคเวเลนต์ รัศมี Nonbonded หรือ van der Waals จะบอกขนาดของอะตอมเมื่อไม่มีการสร้างพันธะโคเวเลนต์ (ให้คิดว่าเป็นทรงกลมแข็งตัน, hard spheres)

| Atom | Covalent radius (pm) | Nonbonded radius (pm) |
|---|---|---|
| H | 37 | 120 |
| C | 77 | 185 |
| O | 73 | 140 |
| Cl | 99 | 180 |

**f)** ใช้ข้อมูลในตาราง (covalent and nonbonded radii) เพื่อประมาณค่าต่ำสุดและค่าสูงสุดของรัศมีเฉลี่ยของช่องว่างที่เป็นไปได้ ให้แสดงวิธีคิด

< $r$ (**A**) < < $r$(**B**)

พิจารณากระบวนการต่อไปนี้

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s) \qquad (1)$$

$$x\ CH_4(g) + H_2O\ (l) \rightarrow xCH_4.1H_2O(clathrate) \qquad (2)$$

**g)** จงบอกเครื่องหมายของปริมาณต่อไปนี้ต่อโมล (**molar quantity**) จากปฏิกิริยาที่ให้มาข้างบนที่ 4 °C เขียนคำตอบในรูป -, 0 หรือ +

| | เครื่องหมาย |
|---|---|
| $\Delta G_m(1)$ | |
| $\Delta G_m(2)$ | |
| $\Delta H_m(1)$ | |
| $\Delta H_m(2)$ | |
| $\Delta S_m(1)$ | |
| $\Delta S_m(2)$ | |
| $\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$ | |
| $\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$ | |

# โจทย์ข้อที่ 7 8% ของคะแนนทั้งหมด

| 7a | 7b | 7c | 7d | 7e | 7f | 7g | 7h | โจทย์ข้อที่ 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 1 | 4 | 2 | 8 | 5 | 8 | 12 | 42 |
| | | | | | | | | |

dithionate ion ($S_2O_6^{2-}$) เป็นไอออนอนินทรีย์ที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เตรียมได้โดยผ่านแก๊ส sulphur-dioxide ลงในน้ำที่เย็นจัดที่เติม manganese dioxide ลงไปเพียงเล็กน้อย จากกระบวนการเตรียมดังกล่าวจะได้ทั้ง dithionate ion และ sulphate ion เป็นผลิตภัณฑ์

**a)** จงเขียนสมการเคมีที่ดุลแล้ว 2 สมการ ซึ่งแสดงการเกิดไอออนผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิด

หลังจากปฏิกิริยาข้างบนเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ เติม $Ba(OH)_2$ ลงในสารละลายเพื่อตกตะกอนเอา sulphate ion ออกจนหมด แล้วตามด้วยการเติม $Na_2CO_3$

**b)** จงเขียนสมการเคมีที่ดุลแล้วเพื่อแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติม $Na_2CO_3$ เข้าไป

จากนั้น ตกผลึก sodium dithionate ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างบน โดยระเหยตัวทำละลายออกไป ผลึกที่ได้นี้ละลายน้ำได้ดีและไม่ตกตะกอนเมื่อหยดสารละลาย $BaCl_2$ แต่เมื่อแบ่งผลึกของแข็งจำนวนหนึ่งไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 130 °C พบว่าน้ำหนักของแข็งดังกล่าวลดลง 14.88% ผง (powder) ของแข็งสีขาวที่ได้หลังจากการเผา ละลายน้ำและไม่ตกตะกอนเมื่อหยดสารละลาย $BaCl_2$ และเมื่อนำผลึกของแข็งที่ได้ตอนแรกอีกส่วนหนึ่งมาเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง พบว่าน้ำหนักของแข็งลดลง 41.34% ผงของแข็งสีขาวที่เกิดขึ้นตอนนี้ละลายน้ำได้ และตกตะกอนเมื่อหยดสารละลาย $BaCl_2$

**c)** จงบอกองค์ประกอบของผลึกที่ตกได้ในขั้นตอนแรก และเขียนสมการเคมีที่ดุลแล้วเพื่อแสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความร้อนในทั้งสองกรณี

