



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 22

คณะวิทยาศาสตร์และนวัตกรรมดิจิทัล มหาวิทยาลัยทักษิณ

วันเสาร์ที่ 4 เมษายน 2569

เวลา 09.00 – 14.00 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ _____

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

- ข้อสอบภาคทฤษฎีมี 11 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
- เอกสารข้อสอบภาคทฤษฎี มีทั้งหมด 2 ชุด ก่อนลงมือทำให้นักเรียนตรวจสอบเลขประจำตัวสอบในแต่ละชุดว่าเป็นหมายเลขเดียวกันทุกหน้า และตรงกับเลขประจำตัวสอบของผู้เข้าสอบ
 - ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 24 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**ห้ามเซ็นชื่อกำกับ** และเขียนใหม่ให้ชัดเจนภายในกรอบที่กำหนดให้ **ห้ามลบด้วยน้ำยาหรือวัสดุลบคำผิด**
 - ห้ามทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นในกระดาษคำตอบ** หากจำเป็นให้ทดหรือเขียนในกระดาษข้อสอบเท่านั้น
- โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีคำนวณตามคำสั่งของโจทย์ในแต่ละข้อ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ให้ตอบเป็นเลขทศนิยม หรือเลขนัยสำคัญตามที่กำหนดในโจทย์แต่ละข้อ หากข้อใดไม่ระบุให้ตอบโดยคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
- อนุญาตให้รับประทานอาหารว่างที่วางไว้บนโต๊ะในระหว่างการสอบได้
- อนุญาตให้เข้าห้องน้ำในกรณีจำเป็นเท่านั้น โดยยกมือ ร้องกรรมการผู้คุมสอบอนุญาต (กรรมการลงบันทึกในใบบันทึกรายงานเหตุการณ์ในระหว่างการสอบ)
- ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
- ห้ามนำเอกสารและอุปกรณ์ใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- ห้ามพูดคุย 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	$= 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
gas constant, R	$= 0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	unified atomic mass unit, u	$= 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Planck constant, h	$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$		

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 dm ³ = 10^{-3} 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 kg m ⁻¹ 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 kg m ² s ⁻² = 1 N m 1 cal = 4.184 J 1 eV = 1.602×10^{-19} J 1 L atm = 101.325 J Electric power (SI unit: W) 1 W = 1 J s ⁻¹	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 potential (SI unit: V) 1 V = 1 J C ⁻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	$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \text{ ที่ } 25^{\circ}\text{C}$
Relationship between electrical quantities	$V = I \cdot R$

Periodic Table of the Elements

1																	18				
1 H 1.0	2	atomic number Symbol atomic weight														13	14	15	16	17	2
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															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
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Actinoids**

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)
-------------------	-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

โจทย์ข้อที่ 1 (10 คะแนน)

ทีมสำรวจออกเก็บตัวอย่างน้ำพุร้อนเขาชัยสน จังหวัดพัทลุง พบจุดไหลออกของน้ำในร่องหินต้น วัดอุณหภูมิบริเวณปากบ่อได้ 65 °C มีค่า pH เท่ากับ 6.60 เมื่อน้ำไหลผ่านร่องน้ำยาวประมาณ 30 เมตร สู่บริเวณที่โล่งอากาศเย็นประมาณ 25 °C ค่า pH ของน้ำเพิ่มขึ้นเป็น 8.20 และสังเกตเห็นคราบสีขาวเกาะตามผิวหินตลอดทางที่สำรวจ ซึ่งอาจเป็นตะกอนของ Na_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 หรือ CaSO_4 ตัวใดตัวหนึ่ง เมื่อเก็บตัวอย่างน้ำไปทำการทดสอบมาตรฐานในห้องปฏิบัติการเพื่อหาปริมาณของไอออนองค์ประกอบในน้ำ ได้ผลดังนี้

- เมื่อไทเทรตตัวอย่างน้ำ 50.00 mL ด้วย 0.100 M HCl โดยใช้ methyl orange (ช่วง pH ที่เปลี่ยนสี 3.1-4.4) เป็นอินดิเคเตอร์ ต้องใช้กรด 1.90 mL ทำปฏิกิริยากับความเป็นต่างทั้งหมดในรูปของ CO_3^{2-} และ HCO_3^- จนหมดพอดี
- ความกระด้างของน้ำจากไอออน Mg^{2+} และ Ca^{2+} อยู่ที่ 0.24 และ 0.48 mmol L⁻¹ ตามลำดับ
- การหาปริมาณ Cl^- และ SO_4^{2-} พบความเข้มข้นของไอออนเท่ากับ 0.70 และ 0.07 mmol L⁻¹ ตามลำดับ
- การหาปริมาณ Na^+ และ K^+ ด้วยเทคนิคโฟโตเมตรี พบว่า มี Na^+ และ K^+ ในอัตราส่วน 3 : 1

กำหนดให้พิจารณาไอออนในน้ำพุร้อนเพียง 8 ชนิดเท่านั้น ได้แก่ Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} และ SO_4^{2-} ค่าคงที่ที่ 25 °C : $\text{p}K_{a,1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.35$ $\text{p}K_{a,2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10.33$

$$K_{sp}(\text{MgCO}_3) = 4.0 \times 10^{-5} \quad K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.8 \times 10^{-9} \quad K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 2.4 \times 10^{-5}$$

- 1.1 (1 คะแนน)** หาค่าความเข้มข้นของ CO_2 ในน้ำพุที่ 25 °C หากมีแก๊สชนิดนี้อยู่ร้อยละ 0.0412 โดยปริมาตรในอากาศตอนเช้าซึ่งมีความดันหนึ่งบรรยากาศ กำหนดให้ ค่าคงที่เฮนรี (k_H) มีค่าเท่ากับ $3.3 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$
- 1.2 (3 คะแนน)** คำนวณหาค่าความเข้มข้นของไอออนชนิดต่าง ๆ ในหน่วย meq L⁻¹
- 1.3 (2 คะแนน)** เลือกประเภทของบ่อน้ำพุร้อนจากผลวิเคราะห์และ Piper diagram ที่กำหนดในกระดาษคำตอบ พร้อมทั้งระบุร้อยละประกอบ (ในหน่วย meq L⁻¹) ของแคตไอออนและแอนไอออนลงบนรูปสามเหลี่ยมด้านล่างทางซ้ายมือและขวามือตามลำดับ (ดูเลเบลบนแกน) จากนั้นฉาย (project) ค่าองค์ประกอบทั้งสองลงบนรูปสี่เหลี่ยมข้าวหลามตัดตามความหมายของแกน
- 1.4 (1 คะแนน)** เรียงลำดับค่าพลังงานแลตทิซ (U_L) ของสารประกอบไอออนิกทั้ง 4 ชนิดที่อาจเป็นตะกอนขาวตามผิวหิน เมื่อกำนวณจากสมการ Kapustinskii และค่ารัศมีไอออนที่กำหนดให้ต่อไปนี้

$$U_L = K \cdot \frac{v \cdot |z_+| |z_-|}{r} \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right)$$

เมื่อ ค่าคงที่ $K = 1.202 \times 10^{-4} \text{ J m mol}^{-1}$ และ $d = 3.45 \times 10^{-11} \text{ m}$

v คือ จำนวนไอออนในสูตรเคมี

z_+ และ z_- คือ ประจุของแคตไอออนและแอนไอออน ตามลำดับ

$r = r_+ + r_-$ โดยที่ r_+ และ r_- คือ รัศมีไอออนของแคตไอออนและแอนไอออน ตามลำดับ

ซึ่งมีค่าในหน่วย pm เท่ากับ $\text{Na}^+ = 102$, $\text{Mg}^{2+} = 72$, $\text{Ca}^{2+} = 100$, $\text{CO}_3^{2-} = 178$, $\text{SO}_4^{2-} = 230$

- 1.5 (1 คะแนน) เปรียบเทียบค่าพลังงานไฮเดรชันของ Mg^{2+} และ Ca^{2+} ว่าสอดคล้องกับลำดับของพลังงานแลตทิซหรือไม่ อธิบายเหตุผลทางอุณหพลศาสตร์ประกอบ โดยระบุข้อจำกัดที่มีให้ชัดเจน
- 1.6 (2 คะแนน) ข้อความใดบ้างที่อธิบายการเพิ่มขึ้นของค่า pH เมื่อน้ำเย็นตัวลงเวลาที่สัมผัสกับอากาศ (เลือกคำตอบที่ถูกต้องทั้งหมดในกระดาษคำตอบ)

โจทย์ข้อที่ 2 (10 คะแนน)

บ่อน้ำร้อน-ธารน้ำเย็น เขาชัยสน เป็นแหล่งท่องเที่ยวที่มีชื่อเสียงของจังหวัดพัทลุง โดยมีกิจกรรมที่นักท่องเที่ยวทุกคนพลาดไม่ได้ คือ การแช่ในบ่อน้ำร้อนและธารน้ำเย็นเพื่อผ่อนคลาย สมมติให้ “บ่อน้ำร้อน” และ “ธารน้ำเย็น” มีขนาดใหญ่พอที่จะคงอุณหภูมิไว้ได้ตลอดและทำหน้าที่เสมือนอ่างความร้อน (thermal reservoirs)

2.1 (4 คะแนน) ให้กฎการเย็นตัวของนิวตัน (Newton's law of cooling) เป็นดังนี้

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(T(t) - T_0) \quad \text{หรือ} \quad T(t) = T_0 + (T(0) - T_0)e^{-t/\tau}$$

โดย t คือ เวลา

τ คือ ค่าคงที่ (ขึ้นกับลักษณะของวัตถุ เช่น พื้นที่ผิว ความจุความร้อน วัสดุ)

$T(t)$ คือ อุณหภูมิของวัตถุ ณ เวลา t ในหน่วยเคลวิน (K)

T_0 คือ อุณหภูมิของสิ่งแวดล้อม ในหน่วยเคลวิน (K)

