





การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 19 คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร วันอังคารที่ 23 พฤษภาคม 2566 เวลา 09.00 - 14.00 น.

เฉลยข้อสอบภาคทฤษฎี

คำตอบข้อที่ 1 (15 คะแนน)

(1, ต้องถูกทั้งหมด)

ค่าคงที่สมดุล =
$$1.15 \times 10^{47}$$
 (1)

$$\Delta G^{\, o} = -nFE^{\, o}_{\rm cell} = -RT \ln K_{\rm eq}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{nFE_{\text{cell}}^{0}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{(4)(96485)(1.229 - 0.533)}{(8.314)(298.15)}\right) = 1.15 \times 10^{47}$$

$$5.48 \times 10^4$$
 g/mol

mol *(0.5)*

จำนวน
$$Cu^{2+}$$
 ต่อเอนไซม์หนึ่งโมเลกุล = 2 ไอออน (0.5) (ตอบเป็นจำนวนเต็ม)

วิธีคำนวณ

จากสมการความดันออสโมซิส $\pi=cRT$

$$c = \frac{\pi}{RT} \tag{0.25}$$

$$c = \frac{0.0679 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}}{0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}$$
(0.5)

$$= 3.65 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$
 (0.25)

คำนวณมวลต่อโมล

$$\frac{\text{g enzyme}}{\text{mol enzyme}} = \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ g enzyme}}{5.00 \text{ mL soln}} \times \frac{1000 \text{ mL soln}}{3.65 \times 10^{-6} \text{ mol enzyme}}$$

$$= 5.4795 \times 10^{4} \text{ g/mol}$$
(0.5)

คำนวณจำนวนไอออน Cu2+ต่อโมเลกุลของเอนไซม์

$$\frac{\text{mol Cu}^{2+}}{\text{mol enzyme}} = \frac{0.46 \times 10^{-3} \text{ g Cu}^{2+}/\text{L}}{3.65 \times 10^{-6} \text{ mol enzyme/L}} \times \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+}}{63.5 \text{ g Cu}^{2+}}$$
$$= 1.985 = 2 \tag{0.5}$$

1.3
 (4.5 คะแนน)
 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา
 =

$$1.74 \times 10^{13}$$
 (0.5)

เขียนสมการเนินสต์แสดงศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$
(0.75)

$$0.923 = (0.771 - 0.337) - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.100)^2 [\text{Cu}^{2+}]}{(1.00)^2}$$
 (0.75)

$$\log \frac{(0.100)^{2}[Cu^{2+}]}{(1.00)^{2}} = -16.520$$

$$[Cu^{2+}] = 3.02 \times 10^{-15} M$$
(0.5)

จากสมดุลเคมี
$$Cu^{2+}$$
 + EDTA $^{4-}$ \rightleftharpoons $[Cu\text{-EDTA}]^{2-}$ เริ่มต้น (M) 5.00×10^{-3} 0.100 0 $\underline{\text{tdaisulday}}(M)$ $-x$ $-x$ $+x$ สมดุล (M) 3.02×10^{-15} $0.100 - x$ x (1)

จะเห็นว่าเหลือ [Cu²⁺] น้อยมาก นั่นคือประมาณให้
$$x \approx 5.00 \times 10^{-3}$$
 (0.5)

$$K = \frac{[Cu - EDTA^{2-}]}{[Cu^{2+}][EDTA^{4-}]}$$

$$K = \frac{(5.00 \times 10^{-3})}{(3.02 \times 10^{-15})(0.100 - 5.00 \times 10^{-3})} \tag{0.5}$$

$$K = 1.7428 \times 10^{13}$$

จาก Henderson-Hasselbach equation หรือเขียนนิพจน์แสดงค่า K_{a}

(ให้ HA แทน ascorbic acid และ A ี แทน ascorbate)

$$pH = pK_a + log \frac{[A^-]}{[HA]}$$
 (0.25)

$$4.520 = -\log(9.06 \times 10^{-5}) + \log\frac{[A^{-}]}{[HA]}$$

$$4.520 = 4.043 + \log \frac{[A^{-}]}{[HA]}$$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = 0.477$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 3.00 \tag{0.5}$$

$$[A^-] = 3.00[HA]$$

$$4.00[HA] = 0.0100$$

จะได้
$$[HA] = 0.00250 \,\mathrm{M}$$
 และ $[A^-] = 0.00750 \,\mathrm{M}$

ดังนั้นจะต้องเตรียมสารละลาย 20.0 L โดยชั่ง

ascorbic acid =
$$\frac{0.00250 \text{ mol HA}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{176.12 \text{ g HA}}{1 \text{ mol HA}} \times 20.0 \text{ L}$$
 (0.5)
= 8.81 g

sodium ascorbate =
$$\frac{0.00750 \text{ mol NaA}}{1 \text{ L soln}} \times \frac{198.11 \text{ g NaA}}{1 \text{ mol NaA}} \times 20.0 \text{ L}$$
$$= 29.7 \text{ g}$$
 (0.5)

1.5 (1 คะแนน) สมการที่ดุลของครึ่งปฏิกิริยาการเกิดตะกอนสีแดงอิฐ พร้อมระบุสถานะ

$$2Cu^{2+}(aq) + 20H^{-}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu_{2}O(s) + H_{2}O(l)$$
 (1)

(ต้องระบุทุกสปีชีส์ถูกจึงจะได้คะแนน หัก 0.25 คะแนนถ้าไม่ดุล หัก 0.25 คะแนนถ้าระบุสถานะผิดหรือไม่ระบุ)

1.6 (1 คะแนน) ปริมาณน้ำตาลในกล้วยตาก = **15.7** %w/w (1)

$$\frac{3.64\times10^{-3}\text{ mol hexose}}{1000\text{ mL dil soln}}\times\frac{100.00\text{ mL dil soln}}{10.00\text{ mL soln}}\times\frac{250.00\text{ mL soln}}{10.44\text{ g banana}}\times\frac{180.16\text{ g hexose}}{1\text{ mol hexose}}\times100\%$$

คำตอบข้อที่ 2 (15 คะแนน)

วิธีคำนวณ

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ
$$CO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq)$$
 (0.5) หรือ $CO_3^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + 2H_2O(l)$

 ${
m Na}_2{
m CO}_3$ และ HCl จะทำปฏิกิริยากันหมดพอดี ได้สารละลาย ${
m H}_2{
m CO}_3$

ความเข้มข้นของ H₂CO₃ ในสารละลายผสม

$$=\ 25.00\ \text{mL Na}_{2}\text{CO}_{3}\times\frac{0.1000\ \text{mol Na}_{2}\text{CO}_{3}}{1000\ \text{mL Na}_{2}\text{CO}_{3}}\times\frac{1\ \text{mol H}_{2}\text{CO}_{3}}{1\ \text{mol Na}_{2}\text{CO}_{3}}\times\frac{1}{75.00\ \text{mL soln}}\times\frac{1000\ \text{mL soln}}{1\ \text{L soln}}$$