Formula:

Equation (130 °C):

Equation (300 °C):

ถึงแม้ว่า dithionate ion จะเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ที่ดีอยู่บ้าง แต่มันไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลายของตัวออกซิไดซ์ (oxidant) ใดๆ ที่อุณหภูมิห้อง สารไดไธโอเนตนี้จะถูกออกซิไดซ์ได้ที่อุณหภูมิ 75 °C เมื่อทำปฏิกิริยาในสารละลายที่มีสภาวะเป็นกรด ซึ่งได้มีการศึกษาทางจลนศาสตร์ระหว่างสารไดไธโอเนตกับ bromine ที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์

**d)** จงเขียนสมการเคมีที่ดุลแล้วเพื่อแสดงปฏิกิริยาระหว่าง bromine และ dithionate ion

อัตราเบื้องต้น (initial rate, $v_0$) ของปฏิกิริยา ณ ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ ของสารตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 75 °C เป็นดังนี้

| $[Br_2]_0$ (mmol/dm$^3$) | $[Na_2S_2O_6]_0$ (mol/dm$^3$) | $[H^+]_0$ (mol/dm$^3$) | $v_0$ (nmol dm$^{-3}$s$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 0.500 | 0.0500 | 0.500 | 640 |
| 0.500 | 0.0400 | 0.500 | 511 |
| 0.500 | 0.0300 | 0.500 | 387 |
| 0.500 | 0.0200 | 0.500 | 252 |
| 0.500 | 0.0100 | 0.500 | 129 |
| 0.400 | 0.0500 | 0.500 | 642 |
| 0.300 | 0.0500 | 0.500 | 635 |
| 0.200 | 0.0500 | 0.500 | 639 |
| 0.100 | 0.0500 | 0.500 | 641 |
| 0.500 | 0.0500 | 0.400 | 511 |
| 0.500 | 0.0500 | 0.300 | 383 |
| 0.500 | 0.0500 | 0.200 | 257 |
| 0.500 | 0.0500 | 0.100 | 128 |

**e)** จงหาอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ $Br_2$, $H^+$ และ $S_2O_6^{2-}$, กฎอัตรา (rate equation) ที่ได้จากผลการทดลอง , และ ค่าคงที่อัตรา (rate constant) พร้อมทั้งระบุหน่วยของค่าคงที่

Reaction order for $Br_2$: for $H^+$: for $S_2O_6^{2-}$:

Experimental rate equation:

*k*:

ในการทดลองที่คล้ายคลึงกันแต่ใช้ chlorine, bromate ion, hydrogen peroxide และ chromate ion เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ 75 °C พบว่ากฎอัตราของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยตัวออกซิไดซ์ดังกล่าวเหมือนกับกฎอัตราของปฏิกิริยาที่ใช้ bromine เป็นตัวออกซิไดซ์ ปฏิกิริยาเหล่านั้นให้ค่าคงที่อัตราที่ใกล้เคียงกันคือ $2.53 \cdot 10^{-5}$ ($Cl_2$), $2.60 \cdot 10^{-5}$ ($BrO_3^-$), $2.56 \cdot 10^{-5}$ ($H_2O_2$), และ $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($Cr_2O_7^{2-}$)

เมื่อทำการทดลองเพิ่มเติมโดยนำสารละลาย sodium dithionate ในกรดมาวัด UV สเปกตรัม พบว่าที่ความยาวคลื่น 275 nm มี absorption band ใหม่ค่อยๆ เกิดขึ้น ขอให้ระลึกว่า ถึงแม้ปฏิกิริยานี้จะมี hydrogen sulphate ion เกิดขึ้นด้วยแต่สารดังกล่าวจะไม่ดูดซับแสงที่ความยาวคลื่นมากกว่า 200 nm