ถ้าอุณหภูมิในบ่อน้ำร้อนเท่ากับ 40.0°C เมื่อแช่เท้าข้างหนึ่งลงในบ่อน้ำร้อนวัดอุณหภูมิที่เท้าได้ดังตาราง

t (s)	30.0	60.0	120.0
T ($^\circ\text{C}$)	36.0	37.8	39.2

- หากต้องการพล็อตกราฟเส้นตรงเพื่อหาค่า τ ควรพล็อตกราฟโดยใช้ค่าใดเป็นแกน x และ y ตามลำดับ
- ค่า τ มีค่าเป็นเท่าใด ถ้าใช้ข้อมูลเพียง 2 จุด ที่เวลา 30.0 และ 120.0 s ในการคำนวณ
- ค่า τ สะท้อน “อัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนความร้อน” ระหว่างผิวเท้ากับบ่อน้ำร้อนอย่างไร
- อุณหภูมิที่เท้าก่อนแช่ลงในบ่อน้ำร้อนควรเป็นเท่าใด ถ้าใช้ข้อมูลที่เวลา 60.0 s ในการคำนวณ

2.2 (3.5 คะแนน) นักท่องเที่ยวคนหนึ่ง แช่เท้าข้างหนึ่งในบ่อน้ำร้อน (40.0°C) ก่อน จากนั้นจึงเปลี่ยนไปแช่ในธารน้ำเย็น (15.0°C) ทันที หากในแต่ละขั้นแช่เท้าจนเข้าสู่สมดุลความร้อน ความร้อนและเอนโทรปีของการแช่เท้าสลับน้ำร้อน-น้ำเย็นนี้เป็นเท่าใด

กำหนดให้ อุณหภูมิที่เท้าก่อนแช่น้ำเท่ากับ 33.0°C และความจุความร้อนของเท้า $C_{\text{foot}} = 3.50 \times 10^3 \text{ J K}^{-1}$ ทั้งนี้ให้คิดเท้าเป็นระบบที่มีความจุความร้อนสม่ำเสมอและคงที่

2.3 (2.5 คะแนน) คำนวณงานจากการขยายตัวอันเกิดจากการเปลี่ยนปริมาตรเล็กน้อยของเนื้อเยื่อและการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของการแช่เท้าสลับน้ำร้อน-น้ำเย็นนี้ โดยประมาณว่า เนื้อเยื่อเป็นของเหลวคล้ายน้ำ มีการขยายตัวเชิงปริมาตร $\Delta V \approx \beta V_0 \Delta T$

กำหนดให้

- ปริมาตรเท้า $V_0 = 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
- สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงปริมาตร $\beta = 3.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
- อุณหภูมิที่ผิวเท้าก่อนแช่น้ำ = 33.0°C
- ความดันภายนอก $p_{\text{ex}} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

โจทย์ข้อที่ 3 (10 คะแนน) ทะเลน้อยและทะเลสาบสงขลา

ทะเลน้อย จังหวัดพัทลุง เป็นทะเลสาบน้ำจืดที่เชื่อมต่อกับทะเลสาบสงขลา โดยบริเวณรอบทะเลน้อยเป็นพื้นที่ชุ่มน้ำที่มีความสำคัญในระดับนานาชาติจากความหลากหลายทางชีวภาพ

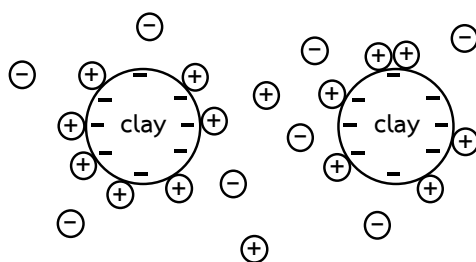
นอกจากการเยี่ยมชมทะเลบัวแดง อีกไฮไลต์หนึ่งของการท่องเที่ยวทะเลน้อย ได้แก่ การเยี่ยมชม “วิถีการเลี้ยงควายปลักแห่งทะเลน้อย” หรือที่เรียกสั้น ๆ ว่า “ควายน้ำ” ซึ่งเป็นการปรับตัวของควายในฤดูน้ำหลากที่น้ำสูงขึ้นจนหญ้าจมอยู่ใต้น้ำ ควายจึงต้องว่ายน้ำและดำน้ำลงไปกินหญ้าใต้น้ำ



ตั้งแต่อดีตเป็นต้นมา ชาวพัทลุงเลี้ยงควายน้ำไว้เพื่อการเกษตรและการท่องเที่ยวเชิงวัฒนธรรม และในปัจจุบัน เริ่มมีการเลี้ยงเพื่อผลิตนมควายและผลิตแก๊สชีวภาพจากมูลควาย

วิถีการเลี้ยงควายน้ำทำให้เกษตรกรประหยัดต้นทุน และมีเวลาไปประกอบอาชีพเสริม ได้แก่ “การทำนาริมเล” ซึ่งเป็นการทำนาริมทะเลสาบสงขลาฝั่งพัทลุง (ทะเลสาบลำปำ) ในช่วงเดือนมิถุนายน – กันยายน ที่ระดับน้ำในทะเลสาบลดลง โดยปลูกเป็นข้าวอินทรีย์ ไม่มีการใส่ปุ๋ยและฉีดยาฆ่าแมลง

แท้จริงแล้ว ทะเลสาบสงขลา มีลักษณะของน้ำในทะเลสาบถึง 3 น้ำ ได้แก่ น้ำจืด น้ำกร่อย และน้ำเค็ม ซึ่งเปลี่ยนไปตามฤดูกาล โดยเมื่อเกิดปรากฏการณ์น้ำทะเล (จากอ่าวไทย)หนุนสูง ไอออนจากน้ำทะเลจะทำให้อนุภาคดินเหนียว (clay particle) ที่มีประจุลบที่ผิว ซึ่งกระจายตัวอยู่ในทะเลสาบตกตะกอน และเมื่อระดับน้ำลดลงจะเกิดพื้นที่ชายฝั่งที่เรียกว่า “ริมเล” ซึ่งอุดมสมบูรณ์ไปด้วยแร่ธาตุ การตกตะกอนของอนุภาคดินเหนียวสามารถอธิบายได้โดยพิจารณาอันตรกิริยาแบบดึงดูด (interparticle attractive interaction) ระหว่างอนุภาคดินเหนียวและอันตรกิริยาแบบผลักกัน (electrostatic repulsive interaction) จากประจุไฟฟ้าบริเวณพื้นผิวของอนุภาคดินเหนียว โดยไอออนจากน้ำทะเลทำให้ประจุไฟฟ้าสุทธิบริเวณพื้นผิวมีขนาดลดลง



3.1 (4 คะแนน) แก๊สชีวภาพจากมูลควายน้ำบรรจุในภาชนะขนาด 2.50 m^3 มีความดัน 6.00 atm ที่ 25.00°C ประกอบด้วยแก๊ส A B และ C (หลังจากกำจัดแก๊ส H_2S ไปแล้ว) โดยมีข้อมูลดังนี้

- แก๊ส A เป็นแอลเคนที่มีขนาดโมเลกุลเล็กที่สุดและความดันย่อย 3.60 atm
- แก๊ส B เป็นโมเลกุลไม่มีขั้วซึ่งเป็นสารเดียวกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาไหม้แก๊ส A และมีร้อยละโดยมวลเท่ากับ 57.4
- แก๊สชีวภาพนี้มีมวลต่อโมลเฉลี่ยเป็น 23.0 g mol^{-1}

หาสูตรโมเลกุลของแก๊ส C และคำนวณมวลของแก๊ส C ในภาชนะใบนี้

3.2 (2 คะแนน) คำนวณการถ่ายเทความร้อน (ในหน่วย MJ) เมื่อเผาไหม้ “แก๊สชีวภาพ” 0.920 kg ที่ภาวะมาตรฐาน ณ อุณหภูมิ 298.15 K

กำหนดข้อมูลที่อุณหภูมิ 298.15 K ดังนี้

สาร	แก๊ส A	แก๊ส B	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-74.9	-393.5	-285.8

3.3 (1 คะแนน) เพราะเหตุใดการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กหลายอนุภาคกลายเป็นอนุภาคเดียวที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจึงเกิดได้เองในทางอุณหพลศาสตร์

กำหนดให้ $\gamma = \Delta G / \Delta \sigma$ ที่ภาวะความดันและอุณหภูมิคงที่

โดยที่ γ คือ ความตึงผิว (surface tension) ของอนุภาคซึ่งมีค่าคงที่ในตัวกลางทำกระจาย (dispersion medium) หนึ่ง ๆ ที่ภาวะความดันและอุณหภูมิคงที่

σ คือ พื้นที่ผิวของอนุภาคทั้งหมด

และสูตรคำนวณพื้นที่ (A) และปริมาตร (V) ของทรงกลมโดย r เป็นรัศมีของทรงกลม คือ

$$A = 4\pi r^2$$

$$V = (4/3)\pi r^3$$

3.4 (3 คะแนน) อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคดินเหนียว (ทรงกลม) อย่างง่าย เกี่ยวข้องกับสมการดังต่อไปนี้

$$V_{\text{attraction}} = -\frac{B}{s}$$

$$V_{\text{repulsion}} = +\frac{Aa^2\zeta^2}{R}e^{-s/r_D}$$

$$r_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2\rho F^2 I b^0} \right)^{1/2}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \frac{b_i}{b^0}$$

โดย $V_{\text{attraction}}$ และ $V_{\text{repulsion}}$ คือ อันตรกิริยาแบบดึงดูดและแบบผลักกัน ตามลำดับ

A และ B คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับชนิดของอนุภาค

R คือ ระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของอนุภาคทั้งสอง หรือ ค่าคงที่ของแก๊ส

s คือ ระยะห่างระหว่างพื้นผิวของอนุภาคทั้งสอง

a คือ รัศมีของอนุภาค (ทรงกลม)

r_D คือ ความหนาของชั้นประจุไฟฟ้า

ζ คือ ศักย์ไฟฟ้าบริเวณผิวของอนุภาค (หน่วย V)