 $= 0.03333 \,\mathrm{M}$

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$
 $K_{a1} = 4.47 \times 10^{-7}$ (0.5)
 $HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$ $K_{a2} = 4.68 \times 10^{-11}$

เนื่องจากค่า $K_{\rm a1} >> K_{\rm a2}$ จึงอาจสมมุติว่า ${
m H_3O^+}$ ทั้งหมดได้จากการแตกตัวขั้นแรกของ ${
m H_2CO_3}$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$$

ความเข้มข้นที่สมดุล (M) 0.03333 - x

 $K_{\rm a1}$ มีค่าน้อยกว่าความเข้มข้น $0.03333~{
m M}$ มาก แสดงว่า $0.03333~{
m -x} pprox 0.03333~{
m M}$ จะได้

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_{3}^{-}][\text{H}_{3}0^{+}]}{[\text{H}_{2}\text{CO}_{3}]} = 4.47 \times 10^{-7}$$

$$\frac{x^{2}}{0.03333} = 4.47 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}_{3}0^{+}] = \sqrt{4.47 \times 10^{-7} \times 0.03333} = 1.22 \times 10^{-4} \text{ M (1.22066} \times 10^{-4})$$

$$pH = 3.91 \text{ (3.9134)}$$

2.2.1 ขั้นตอนที่ 2 : การเปลี่ยนแปลงที่จุดยุติคือ จาก

blue (น้ำเงิน)

เป็น green (เขียว)

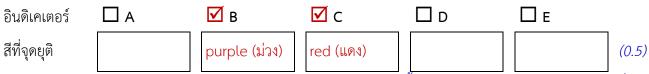
(0.5)

สีต้องถูกต้องทั้งหมด

สมการไอออนิกสุทธิแสดงปฏิกิริยาของสารองค์ประกอบทุกชนิดที่เกิดปฏิกิริยาของการไทเทรตนี้

$$CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq)$$
 (0.5) หรือ $CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$

2.2.2 ขั้นตอนที่ 3 : อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม และสีที่จุดยุติ



ตอบ 1 ชนิด (B หรือ C) หรือทั้ง 2 ชนิดก็ได้ หักคะแนนสำหรับคำตอบที่ผิด

2.2.3 สมการไอออนิกสุทธิแสดงปฏิกิริยาของสารองค์ประกอบทุกชนิดที่เกิดปฏิกิริยาของการไทเทรตนี้

$${\rm CO_3^{2-}(aq)} + 2{\rm H^+(aq)} \rightarrow {\rm H_2CO_3(aq)}$$
 หรือ ${\rm CO_3^{2-}(aq)} + 2{\rm H_3O^+(aq)} \rightarrow {\rm H_2CO_3(aq)} + 2{\rm H_2O(l)}$ (0.5)

$$HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq)$$
 ਅਤਿੰਹ $HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$ (0.5)

2.2.4 ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตในของผสม =

70.45 %w/w

6w/w (0.5)

(0.5)

ปริมาณโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตในของผสม =

28.7 %w/w

วิธีคำนวณ

$$\% \text{w/w Na}_2 \text{CO}_3 = \frac{13.50 \text{ mL HCl}}{25.00 \text{ mL sample soln}} \times \frac{0.1008 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL HCl}} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2 \text{CO}_3}{1 \text{ mol HCl}}$$
(0.5)

$$\times \frac{106.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{250.0 \text{ mL sample soln}}{2.0475 \text{ g sample}} \times 100$$
 (0.5)

= 70.45 % w/w (70.4492)

$$\% \text{w/w NaHCO}_3 = \frac{\{33.95 - 2(13.50)\} \text{ mL HCl}}{25.00 \text{ mL sample soln}} \times \frac{0.1008 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL HCl}} \times \frac{1 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol HCl}}$$
(1)

$$\times \frac{84.0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} \times \frac{250.0 \text{ mL sample soln}}{2.0475 \text{ g sample}} \times 100$$
 (0.5)

= 28.7 % w/w (28.7409)

2.3 <mark>(6 คะแนน)</mark>

2.3.1 ขั้นตอนที่ 3 : สมการไอออนิกสุทธิของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติม NaOH คือ

$$HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_2O(1)$$
 (0.5)

2.3.2 ขั้นตอนที่ 3 : สมการไอออนิกสุทธิของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติม BaCl₂ คือ

$$CO_3^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) \rightarrow BaCO_3(s)$$
 (0.5)

การเปลี่ยนแปลงที่สังเกตเห็นคือ เกิดตะกอน (สีขาวของ BaCO₃) (0.5)

 2.3.3 ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตในของผสม =
 68.91
 %w/w
 (0.5)

 ปริมาณโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตในของผสม =
 30.5
 %w/w
 (0.5)

วิธีคำนวณ

total alkalinity =
$$15.85 \text{ mL HCl} \times \frac{0.1060 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL HCl}} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \& \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol HCl}}$$
 (0.5)
= $0.00168\underline{0}1 \text{ mol} = (2 \times \text{mol Na}_2\text{CO}_3) + \text{mol NaHCO}_3$

mol NaOH ที่เดิม =
$$20.00 \text{ mL NaOH} \times \frac{0.1005 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ mL NaOH}} = 0.002010 \text{ mol}$$
 (0.5)

mol NaOH ที่เหลือ = 15.50 mL HCl ×
$$\frac{0.1060 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL HCl}} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} = 0.001643 \text{ mol}$$
 (0.5)

%w/w NaHCO₃ =
$$\frac{0.000367 \text{ mol NaHCO}_3}{10.00 \text{ mL sample soln}} \times \frac{84.0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} \times \frac{100.00 \text{ mL sample soln}}{1.0099 \text{ g sample}} \times 100$$
 (0.5)

= 30.5% (30.52579)

%w/w Na₂CO₃ =
$$\frac{0.00065655 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{10.00 \text{ mL sample soln}} \times \frac{106.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{100.00 \text{ mL sample soln}}{1.0099 \text{ g sample}} \times 100$$
 (0.5)
= 68.91 % (68.91207)

2.4 <mark>(1 คะแนน)</mark>

ค่าจริงของปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตในของผสม = 69.48 %w/w (0.5)

วิธีคำนวณ (0.5)

ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ =
$$\frac{\text{ค่าที่ได้} - \text{ค่าจริง}}{\text{ค่าจริง}} imes 100$$

นักเรียน#1 1.4 =
$$\frac{70.45 - x}{x} \times 100$$
; $x = 69.48 \text{ %w/w}$

นักเรียน#2
$$-0.82 = \frac{68.91 - x}{x} \times 100$$
; $x = 69.48 \% w/w$

(แสดงวิธีคำนวณของนักเรียนคนใดคนหนึ่งก็ได้)

คำตอบข้อที่ 3 (10 คะแนน)

3.1 (1.5 คะแนน) ระบุธาตุหรือสารประกอบของ A B C D E และ F โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