**f)** จงแสดงสูตรเคมีของสารเคมีที่สำคัญ (major species) ที่เป็นสาเหตุของ absorption band ใหม่นี้ และเขียนสมการเคมีที่ดุลแล้วแสดงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในกรณีที่ไม่มีตัวออกซิไดส์

| |
|---|
| Species: |
| Reaction: |

เมื่อทำการทดลองเดียวกันกับตอนที่แล้วที่ทำการวัดการดูดกลืนแสงที่ 275 nm แต่ให้ความเข้มข้นเริ่มต้นดังนี้ $[Na_2S_2O_6]$ = 0.0022 M, $[HClO_4]$ = 0.70 M โดยสารตัวหลังทำหน้าที่เป็นกรดไม่ใช่ตัวออกซิไดซ์ พบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็น pseudo first order kinetic และมี half-life 10 ชั่วโมง 45 นาที

**g)** จงคำนวณค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยานี้

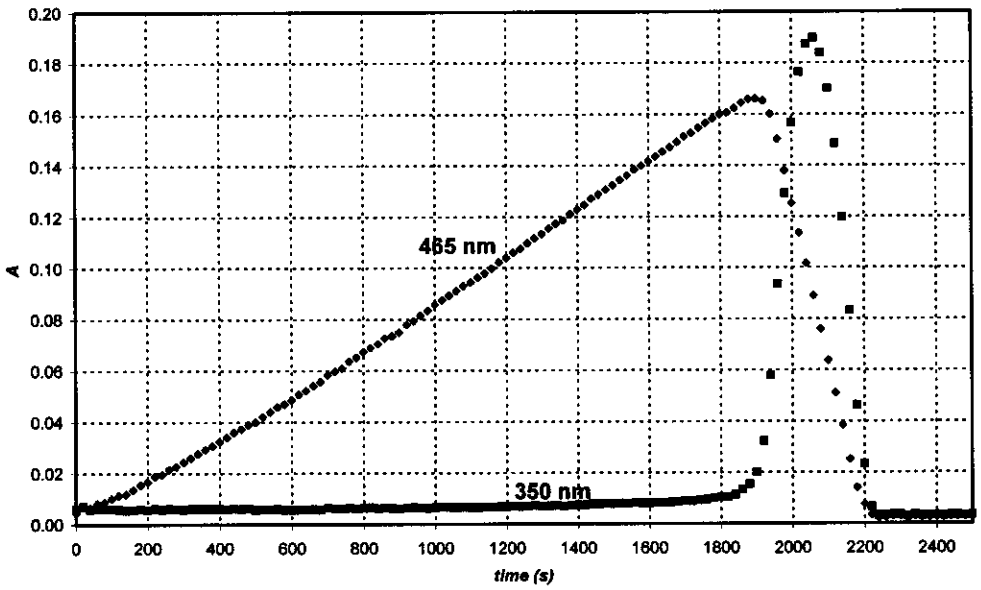
| |
|---|
| *k*: |

ในกรณีของปฏิกิริยาที่ใช้ตัวออกซิไดซ์ จงเสนอแนะสมการเคมีที่ดุลแล้วของขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step)

| |
|---|
| Rate determining step: |

ในปฏิกิริยาของ dithionate ion กับ periodate ion ($H_4IO_6^-$ ในสารละลายในน้ำ) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ 75 °C พบการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงกับเวลา ที่ความยาวคลื่น 2 ค่า ดังแสดงในกราฟ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเป็นดังนี้ $[H_4IO_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4}$ M, $[Na_2S_2O_6]$ = 0.0519 M, $[HClO_4]$ = 0.728 M

ที่ความยาวคลื่น 465 nm เฉพาะ $I_2$ ที่ดูดกลืนแสงและมี molar absorption coefficient เท่ากับ 715 $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ที่ความยาวคลื่น 350 nm เฉพาะ $I_3^-$ ที่ดูดกลืนแสงและมี molar absorption coefficient เท่ากับ 11000 $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ความกว้างของคิวเว็ต (optical path length) เท่ากับ 0.874 cm




**h)** <u>จงเขียน</u>สมการเคมีที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาเคมีสองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ในช่วงของค่าการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้น ณ 465 nm และในช่วงของค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลง ณ 465 nm

| |
|---|
| Increase: |
| Decrease: |

จงแสดง<u>การคำนวณ</u>ค่าเวลา ณ ตำแหน่งที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 465 nm

| |
|---|
| $t_{max}$: |

จงแสดงอัตราส่วนของความชัน (slope) ระหว่างช่วงที่เพิ่มขึ้นกับช่วงที่ลดลงของกราฟที่ 465 nm