ϵ คือ ค่าสภาพยอม (permittivity) ของตัวกลางทำกระจาย

ρ คือ ความหนาแน่นของอนุภาค (หน่วย kg m^{-3})

I คือ ความแรงไอออน (ionic strength)

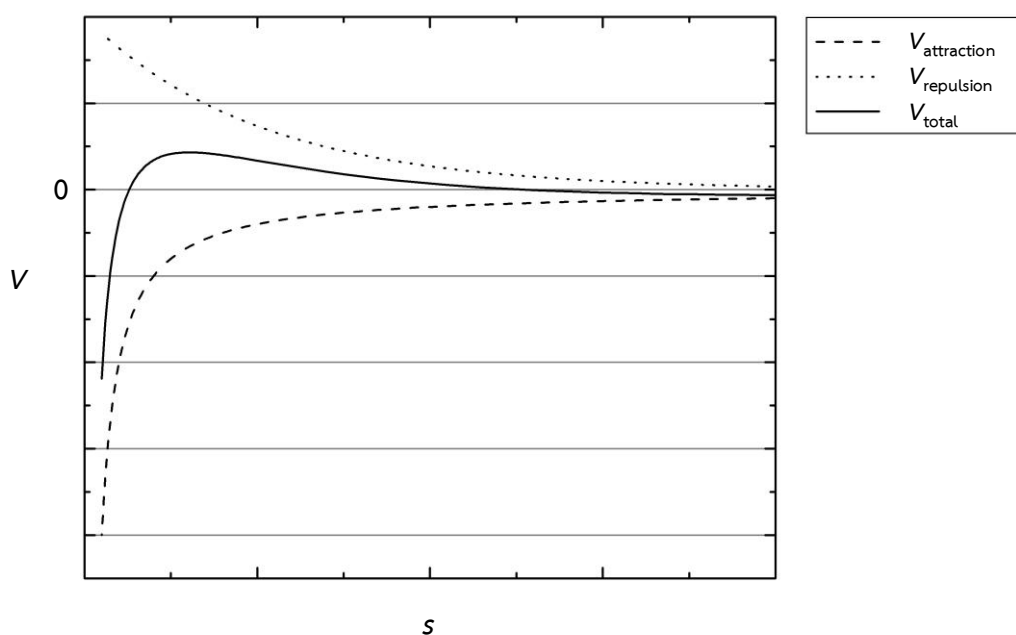
F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (หน่วย C mol^{-1})

b° คือ ความเข้มข้นโมแลลมาตรฐาน

b_i คือ ความเข้มข้นโมแลลของไอออน i

z_i คือ ประจุไฟฟ้าสัมพัทธ์ของไอออน i

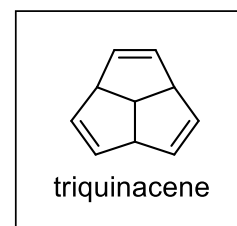
กราฟที่พล็อตอันตรกิริยาต่าง ๆ ระหว่างอนุภาคดินเหนียวทรงกลม 2 อนุภาค (ที่กระจายตัวในทะเลสาบสงขลา) เทียบกับระยะห่างระหว่างพื้นผิวของอนุภาคทั้งสองในขณะที่มีความเข้มข้นของไอออนในทะเลสาบสงขลาเท่ากับ 5 mM เป็นดังนี้



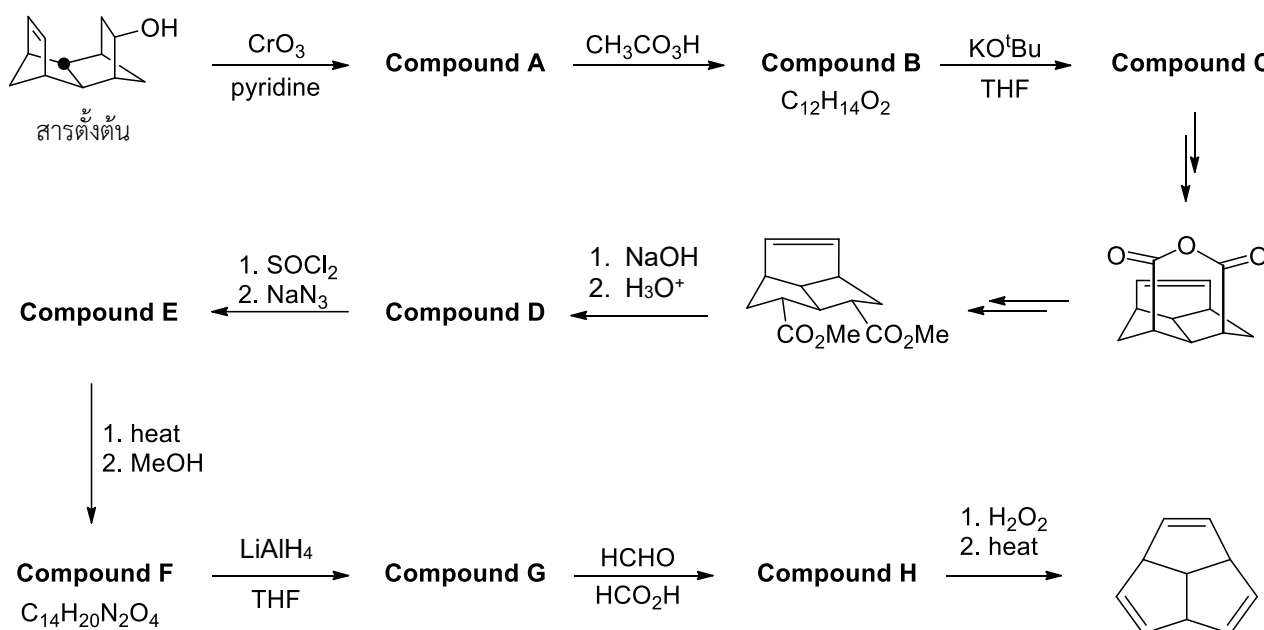
เมื่อน้ำทะเลหนุนสูง พารามิเตอร์ดังต่อไปนี้มีค่าเปลี่ยนเป็นเช่นใด วาดกราฟแสดงอันตรกิริยาต่าง ๆ เมื่อน้ำทะเลหนุนสูง (เส้นประแสดงอันตรกิริยาต่าง ๆ เมื่อความเข้มข้นไอออน คือ 5 mM) พร้อมอธิบายเหตุผลประกอบ

โจทย์ข้อที่ 4 (10 คะแนน)

สาร triquinacene เป็นสารในกลุ่ม quinacene ที่เกิดจากการเชื่อมต่อวงแหวนห้าเหลี่ยมสามวงเข้าด้วยกัน สารนี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดย ศาสตราจารย์ R.B. Woodward และคณะ เพื่อศึกษาสมมติฐานเกี่ยวกับ homoaromaticity ซึ่งผลการศึกษาพบว่า triquinacene นี้ไม่แสดงลักษณะของ homoaromaticity ตามที่คาดการณ์ไว้



การสังเคราะห์ Triquinacene สามารถทำได้ตามแผนภาพการสังเคราะห์ต่อไปนี้



- 4.1 (8 คะแนน) เขียนโครงสร้างของสารประกอบ A – H และระบุสเตอริโอเคมีที่สอดคล้องกับการเกิดปฏิกิริยา
- 4.2 (1 คะแนน) ระบุตำแหน่งของคาร์บอนที่แสดงด้วยสัญลักษณ์ • ในสารตั้งต้น ลงบนโครงสร้าง triquinacene และให้แสดงสเตอริโอเคมีของไฮโดรเจนของ sp^3 -คาร์บอนทุกตำแหน่งที่สอดคล้องกับโครงสร้างที่กำหนดให้
- 4.3 (1 คะแนน) โปรตอนที่มีสภาพแวดล้อมทางแม่เหล็กไม่เหมือนกัน (magnetically non-equivalent proton) ของ triquinacene มีกี่ชนิด อะไรบ้าง ระบุด้วย (a, b, c, d, ...) และให้ระบุอัตราส่วน integration

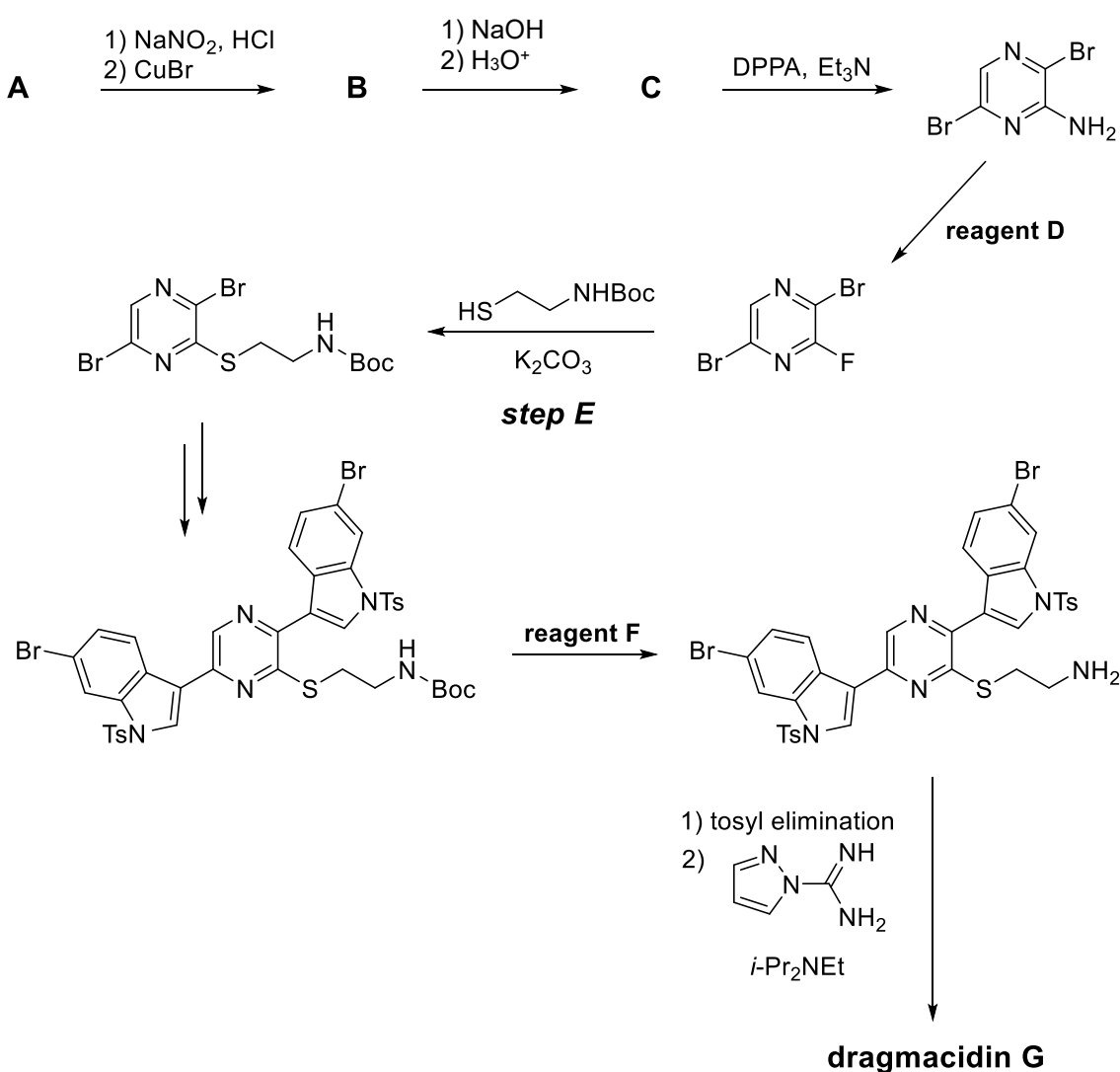
โจทย์ข้อที่ 5 (10 คะแนน)

กรดไนตริก (nitrous acid, HNO_2) เป็น reagent หนึ่งที่มีความสำคัญในเคมีอินทรีย์สังเคราะห์ โดยมักจะเตรียมจาก NaNO_2 และ HCl สำหรับใช้งานทันที เนื่องจาก HNO_2 มีความเสถียรที่ค่อนข้างต่ำ ประโยชน์ใช้สอยของ HNO_2 ที่เป็นที่รู้จักแพร่หลาย ได้แก่ การใช้เปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน amine ให้กลายเป็นหมู่ฟังก์ชันอื่นที่หลากหลาย

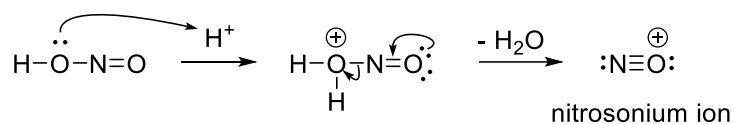
5.1 (6.5 คะแนน) ตัวอย่างการใช้งานปฏิกิริยาลักษณะดังกล่าว เช่น การสังเคราะห์สารประกอบ **dragmacidin G** ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติจากฟองน้ำทะเล โดยพบว่า สารประกอบดังกล่าวมีฤทธิ์ต้านแบคทีเรียและเซลล์มะเร็ง จากแผนภาพการสังเคราะห์ **dragmacidin G** ดังแสดง ให้เสนอโครงสร้างสารประกอบ **A**, **B**, **C**, รีเอเจนต์ **D**, รีเอเจนต์ **F**, **dragmacidin G** และเขียนกลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอน **E** (*step E*)

ข้อมูลเพิ่มเติม

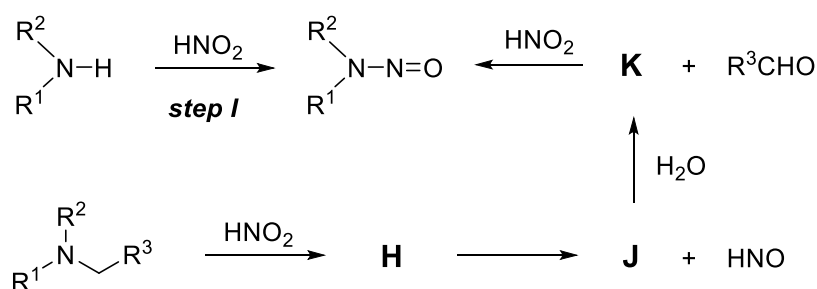
- 1) สารประกอบ **A** พบสัญญาณ m/z ที่ 231 และ 233 โดยมีความเข้มสัญญาณพอ ๆ กัน
- 2) สารประกอบ **B** มีสัญญาณ $^1\text{H NMR}$ ทั้งหมด 2 สัญญาณ ที่ 8.62 ppm (1H) และ 4.05 ppm (3H)
- 3) สัญญาณ $^1\text{H NMR}$ ที่ราว 4.05 ppm ได้หายไปเมื่อทำปฏิกิริยาเปลี่ยนสารประกอบ **B** เป็น **C**
- 4) DPPA = diphenylphosphoryl azide



5.2 (3.5 คะแนน) ในเชิงกลไกปฏิกิริยานั้น สาเหตุที่ HNO_2 มีความเสถียรต่ำ เนื่องจากสารประกอบดังกล่าวจะสลายตัวเป็น NO^+ (nitrosonium ion) ซึ่งมีความเป็น electrophile ที่มีความว่องไวสูง และสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทันทีกับหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสม เช่น การทำปฏิกิริยากับ primary amine แล้วกลายเป็น diazonium ion (R-N_2^+)

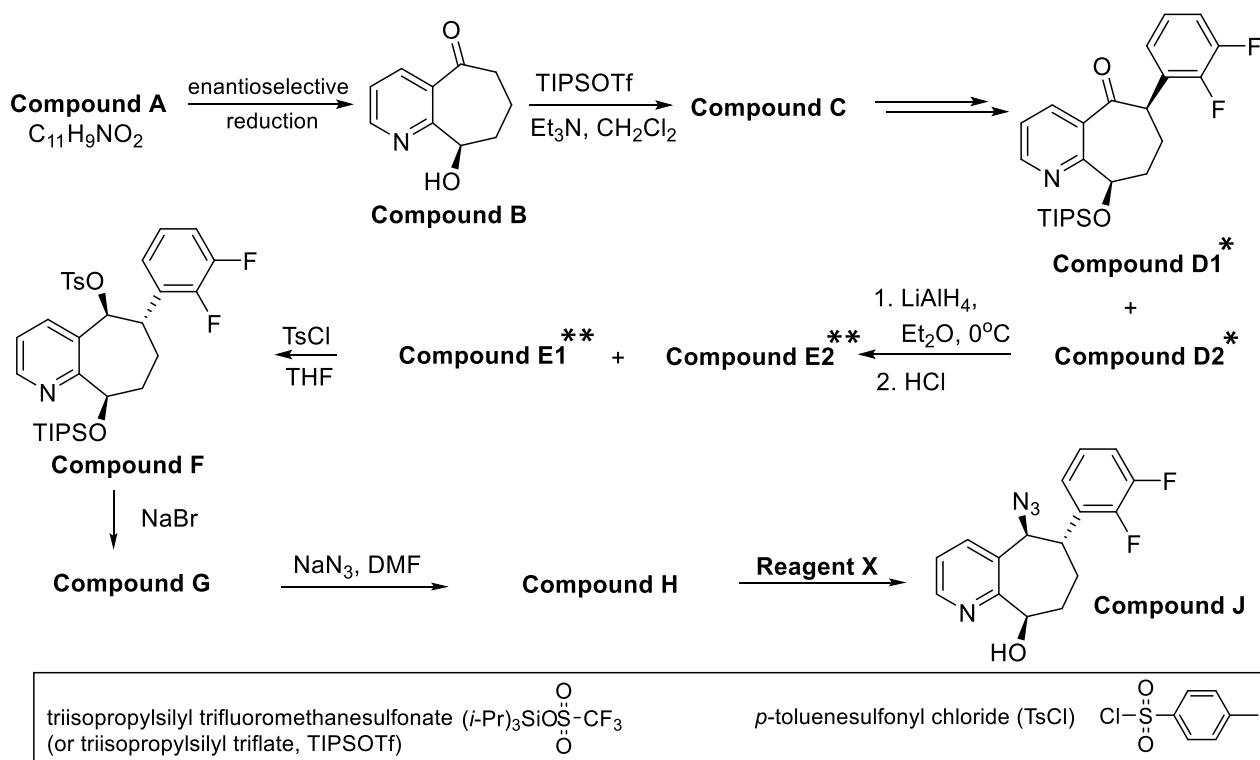


อย่างไรก็ดี nitrosonium ion ยังสามารถทำปฏิกิริยากับ amine ประเภทอื่น ๆ ได้อีกด้วย จากแผนภาพที่กำหนดให้ ให้เสนอโครงสร้างสารประกอบ H, J และ K รวมถึงเสนอกลไกปฏิกิริยาของปฏิกิริยาในขั้นตอน I (step I) (**การเขียนกลไกของขั้นตอน I จะต้องแสดง lone pair electron และ formal charge ให้ครบในทุกโครงสร้างที่วาด)



โจทย์ข้อที่ 6 (10 คะแนน)

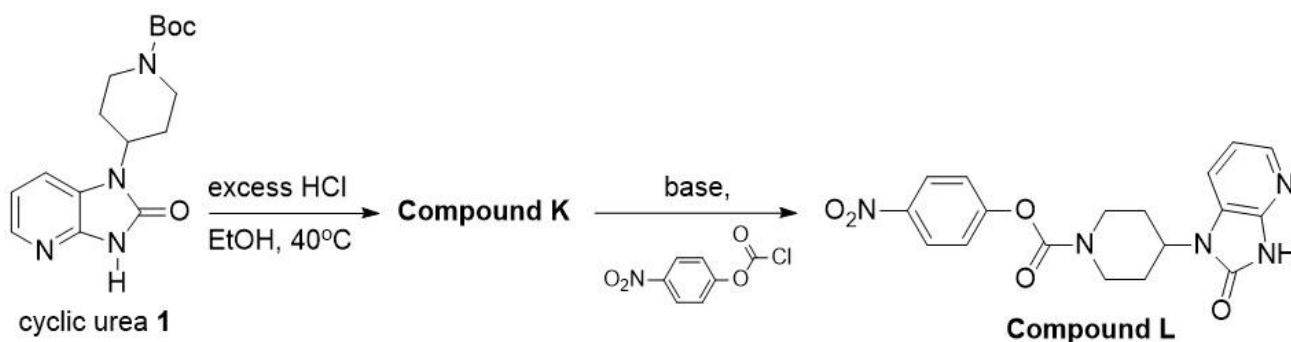
Rimegepant เป็นยาแก้ปวดและป้องกันอาการปวดไมเกรนเฉียบพลันและเรื้อรัง ในรูปแบบอมใต้ลิ้น ออกฤทธิ์เร็ว ใช้งานง่าย เส้นทางการสังเคราะห์มี 2 ส่วน ส่วนแรกเริ่มจาก สารประกอบ A ได้เป็น สารประกอบ J



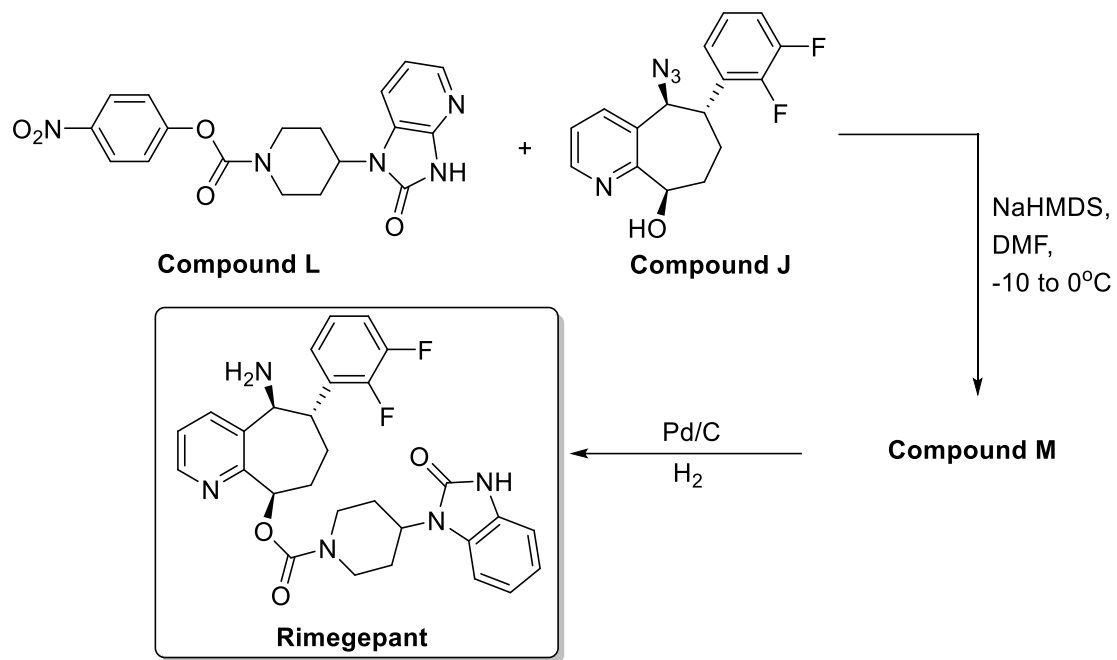
หมายเหตุ

- * สารประกอบ D1 และ สารประกอบ D2 เป็นสเตอริโอไอโซเมอร์กัน โดยมี D2 เป็นสเตอริโอไอโซเมอร์หลักที่นำไปทำปฏิกิริยาในขั้นต่อไป
- ** สารประกอบ E ปรากฏในรูป 2 ไอโซเมอร์ (E1 และ E2) และนำ E1 ไปทำปฏิกิริยาในขั้นต่อไป

ส่วนที่สอง เริ่มจาก cyclic urea 1 ได้เป็น สารประกอบ L



จากนั้นนำ สารประกอบ J ที่สังเคราะห์ในตอนต้นที่ 1 มาทำปฏิกิริยากับ สารประกอบ L จากตอนที่ 2 สุดท้ายจะได้ยา Rimegepant ตามต้องการ



NaHMDS = (sodium bis(trimethylsilyl)amide)

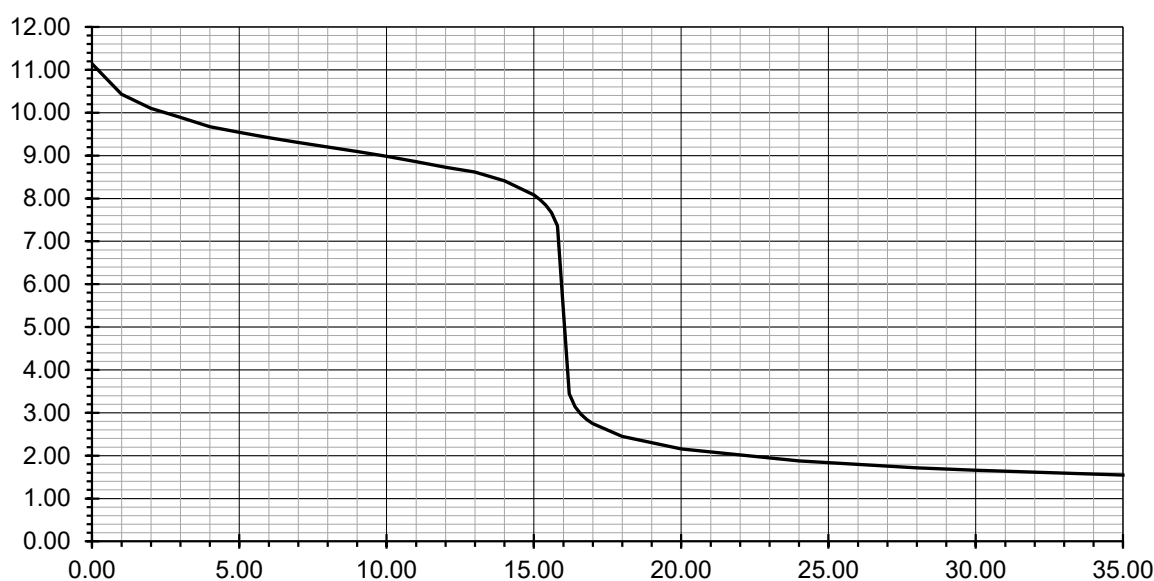
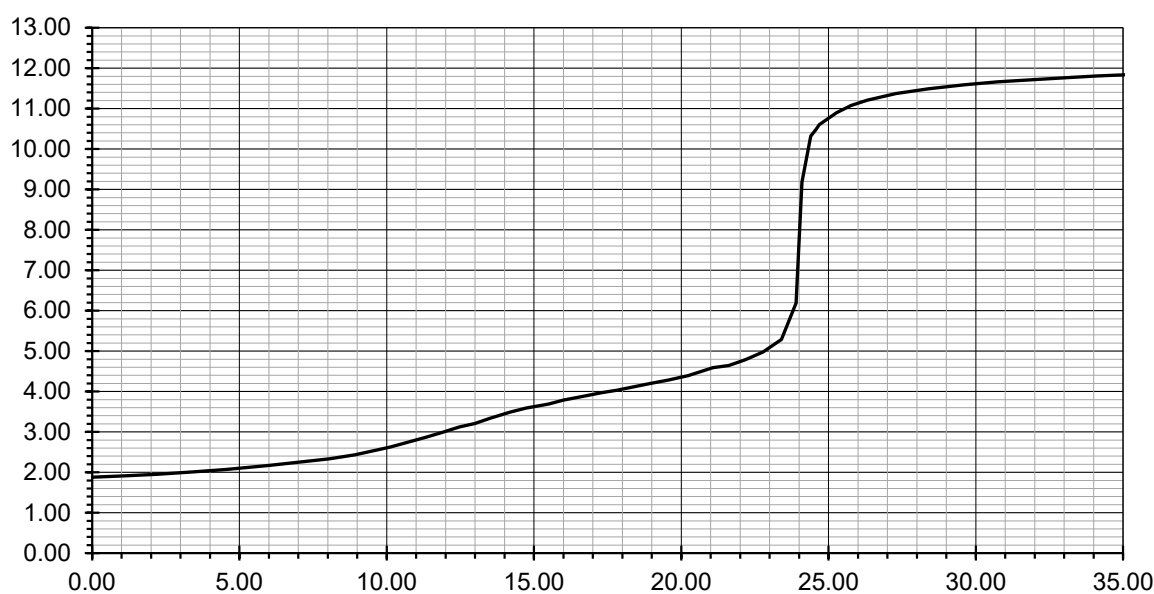
- 6.1 (7 คะแนน) ในการสังเคราะห์ส่วนแรก เขียนโครงสร้างของ สารประกอบ A, C, D2, E1, E2, G, H และ รีเอเจนต์ X
- 6.2 (3 คะแนน) ในการสังเคราะห์ส่วนที่สองไปจนถึงขั้นตอนสุดท้าย เขียนโครงสร้างของ สารประกอบ K และ สารประกอบ M

โจทย์ข้อที่ 7 (15 คะแนน)

นักเรียนได้รับสารละลายตัวอย่างประเภทกรดเบส 2 ชนิด คือ unk R และ unk S และสารละลายมาตรฐานอีก 2 ชนิด คือ 0.1650 M HCl และ 0.1055 M NaOH นำไปวิเคราะห์ด้วยวิธี pH titration ดังนี้

การทดลอง#1 ใช้สารละลาย unk R ปริมาตร 25.00 mL เติมน้ำอีก 50.00 mL แล้วไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานที่เหมาะสม ได้กราฟการไทเทรตดังรูปที่ 1

การทดลอง#2 ใช้สารละลาย unk S ปริมาตร 10.00 mL เติมน้ำอีก 75.00 mL แล้วไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานที่เหมาะสม ได้กราฟการไทเทรตดังรูปที่ 2

รูปที่ 1**รูปที่ 2**

อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตกรด-เบส

อินดิเคเตอร์	ช่วง pH ที่เปลี่ยนสี	การเปลี่ยนสี
A	1.2-2.6	red-yellow
B	2.5-4.4	blue-red
C	4.2-6.2	red-yellow
D	6.0-8.2	yellow-red
E	9.4-10.6	colorless-blue

จากกราฟการไทเทรตและผลการทดลองที่นักเรียนนำมาส่ง มีข้อมูลไม่ครบถ้วน

7.1 (1 คะแนน) ระบุแกน x และแกน y ของกราฟการไทเทรต

7.2 (6 คะแนน) จากการทดลอง#1

7.2.1 ระบุสารที่ใช้เป็นตัวไทเทรต (titrant) และระบุประเภทของสารละลายตัวอย่าง unk R พร้อมค่าที่เกี่ยวข้อง (ถ้ามี)

7.2.2 คำนวนความเข้มข้นของสารละลาย unk R เป็น M (molarity)

7.2.3 หากทำการทดลองเช่นเดิมโดยไม่ใช้ pH meter เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการไทเทรต พร้อมระบุสีของสารละลายก่อนไทเทรตและสีของสารละลายที่จุดยุติ

7.3 (5 คะแนน) จากการทดลอง#2

7.3.1 ระบุสารที่ใช้เป็นตัวไทเทรตและระบุประเภทของสารละลายตัวอย่าง unk S

7.3.2 คำนวนความเข้มข้นของสารละลาย unk S เป็น N (normality)

7.3.3 หากทำการทดลองเช่นเดิมโดยไม่ใช้ pH meter เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการไทเทรต พร้อมระบุสีของสารละลายก่อนไทเทรตและสีของสารละลายที่จุดยุติ

7.4 (3 คะแนน) นักเรียนได้รับมอบหมายให้เตรียมสารละลายเพิ่มเติมต่อไปนี้

7.4.1 สารละลาย YHCl เข้มข้น 0.10 M โดย YHCl เป็นเกลือที่ได้จากกรดแก่และเบสอ่อน ($K_b = 1.2 \times 10^{-6}$)

7.4.2 สารละลาย L เข้มข้น 0.20 M โดย L เป็นกรดอ่อน ($K_a = 1.3 \times 10^{-5}$)

ระบุสีของสารละลายที่เตรียมได้เมื่อหยดอินดิเคเตอร์ที่กำหนดในกระดาษคำตอบ

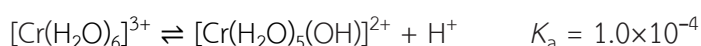
โจทย์ข้อที่ 8 (15 คะแนน)

หนังตะลุง เป็นการละเล่นพื้นบ้านจากจังหวัดพัทลุง ซึ่งใช้การเชิดรูปหนังที่ทำจากหนังสัตว์ให้เกิดเงาบนจอผ้าขาว การนำหนังสัตว์มาใช้งานจำเป็นต้องผ่านกระบวนการฟอกหนัง (tanning) เพื่อให้หนังมีความคงตัว แข็งแรง และไม่เน่าเสีย ในอุตสาหกรรมเครื่องหนังมักใช้การฟอกหนังด้วยโครเมียม โดยใช้สารละลาย chromium(III) sulfate ซึ่งโดยทั่วไปเตรียมจากของแข็ง $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ และการเตรียมสารละลายนี้ต้องควบคุม pH เนื่องจากอาจเกิดตะกอนไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีค่าคงที่ผลคูณการละลาย $K_{\text{sp}} = 6.0 \times 10^{-31}$

8.1 (2 คะแนน) เมื่อวิเคราะห์ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ บริสุทธิ์ 2.026 g พบว่ามีโครเมียม 0.472 g คำนวณค่า x ในสูตรเคมี และคำนวณปริมาณโครเมียมในรูปร้อยละโดยมวลของ Cr_2O_3 (% Cr_2O_3) ใน $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

8.2 (2 คะแนน) หากต้องการเตรียมสารละลาย Cr^{3+} เข้มข้น 10.0 g/L จะต้องปรับ pH ของสารละลายเป็นเท่าใดเพื่อไม่ให้ตกตะกอนไฮดรอกไซด์

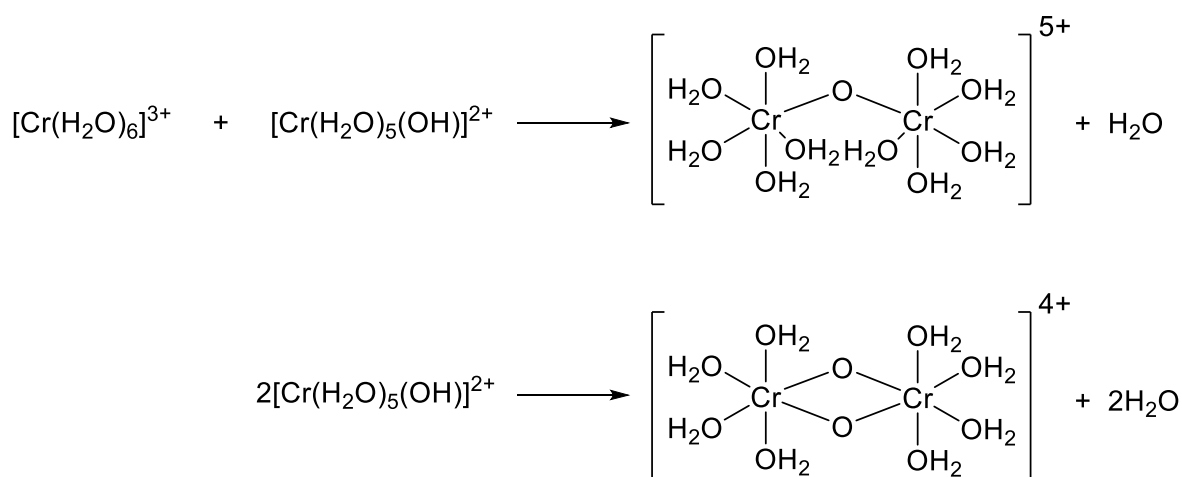
เมื่อ Cr^{3+} ละลายน้ำ จะอยู่ในรูปไฮออนเชิงซ้อน $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ และแสดงความเป็นกรด ดังสมการ



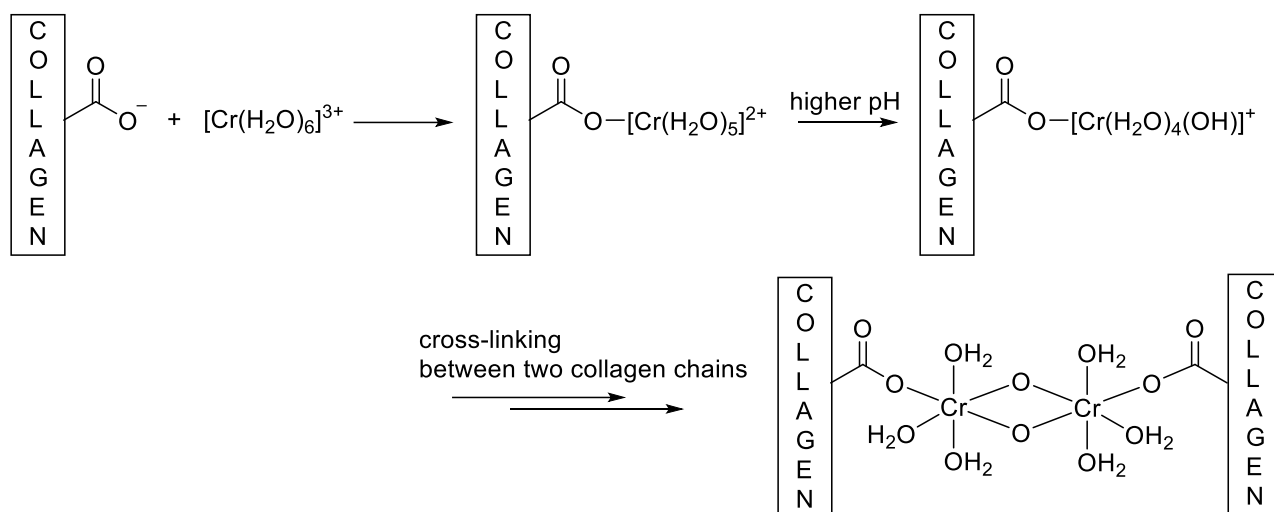
8.3 (1 คะแนน) ระบุชื่อภาษาอังกฤษของ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ตามระบบ IUPAC

8.4 (1.5 คะแนน) คำนวณ pH ของสารละลาย Cr^{3+} เข้มข้น 0.0800 M

เมื่อ pH ของสารละลายเปลี่ยนไป สารเชิงซ้อนโครเมียมข้างต้นสามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นไฮออนเชิงซ้อนที่มีโลหะอะตอมกลางมากกว่าหนึ่งอะตอมซึ่งเกิดสะพาน (bridge) ผ่านหมู่ -OH ดังสมการ



หนังสัตว์ประกอบด้วยคอลลาเจน (collagen) ซึ่งเป็นสายโปรตีนพันกันเป็นเส้นใย กระบวนการฟอกหนังเริ่มต้นโดยแช่หนังในสารละลาย chromium(III) sulfate ที่มี pH ต่ำ เพื่อให้โครเมียมซึมเข้าไปในหนังสัตว์และจับกับกรดแอมิโนในเส้นใยคอลลาเจน จากนั้นค่อย ๆ ปรับ pH ของสารละลาย เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวาง (cross-linking) ระหว่างเส้นใยคอลลาเจนผ่านไฮออนเชิงซ้อนโครเมียมดังแผนภาพ



8.5 (1 คะแนน) เพราะเหตุใด การแช่หนังสัตว์ในสารละลาย chromium(III) sulfate ที่เป็นกรดเกินไป จึงไม่เกิดการเชื่อมขวางระหว่างเส้นใยคอลลาเจนผ่านสปีชีส์โครเมียม เลือกคำตอบที่ถูกต้องทั้งหมดในกระดาศำตอบ (ผิดหักคะแนน)

ในการฟอกหนัง แช่หนังสัตว์ 10.0 kg ในสารละลาย chromium(III) sulfate เข้มข้น 0.0800 M ปริมาตร 60.0 L แล้ววิเคราะห์ปริมาณ Cr³⁺ ที่เหลือในสารละลายหลังจากการแช่หนังสัตว์ โดยนำสารละลาย 50.00 mL ไปออกซิไดส์ให้เป็น Cr₂O₇²⁻ ทั้งหมด พบว่า สารละลายที่ได้ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลาย Fe²⁺ เข้มข้น 0.120 M ปริมาตร 11.30 mL

8.6 (4 คะแนน) เขียนสมการเคมีที่ดุลแล้วแสดงปฏิกิริยาระหว่าง Fe²⁺ กับ Cr₂O₇²⁻ และคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของการจับกันระหว่าง Cr³⁺ กับกรดแอมิโนในคอลลาเจน กำหนดให้ หนังสัตว์ชนิดนี้มีคอลลาเจน 25.0% โดยมวล และกรดแอมิโนในคอลลาเจนโดยเฉลี่ยมีมวลต่อโมลเป็น 100 g/mol

สารละลายโครเมียม(III) ที่เหลือจากการฟอกหนังสัตว์อาจนำมาใช้ประโยชน์อื่นได้ เช่น นำมาใช้ชุบโลหะ

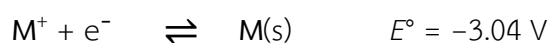
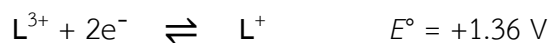
8.7 (3.5 คะแนน) ระบุการต่อเซลล์อิเล็กโทรไลต์ และคำนวณศักย์ไฟฟ้าจากแบตเตอรี่ที่ต้องใช้ในการชุบแผ่นชิ้นงานด้วยโครเมียมจากสารละลาย Cr³⁺ เข้มข้น 0.0200 M ซึ่งมี pH 3.50 ความดันย่อยของ O₂ 30.0 mmHg ที่ 25.0 °C และใช้ขั้วไฟฟ้าเฉื่อย กำหนดให้

Half-reaction	E° (V)
Cr ³⁺ + e ⁻ ⇌ Cr ²⁺	-0.408
Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr(s)	-0.744
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1.330
O ₂ (g) + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+1.229

โจทย์ข้อที่ 9 (10 คะแนน)

ธาตุ L M Q และ R เป็นธาตุต่างหมู่ที่มีเลขอะตอมน้อยกว่า 80 และมีผลรวมของเลขคาบในตารางธาตุกับเลขควอนตัม l ของอิเล็กตรอนตัวสุดท้ายเมื่อบรรจุอิเล็กตรอนตามหลัก Aufbau เป็นเลขคู่ที่ไม่ซ้ำกัน โดยมีข้อมูลเพิ่มเติมดังนี้

- a) ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานที่เกี่ยวข้องกับธาตุ L และ M เป็นดังแสดง

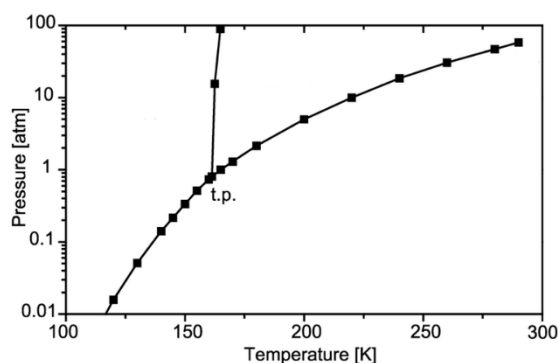


- b) Q เกิด oxoacid ที่มีจำนวนโปรตอนเป็นเลขคี่และไม่ใช้กรดแก่
c) R เกิดสารประกอบ RF_n ที่ n เป็นเลขคู่ได้หลายชนิด โดยทุกตัวมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวรอบอะตอมกลาง

จากข้อมูลข้างต้นทั้งหมด ให้ตอบคำถามต่อไปนี้โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุที่แท้จริงของ L M Q และ R

9.1 (3.5 คะแนน) ระบุสัญลักษณ์ธาตุของธาตุทั้งสองชนิด

9.2 (0.5 คะแนน) แผนภาพวัฏภาค (phase diagram) ที่แสดงควรเป็นของธาตุใด



9.3 (2 คะแนน) เขียนสูตรและวาดโครงสร้างของสารประกอบ QO_yF_n ที่มี $y = 0$ และ $y = 1$

9.4 (1 คะแนน) สารประกอบเปอร์ออกไซด์ของ M เป็นตัวเลือกที่เหมาะสมในการทำให้อากาศในยานอวกาศบริสุทธิ์เนื่องจากทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ให้แก๊สออกซิเจนได้ เขียนสมการแสดงปฏิกิริยานี้

9.5 (0.5 คะแนน) เขียนสูตร oxoacid ของ R

9.6 (0.5 คะแนน) ไอโซโทปหนึ่งของ R ใช้เป็นสารทึบรังสี (contrast agent) สำหรับ MRI ได้ หากไอโซโทปนี้มีจำนวนนิวตรอนมากกว่าโปรตอน 21 ตัว สัญลักษณ์นิวเคลียร์ของ R เป็นอย่างไร

9.7 (2 คะแนน) ในปี 2000 มีรายงานโครงสร้าง X-ray ของ $[\text{LR}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ โดยไอออนของ L ใน $[\text{LR}_4]^{n+}$ มีเลขออกซิเดชันที่พบไม่บ่อย (unusual oxidation number) ไอออนนี้เสถียรได้เพราะมีแรงกระทำกับแอนไอออนขนาดใหญ่ของ $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^{2-}$ 2 ตัว

9.7.1 วาดโครงสร้างของ $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^{2-}$ ที่มี bridging ligand พร้อมระบุสถานะออกซิเดชันของ Sb

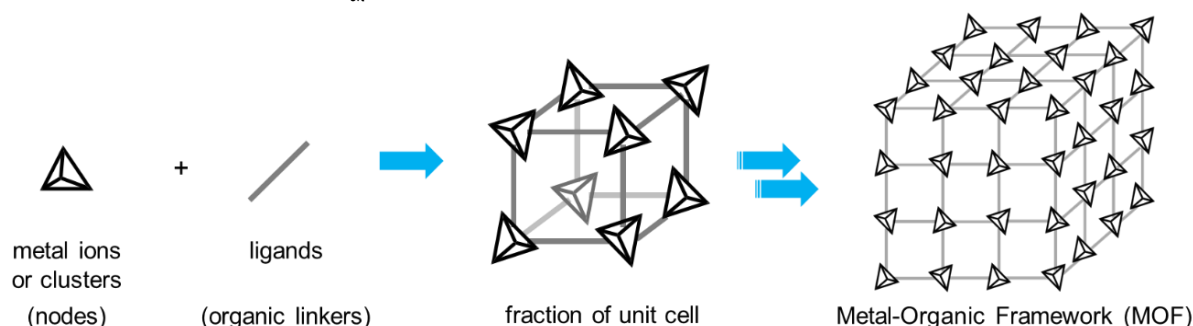
9.7.2 มุมพันธะที่น้อยที่สุดและมากที่สุดรอบ L ใน $[\text{LR}_4]^{n+}$ มีค่าเท่าใด

9.7.3 เขียนโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบย่อ (noble gas core notation) ของ L ใน $[\text{LR}_4]^{n+}$

โจทย์ข้อที่ 10 (10 คะแนน)

รางวัลโนเบลสาขาเคมี ประจำปี 2025 มอบให้แก่นักเคมี 3 ท่าน คือ Prof. Susumu Kitagawa จาก Kyoto University, Prof. Richard Robson จาก University of Melbourne และ Prof. Omar Yaghi จาก University of California, Berkeley สำหรับผลงานการพัฒนาโครงข่ายโลหะอินทรีย์ หรือ Metal-Organic Framework (MOF)

MOF มีโครงสร้างที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบของไอออนโลหะหรือคลัสเตอร์ที่ทำหน้าที่เป็น node และลิแกนด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมต่อกันอินทรีย์ (organic linker) ระหว่าง node เกิดเป็นโครงข่ายขึ้นดังตัวอย่างแสดงในภาพ 10.1 MOF จึงเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูงมาก ประยุกต์ได้หลากหลายทั้งในด้านการกักเก็บหรือการแยกแก๊สและสารเคมี การเร่งปฏิกิริยา เซ็นเซอร์ และการนำส่งยา เป็นต้น



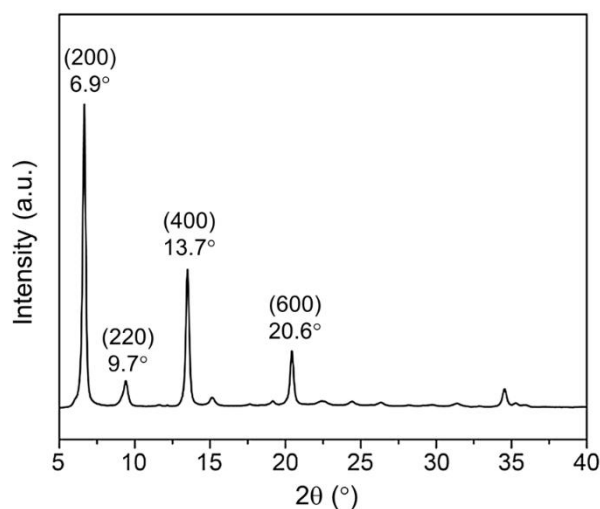
ภาพ 10.1 แผนภาพตัวอย่างโครงสร้าง MOF แสดง nodes, organic linkers, และโครงข่าย 3 มิติ

MOF-X สังเคราะห์ได้โดยการนำสารละลายของ organic linker $C_8H_6O_4$ (สาร A) ที่ใช้หมู่ dicarboxylate เป็นตัว coordinate ไอออนของโลหะ ผสมกับสารละลายเกลือของโลหะสังกะสี (สาร B) ด้วยอัตราส่วนโมล A:B = 3:4 หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ และความดันที่เหมาะสมเป็นเวลา 20 ชั่วโมง แล้วจึงแยกของแข็งผลิตภัณฑ์ (MOF-X) ที่ได้ด้วยการกรอง ล้างให้สะอาด และทำให้แห้ง

สมบัติของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นดังนี้

- 1) เมื่อนำสาร A ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{13}C NMR spectroscopy พบสัญญาณ 3 ตำแหน่ง
- 2) เมื่อนำสาร B มาให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศอาร์กอน (Ar flow) พบว่า เมื่อให้ความร้อนถึงอุณหภูมิ $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะเกิดการสูญเสียน้ำคิดเป็น 36.3% ของน้ำหนักเริ่มต้น เมื่อให้ความร้อนจนอุณหภูมิสูงกว่า $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะมีแก๊สสีน้ำตาลแดงเกิดขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะเหลือเพียงสารสีขาว C ซึ่งมีน้ำหนักเป็น 27.4% ของน้ำหนักสาร B
- 3) เมื่อนำ MOF-X มาให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศออกซิเจน (O_2 flow) พบว่า MOF-X สลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ และให้ของแข็งสีขาวซึ่งมีน้ำหนักเป็น 42.3% ของน้ำหนัก MOF เริ่มต้น
- 4) เมื่อหาพื้นที่ผิวและรูพรุนของ MOF-X ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายไนโตรเจน (nitrogen adsorption-desorption) ที่อุณหภูมิ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่า การดูดซับเป็นไปตามแบบจำลอง Langmuir คือเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) บนพื้นผิว โดยปริมาณของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับได้เท่ากับ 813 mg ต่อ 1 g MOF-X และเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนมีขนาด 1.44 nm

- 5) เมื่อหาโครงสร้างผลึกของ **MOF-X** ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) โดยใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.154 nm ได้ผลดังภาพ 10.2



ภาพ 10.2 XRD pattern of **MOF-X** with lattice planes identified.

- 10.1 (1 คะแนน) วาดโครงสร้างของสาร **A**
- 10.2 (1.5 คะแนน) ระบุสูตรเคมีของสาร **B** และ **C**
- 10.3 (2 คะแนน) ระบุมวลต่อโมลและสูตรเอมพิริคัลของ **MOF-X**
- 10.4 (1 คะแนน) หาพื้นที่ผิวของ **MOF-X** ในหน่วย $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ โดยคำนวณจากการเรียงตัวของโมเลกุลไนโตรเจนเป็น 1 ชั้นแบบไม่มีช่องว่าง และพื้นที่ผิวหน้าตัด (cross-sectional surface area) ของโมเลกุลไนโตรเจนเท่ากับ 0.162 nm^2
- 10.5 (2 คะแนน) **MOF-X** มีการเชื่อมต่อ node กับ organic linker เป็น 3 มิติดังแสดงในภาพ 10.1
- 10.5.1 ระบุจำนวน node ใน 1 หน่วยเซลล์ของ **MOF-X**
- 10.5.2 ระบุจำนวนอะตอมคาร์บอนใน 1 หน่วยเซลล์ของ **MOF-X**
- 10.6 (2.5 คะแนน) หาก **MOF-X** มีหน่วยเซลล์เป็นแบบลูกบาศก์ และมีปริมาตรรูพรุนเป็น 55% ของปริมาตรสาร **MOF-X** จะดูดซับเบนซีน (C_6H_6) ได้กี่กรัมต่อกรัม **MOF-X** ($\text{g C}_6\text{H}_6/\text{g MOF-X}$) กำหนดให้ ความหนาแน่นเบนซีน = 0.877 g cm^{-3}

โจทย์ข้อที่ 11 (10 คะแนน)

ทฤษฎีเคมีโคออร์ดิเนชันที่พัฒนาโดยอัลเฟรด เวอร์เนอร์ ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1893 อธิบายโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโดยเสนอว่า อะตอมของโลหะมีเวเลนซ์สองประเภท ได้แก่ เวเลนซ์ปฐมภูมิ ซึ่งขึ้นกับไอออนลบที่แตกตัวได้ และเวเลนซ์ทุติยภูมิ ซึ่งขึ้นกับลิแกนด์ที่ไม่แตกตัว

11.1 (3 คะแนน) เวอร์เนอร์ทดลองผสม CoCl_3 และ NH_3 ที่สภาวะต่าง ๆ กัน ได้สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (octahedral) 6 ชนิด ซึ่งเมื่อตกผลึกแล้วสามารถแยกสีและรูปร่างผลึกที่แตกต่างกันได้ 5 แบบ คือ A, B, C, D และ E จากนั้นนำผลึกแต่ละแบบมาวัดค่า molar conductivity ในน้ำ และทำปฏิกิริยากับการตกตะกอนกับ AgNO_3 ได้ผลดังแสดงด้านล่าง

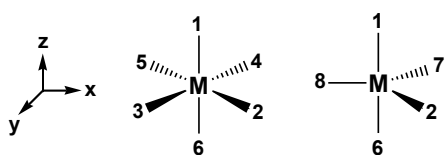
	A	B	C	D	E
Molar conductivity ($\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	0	249	249	372	510

- A ไม่ตกตะกอนกับ AgNO_3 ในน้ำ
- B และ C ทำปฏิกิริยากับ AgNO_3 ในอัตราส่วนโมลเท่ากัน
- B, D, และ E ทำปฏิกิริยากับ AgNO_3 ในอัตราส่วนโมลที่ต่างกัน

วาดโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งหมดที่เป็นไปได้ของผลึกแบบ A, B, C, D และ E

ค่าพลังงานของออร์บิทัล d ในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน สามารถคำนวณได้โดยวิธี angular overlap model (การหาผลรวมของพารามิเตอร์ของลิแกนด์ทุกตำแหน่ง)

Ligand Positions for Coordination Geometries



เลขโคออร์ดิเนชัน	รูปทรงเรขาคณิต	ตำแหน่งลิแกนด์
5	Trigonal bipyramidal	1, 2, 6, 7, 8
5	Square pyramidal	1, 2, 3, 4, 5
6	octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6

ตารางข้างบนแสดงตำแหน่งของลิแกนด์ในรูปทรงเรขาคณิตแบบต่าง ๆ ของสารประกอบเชิงซ้อน ส่วนตารางข้างล่าง ด้านซ้ายและขวาแสดงพารามิเตอร์ของอันตรกิริยา σ และ π ของลิแกนด์ต่อออร์บิทัล d ชนิดต่าง ๆ

Sigma Interactions (in units of e^{σ}) for Metal d Orbitals					
Ligand Position	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
1	1	0	0	0	0
2	1/4	3/4	0	0	0
3	1/4	3/4	0	0	0
4	1/4	3/4	0	0	0
5	1/4	3/4	0	0	0
6	1	0	0	0	0
7	1/4	3/16	9/16	0	0
8	1/4	3/16	9/16	0	0

Pi Interactions (in units of e^{π}) for Metal d Orbitals					
Ligand Position	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
1	0	0	0	1	1
2	0	0	1	1	0
3	0	0	1	0	1
4	0	0	1	1	0
5	0	0	1	0	1
6	0	0	0	1	1
7	0	3/4	1/4	1/4	3/4
8	0	3/4	1/4	1/4	3/4

นอกจากอันตรกิริยา σ แล้ว อันตรกิริยา π จากลิแกนด์ที่เป็น π donor จะทำให้พลังงานของออร์บิทัล d สูงขึ้นกว่า $0 e^\sigma$ ในขณะที่ π acceptor ทำให้พลังงานของออร์บิทัล d ต่ำลงกว่าพลังงานของ $0 e^\sigma$

11.2 (1 คะแนน) สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า หาค่า Δ_o (octahedral splitting energy) ในรูป e^σ และ e^π ที่เกิดจากการ overlap กับ π donor และ π acceptor

11.3 (4 คะแนน) ลิแกนด์ CN^- เป็นทั้ง σ donor และ π acceptor ที่แรง ควรจะให้สารเชิงซ้อน $[\text{Cr}(\text{CN})_5]^{3-}$ ที่เป็นสารประกอบ low spin แต่จากการทดลองพบว่า spin-only magnetic moment ของ $[\text{Cr}(\text{CN})_5]^{3-}$ มีค่าเท่ากับ $4.90 \mu_B$

11.3.1 ถ้า $e^\pi = 0.25 e^\sigma$ หาระดับพลังงานของออร์บิทัล d ชนิดต่าง ๆ ในรูปของ e^σ ของโครงสร้างพีระมิดฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal, TBP) และพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramidal, SP)

11.3.2 วาดแผนภาพระดับพลังงาน (energy level diagram) ของออร์บิทัล d ชนิดต่าง ๆ ของโครงสร้าง TBP และ SP พร้อมบรรจุอิเล็กตรอน โครงสร้างเรขาคณิตของ $[\text{Cr}(\text{CN})_5]^{3-}$ ควรเป็นแบบใด เพราะเหตุใด

หมายเหตุ : spin-only magnetic moment $= \sqrt{n(n+2)} \mu_B$ เมื่อ n คือ จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว

11.4 (2 คะแนน) รูปทรงเรขาคณิตที่เป็นไปได้สำหรับสารเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 8 หรือ ML_8 อาจเป็นรูปทรงพีระมิดฐานหกเหลี่ยม (hexagonal bipyramidal) กำหนดให้ ลิแกนด์เป็น σ donor เท่านั้น ใช้แบบจำลอง angular overlap model หาค่าพารามิเตอร์ของอันตรกิริยาของลิแกนด์ในตำแหน่ง A และ B และคำนวณพลังงานของออร์บิทัล d ชนิดต่าง ๆ ของโลหะ M ในหน่วย e^σ