A	В	С	D	E	F
0	Р	H ₃ PO ₃	P ₄ O ₁₀	Ро	Bi

 (0.25×6)

3.2 (4 คะแนน) เรียงลำดับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารพร้อมระบุปัจจัยที่ทำให้เกิดแนวโน้มดังกล่าว

3.2.1 จุดเดือดของ H₂X

$$H_2S$$
 $<$ H_2Se $<$ H_2Te $<$ H_2O (1) เพราะ \checkmark พันธะไฮโดรเจน \square รัศมีอะตอมของ \times

🗖 ความแข็งแรงของพันธะ 🗖 จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

(0.25+0.25)

3.2.2 ความยาวพันธะ X-H

$$H_2O$$
 < H_2S < H_2Se < H_2Te (1) เพราะ \square พันธะไฮโดรเจน \checkmark รัศมีอะตอมของ X

🗖 ความแข็งแรงของพันธะ 🔲 จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

(0.25)

3.2.3 pK_{a1} ของ H₂X

เพราะ 🛮 พันธะไฮโดรเจน

▼ รัศมีอะตอมของ X

🗖 มวลอะตอมของ X

🗹 ความแข็งแรงของพันธะ 🛚

☐ จำนวนอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (0.25)

ลำดับต้องถูกต้องทั้งหมดจึงจะได้ 1 คะแนน // ถ้าตอบเหตุผลเกิน หัก 0.25 คะแนน (ไม่ติดลบ)

3.3 (2 คะแนน) ระบุค่า x และ n ของโมเลกุลหรือไอออน TeF $_n^x$ ที่มีรูปร่างต่าง ๆ (0.5×4)

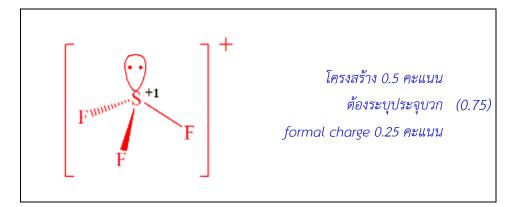
	T-shaped	trigonal planar	tetrahedral	trigonal bipyramidal
x	-1	+3	+2	+1
n	3	3	4	5

แต่ละรูปร่าง 0.5 คะแนน ต้องถูกต้องทั้ง x และ n

3.4 <mark>(2.5 คะแนน)</mark>

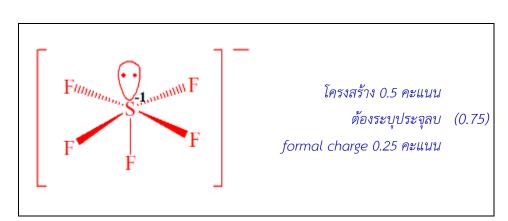
3.4.1 ชนิดของฟลูออรีน = 2 ชนิด รูปร่างเป็น trigonal pyramidal (0.25)

โครงสร้างถิวอิสของ ไอออนบวกที่ระบุ formal charge ของ S



3.4.2 ชนิดของฟลูออรีน = 2 ชนิด รูปร่างเป็น square pyramidal (0.25)

โครงสร้างลิวอิสของ ไอออนลบที่ระบุ formal charge ของ S



(0.5)

(0.5)

(0.5)

(0.5)

คำตอบข้อที่ 4 (10 คะแนน) ตอบคำถามโดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ เขียนชื่อสารด้วยตัวอักษรอังกฤษ

4.1 (2 คะแนน) ทำเครื่องหมายกากบาท × ในระบบที่ไม่เกิด JTD

		d ¹	d ²	d^3	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d^7	d ⁸	d ⁹
octahedral	high spin			×		×			×	
Octanediat	low spin			×			×		×	
tetrahedral	high spin		×			×		×		
tetranediat	low spin		×		×			×		

แถวละ 0.5 คะแนน ต้องถูกทั้งแถว

4.2 <mark>(1 คะแนน)</mark>

การจัดอิเล็กตรอนแบบย่อของ M [Ar] $4s^1 3d^{10}$ (1)

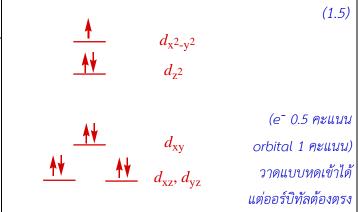
4.3 <mark>(0.5 คะแนน)</mark>

สารเชิงซ้อนที่อาจมี geometrical isomer คือ □ ไม่มี □ C ☑ E □ G (0.5)

4.4 (2.5 คะแนน) สูตรของสารเชิงซ้อน E แผนภาพแสดงระดับพลังงานที่เติมอิเล็กตรอนและระบุชนิดของออร์บิทัล

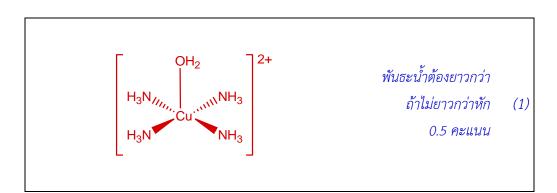
สูตร แผนภาพระดับพลังงาน

[Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺ (1)



4.5 (1 คะแนน)

โครงสร้าง สารเชิงซ้อน ในของแข็ง F ที่แสดง JTD



(1)

4.6 <mark>(2 คะแนน)</mark> ชื่อและรูปร่างของสารเชิงซ้อน **G**

ชื่อ tetrachloridocuprate(II) (1)

flattened tetrahedral (เนื่องจากเกิด JTD ได้)

ฐปร่าง

ให้คะแนนเมื่อตอบ Td ที่ไม่สมบูรณ์ หรือ distorted เพราะเกิด JTD หากตอบแค่ Td ให้ 0.5 คะแนน

4.7 (1 คะแนน)

การเตรียม Schweizer's reagent มีค่าคงที่ = 1.67×10^{-7} (1)

 $K_{\rm sp} \times \Pi K_{\rm i} (\beta) = (2.20 \times 10^{-20}) \times (7.59 \times 10^{12})$