Slope ratio:

# โจทย์ข้อที่ 8 7% ของคะแนนทั้งหมด

| 8a | 8b | 8c | 8d | 8e | 8f | 8g | 8h | 8i | โจทย์ข้อที่ 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 2 | 7 | 3 | 5 | 32 |
| | | | | | | | | | |

นส. สมทรง ได้ทำงานวิจัยเกี่ยวกับการวัดการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง lanthanide(III) ions กับ complexing ligand ชนิดใหม่ ที่เพิ่งถูกออกแบบ วันหนึ่งเธอได้ทำการวัด UV-vis absorption ระหว่าง Ce(III) และ complexing ligand ชนิดหนึ่งซึ่งเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ไม่ดีนัก หลังจากดำเนินการทดลองไป 12 ชั่วโมง เธอสังเกตว่ามีฟองอากาศเล็กๆ เกิดขึ้นในเซลล์ที่ปิด (closed cell) แล้วเธอก็ฉุกคิดได้ว่าลิแกนด์ไม่น่ามีส่วนในการทำให้เกิดฟองอากาศ เธอดำเนินการทดลองใหม่โดยใช้สารละลาย $CeCl_3$ ในกรดแทน พบว่าหากเก็บสารละลายนี้ไว้ในเครื่องสเปกโตรมิเตอร์เฉยๆ โดยไม่เปิดเครื่อง จะไม่มีฟองอากาศเกิดขึ้น จากนั้น นส. สมทรง ใช้ quartz flask ขนาดเล็ก ซึ่งเธอได้จุ่ม chloride ion selective electrode และเก็บสารตัวอย่างเป็นระยะๆ เพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตมิตรี เธอทำการคาลิเบรต (calibrate) chloride ion selective electrode ด้วยสารละลาย NaCl 2 ความเข้มข้นและได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

| $c_{NaCl}$ (mol/dm$^3$) | $E$ (mV) |
|---|---|
| 0.1000 | 26.9 |
| 1.000 | –32.2 |

**a)** จงเขียนสูตรที่ใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของ chloride ion ในสารตัวอย่าง โดยใช้ค่า electrode voltage ($E$)

$[Cl^-]$ =

นส. สมทรง ได้ทำการหา molar absorption coefficient ของ $Ce^{3+}$ ($\varepsilon$ = 35.2 dm$^3$mol$^{-1}$cm$^{-1}$) ที่ 295 nm และของ $Ce^{4+}$ ($\varepsilon$ = 3967 dm$^3$mol$^{-1}$cm$^{-1}$).

**b)** จงเขียนสูตรที่ใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของ $Ce^{3+}$ จากค่าการดูดกลืนแสง (absorbance, A) ของสารละลาย $CeCl_3$ ที่ 295 nm (cuvette path length: 1.000 cm)

$[Ce^{3+}]$ =

นส. สมทรง เตรียมสารละลายซึ่งประกอบด้วย 0.0100 mol/dm$^3$ $CeCl_3$ และ 0.1050 mol/dm$^3$ HCl และเริ่มการทดลองโดยการเปิด quartz lamp ของเครื่องสเปกโตรฯ HCl ไม่เกิดการ absorb ที่ 295 nm

**c)** จงคำนวณค่า absorbance และ voltage ที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น

| |
|---|
| $A_{295nm}$= |
| $E$ = |

ก่อนทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณ นส. สมทรง รวบรวมแก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาอย่างระมัดระวังโดยผ่านลงไปในสารละลายที่เป็นกลางของ methyl orange (สารนี้เป็นได้ทั้งอินดิเคเตอร์กรด-เบสและอินดิเคเตอร์รีดอกซ์) เธอพบว่ามีฟองอากาศเกิดขึ้นในสารละลาย แต่ไม่พบการเปลี่ยนสีของสารละลาย และสีของสารละลายไม่จางลงเลยแม้ว่าจะทิ้งไว้ถึง 1 วัน

