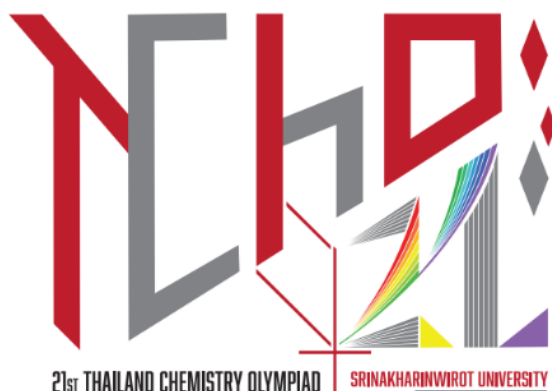




การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 21

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

วันอังคารที่ 20 พฤษภาคม 2568

เวลา 09.00 – 14.00 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ _____

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

- ข้อสอบภาคทฤษฎีมี 12 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
- เอกสารข้อสอบภาคทฤษฎี มีทั้งหมด 2 ชุด ก่อนลงมือทำให้นักเรียนตรวจสอบเลขประจำตัวสอบในแต่ละชุดว่าเป็นหมายเลขเดียวกันทุกหน้า และตรงกับเลขประจำตัวสอบของผู้เข้าสอบ
 - ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 27 หน้า (รวมปก คำชี้แจง คำที่กำหนดให้ และตารางธาตุ)
 - กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 30 หน้า (รวมปก)
- เอกสารทั้งสองชุดอยู่ในสภาพเรียบร้อย และในแต่ละชุด**ห้าม**แยกหรือฉีกกระดาษออกจากกัน
- ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำข้อสอบ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลาสอบ” นักเรียน**ต้อง**หยุดทำข้อสอบทันที และวางเอกสารข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎี อุปกรณ์เครื่องเขียน เครื่องคิดเลข ไม้บรรทัด และรอให้กรรมการเก็บข้อสอบก่อนออกจากห้องสอบ
- การทำข้อสอบ มีระเบียบดังนี้
 - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินที่วางไว้บนโต๊ะสอบเท่านั้น หากเขียนด้วยดินสอจะ ไม่ได้รับการตรวจ
 - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบให้ตรงกับข้อ ในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น **ห้ามเขียนนอกกรอบหรือ ด้านหลังของกระดาษคำตอบ**
 - กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าโดย**ห้ามเขียนซ้ำทับ** และเขียนใหม่ให้ชัดเจนภายในกรอบที่กำหนดให้ **ห้ามลบด้วยน้ำยาหรือวัสดุลบคำผิด**
 - ห้ามทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นในกระดาษคำตอบ** หากจำเป็นให้ทดหรือเขียนในกระดาษข้อสอบเท่านั้น
- โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีคำนวณตามคำสั่งของโจทย์ในแต่ละข้อ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ให้ตอบเป็นเลขทศนิยม หรือเลขนัยสำคัญตามที่กำหนดในโจทย์แต่ละข้อ หากข้อใดไม่ระบุให้ตอบโดยคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
- อนุญาตให้รับประทานอาหารว่างที่วางไว้บนโต๊ะในระหว่างการสอบได้
- อนุญาตให้เข้าห้องน้ำในกรณีจำเป็นเท่านั้น โดยยกมือ ร้องกรรมการผู้คุมสอบอนุญาต (กรรมการลงบันทึกในใบบันทึกรายงานเหตุการณ์ในระหว่างการสอบ)
- ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
- ห้ามนำเอกสารและอุปกรณ์ใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- ห้ามพูด คย หรือปรึกษากันในระหว่างการสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ **กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที**

Physical Constants

Avogadro constant, N_A = $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	electron charge, e = $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Boltzmann constant, k = $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	electron mass, m_e = $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Faraday's constant, F = $96,485 \text{ C mol}^{-1}$	speed of light in vacuum, c = $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck constant, h = $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	unified atomic mass unit, u = $1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
gas constant, R = $0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ = $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	

SI Prefixes

pico-	nano-	micro-	milli-	centi-	deci-	deca-	hecto-	kilo-	mega-	giga-	tera-
p	n	μ	m	c	d	da	h	k	M	G	T
10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^1	10^2	10^3	10^6	10^9	10^{12}

Conversions and Relationships

Length (SI unit: m) 1 inch = 2.54 cm 1 Å = 10^{-10} m	Volume (SI unit: m³) 1 L = $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ 1 mL = 1 cm^3	Mass (SI unit: kg) 1 ton = 1000 kg 1 lb = 453.59237 g = 16 oz
Pressure (SI unit: Pa) 1 Pa = 1 N m^{-2} = $1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ 1 atm = 101.325 kPa = 760 mmHg = 760 torr = 14.7 psi 1 bar = 10^5 Pa	Energy (SI unit: J) 1 J = $1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ = 1 N m = 1 C V 1 cal = 4.184 J 1 eV = $1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ 1 L atm = 101.325 J	Temperature (SI unit: K) $t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$ $t_{\text{F}}/^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5} t/^{\circ}\text{C} + 32$
		Electric charge (SI unit: C) 1 C = 1 A s
	Electric power (SI unit: W) 1 W = 1 J s^{-1}	Electric capacitance (SI unit: F) 1 F = 1 C V^{-1}

Formulae and Equations

Arrhenius equation	$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$
Standard Gibbs free energy	$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -RT \ln K = -nFE^{\circ}$
Nernst's equation	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q$ ที่ 25 °C
Relationship between electrical quantities	$V = I \cdot R$ $U = \frac{1}{2} QV$ $C = \frac{Q}{V}$

Spectrochemical series

$$\text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{NO}_3^- < \text{H}_2\text{O} < \text{acac}^- < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$$

IR absorption data

Bond stretching frequencies

Bond type		Wavenumber (cm ⁻¹)
C—H	Alkane	3000–2850
	Alkene	3100–3000
	Aromatic	3150–3050
	Alkyne	~3300
	Aldehyde	2900–2700
N—H	Primary and secondary amine and amide	3500–3100
O—H	Alcohol, phenol, free	3600–3200
	Hydrogen bonded	3500–3200
	Carboxylic acid	3400–2500
N=O	Nitro (R–NO ₂)	1600–1500
		1400–1300
S=O	Sulfoxide	1050
	Sulfate, sulfonamide	1200–1140

Bond type		Wavenumber (cm ⁻¹)
C=C	Alkene	1680–1600
	Aromatic	1600–1400
C≡C	Alkyne	2250–2100
C—N	Amine	1350–1000
C=N	Imine and oxime	1690–1640
C≡N	Nitrile	2260–2240
C—O	Alcohol, ether, ester, carboxylic acid, anhydride	1300– 800
C=O	Aldehyde	1740–1720
	Ketone	1725–1705
	Carboxylic acid	1725–1700
	Ester	1750–1720
	Amide	1670–1640
	Anhydride	1810, 1760

Periodic Table of the Elements

1																18					
1 H 1.0	2															2 He 4.0					
																13	14	15	16	17	
3 Li 6.9	4 Be 9.0															5 B 10.8	6 C 12.0	7 N 14.0	8 O 16.0	9 F 19.0	10 Ne 20.2
11 Na 23.0	12 Mg 24.3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.5	18 Ar 40.0				
19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8				
37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 96.0	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3				
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 *	72 Hf 178.5	73 Ta 181.0	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)				
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 **	104 Rf (265)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (270)	108 Hs (277)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (289)	115 Mc (289)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)				
Lanthanoids*			57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0				
			89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)				
Actinoids**																					

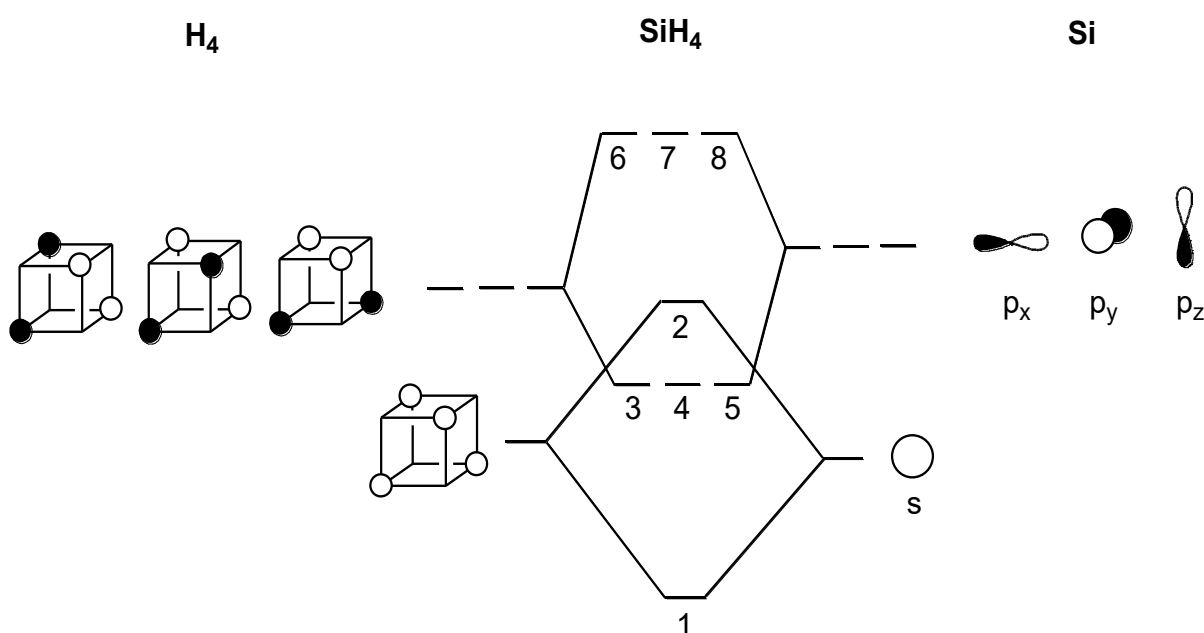
โจทย์ข้อที่ 1 (9 คะแนน)