แนวคิด ตัวที่เกิด JTD ได้ มีอิเล็กตรอนใน t_{2g}/e_g หรือ e/t_2 ที่ไม่สมมาตร จากข้อ 4.1 M ที่เป็นไปได้จะเหลือแค่ d^1 หรือ d^9 เท่านั้น เนื่องจากเป็น M^{2+} (MSO₄) จึงควรเป็น Cu // C คือ CuSO₄ ในน้ำ [Cu(H₂O)₆]²⁺; D คือ ตะกอน ไฮดรอกไซด์ที่ไม่ละลายน้ำ Cu(OH)₂; E มีค่า K_i 4 ค่า แสดงว่ามีแอมโมเนียเป็นลิแกนด์ 4 ตัว เมื่อเป็นของแข็ง F มีมวล ลดลง (ลิแกนด์หายไป) และมีความยาวพันธะ 2 ค่า แสดงว่าเป็น square pyramid ดังนั้น E เป็น Oh และเกิด JTD แบบยืดออก F เป็น sq py; G chloride cpx ควรเป็น Td และเกิด JTD (Cl⁻ ตัวใหญ่ เกิด Oh ไม่ได้) // Schweizer's reagent คือ [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂](OH)₂ ส่วนของสารเชิงซ้อนเหมือน E หรือ [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺

$$\begin{aligned} &\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2^+} + 2\text{OH}^- & \textit{K}_{\text{sp}} = 2.20 \times 10^{-20} \\ &[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2^+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2^+} + 4\text{H}_2\text{O} & \textit{\beta} = 7.59 \times 10^{12} \text{ (log } \textit{\beta} = 4.19 + 3.55 + 2.95 + 2.19 = 12.88) \\ &\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2^+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} & \textit{K} = \textit{K}_{\text{sp}} \times \Pi \textit{K}_{\text{i}} \left(\textit{\beta} \right) = 1.67 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} & \mathbf{O} \mathbf{H}_{2} \\ \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} & \mathbf{O} \mathbf{H}_{2} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3} \end{bmatrix} \xrightarrow{2+} \begin{bmatrix} \mathbf{F} & \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} \\ \mathbf{H}_{3} \mathbf{N} & \mathbf{H}_{3$$

คำตอบข้อที่ 5 (10 คะแนน)

5.1 <mark>(6 คะแนน)</mark>

5.1.1 สปีชีส์ที่เสถียรที่สุด

ในกรด คือ	X ²⁺	ในเบส คือ	Х(О)ОН	(0.5+0.5)
020110711110	~	1200001110	7(3/3)	(0.5 1 0.5)

5.1.2 สปีชีส์ที่เกิดปฏิกิริยา disproportionation ได้ในสารละลายเบสคือ (คำตอบที่ไม่ถูกต้องจะถูกหักคะแนน)

□ x	$\square X^{2+}$	$\square X^{3+}$	\square x_{O_2}	\square $\mathbf{X}(OH)_2$	\square $X(O)OH$	🗹 ไม่มี	(0.5)
-----	------------------	------------------	---------------------	------------------------------	--------------------	---------	-------

เหตุผลประกอบ

<u>เหตุผล 1</u> – เปรียบเทียบค่าศักย์รีดักชัน E° ของคู่ปฏิกิริยาด้านซ้ายและขวา สปีชีส์ที่เกิด disproportionation ได้ค่า $E^\circ_{_{artilde{v}1}} > E^\circ_{_{artilde{v}2}}$

<u>เหตุผล 2</u> – เปรียบเทียบความชั้นด้านซ้ายและขวา สปีชีส์ที่เกิด disproportionation ได้ $slope_{vir} > slope_{vir}$

<u>เหตุผล 3</u> – ลากเส้นเชื่อมระหว่าง 2 สปีชีส์ใด ๆ ตัวที่อยู่เหนือเส้นเชื่อมนั้นจะเกิด disproportionation ได้

(0.5) อธิบายเหตุผลได้ถูกต้องเหตุผลใดเหตุผลหนึ่ง

5.1.3 สมการที่ดุลของครึ่งปฏิกิริยาในสารละลายเบส

$$X(O)OH + H2O + 3 e- \longrightarrow X + 3 OH-$$
 (1)

วิธีคำนวณค่า E°

5.1.4
$$K_1$$
 มีค่าเป็น 1.6×10^{27} เท่าของ K_2 (0.5) (ตอบในรูป a.b \times 10 $^{\circ}$)

$X^{3+} + 3 \text{ bipy}$	$\rightleftharpoons [X(bipy)_3]^{3+}$	K_1		$\Delta G^{\circ}_{1} = -RT \ln K_{1}$	(0.5)
X ²⁺ + 3 bipy	$\rightleftharpoons [X(bipy)_3]^{2+}$	K ₂		$\Delta G^{\circ}_{2} = -RT \ln K_{2}$	
$X^{3+} + e^{-}$	⇒ X ²⁺	$E^{\circ} = 1.356 - (-0.564)$		$\Delta G^{\circ}_{3} = -nFE^{\circ}$	
		= 1.920 V	(0.25)	= -(1.920 V) F	(0.5)
$[X(bipy)_3]^{3+} + e^{-}$	$\Rightarrow [X(bipy)_3]^{2+}$	<i>E</i> ° = 0.310 V		$\Delta G^{\circ}_{4} = -(0.310 \text{ V}) F$	

Hess's law:

$$\Delta G^{\circ}_{1} + \Delta G^{\circ}_{4} - \Delta G^{\circ}_{2} - \Delta G^{\circ}_{3} = 0 \tag{0.5}$$

$$(-RT \ln K_1) + (-0.310 F) - (-RT \ln K_2) - (-1.920 F) = 0$$

 $(RT \ln K_1) - (RT \ln K_2) = (-0.310 + 1.920 V) F$

$$RT \ln \frac{K_1}{K_2} = (1.610 \text{ V}) F$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{(1.610 \text{ V}) F}{RT}$$

แทนค่า $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T = 298.15 K, $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{(1.610 \text{ V})(96,485 \text{ C mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 62.67$$

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{62.67} = 1.6445754 \times 10^{27} \sim 1.6 \times 10^{27}$$

5.2 <mark>(4 คะแนน)</mark>

(ตอบโดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ)

วิธีคิด

โครงสร้างแบบ rock salt ที่ไอออนบวกและไอออนลบเรียงชิดติดกัน

ความยาวด้านหน่วยเซลล์ (a) =
$$2 (r^+ + r^-) = 2 (73+140)$$
 (0.5)
= $426 \text{ pm} = 426 \times 10^{-10} \text{ cm}$

โครงสร้างแบบ rock salt ใน 1 หน่วยเซลล์มี X^{2+} และ O^{2-} อยู่ชนิดละ 4 ไอออน

ถ้ามวลอะตอมของธาตุ X = X

หน่วยเซลล์มีมวล (m) = $4(x + 16.0) / (6.022 \times 10^{23})$ g

หน่วยเซลล์มีปริมาตร (V) = a^3 = $(426 \times 10^{-10} \text{ cm})^3$ = $7.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$

XO มีความหนาแน่น (d) = 6.45 g cm⁻³

$$d=\frac{m}{V}=\frac{m}{a^3}=(4)(x+16.0)\left(\frac{1}{6.022\times10^{23}}\right)\left(\frac{1}{426\times10^{-10}}\right)^3=6.45$$
 (วงเลี้บละ 0.25 x 4 = 1 คะแนน)

$$x = 59.07$$
 (0.25)

มวลอะตอม ~ 59 ➡ ธาตุที่น่าจะเป็นไปได้ที่สุด คือ Co (58.9)

X₃O₄ (1)

5.2.3 เลขโคออร์ดิเนชันของ Li คือ

6 ของ X คือ

6

(0.5+0.5)

คำตอบข้อที่ 6 (10 คะแนน)

6.1 (1 คะแนน)

ประจุของ u =
$$\frac{+2/3}{e}$$
 e $\frac{(0.25)}{e}$ ประจุของ d = $\frac{-1/3}{e}$ e $\frac{(0.25)}{e}$

วิธีคำนวณ

ดังนั้น
$$3u = 2$$
 ทำให้ $u = +2/3$ (e) เพราะฉะนั้น $d = -1/3$ (e) (0.1)

6.2 (0.5 คะแนน) ประจุของ
$$\Delta^{++} = +2$$
 e (0.5)

วิธีคำนวณ

สร้างแฟกเตอร์เปลี่ยนหน่วย (conversion factor) โดยเริ่มต้นจาก

1 MeV =
$$1.602 \times 10^{-13}$$
 J = 1.602×10^{-13} N m = 1.602×10^{-13} kg m² s⁻² เพราะฉะนั้น (0.25)

$$1 \text{ MeV/}c^2 = \frac{1.602 \times 10^{-13} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}}{(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2} = 1.782 \times 10^{-30} \text{ kg}$$
 (0.25)

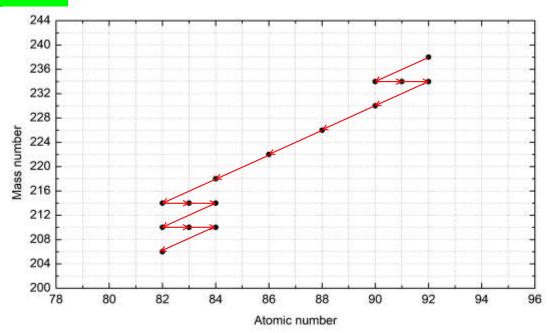
ดังนั้น โปรตอนมีมวล =
$$1.673 \times 10^{-27} \text{ kg} \times \frac{1 \text{ MeV/}c^2}{1.782 \times 10^{-30} \text{ kg}} = 938.8 \text{ MeV/}c^2$$
 (0.25)

วิธีคำนวณ

พลังงานยึดเหนี่ยวของโปรตอน =
$$\Delta mc^2$$
 = ((938.8–2*2.2–4.7) MeV/ c^2)* c^2 = **929.7 MeV** (0.25)

หมายเหตุ เมื่อเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้ข้างต้นกับพลังงานยึดเหนี่ยวต่อนิวคลีออน (binding energy per nucleon) ที่ยึดเหนี่ยวให้นิวคลีออนอยู่ด้วยกันภายในนิวเคลียส (มีค่าสูงสุดประมาณ 9 MeV) จะเห็นได้ว่า พลังงานที่ ยึดเหนี่ยวให้ควาร์กอยู่รวมกันเป็นอนุภาคโปรตอนมีค่าสูงกว่าเป็น 100 เท่า

(1.5 คะแนน<mark>)</mark> 6.4



- วาดลูกศรถูกต้อง คือ **การสลายให้อนุภาคแอลฟาแทนด้วยลูกศรทแยงไปทางซ้ายล่าง** และ**การสลายให้อนุภาค ปีตาแทนด้วยลูกศรชี้ไปทางขวา** 0.5 คะแนน
- รายละเอียดถูกต้องครบถ้วน 0.75 คะแนน (ถ้ารายละเอียดผิดหักจุดละ 0.25 คะแนน)

สัญลักษณ์นิวเคลียร์ของนิวไคลด์ X คือ

²⁰⁶₈₂Pb (0.25)

6.5 (1.5 คะแนน)

สมการนิวเคลียร์รวม คือ

$$^{238}_{92}U \rightarrow ^{206}_{82}Pb + 8^{4}_{2}He + 6^{0}_{-1}e$$
 (0.5)

ครึ่งชีวิตของสมการนิวเคลียร์รวม

$$4.5 \times 10^{9}$$

หน่วย

ปี

(0.5)

ข้อสมมติ (assumption) ในการตอบ

เป็นขั้นที่เกิดช้าที่สุด (หรือที่เรียกว่า ขั้นกำหนดอัตรา)

(0.5)

(0.5)

6.6

(1.5 คะแนน) ศิลาแลงนี้มีอายุ =

34

่ พันล้านปี

🛛 ล้านปี

่ พันปี

(ตอบเป็นจำนวนเต็มตั้งแต่ 1–999)

จาก
$$\ln \frac{N_{\rm t}}{N_0} = -\lambda t = -\left(\frac{\ln 2}{t_{1/2}}\right) t = -\left(\frac{\ln 2}{4.5 \times 10^9 \, {\rm years}}\right) t \tag{0.25}$$

ถ้าทราบอัตราส่วนโดยอะตอมของ U-238 ในเวลาปัจจุบันเทียบกับในเวลาเริ่มต้น (ตอนที่หินเกิดขึ้น) จะ สามารถคำนวณอายุของศิลาแลงได้

เนื่องจาก X ที่เกิดขึ้นมีที่มาจากการสลายตัวของ U-238 ดังนั้น

จำนวนอะตอมของ U-238 ในเวลาเริ่มต้น (N₀)

= จำนวนอะตอมของ U-238 ในเวลาปัจจุบัน ($N_{\rm t}$) + จำนวนอะตอมของ X ในเวลาปัจจุบัน (0.25)

เนื่องจาก $\frac{\text{จำนวนอะตอมของ X ในเวลาปัจจุบัน}}{\text{จำนวนอะตอมของ U-238 ในเวลาปัจจุบัน }(N_{t})} = 0.0052 \tag{0.25}$

ดังนั้น จำนวนอะตอมของ X ในเวลาปัจจุบัน = $0.0052N_{\rm t}$

และ จำนวนอะตอมของ U-238 ในเวลาเริ่มต้น (N_0) = $N_{\rm t}$ + 0.0052 $N_{\rm t}$ = 1.0052 $N_{\rm t}$

เพราะฉะนั้น
$$\ln \frac{N_{\rm t}}{N_0} = \ln \frac{N_{\rm t}}{1.0052N_{\rm t}} = \ln \frac{1}{1.0052} = -\left(\frac{\ln 2}{4.5 \times 10^9 \text{ years}}\right)t$$
 (0.25)
$$t = \left(\frac{4.5 \times 10^9 \text{ years}}{\ln 2}\right) \ln(1.0052) = 3.4 \times 10^7 \text{ years}$$

(ถ้าใช้ค่าครึ่งชีวิต "1.0 \times 10° ปี" จะได้ t=(1.0E6)/ln(2)*ln(1.0052)=7483 ปี \approx 7,000 ปี

 * ในกรณีที่ข้อ 6.5 หาครึ่งชีวิตของสมการนิวเคลียร์รวมได้ แต่ข้อ 6.6 ค่า $1.0 imes 10^6$ ปี จะได้เฉพาะคะแนนวิธีคำนวณเท่านั้น

6.7
 (1.5 คะแนน)

$$t_{1/2, \text{ total}} =$$
 1
 \square ล้านปี
 \square พันปี

 (ตอบเป็นจำนวนเต็มตั้งแต่ 1–999)

วิธีคำนวณ

เนื่องการสลายตัวเกิดขึ้นได้ 2 เส้นทาง ดังนั้น
$$k_{\mathrm{total}} = k_1 + k_2$$
 (0.5)

เพราะฉะนั้น $\frac{\ln 2}{t_{1/2, \mathrm{total}}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2, 1}} + \frac{\ln 2}{t_{1/2, 2}}$

$$\frac{1}{t_{1/2,\text{total}}} = \frac{1}{t_{1/2,1}} + \frac{1}{t_{1/2,2}} = \frac{1}{1.40 \times 10^9 \text{ years}} + \frac{1}{1.17 \times 10^{10} \text{ years}}$$
(0.25)

$$t_{1/2,\text{total}} = 1.25 \times 10^9 \text{ years} \approx 1 \times 10^9 \text{ years}$$
 (0.25)

6.8 (1 คะแนน) เหตุที่ไม่เลือกใช้ K-Ca

Ca เป็นธาตุที่มักพบได้ในหิน (พื้นผิวโลก) นั่นคือปริมาณ Ca ที่วัดได้อาจมีที่มาจากหลายแหล่ง (1.0) (ไม่ได้มาจากการสลายตัวของ K-40 เท่านั้น)

คำตอบข้อที่ 7 (10 คะแนน)

7.1 (3 คะแนน) อิเล็กตรอนมีอัตราเร็วเป็น

 0.480
 เท่าของอัตราเร็วแสง
 (0.5)

มีความยาวคลื่นของเดอบรอยล์ =
$$5.05 \times 10^{-3}$$
 nm (0.5)

วิธีคำนวณ

ความกว้างหน้าตักเท่ากับ 5 ศอก 1 คืบ 5 นิ้ว หรือ 2.5 + 0.25 + 0.125 = 2.875 m
$$(0.6)$$

อิเล็กตรอนใช้เวลา 20.0 ns ในการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงตามความกว้างหน้าตัก

ดังนั้น อัตราเร็วของอิเล็กตรอน เท่ากับ
$$\frac{2.875\,\mathrm{m}}{20.0 \times 10^{-9}\mathrm{s}} = 1.44 \times 10^8\,\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}$$

ซึ่งคิดเป็น
$$\frac{1.44 \times 10^8 \,\mathrm{m\,s^{-1}}}{2.998 \times 10^8 \,\mathrm{m\,s^{-1}}} = 0.480$$
 เท่าของอัตราเร็วแสง (0.2)

ความยาวคลื่นของเดอบรอยล์ เท่ากับ

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{\left(6.626 \times 10^{-34} \text{ kg·m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\right)}{\left(9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}\right)\left(1.44 \times 10^8 \text{ m·s}^{-1}\right)} \left(\frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}}\right) \tag{0.8}$$

$$\lambda = 5.05 \times 10^{-3} \, \mathrm{nm}$$

7.2 (1.5 คะแนน) ความคลาดเคลื่อนของการวัดตำแหน่งคือ

(0.5) ≥ **0.40** nm เครื่องหมาย 0.1

nm เครื่องหมาย 0.1 ตัวเลข 0.4

วิธีคำนวณ

จาก

$$(\Delta x)(\Delta p) \geq \frac{h}{4\pi}$$

$$(\Delta x)(m\Delta v) \geq \frac{h}{4\pi}$$

จะได้

$$(\Delta x)(9.109\times 10^{-31}~\text{kg})\left(\frac{0.10}{100}\right)\times \left(1.44\times 10^8~\text{m}\cdot \text{s}^{-1}\right) \geq \left(\frac{6.626\times 10^{-34}~\text{kg}\cdot \text{m}^2\cdot \text{s}^{-1}}{4\pi}\right) \hspace{0.2in} \gamma \text{เล็บละ } 0.2$$

จาก
$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$
 (2.70 eV) $\left(\frac{1.602 \times 10^{-19} \,\mathrm{J}}{1 \,\mathrm{eV}}\right) = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \,\mathrm{kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}})(2.998 \times 10^8 \,\mathrm{m \cdot s^{-1}})}{\lambda}$ วงเล็บละ
$$\lambda = 4.59 \times 10^{-7} \,\mathrm{m} \times \left(\frac{1 \,\mathrm{nm}}{10^{-9} \,\mathrm{m}}\right) = 459 \,\mathrm{nm}$$

อธิบายกระบวนการเกิดสีของทองคำ

- ทองคำดูดกลื่นพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่น 459 nm (0.25)
 สีทองของทองคำเกิดเมื่อทองคำวางอยู่ภายใต้แสงขาว (ความยาวคลื่น 360–720 nm) (0.25)
 แสงที่มีความยาวคลื่นอื่นนอกเหนือจาก 459 nm จะถูกทองคำสะท้อนออกไป (0.25)
- จากวงล้อสี สีเหลืองทอง (สีตรงข้ามของความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืน) จึงปรากฏแก่สายตา (0.25)
- 7.4
 (1 คะแนน)
 อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานจาก
 5d
 orbital
 ไปยัง
 6s
 orbital

 (0.5)
 (0.5)
- **7.5 (1 คะแนน)** อะตอมทองคำมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว (0.5)
 - โลหะทองคำมีสมบัติแม่เหล็กแบบ lacksquare diamagnetic \Box paramagnetic (0.5)
- **7.6 (1.5 คะแนน)** พลังงานที่สอดคล้องเท่ากับ 2.38 eV *(0.5)*

วิธีคำนวณ

อนุภาคมีสีแดงความยาวคลื่น 720 nm นั่นคืออนุภาคดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 520 nm (0.5) พลังงานที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานคิดได้จาก $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ $(6.626 \times 10^{-34} \, \mathrm{kg m^2 \cdot s^{-1}}) (2.998 \times 10^8 \, \mathrm{m \cdot s^{-1}})$

จะได้
$$\Delta E = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ kg·m}^2 \cdot \text{s}^{-1})(2.998 \times 10^8 \text{ m·s}^{-1})}{(520 \text{ nm}) \times \left(\frac{10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}}\right)}$$

$$\Delta E = 3.82 \times 10^{-19} \text{ J} \left(\frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}}\right)$$

$$0.1$$

 $\Delta E = 2.38 \text{ eV}$

คำตอบข้อที่ 8 (10 คะแนน)

8.1 (2 คะแนน) พลังงานเสรีกิบส์มาตรฐาน ($\Delta_{tr}G^{\circ}$) มีค่าเท่ากับ

+2.8560 kJ mol⁻¹

ol⁻¹

(0.5)

วิธีคำนวณ

เครื่องหมายผิด -0.25 นัยสำคัญผิด -0.25

 α -HgS(s, red) \rightleftharpoons β -HgS(s, black)

(-)

(0.5)

 $\Delta_{tr}H^{\circ} = \Delta_{f}H^{\circ}(\beta - HgS) - \Delta_{f}H^{\circ}(\alpha - HgS) = (-53.5552) - (-58.1576) \text{ kJ mol}^{-1} = +4.6024 \text{ kJ mol}^{-1}$

 $\Delta_{tr}S^{\circ} = S^{\circ}(\beta - HgS) - S^{\circ}(\alpha - HgS) = 88.2824 - 82.4248 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = +5.8576 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

 $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ} = \Delta_{\text{tr}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{tr}}S^{\circ} = (+4.602\underline{4} \text{ kJ mol}^{-1}) - (298.15 \text{ K})(5.8576 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ $= +2.8560 \text{ kJ mol}^{-1}$ 1.746<u>4</u>4344

สาเหตุของการคล้ำสี

🔲 น่าจะเกิด 🔀 ไม่น่าจะเกิด จากการเปลี่ยนวัฏภาคของ HgS

(0.25)

(0.5)

เหตุผลประกอบ

(0.25)

เนื่องจากค่า $\Delta_{\rm tr} G(\pmb{lpha} m{eta}) > 0$ กระบวนการเปลี่ยนวัฏภาคจึงไม่ thermodynamically feasible

8.2 (2.5 คะแนน) สีของตะกอนที่เกิดขึ้น คือ

🗵 สีดำ 🗌 สีแดง

(0.5)

วิธีคำนวณ

เดาถูกโดยไม่แสดงวิธีคำนวณหรือคำนวณไม่ถูกต้อง ให้เพียง 0.25

 $HgS(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$

0.5,

α-HgS

 $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ} = \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{Hg}^{2+}, \text{aq}) + \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{S}^{2-}, \text{aq}) - \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{HgS}, \boldsymbol{\alpha})$

= 170.2 + 41.8 - (-58.1576) kJ mol⁻¹ = +270.2 kJ mol⁻¹

 $\Delta_{sol}S^{\circ} = S^{\circ}(Hg^{2+}, aq) + S^{\circ}(S^{2-}, aq) - S^{\circ}(HgS, \alpha)$

 $= (-36.2) + 22.0 - (82.4248) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -96.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

H, S, G รวมกัน

 $\Delta_{sol}G^{\circ} = \Delta_{sol}H^{\circ} - T\Delta_{sol}S^{\circ}$

= 270.2 kJ mol^{-1} – (298.15 K)(–96.6×10⁻³ kJ K⁻¹ mol^{-1}) = +299.0 kJ mol^{-1}

(O 5

 $K_{\rm sp} = \exp -[\Delta_{\rm sol} G^{\circ}/RT]$

= $\exp -[(299.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) / (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K})] = 4.2 \times 10^{-53}$

(0.25)

B-HgS

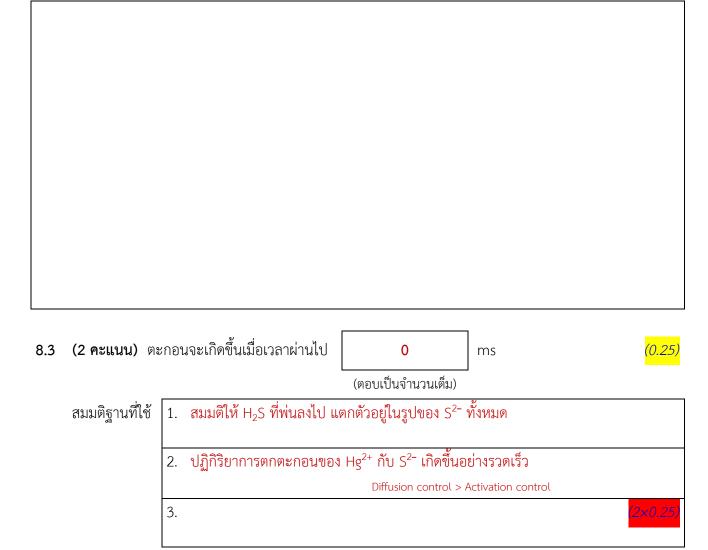
 $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ} = 170.2 + 41.8 - (-53.5552) \text{ kJ mol}^{-1} = +265.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

 $\Delta_{\text{sol}}S^{\circ} = (-36.2) + 22.0 - (88.2824) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -102.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

 $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ} = 265.6 \text{ kJ mol}^{-1} - (298.15 \text{ K})(-102.5 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = +296.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

 $K_{\rm sp} = \exp -[(296.1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) / (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K})] = 1.3 \times 10^{-52}$

(0.25)



ความเข้มข้นของ
$$Hg^{2+}$$
 ในสารละลาย = $\frac{0.10\times10^{-6}\,\mathrm{g}}{1\,\mathrm{L}}\times\frac{1\,\mathrm{mol}}{324.6\,\mathrm{g}}=3.1\times10^{-10}\,\mathrm{M}$

จะเกิดตะกอนขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ $[Hg^{2+}][S^{2-}] = K_{sp} \approx 1.6 \times 10^{-52}$

ดังนั้น $[S^{2-}] \approx 5.2 \times 10^{-43} \text{ M}$

อัตราการเพิ่มขึ้นของ [S²⁻] =
$$\frac{1.7 \times 10^{-6} \,\mathrm{g}\,\mathrm{hr}^{-1}}{5.0 \,\mathrm{L}} \times \frac{1 \,\mathrm{mol}}{34.1 \,\mathrm{g}} \times \frac{1 \,\mathrm{hr}}{60 \,\mathrm{min}} \times \frac{1 \,\mathrm{min}}{60 \,\mathrm{s}} = 2.8 \times 10^{-12} \,\mathrm{M}\,\mathrm{s}^{-1}$$
 (0.5)

ดังนั้น ตะกอนดำของ HgS เกิดขึ้นทันที (= $5.2 \times 10^{-43} \text{ M} / 2.8 \times 10^{-12} \text{ M s}^{-1} = 1.9 \times 10^{-31} \text{ s}$)

8.4 (1.5 คะแนน) ทำเครื่องหมาย 🗸 หน้าข้อความที่ถูกต้อง

(tick ถูก/ผิด +/-0.5 คะแนน)

(0.5)

- 🗹 เมื่อปฏิกิริยา disproportionation เข้าสู่สมดุลแล้ว จะมี Hg2²⁺ อยู่ในน้ำมากกว่า
- นี่อปฏิกิริยา disproportionation เข้าสู่สมดุลแล้ว จะมี Hg^{2+} อยู่ในน้ำมากกว่า
- $\overline{\square}$ การเติม S^{2-} ทำให้เกิด disproportionation โดยสมบูรณ์ได้
- \square การเติม S^{2-} ไม่ทำให้เกิด disproportionation
- \square การเติม Cl^- ทำให้เกิด disproportionation โดยสมบูรณ์ได้
- ✓ การเติม Cl⁻ ไม่ทำให้เกิด disproportionation
- ทากตั้งต้นด้วย S^{2-} และ Cl^- ปริมาณเท่ากัน จะเกิด disproportionation มากขึ้นเพื่อเข้าสู่สมดุล
- \square หากตั้งต้นด้วย S^{2-} และ Cl^- ปริมาณเท่ากัน จะเกิด disproportionation น้อยลงเพื่อเข้าสู่สมดุล

$$\begin{array}{cccc} & Hg_2^{2+}(aq) & \rightleftharpoons & Hg(l) + Hg^{2+}(aq) \\ & & HgS(s) & \rightleftharpoons & Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \\ & & Hg_2Cl_2(s) & \rightleftharpoons & Hg_2^{2+}(aq) + 2 \ Cl^-(aq) \\ & & \\ \hline S^{2-}(aq) + Hg_2Cl_2(s) & \rightleftharpoons & Hg(l) + HgS(s) + 2 \ Cl^-(aq) \end{array}$$

โครงสร้างอิเล็กตรอนของ $_{80}$ Hg คือ [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$

$$E^{\circ}_{dis} = -0.0655 \text{ V; } \Delta_{dis}G^{\circ} = +12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 $K_{dis} = [Hg^{2+}]/[Hg_2^{2+}] = \frac{6.20 \times 10^{-3}}{6.20 \times 10^{-53}}$
 $K_{sp}(HgS) = [Hg^{2+}][S^{2-}] = 4.2 \times 10^{-53}$
 $K_{sp}(Hg_2Cl_2) = [Hg_2^{2+}][Cl^{-}]^2 = 1.1 \times 10^{-18}$

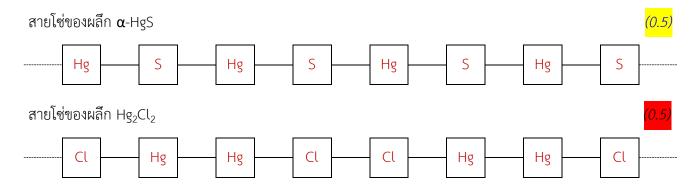
$$K = \frac{K_{\text{dis}} \cdot K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{K_{\text{sp}}(\text{HgS})} = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]}$$
$$= \frac{(6.20 \times 10^{-3})(1.1 \times 10^{-18})}{(4.2 \times 10^{-53})} = 1.6 \times 10^{32}$$

(electron configuration 0.5)

8.5 (1 คะแนน) คำอธิบายที่ทำให้เชื่อว่า mercurous ion ปรากฏในรูปอะตอมคู่ตามธรรมชาติ

หาก mercury(I) เป็น univalent ในลักษณะของ Hg⁺ จะมี unpaired electron ที่ 6s-orbital Hg⁺ สองไอออนจึงต้องใช้ 6s electron ในการสร้างพันธะ Hg–Hg ทำให้อิเล็กตรอนเข้าคู่สปิน

8.6 (1 คะแนน) ลำดับของอะตอมในสายโซ่



Answer to Problem 9 (9 points)

9.1 (2 points) Draw a mechanism of the carbodiimide reaction with HOBt participation.

- ไม่พิจารณาคะแนนส่วนของลำดับการแลกเปลี่ยน H^{\dagger} แต่ดูภาพรวมว่าสมเหตุสมผลหรือไม่
- กรณีต่าง ๆ จะ normalize ในการตรวจจริงอีกครั้ง

9.2 (3 points) Provide the structures for A and B.

Structure of A (1.5 points) Structure of B (1.5 points) NBoc₂ NBoc₂ CO₂H - ถ้าแสดงเป็น -COO ไม่หักคะแนน - ถ้าทำแค่ขั้นแรกถูกต้อง ให้ 0.5 คะแนน

9.3 (4 points) Provide the identities of C-F.

Structure of C (1 point)	Structure of D (1 point)
OH N Ot-Bu PMB O	OH N OH PMB O
Reagent E (1 po	pint) Structure of F (1 point)
DCC และ HOBt - ตอบ DCC อย่างเดียว ได้ 0.5 คะแนน - หากตอบ coupling agent อื่นที่เหมาะสม ได้คะแ เทียบเท่า DCC เช่น DIC, EDC	uu

Answer to Problem 10 (10 points)

10.1 (9 points) Draw the structures of Compounds **A** – **I**.

	1
Compound A (1 point)	Compound B (1 point)
HO _N , OBn N Boc	MsO _n , OBn N O Boc
(0.5)	(0.5)
Compound C1 (0.5 point)	Compound C2 (0.5 point)
OBn	OBn
- โครงสร้างสลับกับ C2 ได้	- โครงสร้างสลับกับ C1 ได้
- ถ้ำ relative stereochemistry ของ cyclopropane ฝึด	- ถ้า relative stereochemistry ของ cyclopropane ผิด
หรือไม่ระบุ stereochemistry เลย หักจุดละ 0.2 คะแนน	หรือไม่ระบุ stereochemistry เลย หักจุดละ 0.2 คะแนน
Compound D (1 point)	Compound E (1 point)
OBn H HCI - หาก stereochemistry ที่ได้จากส่วนสารตั้งต้นผิด หัก 0.5 - ไม่ว่าจะเลือกใช้ C1 หรือ C2 ที่ตอบในข้อก่อนหน้า และทำ	OH ONH CF3 - หาก stereochemistry ที่ได้จากส่วนสารตั้งต้นผิด หัก 0.5
deprotection เอา Boc group ออก จะได้คะแนนเต็ม	- หาก stereochemistry ตรง cyclopropane ไม่ตรงกับ
- ไม่หัก stereochem ตรง cyclopropane หากผิดซ้ำอีก	คำตอบใน compound D หักตำแหน่งละ 0.2

Compound F (1 point)	Compound G (1 point)
CO ₂ CH ₃ CN HN CO ₂ CH ₃ Fmoc	FmocHN
Compound H (1 point)	Compound I (1 point)
H_2N	H_2N H_2N H_3N H_4N H_5N H_5N H_5N H_5N H_5N H_6N H_7N

10.2 (1 point)

The structure of the isomer which leads to the desired product is \Box C1 $\overline{f C2}$

คำตอบที่ถูกต้องขึ้นกับโครงสร้าง C1 และ C2 ของนักเรียน

Answer to Problem 11 (11 points)

11.1 (8.5 points) Draw the structures of Compounds A – I.

Compound A (1 point)	Compound B (1 point)
-0.5 for wrong regiochemistry	
Compound C (1 point)	Compound D (1 point)
HO	O CO ₂ Me O CO ₂ Me H
Compound E (1 point)	Compound F (1 point)
O CO_2Me CO_2Me O_2N	OH CO_2Me CO_2Me CHO 0.5 for either aldehyde or deprotection
Compound G (1 point)	Compound H (1 point)
HOOME 0.5 for correct structure in protonated form 0.25 for hydrolysis w/o decarboxylation 0.25 for decarboxylation w/o hydrolysis	OMe

Compound I (0.5 points) HO HO OMe

11.2 (1.5 points) Propose a mechanism for the conversion of compound I to compound C.

11.3 (1 point) Does compound H contain the oxygen labeled with *?

The structure of H \square contains no labeled oxygen.

contains labeled oxygen at the position indicated with * as shown in the structure of H below (redraw from your answer in 11.1).