**d)** จากผลการทดลองข้างบน จงเขียนสูตรเคมีของแก๊สจำนวน 2 ชนิด ที่ไม่น่าจะเกิดขึ้น เมื่อสารตัวอย่างโดนแสง (illuminated sample) โดยแก๊สนี้ต้องประกอบด้วยธาตุที่มาจากสารละลายตัวอย่าง

| |
|---|
| |

ในระหว่างการทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณ เธอได้บันทึกค่าการดูดกลืนแสงและศักย์ไฟฟ้าอย่างสม่ำเสมอ โดยการวัดด้วย spectrophotometer มีค่าความคลาดเคลื่อน ±0.002 และการวัดศักย์ไฟฟ้ามีค่าความคลาดเคลื่อน ±0.3 mV ผลการทดลองเป็นดังนี้

| time (min) | 0 | 120 | 240 | 360 | 480 |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_{295\ nm}$ | 0.3496 | 0.3488 | 0.3504 | 0.3489 | 0.3499 |
| $E$ (mV) | 19.0 | 18.8 | 18.8 | 19.1 | 19.2 |

**e)** จงหาค่าเฉลี่ยของอัตราการเปลี่ยนความเข้มข้นของ $Ce^{3+}$, $Cl^-$ และ $H^+$

| |
|---|
| $d[Ce^{3+}]/dt$ = |
| $d[Cl^-]/dt$ = |
| $d[H^+]/dt$ = |

วันถัดมา นส. สมทรง นำสารละลาย $CeCl_3$ ในกรดซึ่งเป็นสารเดียวกับที่ใช้เมื่อวันก่อน มาวัดการดูดกลืนแสงของ $Ce^{3+}$ ($\varepsilon$ = 2400 $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ที่ 254 nm) ด้วย monochromatic light beam (254 nm) ที่มีความเข้มแสง 0.0500 W การวัดนี้ทำในเซลล์ปฏิกรณ์แสง (photoreactor) ที่ทำจาก quartz และมีความกว้าง 5 cm

**f)** สารตัวอย่างจะดูดกลืนแสงไปกี่เปอร์เซ็นต์ในการทดลองนี้ <u>แสดงการคำนวณ</u>

เครื่องมือนี้ประกอบด้วยเซลล์ปฏิกรณ์และอุปกรณ์เก็บแก๊ส อุปกรณ์เก็บแก๊สนี้ทำงานโดยให้แก๊สผ่าน drying tube ซึ่งสามารถแยกไอน้ำออก แล้วนำมาเก็บในภาชนะปิดที่มีปริมาตร 68 $cm^3$ ซึ่งภายในมี manometer ที่แม่นยำและมีตัวจุดประกายไฟ (igniter) เธอเริ่มการทดลองโดยผ่านแก๊ส argon เข้าไปในอุปกรณ์นี้แล้ววัดความดันได้ 102,165 Pa จากนั้นจึงผ่านแสงสู่เซลล์ปฏิกรณ์และผ่านแก๊สที่ได้เข้าไปรวมในอุปกรณ์เก็บแก๊ส เมื่อผ่านไป 18 ชั่วโมงพบว่าความดันเพิ่มเป็น 114,075 Pa อุณหภูมิของอุปกรณ์คงที่ที่ 22.0 °C

**g)** <u>จงคำนวณ</u>จำนวนโมลของแก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยากับแสง แล้วถูกรวมอยู่ภายในภาชนะนี้

$n_{gas}$:

ณ จุดนี้ นส. สมทรง ปิดอุปกรณ์ให้แสงและกดปุ่มจุดประกายไฟ เมื่ออุณหภูมิภายในภาชนะลดลงจนถึงอุณหภูมิก่อนกดปุ่ม วัดความดันได้ 104,740 Pa

<u>จงเขียน</u>สูตรโมเลกุลของแก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเมื่อผ่านแสง ซึ่งอาจมีมากกว่าหนึ่งชนิด และ<u>แสดง</u>สมการเคมีที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเมื่อผ่านแสง

Gas(es):

Reaction:

**h)** เมื่อทิ้งปฏิกิริยาและเก็บแก๊สเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกดปุ่มจุดประกายไฟในภาชนะ จงหาความดันสุดท้ายหลังจากจุดประกายไฟ

$p$ =

**i)** จงหา quantum yield ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากสารละลาย Ce(III)

Quantum yield:

# โจทย์ข้อที่ 9

## 6% ของคะแนนทั้งหมด

| 9a | 9b | 9c | 9d | โจทย์ข้อที่ 9 |
|---|---|---|---|---|
| 12 | 21 | 15 | 9 | 57 |
| | | | | |

แทลเลียม (Thallium) มีเลขออกซิเดชันที่แตกต่างกันสองค่า: $Tl^+$ และ $Tl^{3+}$ ไอโอไดด์ไอออนสามารถรวมกับไอโอดีนเกิดเป็นไตร-ไอโอไดด์ไอออน ($I_3^-$) ในน้ำ

ค่าศักย์รีดอกซ์มาตรฐาน (standard redox potential) สำหรับบางปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องคือ:

$Tl^+(aq) + e^- \rightarrow Tl(s)$ $\quad E^\circ_1 = -0.336$ V
$Tl^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Tl(s)$ $\quad E^\circ_2 = +0.728$ V
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$ $\quad E^\circ_3 = +0.540$ V

ค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยา $I_2(s) + I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0.459$
ให้ใช้ $T$=25 °C ตลอดโจทย์ข้อนี้

**a)** <u>จงคำนวณ</u> ศักย์รีดอกซ์สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้:

$Tl^{3+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Tl^+(aq)$ $\quad E^\circ_4$

$E^\circ_4$ =

$I_3^-(aq) + 2\,e^- \rightarrow 3\,I^-(aq)$ $\quad E^\circ_5$

$E^\circ_5$ =

**b)** <u>จงเขียน</u>สูตรอย่างง่าย (empirical formula) สำหรับทุกสารประกอบที่เป็นกลาง (neutral compounds) ที่เป็นไปได้ทางทฤษฎี ที่ประกอบด้วยแทลเลียมไอออน 1 ตัวกับแอนไอออนที่เป็นไอโอไดด์ และ/หรือ ไตร-ไอโอไดด์ ไอออน ที่อาจรวมกันในรูปแบบใดๆ ก็ได้

จากสารประกอบข้างบนพบว่า มีสูตรอย่างง่ายสูตรหนึ่งที่อาจหมายถึงสารประกอบสองชนิดที่แตกต่างกันได้ อยากทราบว่า คือสูตรใด

อาศัยข้อมูลค่าศักย์รีดอกซ์มาตรฐาน, ไอโซเมอร์ใดในสองไอโซเมอร์ของสารประกอบข้างบนเป็นไอโซเมอร์ที่เสถียรที่ภาวะมาตรฐาน จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาเคมีของการเกิดไอโซเมอร์ (isomerisation) จากอีกไอโซเมอร์หนึ่งที่ไม่เสถียรของแทลเลียมไอโอไดด์

More stable:

Isomerisation:

การเกิดสารเชิงซ้อนสามารถเปลี่ยนตำแหน่งของสมดุลนี้ได้ ค่าคงที่โดยรวมของการเกิดสารเชิงซ้อน (cumulative complex formation constant) สำหรับปฏิกิริยา $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ คือ $\beta_4 = 10^{35.7}$

c) จงเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายของไอโซเมอร์ที่เสถียรกว่าของแทลเลียมไอโอไดด์ทำปฏิกิริยากับ **KI** ที่มากเกินพอ และแสดงการคำนวณหาค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยานี้

Reaction:

$K_2$:

ถ้านำสารละลายของไอโซเมอร์ที่เสถียรกว่าไปทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ที่เป็นเบสแก่ จะเกิดตะกอนดำ และหลังจากที่กำจัดน้ำออกจากตะกอนนี้ พบว่า สารที่เหลืออยู่มีแทลเลียม 89.5% (โดยน้ำหนัก)

**d)** สูตรอย่างง่ายของสารประกอบนี้คืออะไร (แสดงวิธีทำด้วย) และเขียนสมการเคมีที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบนี้

Formula:

Equation: