



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 19

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

วันอังคารที่ 23 พฤษภาคม 2566

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 23 หน้า (รวมปก คำชี้แจง คำที่กำหนดให้ และตารางธาตุ)
  - กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 29 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 **ห้ามเขียนนอกกรอบหรือด้านหลังของกระดาษคำตอบ**
  - กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่า และเขียนใหม่ให้ชัดเจนภายในกรอบที่กำหนดให้ **ห้ามลบด้วยน้ำยาหรือวัสดุลบคำผิด**
  - ห้ามทบทวนหรือขีดเขียนอย่างอื่นในกระดาษคำตอบ** หากจำเป็นให้ทบทวนหรือเขียนในกระดาษข้อสอบเท่านั้น
- โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีคำนวณตามคำสั่งของโจทย์ในแต่ละข้อ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ให้ตอบเป็นเลขทศนิยม หรือเลขนัยสำคัญตามที่กำหนดในโจทย์แต่ละข้อ หากข้อใดไม่ระบุให้ตอบโดยคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
- อนุญาตให้รับประทานอาหารว่างที่วางไว้บนโต๊ะในระหว่างการสอบได้
- อนุญาตให้เข้าห้องน้ำในกรณีจำเป็นเท่านั้น โดยยกมือ ร้องกรรมการผู้คุมสอบอนุญาต (กรรมการลงบันทึกในใบบันทึกรายงานเหตุการณ์ในระหว่างการสอบ)
- ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
- ห้ามนำเอกสารและอุปกรณ์ใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- ห้ามพูดคุย หรือปรึกษากันในระหว่างการสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ **กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตามนักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน 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, $u$ = $1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$
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-	kilo-	mega-	giga-
p	n	$\mu$	m	c	d	k	M	G
$10^{-12}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^3$	$10^6$	$10^9$

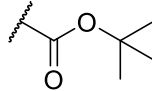
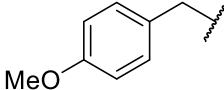
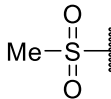
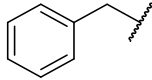
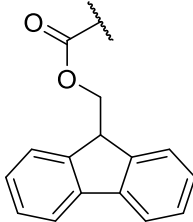
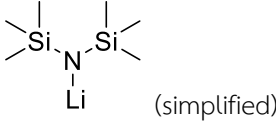
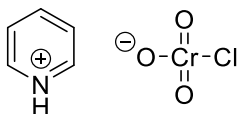
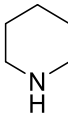

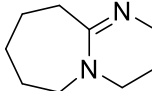
## Conversions and Relationships

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

## Formulae and Equations

Arrhenius equation	$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$
standard Gibbs free energy	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ$
Heisenberg's uncertainty principle	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$
Nernst's equation	$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$ ที่ 25 °C
osmotic pressure	$\pi = cRT$

## List of abbreviations

Abbreviation	Name	Chemical structure	Molecular formula
Boc	<i>tert</i> -butyloxycarbonyl		C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>
PMB	<i>p</i> -methoxybenzyl		C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O
Ms	mesyl (or methanesulfonyl)		CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S
Bn	benzyl		C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>
Fmoc	fluorenylmethyloxycarbonyl		C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>
LHMDS	lithium hexamethyldisilazide		C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> LiNSi <sub>2</sub>
PCC	pyridinium chlorochromate		C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ClCrNO <sub>3</sub>
	piperidine		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N
	pyridine		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>

Periodic Table of the Elements

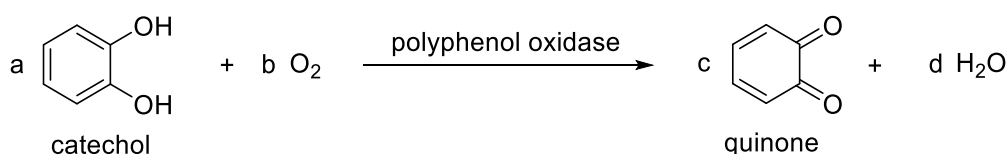
1																18											
1 H 1.0	2	<div><div>atomic number</div><div>Symbol</div><div>atomic weight</div></div>														2 He 4.0											
3 Li 6.9	4 Be 9.0															13 B 10.8		14 C 12.0		15 N 14.0		16 O 16.0		17 F 19.0		10 Ne 20.2	
11 Na 23.0	12 Mg 24.3															13 Al 27.0		14 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										
			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 (15 คะแนน)**

กล้วยตากเป็นของฝากขึ้นชื่อของจังหวัดพิษณุโลก ดังคำขวัญประจำจังหวัด “พระพุทธรชินราชงามเลิศ ถิ่นกำเนิดพระนเรศวร สองฝั่งน่านล้วนเรือนแพ หวานฉ่ำแท้กล้วยตาก ถ้ำและน้ำตกหลากตระการตา”

สาเหตุหนึ่งที่กล้วยตากมีสีเข้มเนื่องจากในเนื้อกล้วยมีเอนไซม์กลุ่ม polyphenol oxidase ซึ่งเร่งปฏิกิริยาการเกิดสีน้ำตาล (browning reaction) เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง catechol กับออกซิเจนที่ได้ quinone เป็นผลิตภัณฑ์ ก่อนเกิดปฏิกิริยาต่อไปจนได้สารสีเข้ม

- 1.1 (2 คะแนน)** ดุลสมการเคมีของปฏิกิริยาระหว่าง catechol กับออกซิเจน โดยตอบสัมประสิทธิ์ a, b, c, d ที่เป็นจำนวนเต็มทีน้อยที่สุด และคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่ดุลแล้ว



กำหนดให้  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.229 \text{ V}$  และ  $E^\circ(\text{quinone/catechol}) = +0.533 \text{ V}$

ปฏิกิริยาการเกิดสีน้ำตาลนี้เกิดกับผลไม้อื่นได้อีกหลายชนิด ทำให้ผลไม้สีไม่น่ารับประทาน จึงหาวิธีป้องกันการเกิดสีน้ำตาลได้หลายวิธี เช่น

**วิธีที่ 1** เนื่องจาก polyphenol oxidase มี  $\text{Cu}^{2+}$  ร่วมอยู่ด้วย จึงเร่งปฏิกิริยาการเกิดสีน้ำตาลได้ หากใช้สารก่อกัด (chelating agent) ดึง  $\text{Cu}^{2+}$  ออกจากเอนไซม์จะยับยั้งการทำงานได้ กำหนดให้การทดลองทำที่  $25.00^\circ\text{C}$

- 1.2 (3 คะแนน)** นำ polyphenol oxidase 1.00 mg ละลายในน้ำ 5.00 mL จากการทดลองพบว่า สารละลายมีความเข้มข้นของ  $\text{Cu}^{2+}$  0.46 ppm หลังจากนั้นวัดความดันออสโมซิส (osmotic pressure) ของสารละลายได้ 0.0679 mmHg คำนวณมวลต่อโมล (molar mass) ของเอนไซม์นี้ และจำนวนไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  ต่อเอนไซม์หนึ่งโมเลกุล กำหนดให้เอนไซม์จับกับ  $\text{Cu}^{2+}$  ตลอดการทดลอง

- 1.3 (4.5 คะแนน)** ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) เป็นสารก่อกัดที่สามารถยับยั้งการทำงานของ polyphenol oxidase หากเตรียมสารละลาย X ปริมาตร 1.00 L ที่ประกอบด้วย  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  และ EDTA 0.100 mol จากนั้นนำสารละลาย X มาเตรียมเซลล์กัลวานิก



พบว่า วัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ 0.923 V คำนวณค่าคงที่สมดุลการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง  $\text{Cu}^{2+}$  กับ EDTA ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบ 1 : 1

กำหนดให้

Half-reaction	$E^\circ$ (V)
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0.153
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	+0.337
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	+0.521
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0.440

**วิธีที่ 2** การยับยั้งการทำงานของ polyphenol oxidase โดยควบคุม pH ให้เหมาะสมด้วยสารละลายบัฟเฟอร์

- 1.4** (3.5 คะแนน) หากต้องการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ระหว่าง ascorbic acid ( $K_a = 9.06 \times 10^{-5}$ , 176.12 g/mol) และ sodium ascorbate (198.11 g/mol) ปริมาตร 20.0 L ที่มี pH 4.520 โดยมีความเข้มข้นของ ascorbic acid และ sodium ascorbate รวม 0.0100 M มวลของสารทั้งสองที่ต้องใช้เป็นเท่าใด

การวิเคราะห์น้ำตาลในกล้วยตากทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ

- 1.5** (1 คะแนน) เมื่อต้มกล้วยตากบดในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นแล้วกรอง นำสารละลายมาทำปฏิกิริยากับ Fehling's reagent ซึ่งประกอบด้วย  $\text{CuSO}_4$  ในภาวะเบส พบว่า ได้ตะกอนสีแดงอิฐของ copper(I) oxide เขียนสมการที่ดุลแล้วของครึ่งปฏิกิริยาการเกิดตะกอนสีแดงอิฐ พร้อมระบุสถานะ
- 1.6** (1 คะแนน) เมื่อต้มกล้วยตากบด 10.44 g ในน้ำ แล้วกรองให้ได้สารละลายเนื้อเดียวปริมาตร 250.00 mL จากนั้นปิเปตสารละลายนี้ 10.00 mL เจือจางในขวดกำหนดปริมาตร 100.00 mL พบว่า สารละลายสุดท้ายมีความเข้มข้นของน้ำตาล hexose 3.64 mM คำนวณปริมาณน้ำตาล hexose (180.16 g/mol) ในกล้วยตาก ในหน่วยร้อยละโดยมวล

**โจทย์ข้อที่ 2 (15 คะแนน)**

สารประกอบคาร์บอเนตเป็นเกลือของกรดคาร์บอนิก พบในธรรมชาติหลายชนิด เช่น โซเดียมคาร์บอเนต โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต

กำหนดให้ ค่าคงที่การแตกตัวของกรดคาร์บอนิก:  $K_{a1} = 4.47 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2} = 4.68 \times 10^{-11}$

**2.1** (2 คะแนน) เมื่อนำสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 0.1000 M 25.00 mL ผสมกับสารละลาย HCl 0.1000 M 50.00 mL สารละลายผสมที่ได้มี pH เท่าใด

นักเรียน 2 คน ได้รับสารตัวอย่างของแข็งชนิดเดียวกัน นำไปหาปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตที่ผสมกันในสารตัวอย่าง ดังต่อไปนี้

**2.2** (6 คะแนน) **นักเรียน#1** ทำการทดลองดังนี้

- 1) ชั่งของผสมตัวอย่าง 2.0475 g ละลายด้วยน้ำในขวดกำหนดปริมาตร 250.0 mL
- 2) ปิเปตสารละลายตัวอย่าง 25.00 mL เติม thymol blue แล้วไทเทรตกับสารละลาย 0.1008 M HCl ที่จุดยุติ ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย HCl ที่ใช้เท่ากับ 13.50 mL
- 3) ปิเปตสารละลายตัวอย่าง 25.00 mL เติมอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม แล้วไทเทรตกับสารละลาย 0.1008 M HCl ที่จุดยุติ ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย HCl ที่ใช้เท่ากับ 33.95 mL

อินดิเคเตอร์	ช่วงการเปลี่ยน pH	การเปลี่ยนสี
thymol blue	1.2-2.8 และ 8.0-9.6	red-yellow และ yellow-blue
A	2.4-3.8	red-yellow
B	3.0-5.0	blue-red
C	4.0-6.2	red-yellow
D	6.4-8.2	yellow-red
E	9.4-10.6	colorless-blue

**2.2.1** ในขั้นตอนที่ 2 : ระบุการเปลี่ยนแปลงที่สังเกตได้ที่จุดยุติ และเขียนสมการไอออนิกสุทธิแสดงปฏิกิริยาของสารองค์ประกอบทุกชนิดที่เกิดปฏิกิริยาของการไทเทรตนี้

**2.2.2** ในขั้นตอนที่ 3 : เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม (A-E จากตาราง) และระบุสีที่จุดยุติ

**2.2.3** ในขั้นตอนที่ 3 : เขียนสมการไอออนิกสุทธิแสดงปฏิกิริยาของสารองค์ประกอบทุกชนิดที่เกิดปฏิกิริยาของการไทเทรตนี้

**2.2.4** คำนวณปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตในของผสม ในหน่วย %w/w



**2.3 (6 คะแนน) นักเรียน#2** ทำการทดลองดังนี้

- 1) ชั่งของผสมตัวอย่าง 1.0099 g ละลายด้วยน้ำในขวดกำหนดปริมาตร 100.00 mL
- 2) ปิเปตสารละลายตัวอย่าง 10.00 mL เติม bromocresol green แล้วไทเทรตกับสารละลาย 0.1060 M HCl ที่จุดยุติ ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย HCl ที่ใช้เท่ากับ 15.85 mL
- 3) ปิเปตสารละลายตัวอย่าง 10.00 mL เติมสารละลาย 0.1005 M NaOH 20.00 mL เขย่า จากนั้นเติมสารละลาย 10% BaCl<sub>2</sub> 10 mL เขย่า เติม phenolphthalein แล้วไทเทรตกับสารละลาย 0.1060 M HCl ที่จุดยุติ ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย HCl ที่ใช้เท่ากับ 15.50 mL

อินดิเคเตอร์	ช่วงการเปลี่ยน pH	การเปลี่ยนสี
bromocresol green	3.8-5.4	yellow-blue
phenolphthalein	8.3-10.0	colorless-pink

**2.3.1** ในขั้นตอนที่ 3 : เขียนสมการไอออนิกสุทธิแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติม NaOH

**2.3.2** ในขั้นตอนที่ 3 : เขียนสมการไอออนิกสุทธิแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติม BaCl<sub>2</sub> และระบุการเปลี่ยนแปลงที่สังเกตเห็น

**2.3.3** คำนวณปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตในของผสม ในหน่วย %w/w

**2.4 (1 คะแนน)** เมื่อนำปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตที่ได้จากผลการทดลองของนักเรียนทั้งสองคนมาตรวจสอบกับค่าจริง พบว่ามีค่าความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (relative error) เป็น 1.4 % และ -0.82 % สำหรับนักเรียน#1 และนักเรียน#2 ตามลำดับ ค่าจริงของปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตในของผสมตัวอย่าง ในหน่วย %w/w เป็นเท่าใด

**โจทย์ข้อที่ 3 (10 คะแนน)**

ธาตุหมู่ 16 คาลโคเจน (chalcogen) ประกอบด้วย ออกซิเจน ซัลเฟอร์ ซีลีเนียม เทลลูเรียม และพอลอเนียม สามารถเกิดเป็นสารประกอบกับธาตุโลหะและอโลหะและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย

**3.1 (1.5 คะแนน)** ทำนายชนิดของธาตุและสารประกอบของธาตุคาลโคเจนและธาตุในหมู่ข้างเคียงจากสมบัติทางกายภาพและทางเคมีต่อไปนี้

- A เป็นธาตุในหมู่คาลโคเจน โมเลกุล  $A_2$  ในสถานะของเหลวจะดึงดูดกับสนามแม่เหล็ก
- A เกิดปฏิกิริยากับธาตุ B ซึ่งอยู่ในแนวทแยงมุมของคาบถัดไป ได้สารประกอบที่มีสูตรเอมพิริคัลเป็น  $B_2A_3$  ซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำหรือความชื้นจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรด C
- สารประกอบ  $B_2A_3$  ทำปฏิกิริยากับโมเลกุล  $A_2$  ได้สารประกอบ D มีสูตรเอมพิริคัลเป็น  $B_2A_5$
- E เป็นธาตุหมู่เดียวกับ A สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยานิวเคลียร์ของธาตุ F (ซึ่งมีเลขมวล 209) โดยการยิงด้วยนิวตรอนแล้วเกิดการแผ่รังสีบีตา

A B C D E และ F คือธาตุหรือสารประกอบชนิดใด ตอบโดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

**3.2 (4 คะแนน)** ไฮไดรด์ของธาตุคาลโคเจน X เขียนสูตรเคมีทั่วไปเป็น  $H_2X$  มีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกัน เรียงลำดับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีต่อไปนี้ของ  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  และ  $H_2Te$  จากน้อยไปมาก และระบุปัจจัยที่ทำให้เกิดแนวโน้มนั้น ๆ