1.1 (1 คะแนน) Si เป็นธาตุที่พบมากในเปลือกโลก มีสมบัติทางเคมีที่หลากหลาย สามารถเกิดเป็นสารประกอบประเภท metal silicide โดยหน่วย Si_4^{4-} (ซึ่งมีสมบัติ isoelectronic กับ P_4) เกิดพันธะกับโลหะแอลคาไล

1.1.1 เขียนโครงสร้างลิวอิสของ silicide (Si_4^{4-}) ที่เป็นไปตามกฎออกเตต

1.1.2 เขียนสูตรเคมีของ sodium silicide

1.2 (2 คะแนน) แผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ SiH_4 สามารถแสดงการ overlap ที่เกิดขึ้นระหว่างออร์บิทัลรวมของหน่วย H_4 กับออร์บิทัลชนิด s และ p ของ Si ดังภาพ



วาดรูปแสดงการรวมกันของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ SiH_4 ทั้ง 8 แบบ

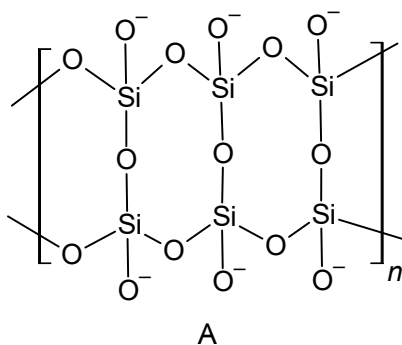
1.3 (2 คะแนน) เมื่อ SiO_2 ทำปฏิกิริยากับ Na_2CO_3 จะเกิดแก๊สที่ไม่มีสีและไม่มีกลิ่นเสมอ พร้อมกับผลิตภัณฑ์ซึ่งแอนไอออนของผลิตภัณฑ์มี Si กับ O เป็นองค์ประกอบได้หลายชนิดขึ้นกับอัตราส่วนของสารตั้งต้น

1.3.1 เขียนสมการเคมีที่เกิดขึ้นระหว่าง SiO_2 และ Na_2CO_3 ในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 พร้อมทั้งเขียนโครงสร้างลิวอิสของแอนไอออนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

1.3.2 เขียนสมการเคมีที่เกิดขึ้นระหว่าง SiO_2 และ Na_2CO_3 ในอัตราส่วนโดยโมล 1:2 พร้อมทั้งเขียนโครงสร้างลิวอิสของแอนไอออนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

- 1.4 (2 คะแนน) ซิลิโคนมักเกิดพันธะกับออกซิเจนทำให้พบแร่ซิลิเกตจำนวนมากบนพื้นผิวโลก โครงสร้างที่ซับซ้อนของซิลิเกตอาจมองให้ง่ายขึ้นเมื่อวาดหน่วยย่อยเป็นทรงสี่หน้าโดยมี Si เป็นอะตอมกลางและมี O อยู่ที่มุมทั้งสี่

- 1.4.1 ระบุสูตรเคมีของหน่วยซ้ำในพอลิเมอร์ A ที่มีโครงสร้างดังแสดง



- 1.4.2 แร่ kaolinite เป็นแร่ซิลิเกตที่มีโครงสร้างเป็นชั้นของพอลิเมอร์ A โดยใน 1 หน่วยซ้ำจะมี Al^{3+} อยู่ 2 ไอออนตรงกลางระหว่างชั้นร่วมกับ hydroxide ion เพื่อให้ประจุสมดุล เขียนสูตรเคมีของ kaolinite

- 1.4.3 เขียนโครงสร้างพอลิเมอร์ของ $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{x-}$ พร้อมระบุค่า x โดยใช้โครงสร้าง A เป็นแบบอย่าง

- 1.5 (2 คะแนน) แร่ talc เป็นแร่ซิลิเกตที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{H}_2\text{O}_{12}$ มักพบร่วมกับแร่ซิลิเกตอีกชนิดหนึ่งคือ chrysotile ซึ่งมีสูตรเคมีเป็น $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_9$ เมื่อวิเคราะห์ตัวอย่างแร่ผสมของ talc และ chrysotile ชนิดหนึ่ง พบว่ามี Mg และ Si 19.78 และ 28.18 % โดยมวล ตามลำดับ ร้อยละโดยโมล (mol%) ของ talc ในแร่ผสมเป็นเท่าไร

โจทย์ข้อที่ 2 (11 คะแนน)

- 2.1 (6.5 คะแนน)** เนื่องจากทองคำบริสุทธิ์มีราคาแพงมาก จึงมีการปลอมแปลงทองคำโดยการยัดไส้ในด้วยโลหะที่มีราคาถูกกว่า และเคลือบผิวด้านนอกด้วยทองคำ หรือทำโลหะผสมโดยการเจือโลหะชนิดอื่นเข้าเป็นเนื้อเดียวกับทองคำ ดังนั้น วิธีการหนึ่งที่ใช้สังเกตทองคำปลอมคือการพิจารณาจากมวล เพราะทองคำบริสุทธิ์มีความหนาแน่นสูงมาก โดยอะตอมทองคำ (Au) จะเรียงตัวเป็นโครงสร้างบรรจุชิดสุดแบบลูกบาศก์ (cubic closest-packed structure, CCP) ที่หน่วยเซลล์มีความยาวด้าน 408 pm
- 2.1.1** อะตอมทองคำมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่าใด
- 2.1.2** ทองคำแท่งบริสุทธิ์รูปทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด กว้าง 4.00 × ยาว 8.00 × หนา 1.80 cm ควรมีมวลกี่กิโลกรัม
- 2.1.3** ทองคำแท่งขนาด กว้าง 4.00 × ยาว 8.00 × หนา 1.80 cm มีมวล 813 g เมื่อวิเคราะห์พบว่าทองคำแท้เคลือบด้านนอกหนา 0.25 cm และภายในเป็นโลหะชนิดอื่นที่มีมูลค่าต่ำกว่า โลหะชนิดนี้มีความหนาแน่นเท่าใดในหน่วย g cm^{-3} และคือโลหะใด หากโลหะนี้มีขนาดและชนิดของหน่วยเซลล์เหมือนทองคำ
- 2.1.4** เมื่อนำสร้อยคอทองคำ 18-เค เส้นหนึ่งมาวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ พบว่าเป็นโลหะผสมที่มีทองคำและทองแดงเป็นองค์ประกอบ โดยมีทองคำอยู่ 75.65% โดยมวล อัตราส่วนโดยโมลของ Au:Cu เป็นเท่าใด ถ้าโลหะผสมนี้มีการจัดเรียงอะตอมแบบ CCP เหมือนทองคำ และทองแดงกระจายตัวอยู่อย่างสม่ำเสมอ วาดรูปแสดงตำแหน่งของอะตอม Au และ Cu ตามแกน z ที่ระยะต่าง ๆ ของหน่วยเซลล์ที่อาจเป็นไปได้ โดยใช้ ● แทน Au และ ○ แทน Cu
- 2.2 (2.5 คะแนน)** ทองคำเป็นโลหะที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก ไม่ทำปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์ทั่วไป แต่ทำปฏิกิริยากับกรดกัดทอง (aqua regia) ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริก
- 2.2.1** เมื่อนำทองคำมาทำปฏิกิริยากับกรดกัดทองในภาชนะเปิด จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอออนเชิงซ้อน tetrachloridoaurate(III) และแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ระบุตัวออกซิไดส์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาต่อทองคำ 1 โมล
- 2.2.2** การแยกทองคำคืนกลับมาทำได้โดยนำสารละลาย tetrachloridoaurate(III) มาทำปฏิกิริยากับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยในปฏิกิริยาการแยกทองคำนี้มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจำนวน 2 โมล ต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 1 โมล เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น พร้อมดุลสมการ
- 2.2.3** เปรียบเทียบขนาดมุมพันธะที่เล็กที่สุดรอบอะตอมกลางของ (A) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (B) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และ (C) tetrachloridoaurate(III)

2.3 (2 คะแนน) ในธรรมชาติ สามารถพบทองคำร่วมกับแร่ไพไรต์ (pyrite) หรือ ทองคนโง่ (fool's gold) หรือ ที่คนไทยรู้จักกันในชื่อว่า ข้าวตอกพระร่วง ซึ่งมีสีเหลืองทอง ลักษณะผิวเป็นมันวาวเหมือนโลหะ แต่แข็งเปราะ และเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายเมื่อถูกอากาศ

2.3.1 แร่ไพไรต์มี Fe^{2+} และ S_2^{2-} เป็นองค์ประกอบ โครงสร้างผลึกของไพไรต์ประกอบด้วย Fe^{2+} เรียงตัวเป็นลูกบาศก์แบบกลางหน้า (face-centered cubic, FCC) และมี S_2^{2-} อยู่ในช่องออกตะฮีดรัล วาดรูปแสดงตำแหน่งของ Fe^{2+} และ S_2^{2-} ในหน่วยเซลล์ของไพไรต์ตามแกน z ที่ระยะต่าง ๆ โดยใช้ ● แทน Fe^{2+} และ ✕ แทน S_2^{2-}

2.3.2 เมื่อถูกอากาศ แร่ไพไรต์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก สารประกอบซัลเฟตของเหล็ก และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยหนึ่งในสารประกอบออกไซด์ของเหล็กที่ได้จะมีโครงสร้างผลึกที่ออกซิเจนจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างบรรจุชิดสุดแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal closest-packed structure, HCP) และ Fe อยู่ 2 ใน 3 ของช่องออกตะฮีดรัล เขียนสูตรเคมีของสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก

โจทย์ข้อที่ 3 (5 คะแนน)

จับคู่ความสัมพันธ์ระหว่างสารหรือไอออนเชิงซ้อนในคอลัมน์ ก และตัวเลือกในคอลัมน์ ข โดยนำอักษรของตัวเลือกในคอลัมน์ ข มาใส่ในช่องคำตอบของคอลัมน์ ก (ในกระดาษคำตอบ) ช่องละ 1 ตัวเลือกโดยไม่ซ้ำกัน หากมีตัวเลือกซ้ำกัน จะไม่ตรวจคำตอบในข้อที่ตอบซ้ำกันนั้น

คอลัมน์ ก	
	1 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
	2 $\text{VO}(\text{acac})_2$
	3 K_3CrCl_6
	4 KMnO_4
	5 $\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{SCN})_2$
	6 K_3CuF_6
	7 $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$
	8 $\text{K}_4\text{Ni}(\text{CN})_4$
	9 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$
	10 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

คอลัมน์ ข	
A.	เลขโคออร์ดิเนชัน = 3
B.	เลขออกซิเดชันของอะตอมกลาง = +3
C.	มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว
D.	มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 4 ตัว
E.	มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเท่ากับเลขออกซิเดชันของอะตอมกลาง
F.	มี geometrical isomer
G.	มี linkage isomer
H.	bidentate ligand
I.	diamagnetic
J.	d-orbital splitting แบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม
K.	d-orbital splitting มี 4 กลุ่มที่ d_{z^2} ต่ำกว่า d_{xy}
L.	d-orbital splitting มี 4 กลุ่มที่ d_{z^2} สูงกว่า d_{xy}
M.	มีอิเล็กตรอนใน d orbital 4 ตัว
N.	มีอิเล็กตรอนใน d orbital 7 ตัว
O.	มีอิเล็กตรอนใน d orbital 10 ตัว

โจทย์ข้อที่ 4 (5 คะแนน)

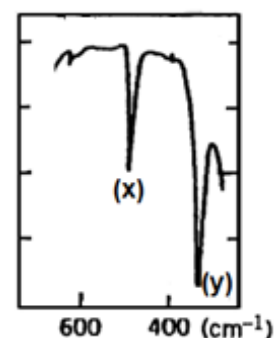
อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR spectroscopy) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ระบุโครงสร้างและพันธะของสารเชิงซ้อน (MX_n) เมื่อใช้แบบจำลองอย่างง่ายเพื่ออธิบายการสั่นของอะตอม 2 อะตอม มวล m_1 และ m_2 ที่เชื่อมต่อกันด้วยสปริง ไร้น้ำหนัก ความถี่ของการสั่น ν จะขึ้นกับ force constant (k) และ reduced mass (μ) ดังนี้

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{โดยที่} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

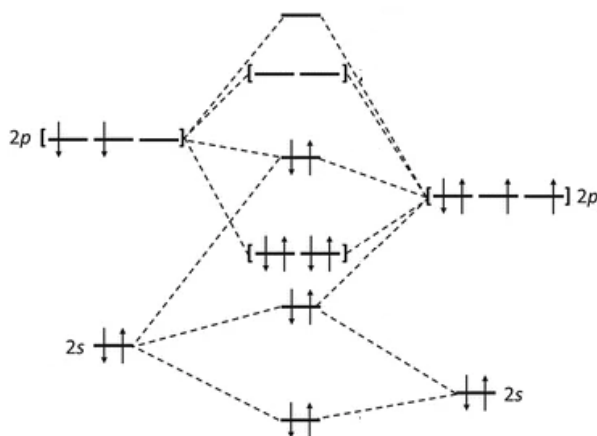
- 4.1 (1 คะแนน) การสั่นของพันธะระหว่าง M-X มักเกิดในช่วง $100-700 \text{ cm}^{-1}$ จากข้อมูลการสั่นของพันธะระหว่างโลหะและไนโตรเจน (ν_{M-N}) ของสารเชิงซ้อนของแอมโมเนีย 1-4 เรียงลำดับความแข็งแรงของพันธะ M-N จากมากไปน้อย

	1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	4 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
$\nu_{M-N} (\text{cm}^{-1})$	503	318	330	510

- 4.2 (0.5 คะแนน) จาก IR spectrum ของ $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ ระบุพันธะของพิก (x) และ (y) หากพันธะของ Pt-Cl แข็งแรงกว่า Pt-N ประมาณ 1.7 เท่า



คาร์บอนมอนอกไซด์แสดงพิก IR stretching ที่ 2143 cm^{-1} เมื่อเป็นลิแกนด์ มักมีความถี่ของการสั่นลดลง โดย CO ให้อิเล็กตรอนไปยังโลหะ เกิดพันธะ σ พร้อมกับรับอิเล็กตรอนจาก d-orbital ของโลหะมายังออร์บิทัล π^* เกิด π -backbonding ซึ่งส่งผลต่อความถี่ของการสั่นในพันธะระหว่าง C และ O ในสารเชิงซ้อน



แผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของ CO

- 4.3 (0.5 คะแนน) อันดับพันธะของ CO เท่ากับเท่าใด และเมื่อเกิด π -backbonding จะทำให้อันดับพันธะเปลี่ยนแปลงอย่างไร

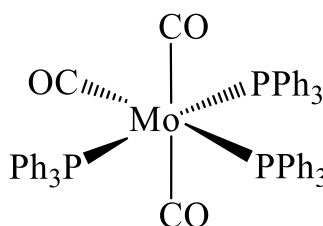
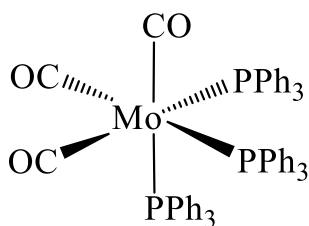
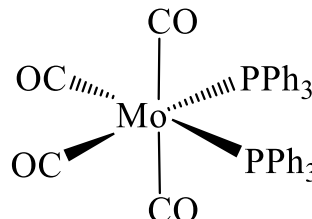
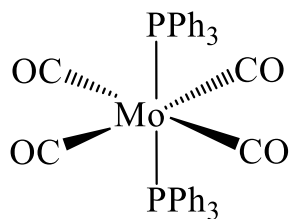
พีการสั่นของ CO ใช้ระบุนิตของสารเชิงซ้อนคาร์บอนิลได้ โดยจำนวนพีการของ CO ขึ้นกับสภาพแวดล้อมของ CO แต่ละตัว เช่น Cr(CO)_6 มีเพียง 1 พีการ เนื่องจาก CO ทุกตัวมีสภาพแวดล้อมแบบเดียวกัน

- 4.4 (1 คะแนน) จากสเปกตรัมแสดงพีการของ CO ในสารเชิงซ้อน $[\text{M(CO)}_6]^n$ ระบุนิตของสารเชิงซ้อน a) และ b) จากตัวเลือกต่อไปนี้ :
 Cr(CO)_6 , $[\text{Mn(CO)}_6]^+$, $[\text{Fe(CO)}_6]^{2+}$, $[\text{V(CO)}_6]^-$



หมายเหตุ * คือ free CO

- 4.5 (2 คะแนน) จากรูปไอโซเมอร์โครงสร้างต่าง ๆ ของ $\text{Mo(CO)}_4(\text{PPh}_3)_2$ และ $\text{Mo(CO)}_3(\text{PPh}_3)_3$ ต่อไปนี้

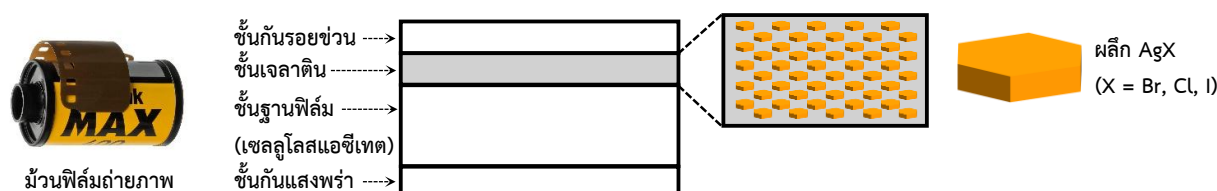


ให้ทำสัญลักษณ์ (วงกลม สามเหลี่ยม สี่เหลี่ยม หรือเครื่องหมายอื่น ๆ) เพื่อจำแนกสภาพแวดล้อมของ CO ทุกตัว (ในกระดาษคำตอบ) โดย CO ในแต่ละสารเชิงซ้อนที่อยู่ในสภาพแวดล้อมแบบเดียวกันต้องใช้สัญลักษณ์เดียวกัน

โจทย์ข้อที่ 5 (10 คะแนน) เคมีของการถ่ายภาพฟิล์ม

เต๋ย จรินทร์พร จุนเกียรติ นักแสดงมากความสามารถ เป็นศิษย์เก่ามหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (มศว) นอกจากผลงานการแสดง เต๋ยยังมีความสนใจในการถ่ายภาพด้วยกล้องฟิล์ม โดยได้แบ่งปันภาพถ่ายสวย ๆ ผ่านอินสตาแกรมส่วนตัวอยู่เสมอ และได้กลายเป็นแรงบันดาลใจให้กับใครหลาย ๆ คนหันมาใช้กล้องฟิล์ม ในโจทย์ข้อนี้ นักเรียนจะได้ศึกษาเคมีที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายภาพฟิล์ม

ฟิล์มถ่ายภาพ เป็นแผ่นฟิล์มที่ทำจากพลาสติกประเภทเซลลูลอสแอซีเตต เคลือบด้วยชั้นเจลลาตินที่มีผลึกซิลเวอร์เฮไลด์ (AgX) ที่ไวต่อแสง เช่น AgBr กระจายตัวอยู่



กำหนดข้อมูลที่อุณหภูมิ 298 K ดังนี้

สปีชีส์	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{F}^-(\text{aq})$	$\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{Ag}(\text{s})$	$\text{F}_2(\text{g})$	$\text{Br}_2(\text{l})$	$\text{AgF}(\text{s})$	$\text{AgBr}(\text{s})$
$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	+77.1	-278.8	-104.0	0	0	0	-187.9	-96.9
$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	+72.7	-13.8	+82.4	+42.6	+202.8	+152.2	+83.7	+107.1

5.1 (1.5 คะแนน) คำนวณ K_{sp} ของ $\text{AgBr}(\text{s})$ ที่อุณหภูมิ 35 °C

5.2 (1 คะแนน) เพราะเหตุใดจึงไม่ใช้ AgF เป็นสารเคลือบฟิล์มแม้จะเป็นสารไวแสงเช่นเดียวกับ AgX ชนิดอื่น อธิบายโดยใช้ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ประกอบ

เมื่อแสงตกกระทบผลึก AgBr ที่เคลือบไว้ จะเกิดเป็น Ag ทำให้เกิดภาพบนแผ่นฟิล์ม ตามปฏิกิริยา



5.3 (1.5 คะแนน) แสงที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างต้น ต้องมีความถี่ (ν) อย่างน้อยประมาณเท่าใดในหน่วย THz

กำหนดให้ IE_1 ของ $\text{Ag} = 731 \text{ kJ mol}^{-1}$ IE_2 ของ $\text{Ag} = 2070 \text{ kJ mol}^{-1}$

IE_1 ของ $\text{Br} = 1140 \text{ kJ mol}^{-1}$ EA ของ $\text{Br} = 324.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

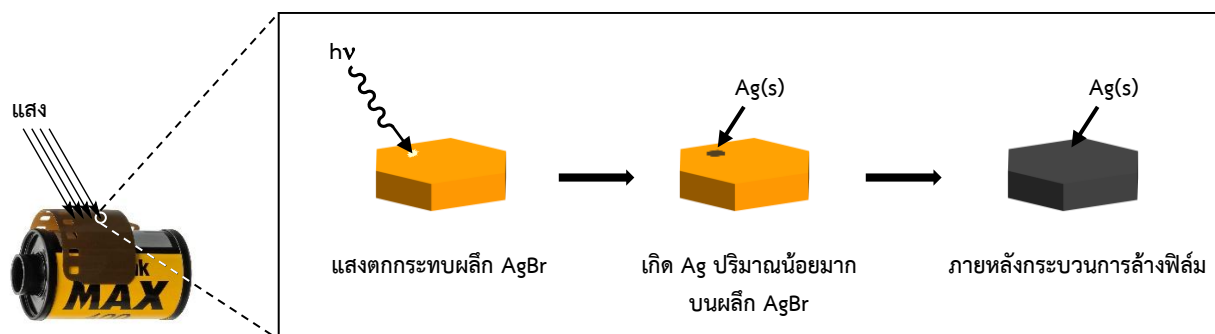
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{Br}_2) = 31 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) \quad E^\circ = +0.80 \text{ V}$

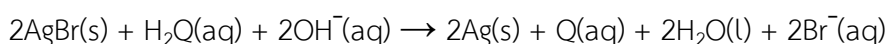
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \quad E^\circ = +0.07 \text{ V}$

5.4 (1 คะแนน) ต้องใช้โฟตอนอย่างน้อยกี่อนุภาคจึงจะเกิดปฏิกิริยาข้างต้น

เนื่องจากแสงตกกระทบแผ่นฟิล์มเป็นเวลานาน ๆ บริเวณที่แสงตกกระทบจะเกิด Ag ปริมาณน้อยมากบนผลึก AgBr ภาพที่เกิดขึ้นจะไม่สามารถเห็นด้วยตาเปล่า เรียกว่า ภาพแฝง (latent image) จึงต้องนำฟิล์มไปผ่านกระบวนการล้างฟิล์ม (film development) เพื่อเปลี่ยน “ผลึก AgBr ที่ถูกแสงตกกระทบ” ให้เป็น Ag ทั้งหมด



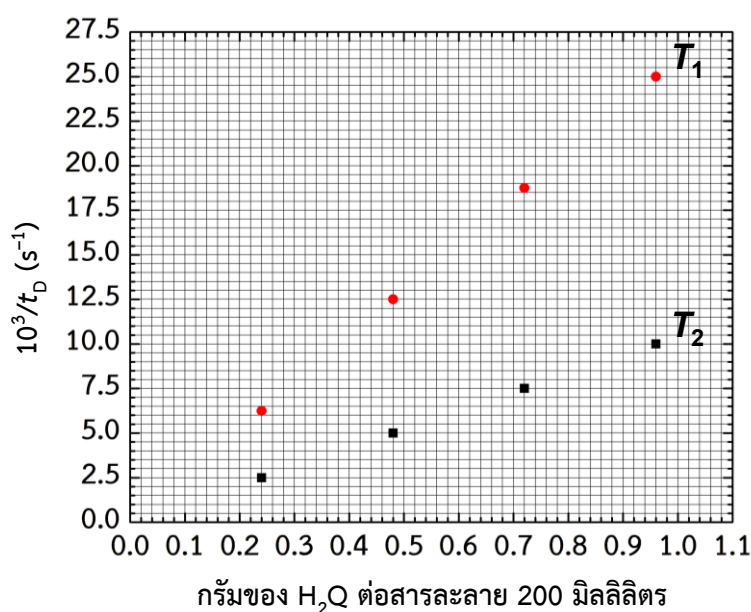
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการล้างฟิล์ม คือ



โดย H_2Q คือ ไฮโดรควิโนนซึ่งเป็นส่วนผสมสำคัญในน้ำยาล้างฟิล์ม

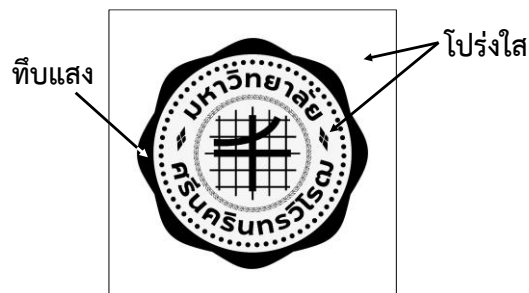
5.5 (1 คะแนน) H_2Q เกิดปฏิกิริยากับผลึก AgBr ทั้งในและนอกบริเวณภาพแฝงด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกันอย่างเห็นได้ชัด Ag ปริมาณน้อยมากที่อยู่บนผลึก AgBr ก่อนกระบวนการล้างฟิล์มทำหน้าที่อะไรในกระบวนการล้างฟิล์ม

เวลาที่ใช้ล้างฟิล์ม (t_0) ขึ้นกับความเข้มข้นของ H_2Q และอุณหภูมิ โดยเมื่อทดลองที่อุณหภูมิ 25 °C และ 35 °C ให้ผลดังนี้

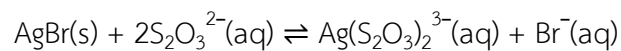
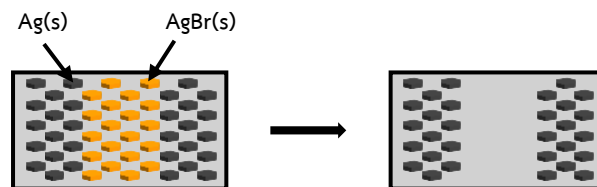


5.6 (2 คะแนน) T_1 มีค่าเท่าใดในหน่วยเคลวิน และคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของกระบวนการล้างฟิล์ม

- 5.7 (1 คะแนน) ถ้าวางแผ่นพลาสติกใสที่พิมพ์ตราสัญลักษณ์ มศว (ดังแสดง) ลงบนฟิล์มถ่ายรูปในห้องมืด แล้วฉายแสง หลังจากนั้นนำฟิล์มไปล้าง ภาพบนฟิล์มจะมีลักษณะเป็นอย่างไร



แม้จะมองเห็นภาพบนแผ่นฟิล์มที่ล้างแล้วได้ด้วยตาเปล่า แต่ยังคงต้องระวังไม่ให้แผ่นฟิล์มถูกแสงตกกระทบ เนื่องจากบนแผ่นฟิล์มยังมีผลึก AgBr กระจายตัวอยู่ ด้วยเหตุนี้จะต้องนำแผ่นฟิล์มที่ล้างแล้วไปจุ่มในน้ำยา คงภาพ (fixer) เพื่อละลายผลึก AgBr ที่เหลือออก ดังแสดง



- 5.8 (1 คะแนน) คำนวณค่าคงที่สมดุล K ของปฏิกิริยาข้างต้นที่อุณหภูมิ 25°C กำหนดให้ K_f ของ $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ที่อุณหภูมิ 25°C เท่ากับ 1.7×10^{13}

โจทย์ข้อที่ 6 (10 คะแนน)

วิธีหนึ่งในการผลิตฟิล์มของ silver bromide ทำได้โดยการจุ่มขั้วไฟฟ้า Ag แบบจานหมุน ลงในสารละลายของ Br^- พร้อมกับขั้วอื่น ๆ ที่จำเป็น จากนั้นให้ความต่างศักย์จนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหล โลหะ Ag สามารถทำปฏิกิริยากับ Br^- เกิดเป็นฟิล์ม AgBr ที่บริเวณผิวขั้วได้ โดยมักจะเพิ่มความต่างศักย์ขึ้นไปเรื่อย ๆ ด้วยอัตราคงที่ σ (หน่วย mV s^{-1}) จนไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

6.1 (1 คะแนน) ในเซลล์เคมีไฟฟ้านี้ ฟิล์มของ AgBr เกิดขึ้นที่ขั้วใด และเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยระบุสถานะให้ชัดเจน

6.2 (1.5 คะแนน) เมื่อทดลองที่ความเข้มข้นของ Br^- เท่ากับ 9.00 mM ความหนาแน่นกระแส (current density, j) ที่วัดได้ระหว่างการเกิดฟิล์มจะมีค่าคงที่ไม่่ว่าจะเพิ่มความต่างศักย์ด้วยอัตราเร็วเท่าใดก็ตาม ค่าของความหนาแน่นกระแสจะขึ้นกับอัตราเร็วในการหมุนของขั้ว (ω) เพียงอย่างเดียวตามสมการของ Levich

$$j = 0.62 nF C D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}}$$

กำหนดให้ ตัวแปรต่าง ๆ ในสมการมีความหมายและค่าที่ใช้ในการคำนวณดังนี้

nF คือ พจน์ที่ปรากฏในสมการของเนินสต์ (Nernst equation)

C คือ ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของสารละลาย (bulk)

D คือ ค่าคงที่การแพร่ของไอออน ซึ่งมีค่าเท่ากับ $2.10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ สำหรับ Br^-

ν คือ ความหนืดจลนศาสตร์ของสารละลาย ซึ่งมีค่าเท่ากับ $8.90 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ในการทดลองนี้

ระบุเลขชี้กำลัง x และคำนวณความหนาแน่นกระแสซึ่งบอกถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า เมื่อขั้วหมุนด้วยอัตราเร็ว 8.0 Hz

ฟิล์มจะเริ่มเกิดขึ้นเมื่อเพิ่มความต่างศักย์จนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยา (E_{rxn}) พอดี จากนั้นศักย์ไฟฟ้าเกิน (overpotential, η) ที่เกิดขึ้นจะสัมพันธ์กับความหนาแน่นกระแสตามกฎของ Ohm โดยคำนึงถึงความต้านทานของสารละลาย (R_s) และความต้านทานของรู (pore) ที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างของฟิล์ม (R_p) ดังสมการ

$$I = \frac{\eta}{R_s + R_p}$$

หากสมมติให้ฟิล์มเกิดขึ้นเป็นกลุ่มก้อน (island) ด้วยความหนา h เท่า ๆ กัน และครอบคลุมเป็นสัดส่วน θ ของพื้นที่ผิวขั้วทั้งหมด A สามารถเขียนกระแสไฟฟ้าให้อยู่ในรูปของอัตราการเกิดฟิล์มและความต้านทานของรูได้ดังนี้

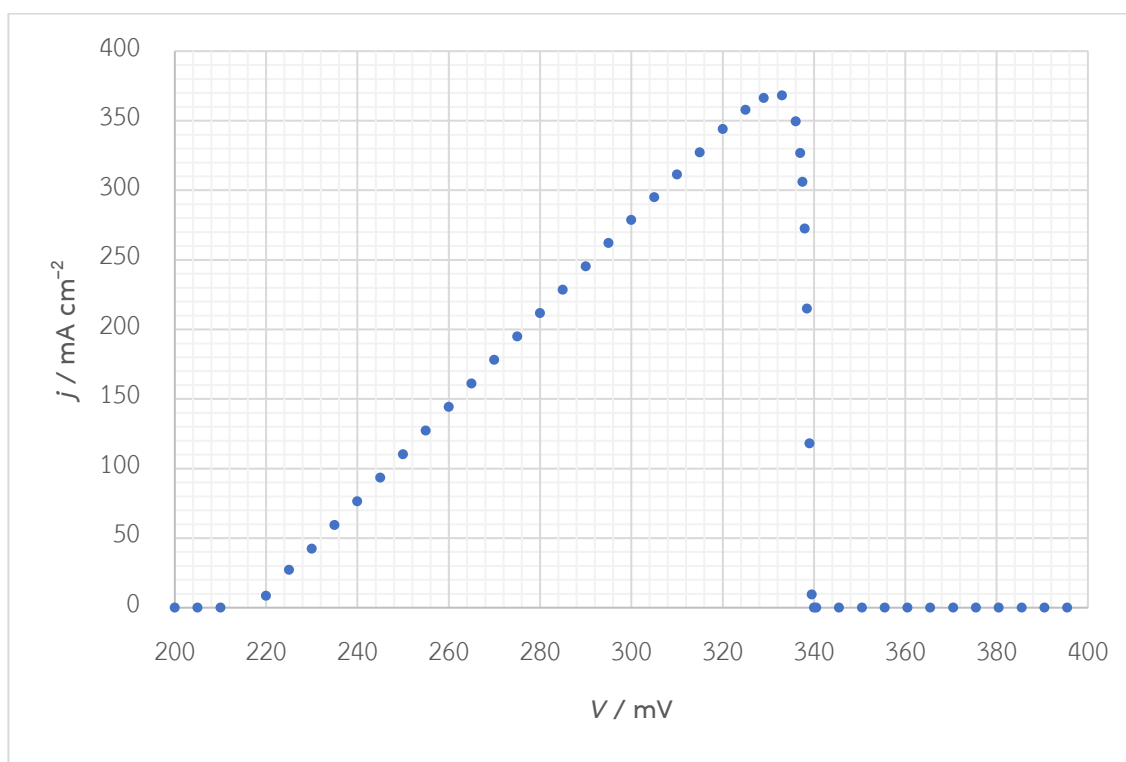
$$I = nF \cdot \frac{\rho h A}{M} \cdot \frac{d\theta}{dt} \quad \text{และ} \quad R_p = \frac{h}{\kappa A(1-\theta)}$$

โดยที่ ρ คือ ความหนาแน่นของฟิล์ม AgBr

M คือ มวลต่อโมลของ AgBr

κ คือ สภาพนำของสารละลาย ซึ่งมีค่าเท่ากับ $84.6 \text{ mA V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

กราฟข้างล่างแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสที่วัดได้กับค่าความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นด้วยอัตราคงที่ที่ $\sigma = 50.0 \text{ mV s}^{-1}$ ไปยังขั้วขนาด 0.0234 cm^2 ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ Br^- เท่ากับ 1.00 M



- 6.3 (2.5 คะแนน) ระบุค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาการเกิดฟิล์ม (E_{rxn}) และหาค่าความต้านทานของสารละลาย R_s พร้อมทั้งอธิบายวิธีการคำนวณจากกราฟ
- 6.4 (1.5 คะแนน) คำนวณความหนาของฟิล์มจากโมเดลและกราฟข้างต้น โดยสมมติว่า ฟิล์มปกคลุมผิวเข้าไป 90.0% ของพื้นที่ทั้งหมด ที่ค่าความหนาแน่นกระแส (j_p) และค่าศักย์ไฟฟ้าเกิน (η_p) ณ จุดสูงสุดในกราฟ
- 6.5 (2 คะแนน) ประมาณความหนาแน่นของฟิล์ม AgBr ที่เกิดขึ้นเมื่อจบการทดลองแล้วผิวขั้วถูกปกคลุมด้วยฟิล์ม 96.0% ของพื้นที่ทั้งหมด
- 6.6 (1.5 คะแนน) ทำเครื่องหมายเพื่อเลือกข้อความในกระดานคำตอบที่อธิบายเกี่ยวกับกระบวนการเกิดฟิล์ม AgBr
- ที่ความเข้มข้นของ Br^- เท่ากับ 9.00 mM
 - ที่ความเข้มข้นของ Br^- เท่ากับ 1.00 M เมื่อให้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้นด้วยอัตราคงที่ $\sigma = 150 \text{ mV s}^{-1}$

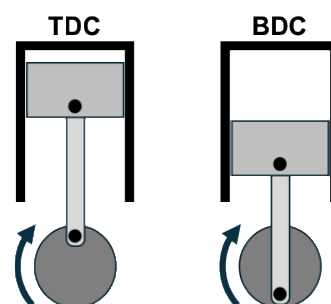
โจทย์ข้อที่ 7 (10 คะแนน)

รถติดแก๊ส คือ รถยนต์ที่ติดตั้งระบบจ่ายพลังงานเชื้อเพลิงด้วยแก๊สแทนการใช้น้ำมัน ทั้งนี้ liquefied petroleum gas (LPG) เป็นหนึ่งในรูปแบบที่นิยมใช้กันมากในประเทศไทย โดยทั่วไป LPG ประกอบด้วยโพรเพนและบิวเทนในอัตราส่วน 70:30 โดยมวล

7.1 (2.5 คะแนน) พลังงานต่อกิโลกรัมที่ได้จากปฏิกิริยาสันดาปแบบสมบูรณ์ของ LPG เป็นเท่าใด กำหนดให้

bond dissociation energy (kJ mol ⁻¹)							
H-H	432	O-O	146	C-C	347	C-O	358
C-H	413	O=O	495	C=C	614	C=O	799
O-H	467			C≡C	839	C≡O	1072

7.2 (5 คะแนน) ถัารถติดแก๊สคันหนึ่งที่วิ่งอยู่หน้ามหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (มศว) ใช้เครื่องยนต์ 1 กระบอกสูบที่มีปริมาตร ณ ตำแหน่งลูกสูบขีดบน (top dead center, TDC) เท่ากับ 0.050 L และปริมาตร ณ ตำแหน่งลูกสูบขีดล่าง (bottom dead center, BDC) เท่ากับ 0.500 L (ดังรูป)



ในการทำงานของเครื่องยนต์รอบหนึ่ง (หนึ่งครั้งที่จุดระเบิด) มีการฉีดเชื้อเพลิง LPG ปริมาณ 0.100 g เข้าสู่กระบอกสูบเมื่ออยู่ที่ตำแหน่ง TDC สมมติว่าเกิดการสันดาปแบบสมบูรณ์ทันที และอุณหภูมิของแก๊สผลิตภัณฑ์หลังการสันดาป คือ 2000 K กำหนดให้ มีแก๊สออกซิเจนพอดิในการสันดาปแบบสมบูรณ์, ไม่มีการรั่วไหลของแก๊สออกจากกระบอกสูบ, ไม่พิจารณาแก๊สไนโตรเจนหรือออกซิเจนส่วนเกิน และแก๊สทั้งหมดมีพฤติกรรมแบบแก๊สอุดมคติ

7.2.1 ความดันสูงสุดภายในกระบอกสูบทันทีที่สิ้นสุดการสันดาป ณ TDC เป็นเท่าใดในหน่วย atm

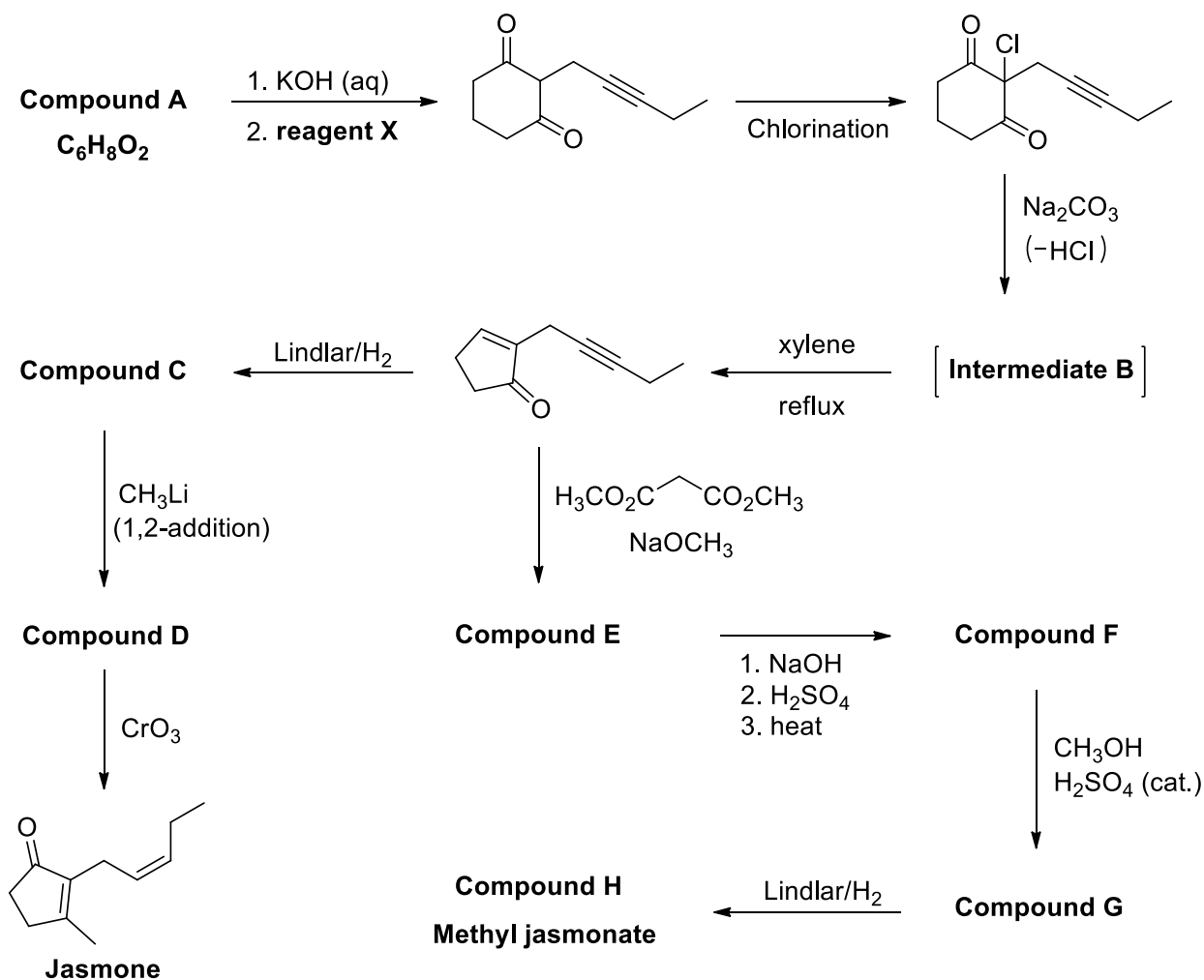
7.2.2 งานจากการขยายตัวของแก๊สจาก TDC ไปจนถึง BDC สำหรับกระบวนการผันกลับไม่ได้ที่ความดันภายนอก 1.00 atm และสำหรับกระบวนการผันกลับได้แบบ isothermal เป็นเท่าใดในหน่วย kJ

7.3 (2.5 คะแนน) ที่ความดัน 1 atm หากนำพลังงานจากการสันดาป LPG 1.00 kg มาให้ความร้อนแก่น้ำแข็ง 12.5 kg ในภาชนะปิด ที่ 0 °C อุณหภูมิสุดท้ายภายในภาชนะปิดดังกล่าวเป็นเท่าใด กำหนดให้

- ความจุความร้อนจำเพาะของน้ำแข็ง = 2.010 J g⁻¹ °C⁻¹
- ความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของน้ำแข็ง = 334 J g⁻¹
- ความจุความร้อนจำเพาะของน้ำ = 4.186 J g⁻¹ °C⁻¹
- ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำ = 2,260 J g⁻¹
- ความจุความร้อนจำเพาะของไอน้ำ = 2.010 J g⁻¹ °C⁻¹

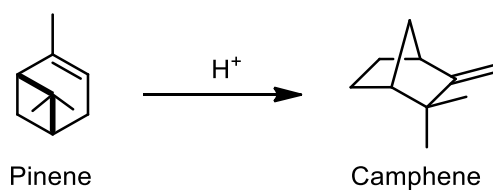
Problem 8 (10 points)

8.1 (7 points) Jasmane and methyl jasmonate are derivatives of jasmonic acid, which plays key roles in plant defense and stress responses. The following jasmane and methyl jasmonate synthesis was introduced by Buchi and Egger in 1970.

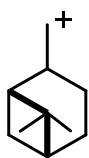


Draw the structures of Compounds and Intermediate A-H and Reagent X.

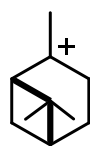
- 8.2** (3 points) Camphene is a bicyclic organic compound commonly used in fragrances and as a flavoring food additive. Industrially, it is produced by the isomerization of pinene through an acid-catalyzed rearrangement. Propose a mechanism for the acid-catalyzed conversion of pinene to camphene. Identify all the correct intermediates involved in the reaction and illustrate the proper electron-pushing for each transformation step. Add hydrogen atoms to the mechanism wherever necessary.



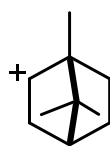
List of possible intermediates



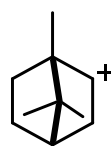
A



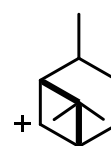
B



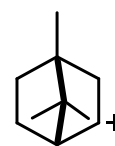
C



D



E



F



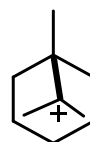
G



H



I



J



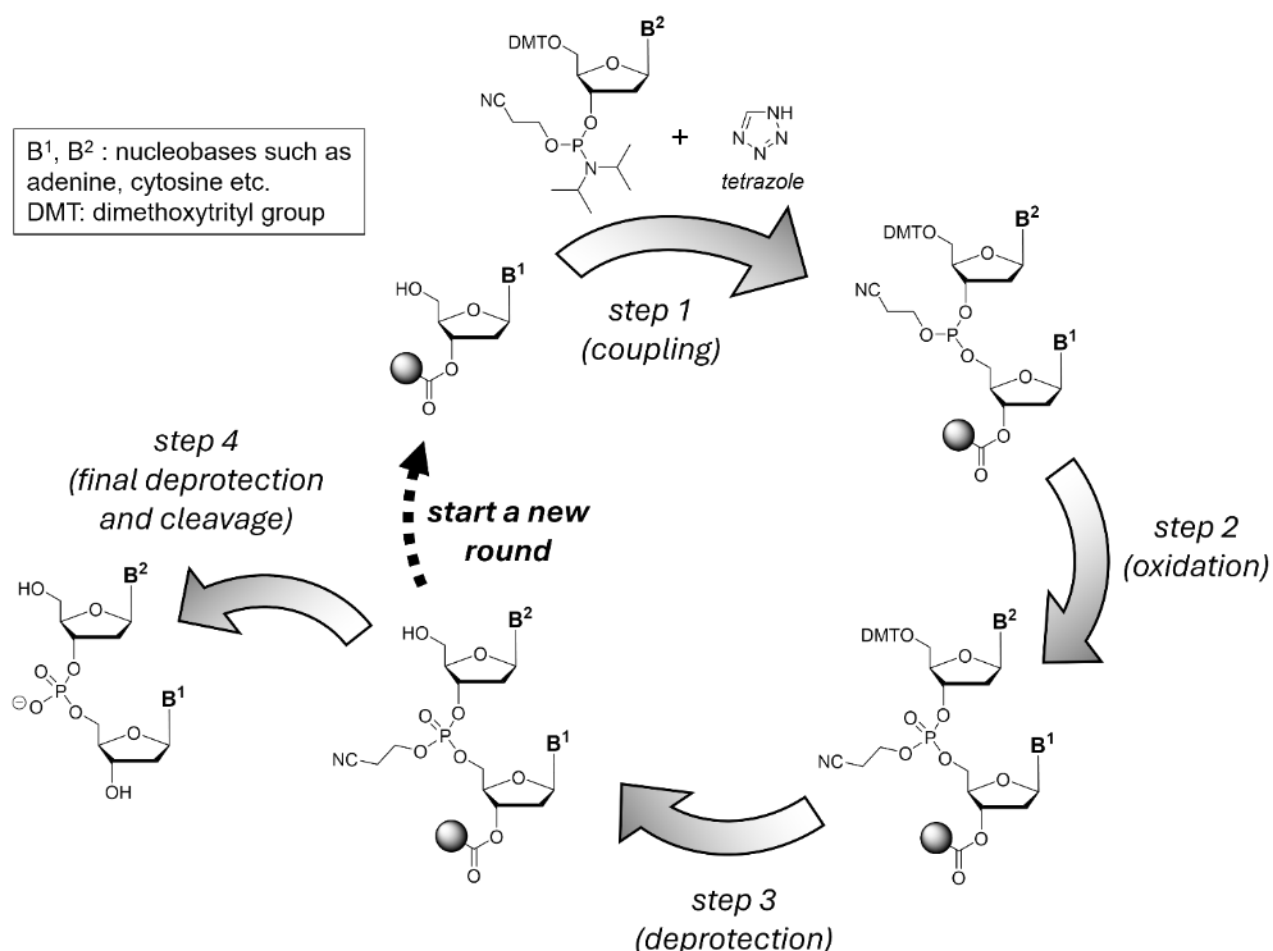
K



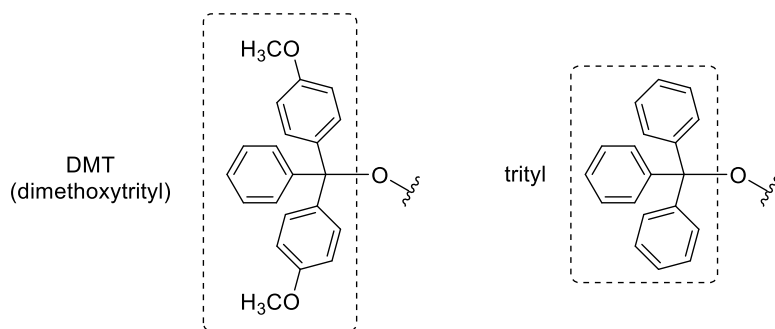
L

Problem 9 (10 points)

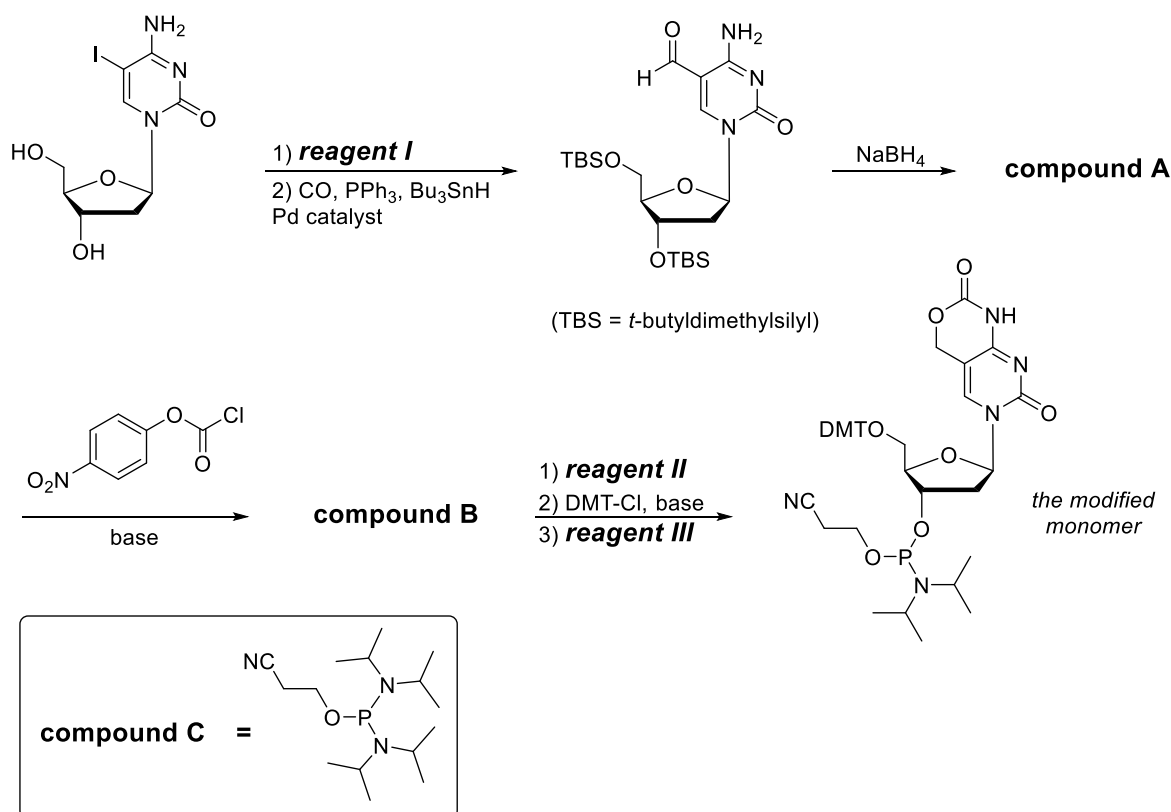
Chemical synthesis of oligonucleotides, *i.e.*, DNA, RNA, has been an essential tool for modern research in biological and medical sciences. The process can be explained in a simplified diagram below. First, solid phase polymer is used to attach a monomer unit, which then undergoes three main reactions. Step 1 is a coupling step that joins the first monomer (having the nucleobase **B¹**) with the next monomer (having the nucleobase **B²**). Step 2 is the oxidation of the phosphorus atom, and step 3 is the deprotection of the DMT protecting group. This cycle can be repeated with a new monomer or terminated when a required length of polymers is met (step 4).



- 9.1** (2.5 points) Suggest a mechanism for step 1. Hint: tetrazole is added in excess to do two things, one of which is to give a proton to an appropriate leaving atom.
- 9.2** (1.5 points) DMT stands for dimethoxytrityl group, structure of which is shown below. Explain why it is a good protecting group that can be removed under acidic conditions. Also suggest if the trityl group is deprotected by acid in a faster or slower rate than the DMT group and explain why.



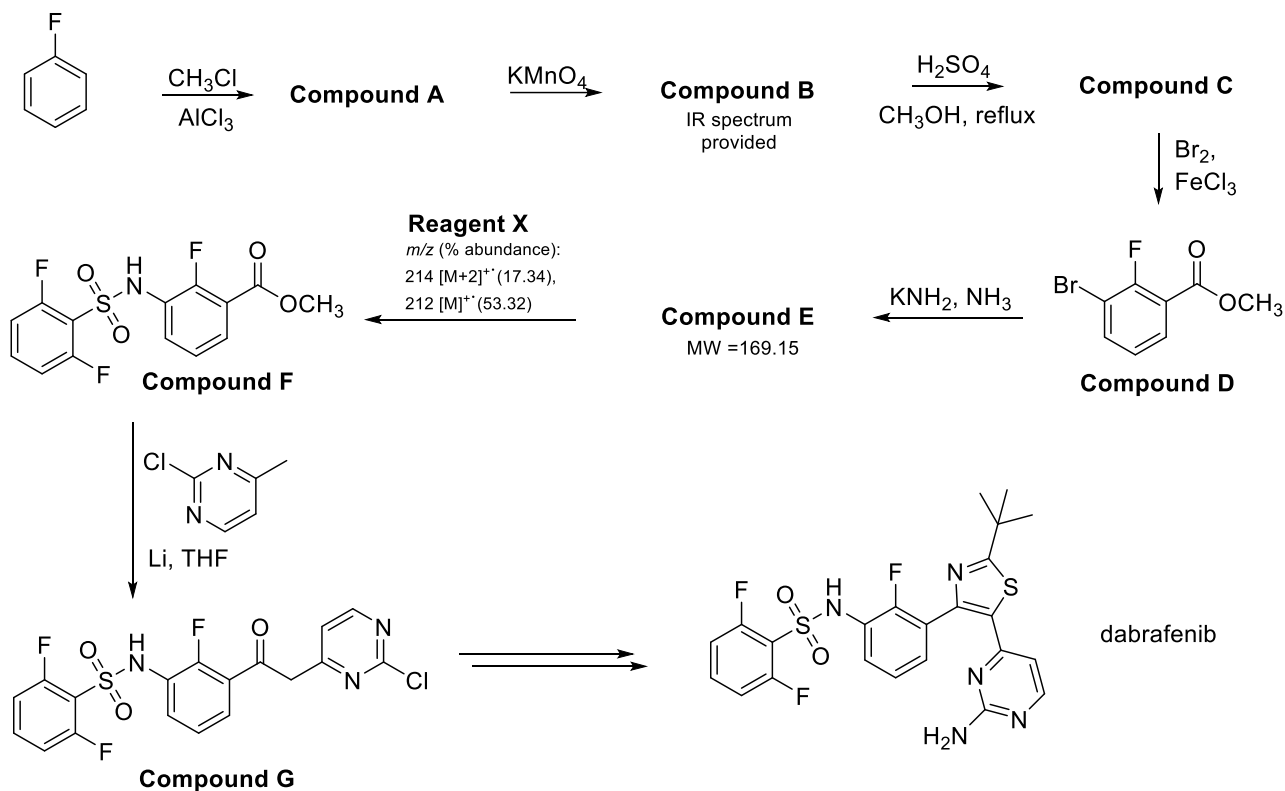
- 9.3** (3.5 points) An advantage of this strategy is the possibility to add synthetic nucleobases that may not exist in nature. Below is an example of the synthesis of a modified monomer containing a synthetic nucleobase. Identify **reagent I**, **compound A**, **compound B**, **reagent II**, and **III**. Hint: either reagent II, or III requires **compound C** (structure shown below) as one of the components.



- 9.4** (2.5 points) When subject to ^1H NMR analysis (in D_2O), nucleobase **A** showed two chemical shifts at 1.84 & 7.38 ppm, while nucleobase **B** showed two chemical shifts at 5.59 & 7.34 ppm. Which one is thymine and which one is cytosine? Also write down the chemical shifts at the location of protons in the structures in the answer sheet. (Note: proton-proton coupling (if any) is ignored).

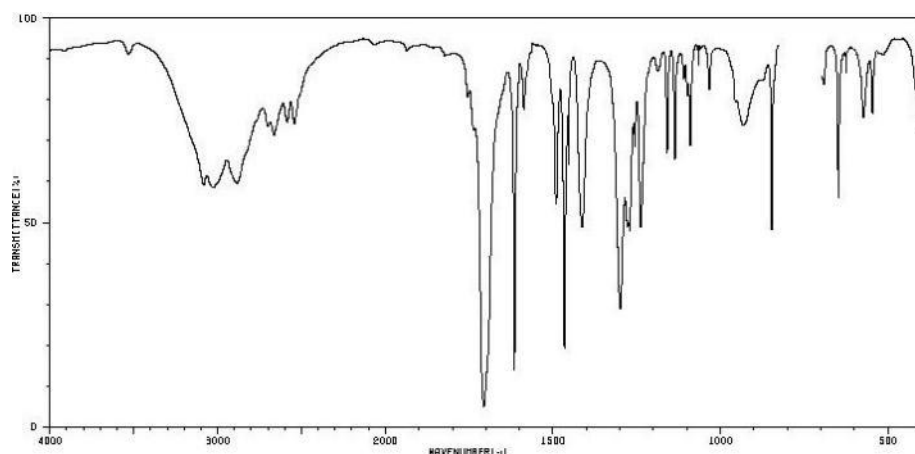
Problem 10 (10 points)

Dabrafenib is one of the medicines approved by the United State Food and Drug Administration (USFDA) to treat melanoma (skin cancer). One of the industrial synthetic routes are shown in the scheme below.



Additional information

Infrared spectrum of
Compound B



10.1 (6 points) Draw the structures of **Compounds A, B, C, E, Reagent X**, and the isomer of **D**.

10.2 (2 points) Draw a mechanism for the formation of **Compound G**.

10.3 (2 points) Indicate if the 8 statements in the answer sheet are correct or not.

โจทย์ข้อที่ 11 (15 คะแนน)

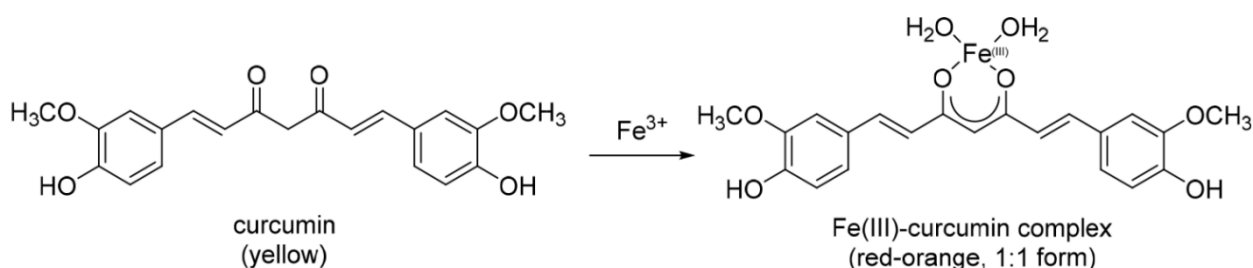
ชิง ข่า ขมิ้น เป็นพืชที่มีกลิ่นรสเฉพาะตัว นิยมใช้ประกอบอาหาร และมีสารเคมีหลายชนิดที่มีสมบัติน่าสนใจ

จากการวิเคราะห์กรดอินทรีย์ H_2A ในชิง พบว่า เมื่อไทเทรตสารละลายของกรด H_2A 0.2112 g ในน้ำ 20 mL กับ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.100 M โดยใช้บรอมไทมอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์ (ช่วงการเปลี่ยนสี pH 6.0–7.6) ที่จุดยุติใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 15.30 mL นอกจากนี้พบว่า H_2A ประกอบด้วย C 60.9% H 4.3% โดยมวล และ H_2A มี $pK_{a1} = 3.00$ และ $pK_{a2} = 13.80$

11.1 (2 คะแนน) เขียนสูตรโมเลกุลและสูตรโครงสร้างของ H_2A มา 1 แบบที่สอดคล้องกับข้อมูลข้างต้น

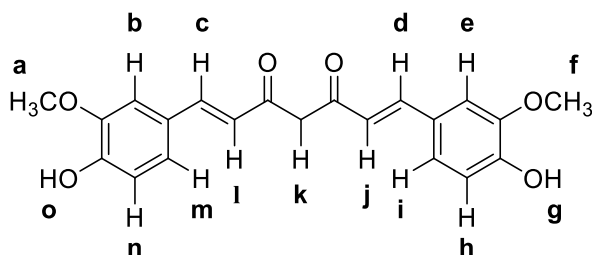
11.2 (3 คะแนน) คำนวณ pH เมื่อนำสารละลาย H_2A เข้มข้น 0.0240 M ปริมาตร 25.00 mL ผสมกับสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.0100 M ปริมาตร 50.00 mL

Curcumin (ใช้สัญลักษณ์ย่อ H_3L) เป็นรงควัตถุสีเหลืองในขมิ้น ซึ่งสามารถเปลี่ยนสีได้ตาม pH ของสารละลาย โดยมี $pK_{a1} = 8.4$, $pK_{a2} = 9.9$ และ $pK_{a3} = 10.6$ นอกจากนี้ยังสามารถจับกับไอออน Fe^{3+} อย่างเลือกจำเพาะในภาวะกรด ได้สารเชิงซ้อนสีแดง



กำหนดให้ $Fe(OH)_2$ มี $K_{sp} = 4.1 \times 10^{-15}$ และ $Fe(OH)_3$ มี $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-39}$

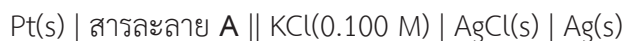
11.3 (1.5 คะแนน) ระบุโปรตอนในโครงสร้างของ curcumin ที่มีความเป็นกรด (acidic proton) มากที่สุด เรียงลำดับจากลำดับที่ 1, 2 และ 3 โดยนำอักษร a – o ของโปรตอนเต็มในกระดาศำตอบ



11.4 (0.5 คะแนน) Curcumin จะอยู่ในรูปใดมากที่สุดในสารละลาย 0.01 M HCl (ทำเครื่องหมาย ✓ หน้าคำตอบที่เลือกในกระดาศำตอบ)

11.5 (1 คะแนน) คำนวณสภาพละลายได้เป็นโมลาร์ (molar solubility) ของ $Fe(OH)_3$ ในน้ำ

- 11.6 (3 คะแนน) เตรียมสารละลาย A โดยเติม Fe^{3+} 1.00×10^{-4} mol, Fe^{2+} 1.00×10^{-5} mol และ H_3L 5.00×10^{-3} mol ในน้ำ ได้สารละลายปริมาตร 1.00 L จากนั้นนำสารละลาย A ไปต่อเป็นเซลล์กัลวานิก



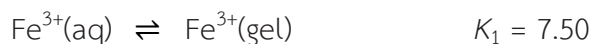
พบว่า วัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นี้ได้ +0.213 V ที่อุณหภูมิ 25 °C คำนวณค่าคงที่สมดุลของการเกิดสารเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L})]^{3+}$ (K_f)

กำหนดให้

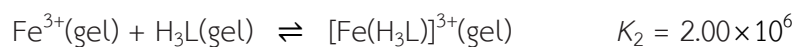
Half-reaction	E° (V)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0.440
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$	+0.222

- 11.7 (4 คะแนน) เตรียมเจลผสม curcumin เพื่อนำไปดูดซับ Fe^{3+} จากสารละลาย โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีสองขั้น

ขั้นที่ 1 Fe^{3+} เกิดสมดุลการเปลี่ยนเฟสระหว่างสารละลายกับเจล ดังสมการ



ขั้นที่ 2 Fe^{3+} ในเจลเกิดสารเชิงซ้อนกับ curcumin ดังสมการ



หากนำเจลซึ่งมี H_3L เข้มข้น 4.00×10^{-2} M ไปดูดซับในสารละลายซึ่งมี Fe^{3+} เข้มข้น 1.00×10^{-4} M คำนวณความเข้มข้นที่ภาวะสมดุลของ Fe^{3+} ในสารละลาย, Fe^{3+} ในเจล และ $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L})]^{3+}$ ในเจล กำหนดให้ความเข้มข้นของ H_3L ในเจลไม่เปลี่ยนแปลง

โจทย์ข้อที่ 12 (15 คะแนน) การวิเคราะห์คุณภาพน้ำ

นักเรียน 2 คน ได้รับน้ำตัวอย่าง T1 และ T2 คนละ 1 L นำไปหาปริมาณซัลเฟต (sulfate) ในน้ำ ดังต่อไปนี้

นักเรียน#1 วิเคราะห์น้ำตัวอย่าง T1 โดยทำการทดลองดังนี้

นำน้ำตัวอย่าง T1 ปริมาตร 500.0 mL ปรับภาวะให้เหมาะสม ต้ม แล้วเติมสารละลาย BaCl_2 มากเกินพอ จนตกตะกอนสมบูรณ์ กรองตะกอนแล้วทำให้แห้งสนิท พบว่า น้ำหนักตะกอนเท่ากับ 0.3011 g

นักเรียน#2 วิเคราะห์น้ำตัวอย่าง T2 โดยทำการทดลองดังนี้

- นำน้ำตัวอย่าง T2 ปริมาตร 100.0 mL ปรับภาวะให้เหมาะสม ต้ม แล้วเติมสารละลาย BaCl_2 มากเกินพอ จนตกตะกอนสมบูรณ์ กรองตะกอน
- นำเฉพาะตะกอนใส่ภาชนะใบใหม่ เติมสารละลาย 0.02100 M EDTA ปริมาตร 35.00 mL (ที่มากเกินพอ) เติมสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 5 mL ต้มจนตะกอนละลายหมด ทิ้งให้เย็น จากนั้นเติมบัพเฟอร์ pH 10 เขย่า นำสารละลายไปไทเทรตกับสารละลาย 0.02220 M magnesium sulfate โดยใช้ Eriochrome Black T เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ ปริมาตรของสารละลาย magnesium sulfate ที่ใช้เท่ากับ 19.55 mL

กำหนดให้

ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA หรือ H_4Y) เกิดไอออนเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้กับไอออนโลหะหลายชนิด ในอัตราส่วน 1:1

สมบัติของอินดิเคเตอร์ Eriochrome Black T (EBT) ที่ใช้ในการไทเทรตเกี่ยวกับ EDTA

ช่วง pH ที่เปลี่ยนสี	การเปลี่ยนสี	สีของ metal-EBT complex
5.0-7.0 และ 10.5-12.0	red-blue และ blue-orange	wine red

นักเรียนอีก 2 คน ได้รับตัวอย่างน้ำทั้งจากอาคาร B1 และ B2 คนละ 1 L นำไปหาปริมาณซัลไฟด์ (sulfide) ในน้ำทั้ง ดังต่อไปนี้

นักเรียน#3 วิเคราะห์น้ำทั้งจากอาคาร B1 โดยทำการทดลองดังนี้

- เติมสารละลาย 2 M zinc acetate 1 mL และสารละลาย 6 M NaOH 0.5 mL ลงในน้ำทั้ง B1 ปริมาตร 500.0 mL ปิดฝาขวด เขย่า ตั้งทิ้งไว้จนตกตะกอนสมบูรณ์ กรองตะกอน
- นำตะกอนใส่ขวดใบใหม่ เติมน้ำกลั่น 100.0 mL และสารละลาย 6 M HCl 2 mL เขย่าจนตะกอนละลาย จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐาน 0.01262 M iodine ปริมาตร 25.00 mL (ที่มากเกินพอ) รับประทานสารละลายไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน 0.02520 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ โดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ ปริมาตรของสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ที่ใช้เท่ากับ 22.50 mL ปฏิกริยาการไทเทรตเป็นไปตามสมการเคมี (สมการยังไม่ดุล)