**3.2.1** จุดเดือดของ  $H_2X$

**3.2.2** ความยาวพันธะ X-H

**3.2.3**  $pK_{a1}$  ของ  $H_2X$

**3.3 (2 คะแนน)** เทลลูเรียม (Te) เป็นธาตุที่พบได้น้อย เกิดปฏิกิริยากับธาตุแฮโลเจนโดยเฉพาะกับฟลูออรีน ได้โมเลกุลและไอออนหลายชนิดที่มีรูปร่างต่างกัันดังนี้: T-shaped, trigonal planar, tetrahedral และ trigonal bipyramidal

ระบุค่า x และ n ของโมเลกุลหรือไอออน  $TeF_n^x$  ที่มีรูปร่างต่าง ๆ เมื่อ x คือประจุของโมเลกุลหรือไอออน และ n คือจำนวนอะตอมของ F

**3.4 (2.5 คะแนน)** ซัลเฟอร์เททระฟลูออไรด์ ( $SF_4$ ) เป็นแก๊สที่กัดกร่อน ไม่มีสี ซึ่งปล่อย HF ที่เป็นอันตรายเมื่อสัมผัสกับความชื้น แม้จะมีสมบัติไม่พึงประสงค์แต่เป็นรีเอเจนต์ที่มีประโยชน์สำหรับการเตรียมสารประกอบออร์แกโนฟลูออรีน ซึ่งบางชนิดมีความสำคัญในอุตสาหกรรมยาและเคมีภัณฑ์

**3.4.1** เมื่อ  $SF_4$  ทำปฏิกิริยากับ  $BF_3$  ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไอออนิก  $[SF_3][BF_4]$  สารนี้มีฟลูออรีนที่ต่างกัน (non-equivalent fluorine) กี่ชนิด ให้เขียนโครงสร้างลิวอิสเฉพาะของไอออนบวกที่ระบุ formal charge ของ S พร้อมทั้งระบุรูปร่าง

**3.4.2** Tetramethylammonium fluoride ทำปฏิกิริยากับ  $SF_4$  ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไอออนิก สารนี้มีฟลูออรีนที่ต่างกัน (non-equivalent fluorine) กี่ชนิด ให้เขียนโครงสร้างลิวอิสเฉพาะของไอออนลบที่ระบุ formal charge ของ S พร้อมทั้งระบุรูปร่าง

### โจทย์ข้อที่ 4 (10 คะแนน)

ทฤษฎีสถานะลิแกนด์กล่าวว่าสถานะลิแกนด์ทำให้ d-orbital ทั้ง 5 ของธาตุแทรนซิชันอะตอมกลางซึ่งเดิมมีพลังงานเท่ากัน หรือมี degeneracy เท่ากับ 5 แยกออกเป็นชุด เช่น แยกออกเป็น 2 ชุดในสารเชิงซ้อนออกเตฮีดรัล อย่างไรก็ตามการบรรจุอิเล็กตรอนของ d-orbital ลงไปในสารประกอบเชิงซ้อนนั้น อาจทำให้สูญเสีย degeneracy ได้ จึงมีการบิดเบี้ยวของโครงสร้าง เช่น ยืดออกหรือหดเข้าเพื่อลด degeneracy และทำให้เสถียรขึ้น การบิดเบี้ยวนี้เรียกว่า Jahn-Teller distortion (JTD) ตามชื่อผู้เสนอทฤษฎีบทนี้

4.1 (2 คะแนน) การจัดเรียงอิเล็กตรอน (electron configuration) เพียงบางรูปแบบเท่านั้นที่เกิด JTD ได้ พิจารณา d-configuration ที่เป็น high spin และ low spin ของสารเชิงซ้อนที่เป็นออกเตฮีดรัลและเททเรฮีดรัล ทำเครื่องหมายกากบาท **X** ในระบบที่ไม่เกิด JTD

M เป็นธาตุแทรนซิชัน สารเชิงซ้อนออกเตฮีดรัลและเททเรฮีดรัลของ M เกิด Jahn-Teller distortion ได้ ไม่ว่าจะมีส่วนประกอบใด ข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับปฏิกิริยาของสารประกอบหรือสารเชิงซ้อนของ M มีดังนี้

- 1) สารเชิงซ้อน C เกิดจากการละลายสารประกอบ  $\text{MSO}_4$  ในน้ำ
- 2) เมื่อเติม NaOH ลงในสารละลายของ C ได้ตะกอน D ซึ่งมีค่า  $K_{sp}$  เท่ากับ  $2.20 \times 10^{-20}$
- 3) เมื่อเติมแอมโมเนียลงไปในสารละลาย C จะเกิดสารเชิงซ้อนซึ่งมีค่า  $\log K_f$  เท่ากับ 4.19, 3.55, 2.95 และ 2.19 เมื่อ  $i = 1-4$  ตามลำดับ ให้สารเชิงซ้อนในขั้นสุดท้ายเป็นสาร E
- 4) เมื่อเติมเอทานอลในสารละลายของ E แล้วกรอง จะได้ของแข็ง F ซึ่งมีความยาวพันธะเท่ากับ 2.03 และ 2.59 Å และมีมวลในส่วนของไอออนเชิงซ้อนลดลง
- 5) การนำ D มาละลายในแอมโมเนียจะได้ Schweizer's reagent ใช้สำหรับละลายเซลลูโลส
- 6) การเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นลงไปในสารละลาย C ทำให้เกิดสมดุลกับสารเชิงซ้อน G ขึ้น

ตอบคำถามต่อไปโดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ เขียนชื่อสารด้วยตัวอักษรอังกฤษ

4.2 (1 คะแนน) การจัดอิเล็กตรอนแบบย่อ (noble gas core notation) ของ M เป็นอย่างไร

4.3 (0.5 คะแนน) สารเชิงซ้อนใดบ้างที่อาจมี geometrical isomer หากไม่มีให้เลือกไม่มี

4.4 (2.5 คะแนน) ไอออนเชิงซ้อนในสาร E มีสูตรเป็นอย่างไร เขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานของ d-orbital พร้อมทั้งเติมอิเล็กตรอนและระบุชนิดของ d-orbital

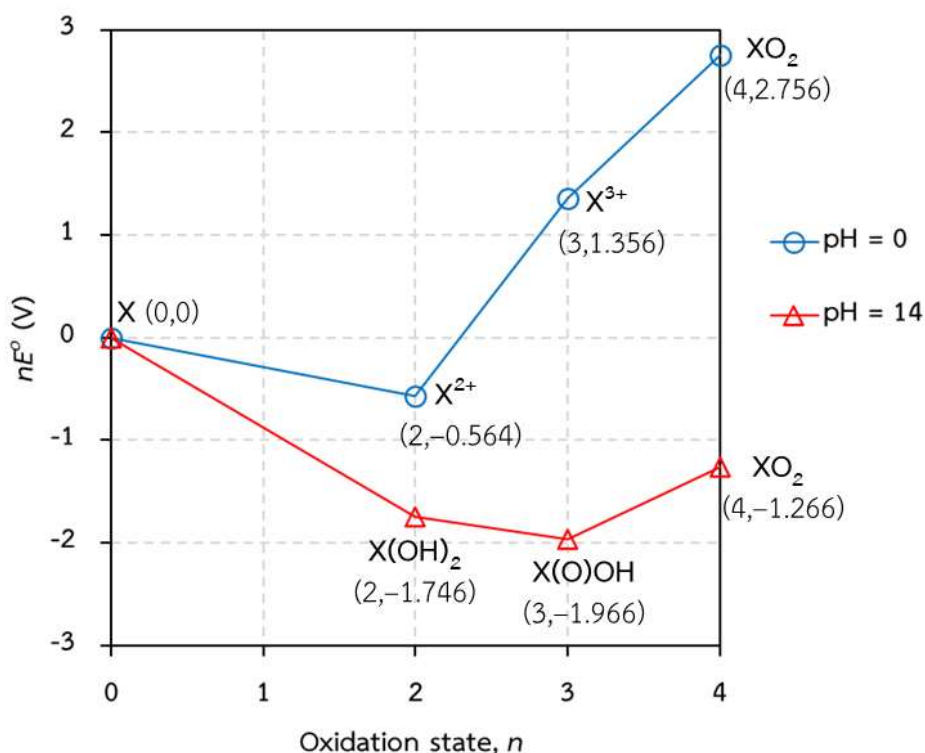
4.5 (1 คะแนน) วาดรูปแสดงโครงสร้างไอออนเชิงซ้อนในของแข็ง F โดยคำนึงถึงความยาวพันธะที่กำหนด

4.6 (2 คะแนน) เขียนชื่อและระบุรูปร่างของไอออนเชิงซ้อน G

4.7 (1 คะแนน) จากข้อมูลที่ให้ข้างต้น ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการเตรียม Schweizer's reagent ซึ่งมีส่วนของสารเชิงซ้อนเหมือนสาร E มีค่าเท่าใด

## โจทย์ข้อที่ 5 (10 คะแนน)

5.1 (6 คะแนน) แผนภาพด้านล่างแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $nE^\circ$  และ  $n$  ของธาตุ  $X$  ในสารละลายกรดและสารละลายเบส เมื่อ  $n$  คือ สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) และ  $E^\circ$  คือ ค่าศักย์รีดักชันมาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยา  $X^{n+} + n e^- \rightleftharpoons X$



5.1.1 จากแผนภาพข้างต้น สปีชีส์ใดเสถียรที่สุดในสารละลายกรดและในสารละลายเบส

5.1.2 สปีชีส์ใดบ้างที่เกิดปฏิกิริยา disproportionation ได้ในสารละลายเบส (คำตอบที่ไม่ถูกต้องจะถูกหักคะแนน) ให้เหตุผลประกอบ

5.1.3 เขียนสมการที่ดุลของครึ่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันของธาตุ  $X$  จาก +3 เป็น 0 ในสารละลายเบส และหาค่า  $E^\circ$  ของครึ่งปฏิกิริยาดังกล่าว

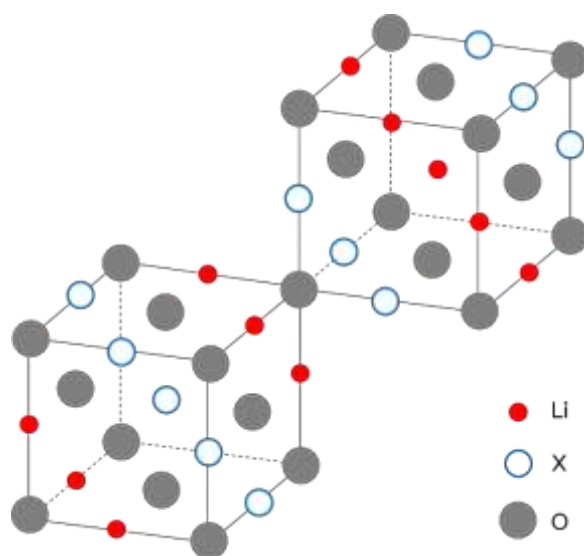
5.1.4 กำหนดให้  $X^{3+} + 3 \text{ bipy} \rightleftharpoons [X(\text{bipy})_3]^{3+} \quad K_1$

$X^{2+} + 3 \text{ bipy} \rightleftharpoons [X(\text{bipy})_3]^{2+} \quad K_2$

$[X(\text{bipy})_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [X(\text{bipy})_3]^{2+} \quad E^\circ = 0.310 \text{ V}$

เมื่อ bipy คือ 2,2'-bipyridine ค่า  $K_1$  เป็นกี่เท่าของ  $K_2$

- 5.2 (4 คะแนน) XO มีความหนาแน่น  $6.45 \text{ g cm}^{-3}$  และมีโครงสร้างแบบ rock salt ที่ไอออนบวกและไอออนลบเรียงชิดติดกัน โดย  $X^{2+}$  และ  $O^{2-}$  มีรัศมีไอออนเป็น 73 และ 140 pm ตามลำดับ
- 5.2.1 ธาตุ X น่าจะเป็นธาตุอะไร ตอบโดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ
- 5.2.2 เมื่อนำ XO มาเผาที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  ภายใต้บรรยากาศ  $O_2$  จะได้สารประกอบออกไซด์อีกชนิดหนึ่งที่ออกซิเจนมีการจัดเรียงโครงสร้างแบบชิดสุดชนิดลูกบาศก์ (ccp) และ X อยู่ในครึ่งหนึ่งของช่องออกตะฮีดรัล และ 1 ใน 4 ของช่องเททระฮีดรัล สารประกอบนี้มีสูตรเคมีเป็นอย่างไร
- 5.2.3 เมื่อนำสารประกอบในข้อ 5.2.2 มาทำปฏิกิริยากับลิเทียมคาร์บอเนต จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $LiXO_2$  ซึ่งมีโครงสร้างผลึกดังแสดงด้านล่างนี้ Li และ X มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่าใด



**โจทย์ข้อที่ 6 (10 คะแนน)**

ในช่วงปลายคริสต์ทศวรรษ 1960 นักวิทยาศาสตร์ค้นพบว่าโปรตอนและนิวตรอนไม่ใช่อนุภาคมูลฐาน แต่ประกอบขึ้นจากอนุภาคที่มีชื่อว่าควาร์ก (quark) โดยควาร์กมีอยู่ 6 ชนิด ได้แก่ อัป (up) ดาวน์ (down) ชาร์ม (charm) สเตรนจ์ (strange) ท็อป (top) และบอตทอม (bottom)

- 6.1 (1 คะแนน) โปรตอนประกอบด้วยอัป (u) 2 อนุภาค และดาวน์ (d) 1 อนุภาค ในขณะที่นิวตรอนประกอบด้วย อัป (u) 1 อนุภาค และดาวน์ (d) 2 อนุภาค คำนวณประจุของอนุภาคอัปและดาวน์ในหน่วยประจุมูลฐาน ( $e$ )
- 6.2 (0.5 คะแนน) คำนวณประจุของอนุภาค  $\Delta^{++}$  ซึ่งประกอบด้วยอัป (u) 3 อนุภาคในหน่วยประจุมูลฐาน ( $e$ )
- 6.3 (1.5 คะแนน) คำนวณมวลของโปรตอนในหน่วย  $\text{MeV}/c^2$  และคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวของโปรตอนในหน่วย  $\text{MeV}$  (กำหนดให้ โปรตอนมีมวลเท่ากับ  $1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$  ในขณะที่อนุภาคอัปและดาวน์มีมวลเท่ากับ  $2.2 \text{ MeV}/c^2$  และ  $4.7 \text{ MeV}/c^2$  ตามลำดับ)

การคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวต่อนิวคลีออนของนิวไคลด์ชนิดต่าง ๆ ทำให้สามารถเปรียบเทียบเสถียรภาพสัมพัทธ์ของนิวไคลด์เหล่านั้นได้ โดยนิวไคลด์ที่มีเสถียรภาพต่ำจะเกิดการสลายตัวประเภทต่าง ๆ

- 6.4 (1.5 คะแนน) นิวไคลด์ยูเรเนียม-238 เกิดการสลายตัวให้อนุภาค  $\alpha, \beta, \beta, \alpha, \alpha, \alpha, \alpha, \beta, \beta, \alpha, \beta, \beta$  และ  $\alpha$  ตามลำดับ จนได้นิวไคลด์ X ที่เสถียร พล็อตกราฟแสดงการสลายตัวแต่ละขั้นของยูเรเนียม-238 จนได้นิวไคลด์ X โดยใช้ลูกศร  $\rightarrow$  แทนการสลายตัวแต่ละขั้น และเขียนสัญลักษณ์นิวเคลียร์ของนิวไคลด์ X

นักวิทยาศาสตร์ใช้ปริมาณสัมพัทธ์ของ U-238 และ X ที่อยู่ในแร่เซอร์คอน (เพทาย) ซึ่งกระจายตัวอยู่ในหินเพื่อทำนายอายุของหินได้ (เรียกเทคนิคนี้ว่า U-X dating)

- 6.5 (1.5 คะแนน) เขียนสมการนิวเคลียร์รวมและหาครึ่งชีวิตของการสลายตัวของนิวไคลด์ยูเรเนียม-238 จนได้นิวไคลด์ X พร้อมอธิบายข้อสมมติ (assumption) ในการตอบ

กำหนดให้ ครึ่งชีวิตสำหรับการสลายตัวแต่ละขั้นของนิวไคลด์ยูเรเนียม-238 มีดังนี้

ขั้นที่	ครึ่งชีวิต
1	$4.5 \times 10^9$ ปี
2	24 วัน
3	6.7 ชั่วโมง
4	$2.5 \times 10^5$ ปี
5	$7.5 \times 10^4$ ปี

ขั้นที่	ครึ่งชีวิต
6	$1.6 \times 10^3$ ปี
7	3.82 วัน
8	3.1 นาที
9	26.8 นาที
10	19.9 นาที

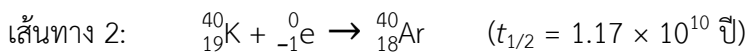
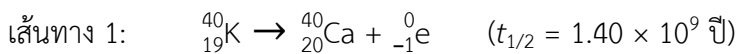
ขั้นที่	ครึ่งชีวิต
11	$1.6 \times 10^{-4}$ วินาที
12	22.2 ปี
13	5 วัน
14	138.4 วัน

พระราชวังจันทน์เป็นพระราชวังโบราณที่สร้างขึ้นจากศิลาแลง (laterite) ตั้งอยู่ริมแม่น้ำน่านฝั่งตะวันตกทางด้านทิศเหนือของเมืองพิษณุโลก เป็นสถานที่เสด็จพระราชสมภพของสมเด็จพระนเรศวรมหาราช และเป็นที่พักประทับของพระองค์เมื่อทรงดำรงตำแหน่งอุปราช ภายในเขตพระราชวังมีวัด 3 แห่ง ได้แก่ วัดวิหารทอง วัดศรีสุคติ และวัดโพธิ์ทอง

- 6.6 (1.5 คะแนน) เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของแร่เซอร์คอนที่กระจายตัวอยู่ในเศษศิลาแลงที่แตกออกมา พบว่ามีอัตราส่วนโดยอะตอมของ X ต่อ U-238 เท่ากับ 0.0052 คำนวณอายุของศิลาแลงที่ใช้สร้างพระราชวังจันทน์ (กำหนดให้ ในเวลาเริ่มต้นแร่เซอร์คอนไม่มีอะตอม X อยู่เลย)

**หมายเหตุ** หากไม่สามารถหาคำตอบข้อ 6.5 ได้ ให้ใช้ค่าครึ่งชีวิตเป็น  $1.0 \times 10^6$  ปี

นอกจากเทคนิค U-X dating แล้ว นักวิทยาศาสตร์สามารถคำนวณอายุของหินได้จากเทคนิค K-Ar dating ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของนิวไคลด์ K-40 ที่สลายตัวได้ 2 เส้นทางดังนี้



- 6.7 (1.5 คะแนน) คำนวณครึ่งชีวิตของการสลายตัวโดยรวมของ K-40

- 6.8 (1 คะแนน) ทั้ง ๆ ที่นิวไคลด์ K-40 สลายตัวได้ 2 เส้นทาง นักวิทยาศาสตร์กลับเลือกใช้เฉพาะ K-Ar ในการคำนวณอายุหิน เหตุใดจึงไม่เลือกใช้ K-Ca

## โจทย์ข้อที่ 7 (10 คะแนน)

พระพุทธรูปชินราชเป็นพระพุทธรูปปางมารวิชัย ศิลปะสุโขทัย หน้าตักกว้าง 5 ศอก 1 คืบ 5 นิ้ว และสูง 7 ศอก ทำด้วยสำริด ลงรักปิดทอง (กำหนด หน่วยความยาวของไทย 1 ศอก = 2 คืบ = 20 นิ้ว = 0.5 เมตร)



- 7.1 (3 คะแนน) กำหนดให้อิเล็กตรอนตัวหนึ่งเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงตามความกว้างหน้าตักได้ภายในเวลา 20.0 ns อิเล็กตรอนตัวนี้มีอัตราเร็วเป็นกี่เท่าของอัตราเร็วของแสงในสุญญากาศ และมีความยาวคลื่นของเดอบรอยล์ เท่ากับกี่นาโนเมตร
- 7.2 (1.5 คะแนน) หากความคลาดเคลื่อนในการวัดอัตราเร็วของอิเล็กตรอนเท่ากับ 0.10% ความคลาดเคลื่อนของการวัดตำแหน่งอิเล็กตรอนตัวนี้เป็นเท่าใด
- 7.3 (2 คะแนน) พิจารณาวงล้อสีต่อไปนี้



หากสีเหลืองทองของทองคำสอดคล้องกับพลังงานของโฟตอนที่ 2.70 eV โฟตอนดังกล่าวมีความยาวคลื่นกี่นาโนเมตร อธิบายกระบวนการมองเห็นโลหะทองคำเป็นสีเหลืองทองภายใต้แสงอาทิตย์

- 7.4 (1 คะแนน) สีเหลืองทองของทองคำนั้นสอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมจาก orbital ที่บรรจุอิเล็กตรอนตัวสุดท้ายของการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น ไปยัง occupied orbital ที่ยังบรรจุไม่เต็ม การเปลี่ยนระดับพลังงานนี้เกิดขึ้นจาก orbital ไตไปยัง orbital ไต
- 7.5 (1 คะแนน) อะตอมของทองคำที่สถานะพื้นมีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวกี่ตัว เมื่ออะตอมของทองคำรวมตัวกันกลายเป็นโลหะทองคำที่มีสถานะเป็นกลางทางไฟฟ้าจะมีสมบัติแม่เหล็กแบบใด
- 7.6 (1.5 คะแนน) อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองคำ (gold nanoparticle) เป็นทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm ถ้าอนุภาคดังกล่าวมีสีแดง (720 nm) จะสอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานที่กี่ eV สมมติให้กระบวนการมองเห็นสีของอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองคำและของโลหะทองคำเหมือนกัน



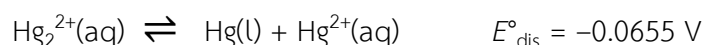
## โจทย์ข้อที่ 8 (10 คะแนน)

สีประจํามหาวิทยาลัยนเรศวร คือ “สีเทา-สแด” นิสิตเคมีทดลองใช้สีแดงสแดจากแร่ซินนาบาร์เพื่อทำคัทเอทกิจกรรมมหาวิทยาลัย เนื่องจากแร่นี้มี mercuric sulfide ( $\text{HgS}$ ) อยู่ในรูปผลึก  $\alpha\text{-HgS}$  ซึ่งมีสีแดงสแด แร่นี้นิยมใช้มาตั้งแต่ยุคโบราณดังที่พบบนจิตรกรรมฝาผนังโรมันในเมืองปอมเปอี แต่ไม่คงทนต่อแสงแดดและมีสีแดงคล้ำขึ้นเรื่อย ๆ เป็นปัญหาที่นิสิตเคมีต้องค้นหาสาเหตุและแนวทางป้องกันต่อไป อย่างไรก็ตามผลึก mercuric sulfide ยังพบได้ในรูป  $\beta\text{-HgS}$  ซึ่งมีสีเทาดำ

กำหนดข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ และการคำนวณทั้งหมดทำที่อุณหภูมิ 298.15 K

	$\alpha\text{-HgS(s)}$	$\beta\text{-HgS(s)}$	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-58.1576	-53.5552	170.2	166.8	41.8	-167.46
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	82.4248	88.2824	-36.2	65.8	22.0	55.1

- 8.1 (2 คะแนน) มีสมมติฐานว่าสีที่คล้ำขึ้นเกิดจากการเปลี่ยนรูปผลึกของ  $\text{HgS}$  นักเรียนคิดว่าสมมติฐานนี้ถูกต้องหรือไม่โดยคำนวณค่าพลังงานเสรีกิ๊บส์มาตรฐานสำหรับการเปลี่ยนวัฏภาค (standard Gibbs free energy of transition,  $\Delta_r G^\circ$ ) จาก  $\alpha\text{-HgS}$  ไปเป็น  $\beta\text{-HgS}$  และอธิบายเหตุผลประกอบ
- 8.2 (2.5 คะแนน) เมื่อผ่านแก๊ส  $\text{H}_2\text{S}$  ลงในสารละลายเกลือ mercuric แล้วนำตะกอนที่เกิดขึ้นไปวิเคราะห์หาค่าคงที่ผลคูณการละลาย พบว่า  $K_{sp}$  ของตะกอนมีค่าประมาณ  $1.6 \times 10^{-52}$  คำนวณหาว่าตะกอน  $\text{HgS}$  ที่ได้มีสีอะไร
- 8.3 (2 คะแนน) ทำการทดลองอีกครั้งโดยพ่นแก๊ส  $\text{H}_2\text{S}$  ที่อัตราเร็ว  $1.7 \mu\text{g hr}^{-1}$  ลงในสารละลาย  $0.10 \text{ ppb}$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ปริมาตร 5.0 L ที่ภาวะปกติ (อุณหภูมิ 25 °C และความดัน 1 atm) ประมาณเวลาที่เริ่มเกิดตะกอนเมื่อพ่นแก๊สลงไป พร้อมทั้งระบุสมมติฐานที่ใช้ให้ชัดเจน
- 8.4 (1.5 คะแนน) ในการวิเคราะห์สีแดงคล้ำของครกหินโบราณด้วยกล้องจุลทรรศน์รังสีเอกซ์ ไม่พบ  $\beta\text{-HgS}$  แต่พบว่ามีคาโลเมล ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-18}$ ) ซึ่งมีสีดำนอยู่กับ  $\alpha\text{-HgS}$  หากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปฏิกิริยา disproportionation เป็นดังสมการ

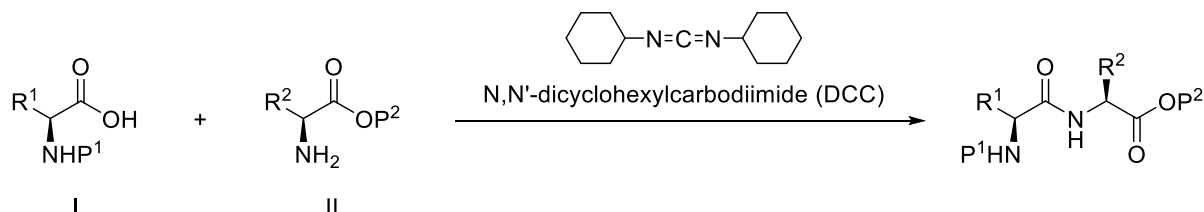


ข้อความในกระดาศำตอบใดบ้างที่ถูกต้อง

- 8.5 (1 คะแนน) “สารประกอบของปรอทซึ่งมีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ +1 มีสมบัติแม่เหล็กเป็น diamagnetic ทั้งในรูปของแข็งและสารละลาย” เพราะเหตุใดข้อเท็จจริงนี้จึงเป็นหลักฐานยืนยันว่า mercurous ion ปรากฏในรูปอะตอมคู่ตามธรรมชาติ
- 8.6 (1 คะแนน) แม้โครงสร้างผลึกของ  $\alpha\text{-HgS}$  และ  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  จะอยู่ในระบบผลึกที่ต่างกัน แต่ทั้งคู่มีอัตราส่วนของจำนวนไอออนเท่ากับ 1 : 1 และสามารถมองตามแกน z ของผลึกเป็นสายโซ่ยาวของอะตอมมองค์ประกอบได้จากข้อมูลทั้งหมดที่กล่าวมา เติมสัญลักษณ์ของธาตุลงในช่องว่างเพื่อแสดงลำดับของอะตอมในสายโซ่

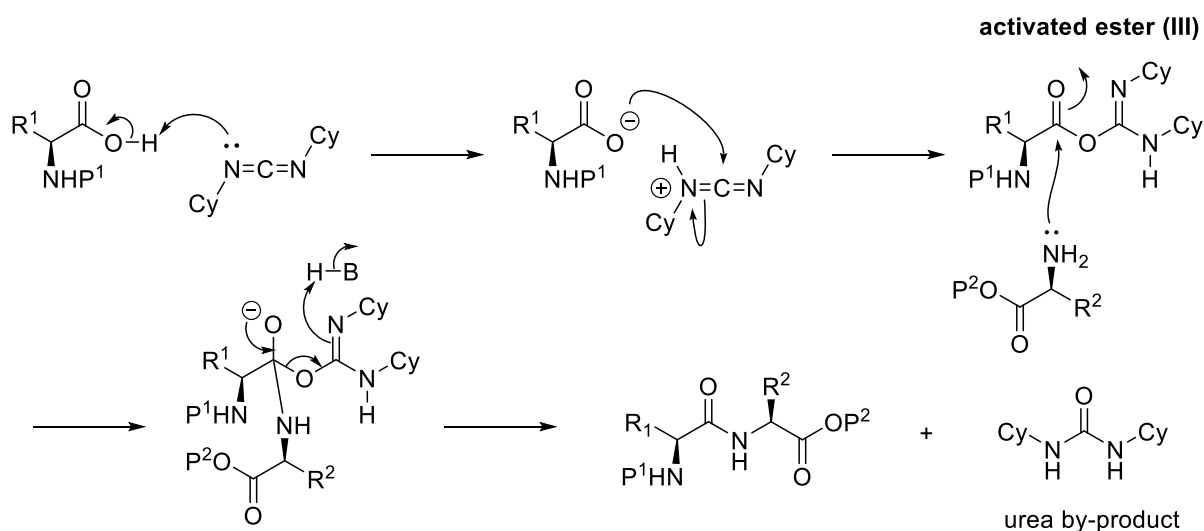
## Problem 9 (9 points)

One of the most common strategies in making a peptide bond is carbodiimide coupling. In this reaction, one protected amino acid with a free carboxylic acid (I) is joined by another protected amino acid with a free amine (II) via the use of a mediator such as dicyclohexylcarbodiimide (DCC) at room temperature.



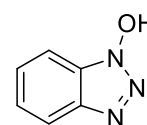
*\*P<sup>1</sup> & P<sup>2</sup> are protecting groups.*

This reaction occurs by the activation of the carboxylic acid in I by DCC. The activated ester is then attacked by the nucleophilic amine to give the product, along with the stable urea by-product.



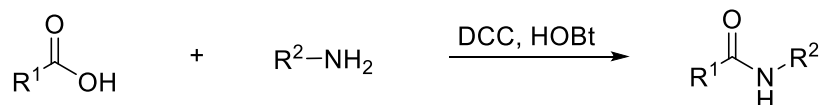
*\*HB is any conjugate acid available in the system.*

Nevertheless, despite having some success, DCC is typically not used alone because the activated ester formed is prone to some side reactions. Hence, 1-hydroxybenzotriazole (HOBt) is usually mixed altogether to solve this problem. HOBt traps the activated ester (III in the scheme above) to become a new ester that is much less prone to side reactions. This new ester is then attacked by an amine as usual to form the same peptide.

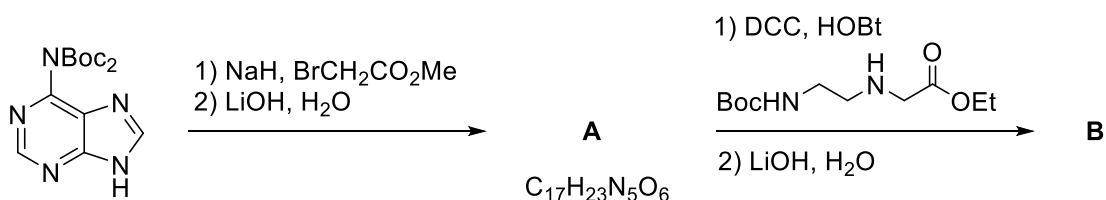


1-hydroxybenzotriazole

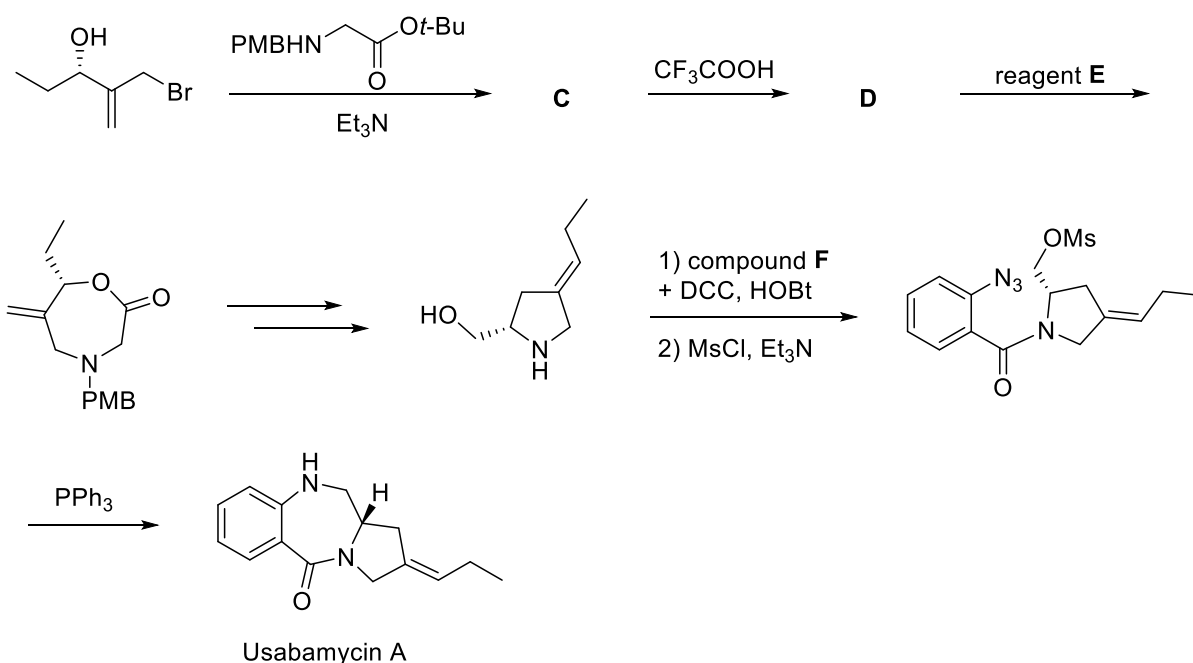
- 9.1 (2 points) Draw a new mechanism of the carbodiimide-mediated peptide bond formation with a participation of HOBT using the equation shown below.



- 9.2 (3 points) These coupling agents are now widely used in many applications. Consider an application in the synthesis of a peptide nucleic acid (PNA) monomer below. Provide the structures for **A** and **B**.

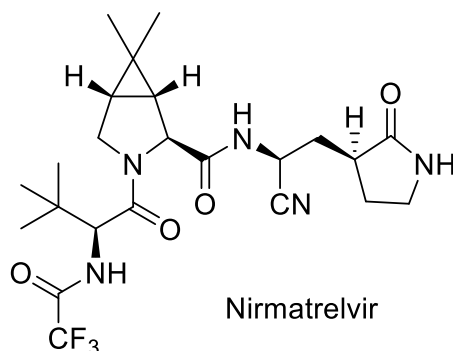


- 9.3 (4 points) Another application is the synthesis of usabamycin A. Provide the identities of **C-F** (Full chemical structures should be drawn where applicable). Hint: 1) The PMB protecting group does NOT involve in any steps that are the questions in this exam; 2) DCC chemistry may work with other nucleophiles beyond amines.

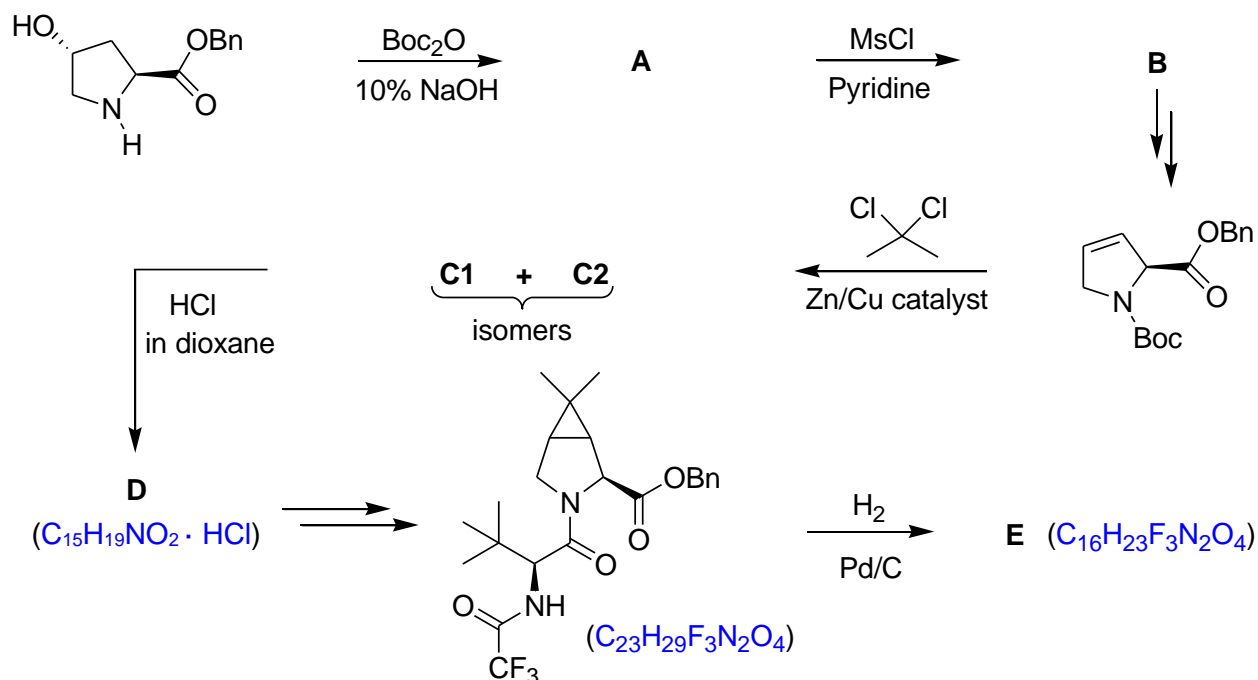


## Problem 10 (10 points)

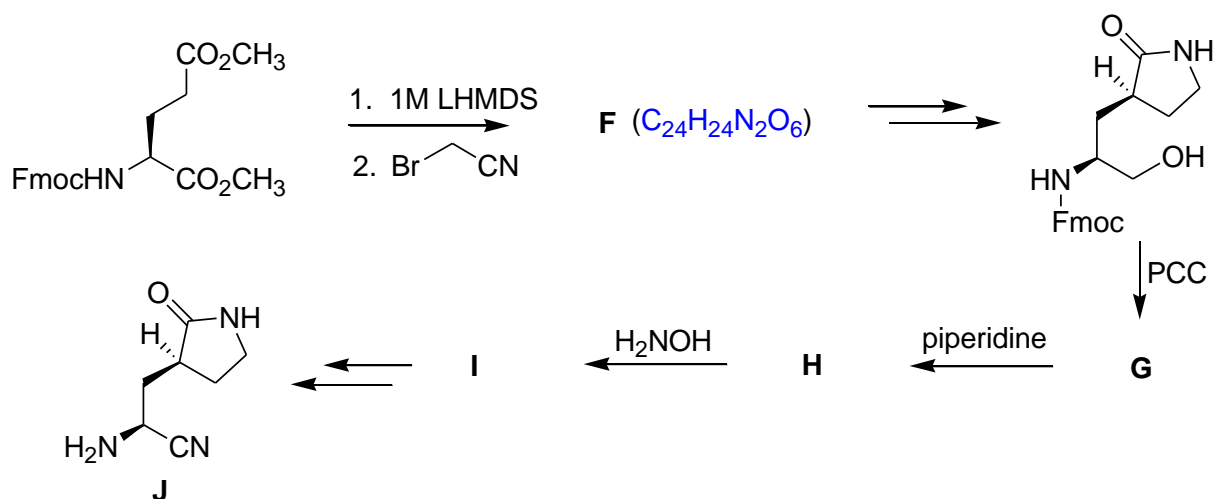
One of the US FDA approved medicines for patients infected with COVID-19 is commercialized by Pfizer under the Paxlovid trade name. Paxlovid contains most notably Nirmatrelvir, which has demonstrated antiviral activity against all coronaviruses that are known to infect humans.



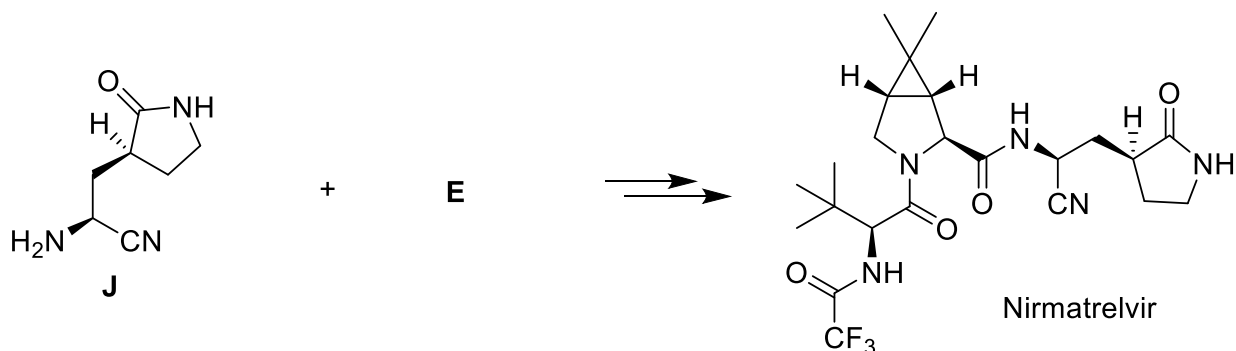
Various synthetic pathways for Nirmatrelvir have been reported. One is shown below where the benzyl ester of L-proline is used as the starting material. This finally gives compound **E**, which is the first part of the desired drug molecule. In the step in which **C1** and **C2** isomers are formed, only the desired isomer will be separated and further used to convert to compound **D**.



The other part can be prepared from protected L-glutamic acid in steps outlined below to give compound J.



The final step is a coupling between E and J by a peptide coupling reagent, to give the desired Nirmatrelvir drug.

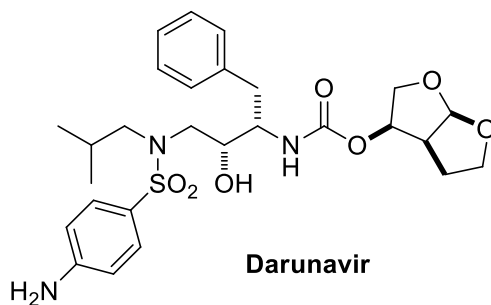


10.1 (9 points) From the given information, draw structures of compounds A – I. Show stereochemistry where applicable.

10.2 (1 point) Which isomer of C (C1 or C2) is the structure that leads to the desired product?

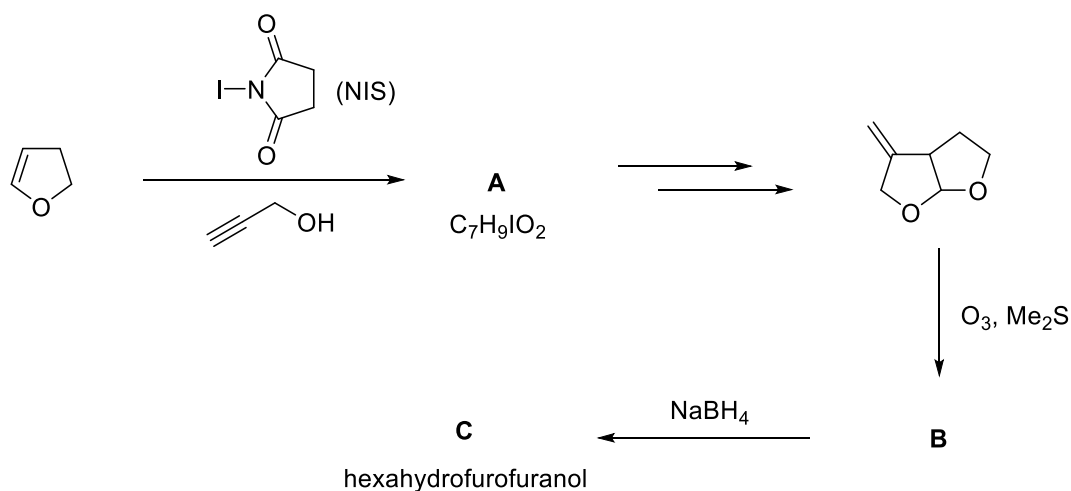
## Problem 11 (11 points)

Darunavir, a second-generation protease inhibitor approved by the FDA in 2006, is used with other HIV protease inhibitor drugs for the effective treatment of HIV-1 infection. Darunavir is also studied as a possible treatment for SARS-CoV-2, the coronavirus responsible for COVID-19.

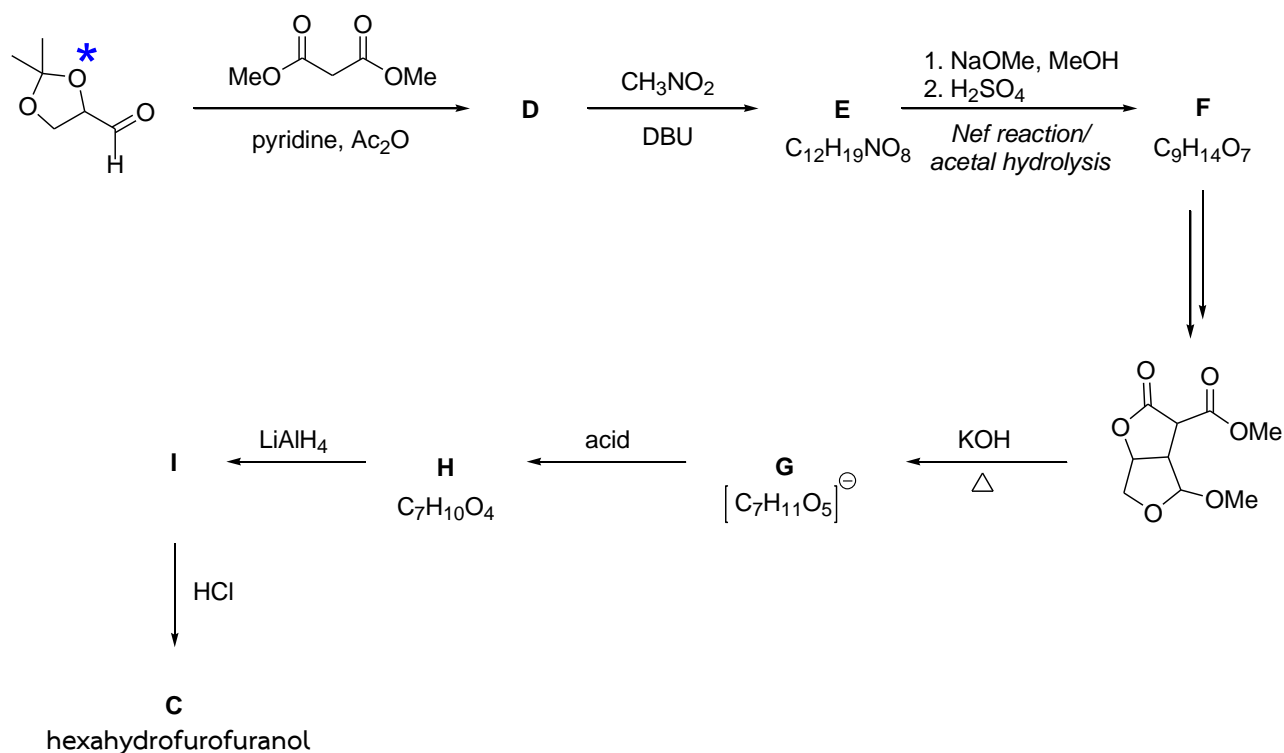


One of the key structural features of Darunavir is hexahydrofurofuranol. Two synthetic approaches towards this moiety are shown below. The second approach can be up-scaled to 100 kg.

First approach:



Second approach:



11.1 (8.5 points) What are the structures of compounds **A-I**?

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  $*$ ? If it does, draw the structure of **H** and indicate the position of the labeled oxygen atom with an asterisk  $*$ .

⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