

THE EIGHTEENTH THAILAND CHEMISTRY OLYMPIAD
@ MAHIDOL WITTAYANUSORN SCHOOL

การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 18

โรงเรียนมหิดลวิทยานุสรณ์

วันจันทร์ที่ 25 กรกฎาคม 2565

เวลา 09.00 – 14.00 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ _____

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

- ข้อสอบภาคทฤษฎีมี 12 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
- เอกสารข้อสอบภาคทฤษฎี มีทั้งหมด 2 ชุด ก่อนลงมือทำให้นักเรียนตรวจสอบเลขประจำตัวสอบในแต่ละชุดว่าเป็นหมายเลขเดียวกันทุกหน้า และตรงกับเลขประจำตัวสอบของผู้เข้าสอบ
 - ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 21 หน้า (รวมปก คำชี้แจง คำที่กำหนดให้ และตารางธาตุ)
 - กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 34 หน้า (รวมปก)
- เอกสารทั้งสองชุดอยู่ในสภาพเรียบร้อย และในแต่ละชุดห้ามแยกหรือฉีกกระดาษออกจากกัน
- ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำข้อสอบ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลาสอบ” นักเรียนต้องหยุดทำข้อสอบทันที และวางเอกสารข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎี อุปกรณ์เครื่องเขียน เครื่องคิดเลข ไม้บรรทัด และรอให้กรรมการเก็บข้อสอบก่อนออกจากห้องสอบ
- การทำข้อสอบ มีระเบียบดังนี้
 - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบด้วยปากกาสีน้ำเงินที่วางไว้บนโต๊ะสอบเท่านั้น หากเขียนด้วยดินสอจะ ไม่ได้รับการตรวจ
 - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบให้ตรงกับข้อ ในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น ห้ามเขียนนอกกรอบหรือด้านหลังของกระดาษคำตอบ
 - กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่า และเขียนใหม่ให้ชัดเจนภายในกรอบที่กำหนดให้ ห้ามลบด้วยน้ำยาหรือวัสดุลบคำผิด
 - ห้ามทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นในกระดาษคำตอบ หากจำเป็นให้ทดหรือเขียนในกระดาษข้อสอบเท่านั้น
- โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีคำนวณตามคำสั่งของโจทย์ในแต่ละข้อ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ให้ตอบเป็นเลขทศนิยม หรือเลขนัยสำคัญตามที่กำหนดในโจทย์แต่ละข้อ หากข้อใดไม่ระบุให้ตอบโดยคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
- อนุญาตให้รับประทานอาหารว่างที่วางไว้บนโต๊ะในระหว่างการสอบได้
- อนุญาตให้เข้าห้องน้ำในกรณีจำเป็นเท่านั้น โดยยกมือ ร้องกรรมการผู้คุมสอบอนุญาต (กรรมการลงบันทึกในใบบันทึกรายงานเหตุการณ์ในระหว่างการสอบ)
- ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
- ห้ามนำเอกสารและอุปกรณ์ใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- ห้ามพูดคุย หรือปรึกษากันในระหว่างทำการสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตามนักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที

Physical Constants

Avogadro constant, N_A	$= 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Faraday's constant, F	$= 96,485 \text{ C mol}^{-1}$
atomic mass unit, amu	$= 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$	mass of electron, m_e	$= 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
charge of electron, e	$= 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$	Planck constant, h	$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
gas constant, R	$= 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	speed of light in vacuum, c	$= 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

SI Prefixes

pico-	nano-	micro-	milli-	centi-	deci-	kilo-	mega-	giga-
p	n	μ	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

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

Formulae and Equations

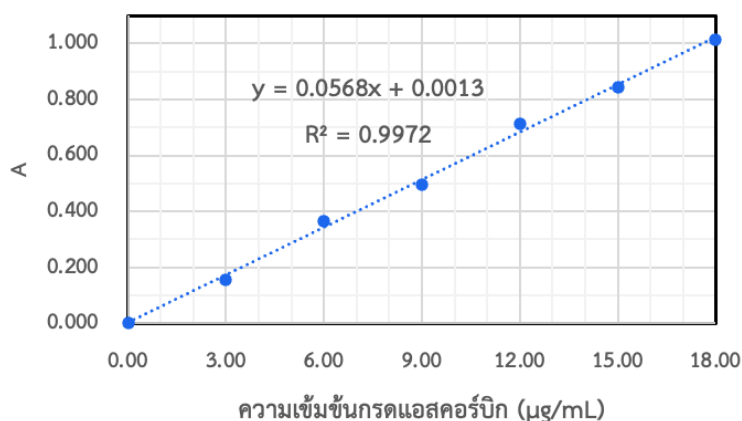
Arrhenius equation:	$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$
Heisenberg's uncertainty principle:	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$
Nernst's equation:	$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$ ที่ 25 °C
Gibb's free energy:	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$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

Periodic Table of the Elements

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

โจทย์ข้อที่ 1 (10 คะแนน)

ส้มโอเป็นผลไม้ที่มีปริมาณวิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิกสูง โดยกรดแอสคอร์บิกดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่น 265 nm จึงสามารถใช้ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance, A , ไม่มีหน่วย) นี้หาปริมาณของกรดแอสคอร์บิกในตัวอย่างได้ (ดังรูป) แต่กรดแอสคอร์บิกถูกออกซิไดส์และสลายตัวได้ง่ายระหว่างการเก็บรักษา โดยปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว ได้แก่ แสง ค่า pH ปริมาณออกซิเจน ปริมาณน้ำตาล และอุณหภูมิ



หากทำการทดลองคั้นน้ำส้มโอ (ที่มีกรดแอสคอร์บิก 61.29 mg/100 mL) จากนั้นเจือจาง 40.00 เท่าด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ แล้วเก็บไว้ภายใต้ภาวะที่แตกต่างกัน หาปริมาณกรดแอสคอร์บิกทุกชั่วโมงด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสง และนำผลที่ได้ไปพล็อตแบบต่าง ๆ ได้ผลดังตาราง

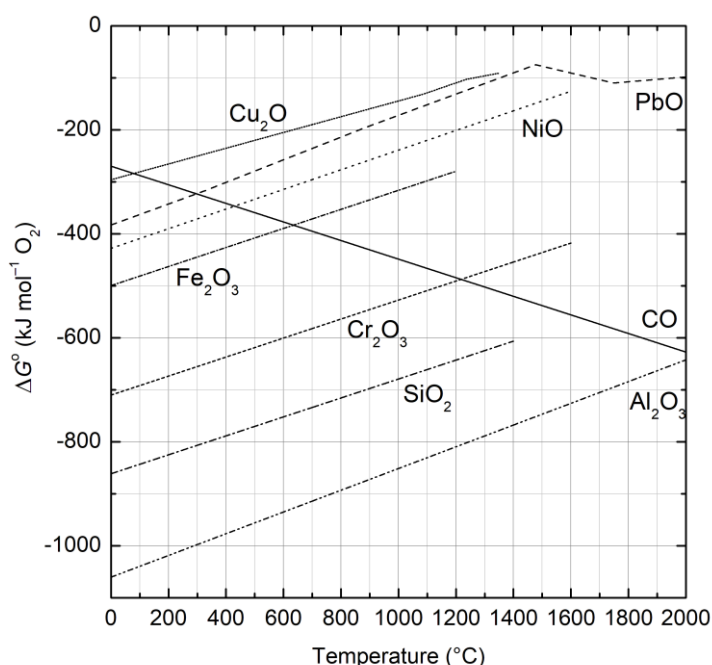
ภาวะการเก็บรักษา	แกน x เป็นเวลา (ชั่วโมง) และแกน y เป็น A		แกน x เป็นเวลา (ชั่วโมง) และแกน y เป็น $\ln A$		แกน x เป็นเวลา (ชั่วโมง) และแกน y เป็น $1/A$	
	ความชัน	R^2	ความชัน	R^2	ความชัน	R^2
1. pH 3.40 เก็บไม่ให้โดนแสง ที่ 25 °C	-0.0881	0.9973	-0.0716	0.9741	0.3307	0.9058
2. pH 3.40 เก็บไม่ให้โดนแสง ที่ 50 °C	-0.1192	0.9979	-0.3032	0.9228	0.9958	0.7353
3. pH 5.40 เก็บไม่ให้โดนแสง ที่ 25 °C	-0.1007	0.9971	-0.0889	0.9702	0.4614	0.8873
4. pH 3.40 และเติมน้ำตาลฟรักโทส 3% เก็บไม่ให้โดนแสง ที่ 25 °C	-0.0565	0.9943	-0.0858	0.9874	0.1327	0.9707
5. pH 3.40 เก็บให้แสงแดดส่องถึง ที่ 25 °C	-0.1286	0.9969	-0.4124	0.8490	2.3230	0.5535

- 1.1 (1 คะแนน) การสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกในน้ำส้มโอมีอันดับของปฏิกิริยาเป็นเท่าใดเมื่อเทียบกับกรดแอสคอร์บิก และทราบได้อย่างไร
- 1.2 (3 คะแนน) กรดแอสคอร์บิกในน้ำส้มโอ (pH 3.40) ซึ่งเก็บไม่ให้โดนแสง ที่ 25 °C มีค่าคงที่อัตราของการสลายตัว (k) เท่าใด (พร้อมระบุหน่วยให้ถูกต้อง) และมีค่าครึ่งชีวิตเท่าใด
- 1.3 (2 คะแนน) พลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกในน้ำส้มโอ (pH 3.40) ที่เก็บไม่ให้โดนแสง มีค่าเท่าใด

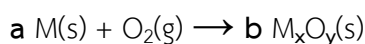
- 1.4 (2 คะแนน) การสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกในน้ำส้มโอซึ่งเก็บไม่ให้อ่อนแสง ที่ 25 °C มีอันดับของปฏิกิริยาเป็นเท่าใดเมื่อเทียบกับ $[H^+]$
- 1.5 (1 คะแนน) การเติมน้ำตาลฟรักโทสลงในน้ำส้มโอทำให้การสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร และมีกระบวนการเช่นใดที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงนั้น
- 1.6 (1 คะแนน) จากผลการทดลองข้างต้น การทำน้ำส้มโอคั้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ OTOP ควรเก็บน้ำส้มโอคั้นอย่างไรบ้าง เพื่อรักษาปริมาณกรดแอสคอร์บิกไว้นานยิ่งขึ้น

โจทย์ข้อที่ 2 (10 คะแนน)

แผนภาพเอลลิงแฮม (Ellingham diagram) ดังแสดง เป็นกราฟที่พล็อตค่า ΔG° ของการเกิดสารประกอบออกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งนำไปใช้หาวิธีแยกโลหะออกจากแร่

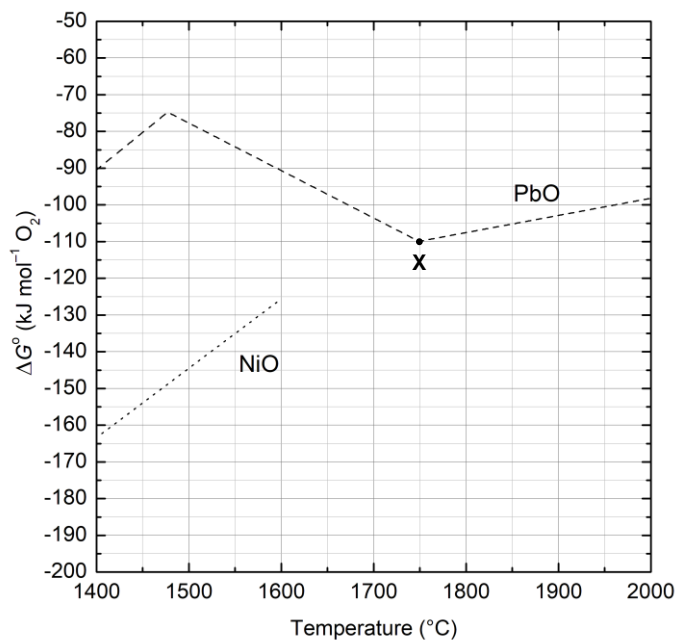


ค่า ΔG° ในแผนภาพเอลลิงแฮมเป็นค่าที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน 1 mol ซึ่งสอดคล้องกับสมการ



- 2.1 (0.5 คะแนน) เขียน b และ y ในรูปของ a และ x
- 2.2 (0.5 คะแนน) กราฟในแผนภาพมีลักษณะเป็นเส้นตรงเมื่อมีค่าใดคงที่บ้าง
- 2.3 (2 คะแนน) เขียนสมการเคมีที่สอดคล้องกับ $\Delta_f H^\circ$ ของ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ และแสดงวิธีคำนวณ (ในหน่วย kJ mol^{-1})
- 2.4 (1.5 คะแนน) วาดกราฟของ $\text{CO}_2(\text{g})$ ลงในแผนภาพเอลลิงแฮม และอธิบายที่มาของกราฟที่วาด (กำหนดให้ $\Delta_f H^\circ$ ของ $\text{CO}_2(\text{g})$ มีค่าเท่ากับ $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)
- 2.5 (2 คะแนน) ปฏิกิริยาใดต่อไปนี้เกิดขึ้นได้เองในทางอุณหพลศาสตร์ พร้อมทั้งแสดงวิธีคำนวณ
- ปฏิกิริยาที่ 1: $3\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{Al}(\text{s}) \rightarrow 3\text{Si}(\text{s}) + 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ที่ 25 °C
- ปฏิกิริยาที่ 2: $\text{PbO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ ที่ 200 °C

- 2.6 (1.5 คะแนน) การออกซิไดส์พื้นผิวของแผ่นซิลิคอน (Si) ด้วยแก๊สออกซิเจนเพื่อให้เกิดฟิล์มบางของ SiO_2 เป็นขั้นตอนหนึ่งในการผลิตชิปคอมพิวเตอร์ คำนวณการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน ΔU (ในหน่วย kJ) เมื่อซิลิคอน 7.025 g ทำปฏิกิริยาพอดีกับแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 900.0 °C และความดัน 1.0 atm
- 2.7 (2 คะแนน) เขียนสมการเคมีที่สอดคล้องกับกระบวนการที่เกิดขึ้นที่จุด X และคำนวณ ΔS° (ในหน่วย $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) ของกระบวนการนั้น โดยให้แสดงวิธีคิดด้วย



(แผนภาพนี้เป็นภาพขยายของแผนภาพเอลลิงแฮมข้างต้น)

โจทย์ข้อที่ 3 (10 คะแนน)

คอมพิวเตอร์ทั่วไปจัดเก็บข้อมูลและประมวลผลในหน่วยย่อยที่เรียกว่า บิต (bit) ซึ่งแทนด้วย 0 และ 1 ลักษณะนี้คล้ายกับอิเล็กตรอนที่อยู่ได้ในสองสถานะสปิน (spin state) คือ ขึ้น (up) และ ลง (down) อิเล็กตรอนสปินจึงเป็นทางเลือกหนึ่งของการพัฒนาควอนตัมบิตหรือคิวบิต (qubit) ซึ่งเป็นหน่วยย่อยของควอนตัมคอมพิวเตอร์ที่สามารถเก็บข้อมูลได้มากกว่าและประมวลผลได้เร็วกว่า เพราะคิวบิตนั้นนอกจากจะอยู่ในสถานะทั้งสอง (0 และ 1) ได้แล้ว ยังสามารถอยู่ในสถานะผสม (mixed state) ซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่เรียกว่า “การซ้อนทับ (superposition)” ได้อีกด้วย

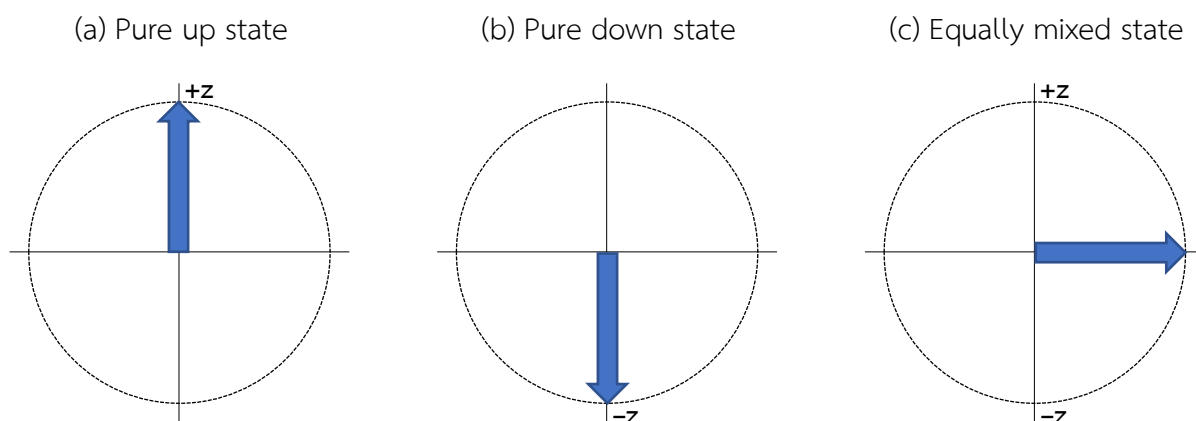
- 3.1 (2 คะแนน) ทำเครื่องหมายหน้าอะตอมอิสระหรือโลหะทรานซิชันที่มีสถานะออกซิเดชันตามที่กำหนดในกระดาษคำตอบซึ่งทำให้ระดับพลังงานย่อยของวงนอกสุด (outermost subshell) มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว
- 3.2 (2 คะแนน) หากต้องใช้โฟตอนความถี่ 803.5 MHz ในการกระตุ้นอะตอม ^7Li เทคโนโลยีการควบคุมแสงความยาวคลื่นประมาณ $1\ \mu\text{m}$ จากคอมพิวเตอร์ทั่วไปจะเหมาะสมต่อการใช้งานในควอนตัมคอมพิวเตอร์ที่ใช้อะตอม ^7Li ด้วยหรือไม่ หากไม่เหมาะสม ควรเลือกใช้สารที่มีช่องว่างระหว่างพลังงาน (energy gap) ประมาณเท่าใดมาเป็นคิวบิต
- 3.3 (1 คะแนน) สารโลหะอินทรีย์ (organometallic compound) ของ Tb^{III} อาจใช้แทนอะตอม ^7Li เพราะมีช่องว่างระหว่างพลังงานที่เหมาะสมและมีความเสถียรมากกว่า จึงไม่ต้องใช้งานที่อุณหภูมิต่ำมาก อธิบายสาเหตุที่ Tb^{III} สามารถใช้เป็นคิวบิตได้

เพื่ออธิบายปรากฏการณ์การซ้อนทับของสถานะสปินทั้งสอง มักเขียนฟังก์ชันคลื่น

$$\Psi = c_{\text{up}}\phi_{\text{up}} + c_{\text{down}}\phi_{\text{down}}$$

แทนสถานะผสมใด ๆ ที่อาจเกิดขึ้นของคิวบิต และโดยทั่วไป สามารถใช้เวกเตอร์หนึ่งหน่วย (ลูกศร) ที่ชี้ไปตามทิศทาง $+z$ และ $-z$ แทนสถานะ up และ down ได้ ตามที่ปรากฏในรูป (a) และ (b) ตามลำดับ ดังนั้นสถานะที่เกิดจากการผสมสถานะทั้งสองเท่า ๆ กันจึงแทนด้วยรูป (c)

หมายเหตุ สามารถคิดภาพแบบง่ายเช่นนี้ได้ เนื่องจากทั้งสองสถานะสปิน “ตั้งฉาก” หรือ “ออร์โธโกนัล (orthogonal)” กัน



3.4 (1 คะแนน) เติมเลขสัมประสิทธิ์ที่เหมาะสมของสถานะ (a) (b) และ (c)

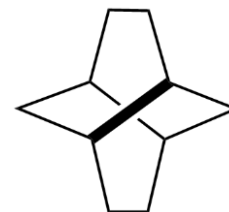
3.5 (3 คะแนน) เขียนฟังก์ชันตรีโกณมิติจากตารางข้างล่างที่ทำให้สัมประสิทธิ์ C_{up} และ C_{down} มีค่าที่ถูกต้องสำหรับสถานะผสมใด ๆ โดยที่ θ คือมุมที่เวกเตอร์สปินทำกับแกน +z วาดลูกศรแทนสถานะที่มีสัดส่วนในการผสมของสถานะ up และสถานะ down เป็น 3 : 1 และระบุค่าสัมประสิทธิ์ทั้งสองที่ mixed state นี้

$\sin \frac{\theta}{3}$	$\sin \frac{\theta}{2}$	$\sin \theta$	$\sin 2\theta$	$\sin 3\theta$	$\sin^2 \frac{\theta}{3}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 2\theta$	$\sin^2 3\theta$
$\cos \frac{\theta}{3}$	$\cos \frac{\theta}{2}$	$\cos \theta$	$\cos 2\theta$	$\cos 3\theta$	$\cos^2 \frac{\theta}{3}$	$\cos^2 \frac{\theta}{2}$	$\cos^2 \theta$	$\cos^2 2\theta$	$\cos^2 3\theta$
$\tan \frac{\theta}{3}$	$\tan \frac{\theta}{2}$	$\tan \theta$	$\tan 2\theta$	$\tan 3\theta$	$\tan^2 \frac{\theta}{3}$	$\tan^2 \frac{\theta}{2}$	$\tan^2 \theta$	$\tan^2 2\theta$	$\tan^2 3\theta$

3.6 (1 คะแนน) ตำแหน่งและโมเมนตัมเชิงเส้นไม่สามารถวัดค่าที่ถูกต้องแม่นยำได้พร้อมกัน ในทำนองเดียวกัน การวัดค่าพลังงานของสถานะและช่วงเวลาที่สถานะนั้นคงความเสถียรก็มีความสัมพันธ์ในลักษณะเดียวกัน ถ้าโมเลกุลแม่เหล็กชนิดหนึ่งคงความเสถียรได้เพียง 3 ps จะสามารถระบุค่าพลังงานได้แม่นยำถึงระดับขนาด (order of magnitude) ใดในหน่วย meV

Problem 4 (10 points)

Twistane ($C_{10}H_{16}$) is a polycyclic compound with rings permanently forced into the twist-boat conformation.

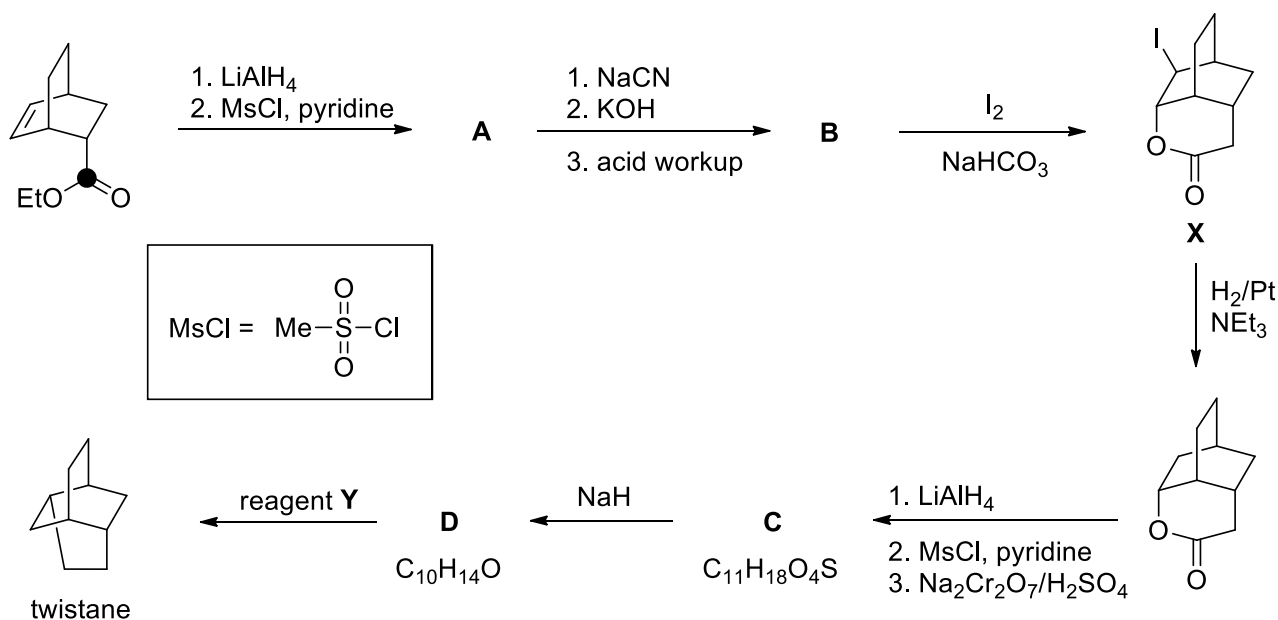


4.1 (0.5 point) How many stereogenic centers are there in twistane?

4.2 (1 point) In the given structure, use an arrow to identify each stereogenic center and assign its absolute configuration.

4.3 (1 point) How many stereoisomers are possible for twistane?

The synthesis of twistane was first reported by Whitlock in 1962. The scheme is as follows.



4.4 (4 points) What are the structures of compounds A-D?

4.5 (1 point) Conversion of D to twistane was done in basic condition. What is the reagent Y?

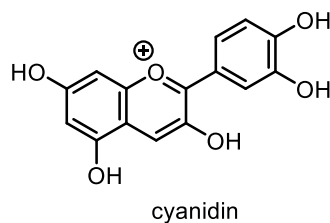
4.6 (0.5 point) There is a carbon labeled with (●) in the starting material. Where is this carbon in compound D?

4.7 (2 points) Propose a mechanism for the conversion of B to X.

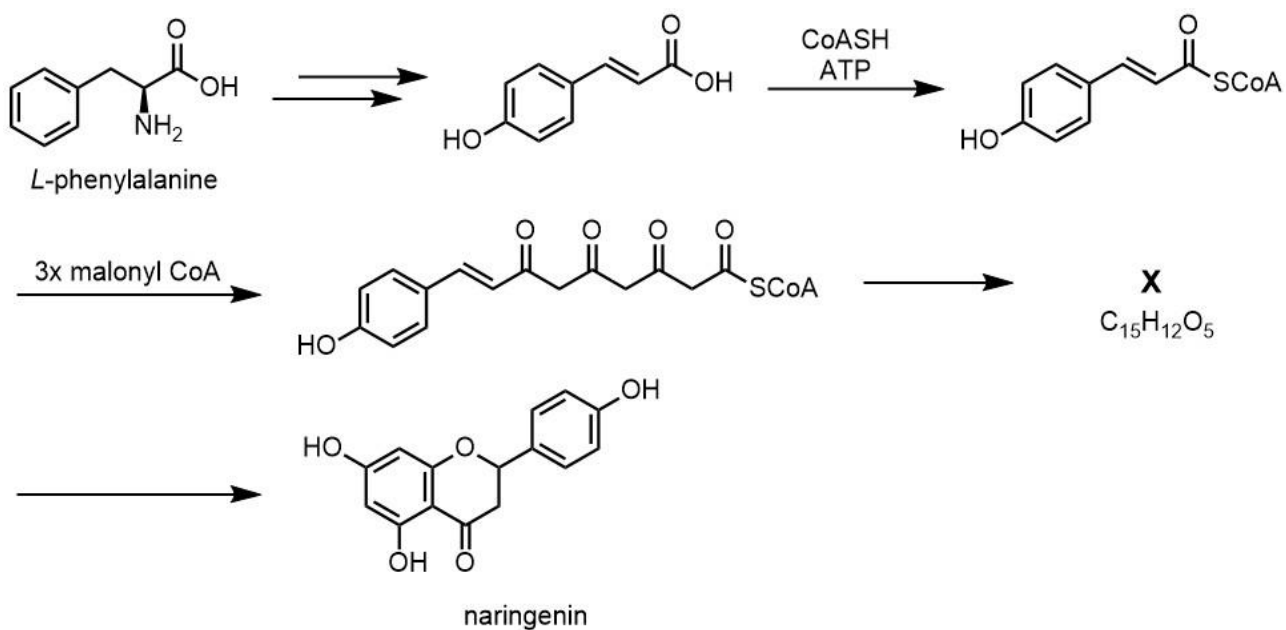
Problem 5 (11.5 points)

Anthocyanin is a class of natural pigments that are common in many plants such as orchids. Apart from their intense and attractive colors, most of them can function as acid-base indicators.

- 5.1 (1.5 points) Cyanidin is an anthocyanin found in orchids. Use an arrow to identify only ONE proton that is most likely to be deprotonated if one equivalent of strong base is used. Also provide your reasoning.

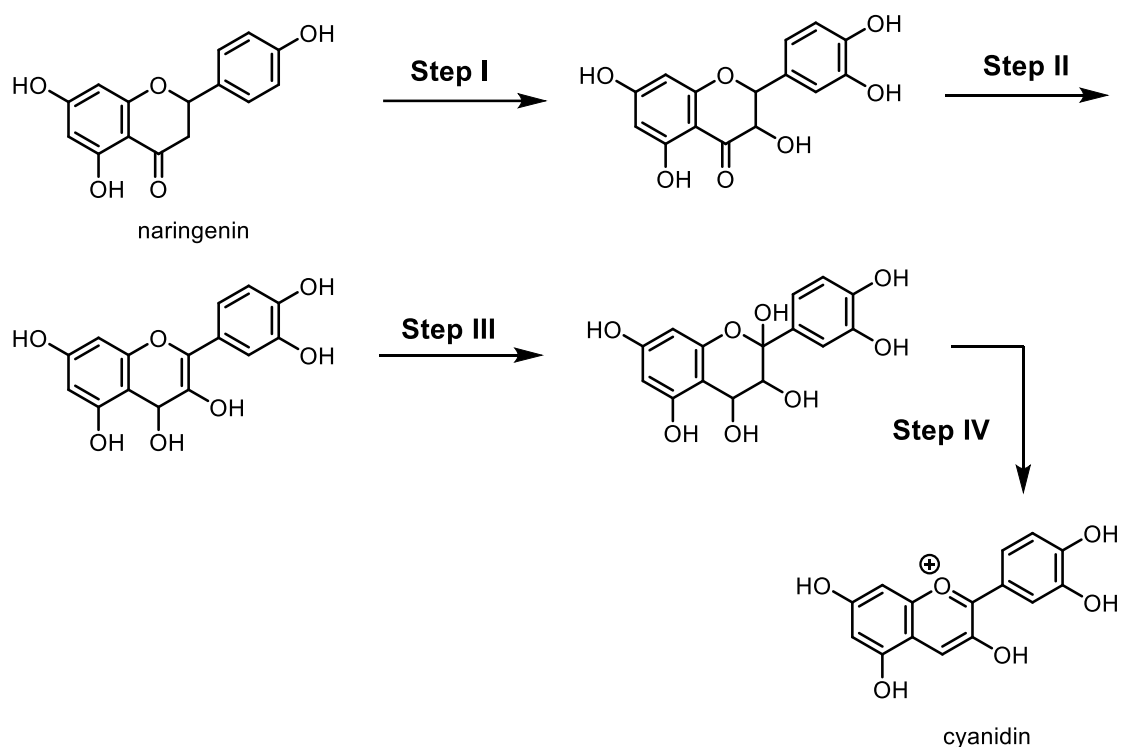


- 5.2 (1 point) A key intermediate in the biosynthesis of cyanidin is naringenin. From the scheme below, draw the structure of X.

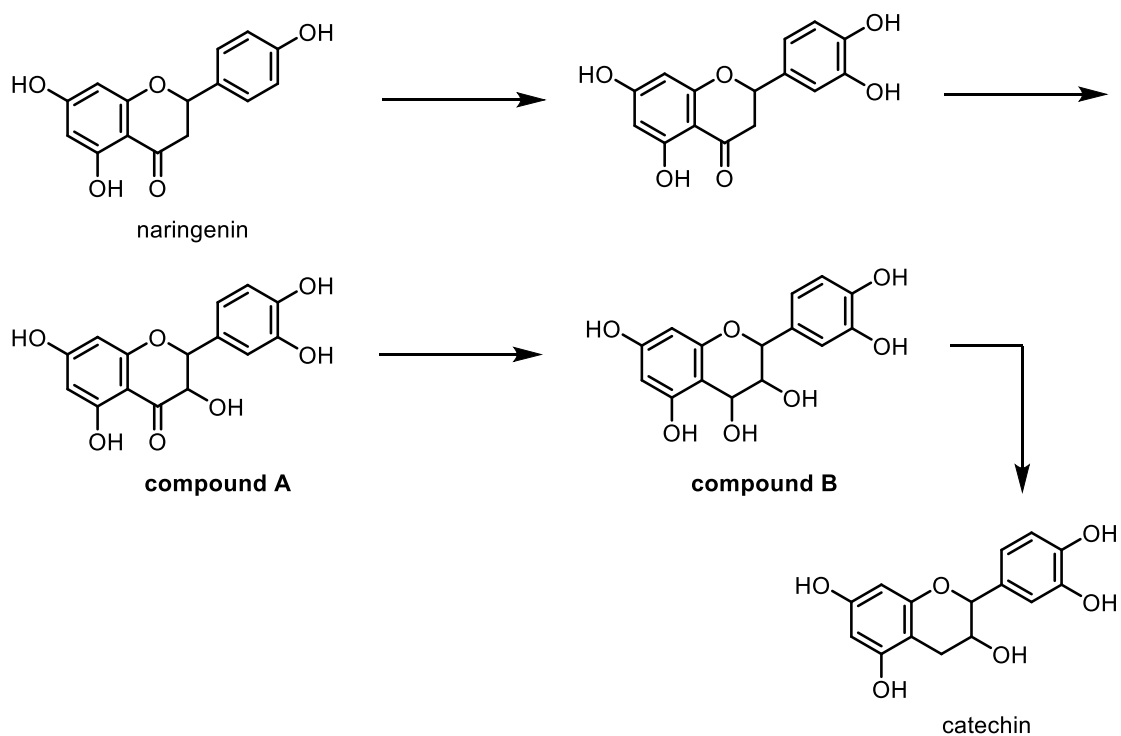


*CoA = coenzyme A

- 5.3 (2 points) Naringenin can undergo multiple steps of enzymatic transformations to cyanidin. From the scheme below, identify the type of reactions of each step (I-IV).



- 5.4 (1 point) Also, naringenin can be an intermediate that leads to the synthesis of another anthocyanin, namely catechin. Identify the maximum number of stereoisomers of compound A and B.



5.5 (1 point) From the scheme in question 5.4, draw the correct structure for (2*R*,3*S*)-catechin.

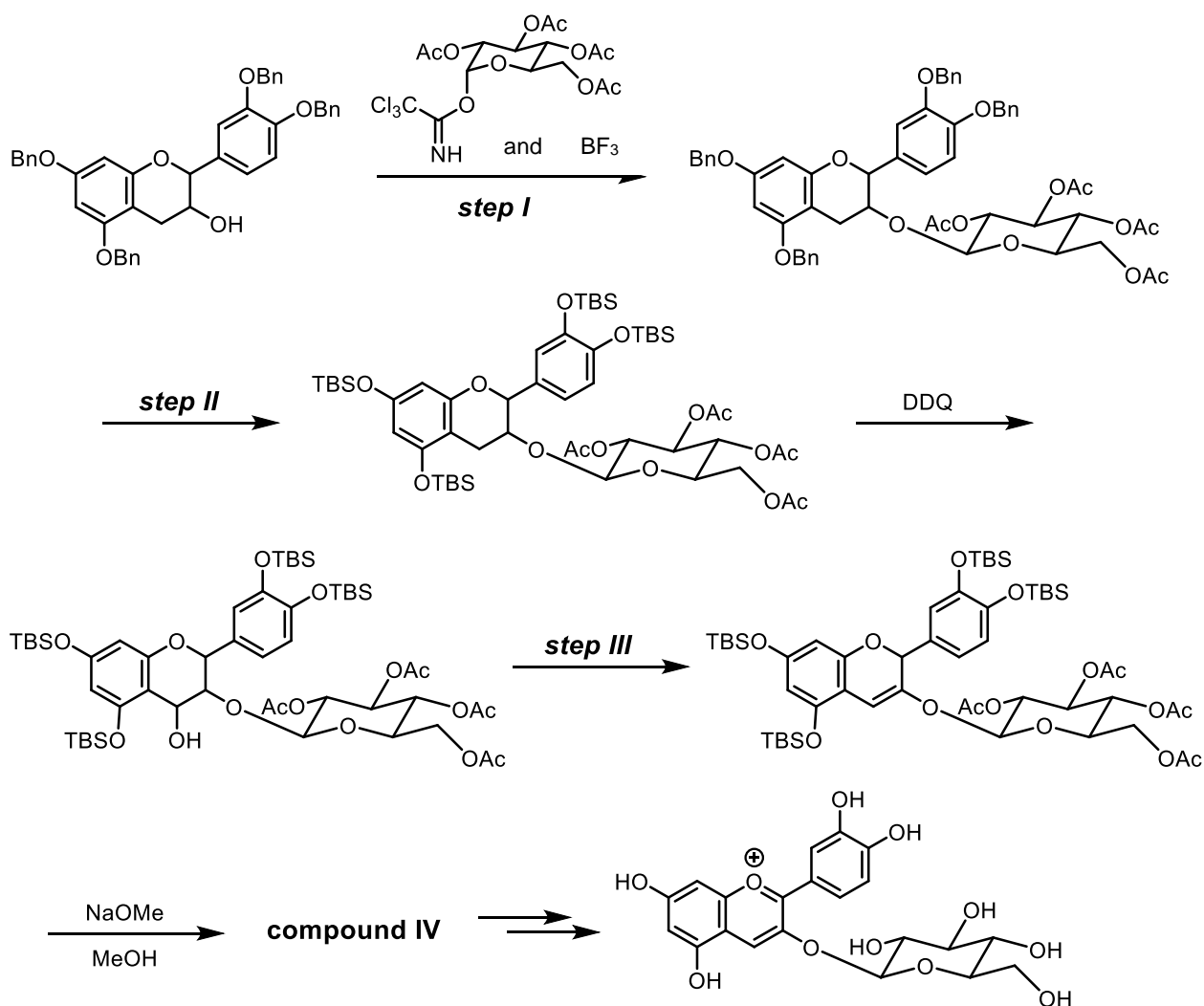
Hint: The numbering rule in a heterocyclic system always starts at the heteroatom in the ring.

5.6 (5 points) Cyanidin can also occur naturally as a glycoside. Kondo and coworkers proposed a synthesis pathway for cyanidin 3-*O*- β -D-glucoside as shown below.

5.6.1 Propose the mechanism for **step I** that explains the fact that only one stereoisomer is formed (as shown in the scheme).

5.6.2 Suggest suitable reagents for **steps II** and **III**. Some steps may require more than one reagent.

5.6.3 Identify the structure of compound IV.

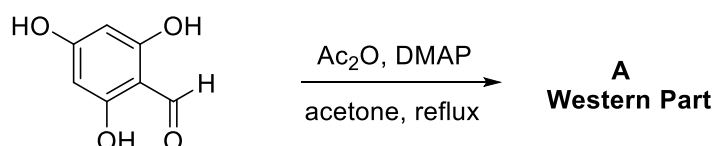


Bn = Benzyl; Ac= Acetyl; TBS = tert-butyldimethylsilyl; DDQ = 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone.

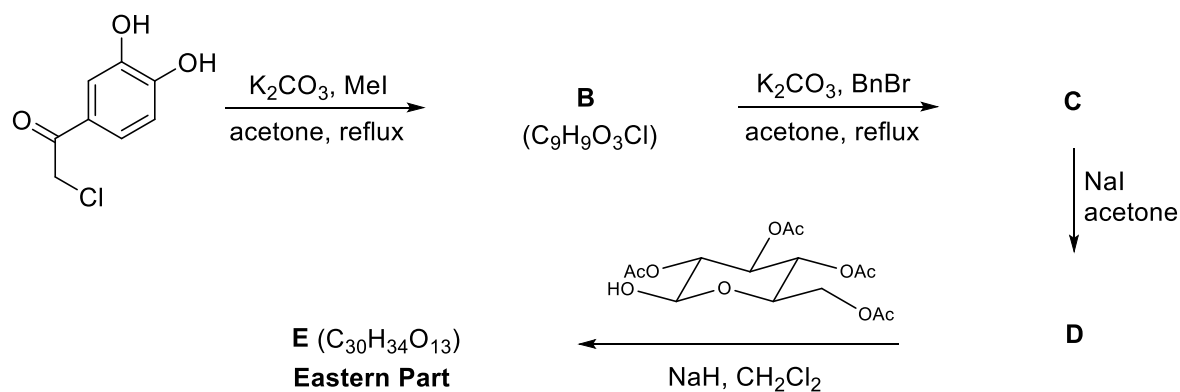
Problem 6 (8.5 points)

In addition to biosynthetic pathways, cyanidin may be synthesized by various methods. An example is a reported synthetic strategy which adopted the preparation of two parts so-called the ‘Western’ part (Compound **A**) and the ‘Eastern’ part (Compound **E**) of the molecule.

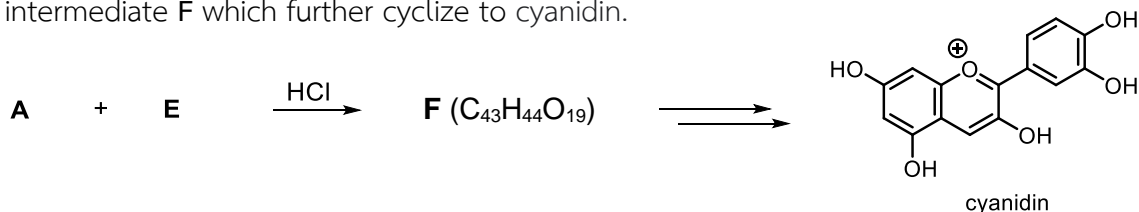
A route to Compound **A** could be synthesized from 2,4,6-trihydroxybenzaldehyde, the method of which is shown below.



Compound **E** can be prepared as follows:



A reaction of **A** and **E** in dry EtOAc promoted by anhydrous HCl resulted in the formation of intermediate **F** which further cyclize to cyanidin.



6.1 (5.5 points) Draw structures of Compounds **A** – **F**.

6.2 (1.5 points) Show an arrow-pushing mechanism for the formation of Compound **F**.

6.3 (1.5 points) Indicate what you should observe when each of the following compounds (2,4,6-trihydroxybenzaldehyde, compound **A**, and cyanidin) is reacted with each of the following reagents (2,4-dinitrophenylhydrazine, Tollens' reagent, and FeCl_3).

โจทย์ข้อที่ 7 (12 คะแนน)

กำหนดให้ MH_2 และ LH_3 เป็นโมเลกุลที่มีสมบัติกรด-เบสและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ 25°C เป็นดังนี้

โมเลกุล	K_a	ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน	E° (V)
MH_2 (150.0 g/mol)	$K_{a1} = ?$ $K_{a2} = 3.6 \times 10^{-12}$	$\text{M} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MH}_2$	+0.400
LH_3 (200.0 g/mol)	$K_{a1} = 7.5 \times 10^{-4}$ $K_{a2} = 2.0 \times 10^{-5}$ $K_{a3} = 8.0 \times 10^{-7}$	$\text{LH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{LH}_3$	+1.000
		$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.180
		$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.620

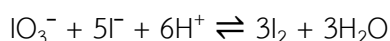
7.1 (1 คะแนน) สารละลายที่มีความเข้มข้นของ LH_2^- เท่ากับ LH_3^- มีค่า pH เท่าใด

7.2 (3 คะแนน) เมื่อผสมสารละลาย 0.0100 M MH_2 ปริมาตร 50.00 mL กับสารละลาย 0.0200 M NaOH ปริมาตร 20.00 mL พบว่า สารละลายผสมมีค่า pH เป็น 3.25 คำนวณ K_{a1} ของ MH_2

ทำการทดลองเพื่อวิเคราะห์สารละลายผสมตัวอย่างของ MH_2 และ LH_3 ตามขั้นตอนดังนี้

ตอน A

ไทเทรตสารละลายตัวอย่าง 25.00 mL ในกรด โดยมี KI มากเกินพอ พบว่า ที่จุดยุติต้องใช้สารละลาย 0.00175 M KIO_3 ปริมาตร 12.70 mL โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



ตอน B

เจือจางสารละลายตัวอย่าง 25.00 mL ให้มีปริมาตรเป็น 100.00 mL จากนั้นไทเทรตสารละลายเจือจางที่ได้ 10.00 mL พบว่า ที่จุดยุติต้องใช้สารละลาย 0.0800 M NaOH ปริมาตร 10.16 mL

7.3 (2 คะแนน) ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา $\text{MH}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{M} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$

และของปฏิกิริยา $\text{LH}_3 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{LH} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$ เป็นเท่าใด

7.4 (4 คะแนน) คำนวณความเข้มข้นของ MH_2 และ LH_3 ในสารละลายผสมตัวอย่างเริ่มต้นในหน่วย g/L

7.5 (2 คะแนน) ข้อความต่อไปนี้ถูกหรือผิด

..... ที่ pH 9.00 ในสารละลาย MH_2 มี $[\text{M}^{2-}] > [\text{MH}^-]$

..... กราฟการไทเทรตสารละลาย LH_3 ด้วยสารละลาย NaOH จะเห็นจุดสมมูล 3 จุดอย่างชัดเจน

..... cresol red (ช่วงการเปลี่ยนสี pH 7.2–8.8 เหลือง–แดง) เป็นอินดิเคเตอร์ที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการ

ไทเทรต $\text{LH}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{LNa}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

..... LH_3 เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า MH_2 ที่ภาวะมาตรฐาน

โจทย์ข้อที่ 8 (6 คะแนน)

สีย้อม **MWIT** พัฒนาโดยโรงเรียนมหิตลิวทยาสุรณ เป็นอินดิเคเตอร์รีดอกซ์ (redox indicator) มีสีต่างกันในการละลายที่มีศักย์ไฟฟ้า (E_{soln}) ต่างกัน นักเรียนกลุ่มหนึ่งต้องการแสดงกลวิทยาศาสตร์ (science show) ที่ไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนสีสารละลายได้ โดยผสมสีย้อม **MWIT** กับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นน้ำยามหัศจรรย์ จากนั้นต่อขั้วไฟฟ้าเชื่อมกับแบตเตอรี่ จุ่มในน้ำยามหัศจรรย์ แล้วให้กระแสไฟฟ้าคงที่ ทำให้ E_{soln} เปลี่ยนไป และสีย้อม **MWIT** เปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงิน

กำหนดข้อมูลดังนี้

- นิยาม E_{soln} เป็นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีครึ่งเซลล์ซ้ายมือเป็นขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน และครึ่งเซลล์ขวามือเป็นขั้วไฟฟ้าเฉื่อย (เช่น แพลทินัม) จุ่มในน้ำยามหัศจรรย์
- สีย้อม **MWIT** มีสีเหลืองเมื่อ $E_{\text{soln}} < 0.600 \text{ V}$ และมีสีน้ำเงินเมื่อ $E_{\text{soln}} > 0.660 \text{ V}$
- น้ำยามหัศจรรย์เตรียมได้โดยปิเปตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ล้างแผล (ความเข้มข้น 3.06 \%w/v) ปริมาตร 10.00 mL เจือจางด้วยกรดไฮโดรคลอริกในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 500.0 mL แล้วผสมกับสีย้อม **MWIT** ปริมาณน้อยมากจนถือว่า E_{soln} ขึ้นกับครึ่งปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว สารละลายมี $[\text{H}^+] = 1.00 \text{ M}$ ตลอดเวลา และในน้ำยามหัศจรรย์นี้เริ่มต้นไม่มีออกซิเจน
- การแยกสลายด้วยไฟฟ้า (electrolysis) ที่เกิดขึ้นที่แอโนด คือ ปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้แก๊สออกซิเจนและโปรตอน ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานที่ 25°C ของครึ่งปฏิกิริยานี้เท่ากับ $+0.680 \text{ V}$ และถือว่าปฏิกิริยาที่แคโทดไม่ส่งผลต่อ E_{soln}

- 8.1 (1 คะแนน) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำยามหัศจรรย์ที่เตรียมได้ในหน่วยโมลาร์เป็นเท่าใด
- 8.2 (1 คะแนน) เขียนสมการที่ดุลของครึ่งปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่แอโนด พร้อมระบุสถานะ
- 8.3 (0.5 คะแนน) ระบุสถานะออกซิเดชันของออกซิเจนในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
- 8.4 (3.5 คะแนน) คำนวณกระแสไฟฟ้าคงที่จากแบตเตอรี่ที่น้อยที่สุดที่ต้องใช้เพื่อเปลี่ยนสีน้ำยามหัศจรรย์จากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงินภายในเวลา 60.0 วินาที ที่ 25°C

โจทย์ข้อที่ 9 (11 คะแนน)

9.1 (5 คะแนน) Chromium(III) ion ทำปฏิกิริยากับ NaOH ให้ตะกอนสีเขียวของ chromium(III) hydroxide ซึ่งละลายใน NaOH มากเกินไป เกิดสารเชิงซ้อน $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$

กำหนดให้ ที่ 25°C K_{sp} ของ $\text{Cr}(\text{OH})_3 = 6.3 \times 10^{-31}$

K_f ของ $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- = 8.0 \times 10^{29}$

9.1.1 pH ต่ำสุดที่สามารถตกตะกอน $\text{Cr}(\text{OH})_3$ จากสารละลายที่มี Cr^{3+} เข้มข้น 0.075 M เป็นเท่าใดที่ 25°C

9.1.2 เขียนขั้นตอนการเตรียมสารละลาย Cr^{3+} เข้มข้น 0.075 M ปริมาตร 250 mL จากของแข็ง $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (400.0 g/mol)

9.1.3 คำนวณมวลสูงสุดของ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ที่ละลายได้ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 9.00 ปริมาตร 1.00 L ที่ 25°C

9.2 (4 คะแนน) เมื่อนำสารละลาย $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ มาเติมสารละลาย ammonia และสารละลาย potassium chloride จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน A ที่เป็น octahedral complex แยกของแข็ง A มาทดลอง ได้ผลการทดลองดังนี้

i) นำสาร A 0.572 g ไปเผาไหม้เมื่อมี O_2 มากเกินไป พบว่า เกิด CrO_3 0.235 g

ii) ละลายสาร A 0.126 g ในน้ำปริมาตร 25.0 mL แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลาย HCl เข้มข้น 0.100 M พบว่า ที่จุดยุติ ใช้สารละลาย HCl ปริมาตร 25.87 mL

iii) ละลายสาร A 0.326 g ในน้ำ 10.00 g สารละลายที่ได้มีจุดเยือกแข็ง -0.72°C

(K_f ของน้ำ = $1.86^\circ\text{C kg/mol}$)

ระบุ van't Hoff factor (i) สูตรโมเลกุลที่แสดงส่วนที่เป็นสารเชิงซ้อน (coordination sphere) ให้ชัดเจน และเขียนชื่อของสารประกอบเชิงซ้อน A เป็นภาษาอังกฤษตามหลัก IUPAC

9.3 (2 คะแนน) นำเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าจุ่มในสารละลาย $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ต่อกับเซลล์เคมีไฟฟ้าอีก 2 เซลล์แบบอนุกรม โดยเซลล์ที่ 2 ประกอบด้วยสารละลายของ Os^{n+} และ NO_3^- และเซลล์ที่ 3 ประกอบด้วยสารละลายของ X^+ เมื่อเวลาผ่านไป 30 นาที พบว่า มีโลหะเกาะที่ขั้วไฟฟ้าของแต่ละเซลล์ดังนี้

เซลล์ที่ 1 มี chromium 1.51 g

เซลล์ที่ 2 มี osmium 4.14 g

เซลล์ที่ 3 มี X 9.40 g

9.3.1 เขียนชื่อเกลือ nitrate ของ Os^{n+} เป็นภาษาอังกฤษ

9.3.2 X คือธาตุใด

โจทย์ข้อที่ 10 (10 คะแนน)

กำหนดให้ อะตอมหรือไอออนในโครงสร้างผลึกเรียงชิดกัน และขนาดของอะตอมหรือไอออนไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ที่ความดัน 1 atm เหล็ก (iron, Fe) มี 3 อัญรูปหลัก

- ที่อุณหภูมิปกติ เหล็กอยู่ในรูปที่เรียกว่า ferrite หรือ α -Fe มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์กลางตัว (body-centered cubic, bcc) และมีความหนาแน่น 7.874 g cm^{-3}
- ที่อุณหภูมิสูงกว่า 912°C โครงสร้างจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่เรียกว่า austenite หรือ γ -Fe มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์กึ่งกลางหน้า (face-centered cubic, fcc)
- ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1394°C โครงสร้างผลึกของเหล็กจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่อะตอมมีเลขโคออร์ดิเนชันลดลงเหลือ 2 ใน 3 ของอัญรูปที่ 912°C

10.1 (2 คะแนน) หน่วยเซลล์ของ α -Fe มีมวลกี่กรัม และมีความยาวด้านกึ่งพิโคเมตร

10.2 (1.5 คะแนน) ปริมาตรของอะตอม Fe ใน 1 หน่วยเซลล์ของ γ -Fe คิดเป็นกี่ลูกบาศก์เซนติเมตร

10.3 (1.25 คะแนน) γ -Fe มีความหนาแน่นเป็นกี่เท่าของ α -Fe

10.4 (0.5 คะแนน) หน่วยเซลล์ของเหล็กที่อุณหภูมิ 1394°C มีโครงสร้างผลึกแบบใด

10.5 (1.25 คะแนน) การปรับปรุงคุณภาพของเหล็กให้เป็นเหล็กกล้าสามารถทำได้ด้วยการเติมอะตอมคาร์บอนเข้าไปในหน่วยเซลล์ของเหล็ก

10.5.1 ช่องว่างออกเตฮีดรัลใน γ -Fe มีเส้นผ่านศูนย์กลางยาวกี่พิโคเมตร

10.5.2 ถ้าอะตอมคาร์บอนมีรัศมีอะตอม 77 pm เข้าไปอยู่ในช่องออกเตฮีดรัลของ γ -Fe จะทำให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ใหม่นี้เปลี่ยนเป็นกี่ลูกบาศก์เซนติเมตร

10.6 (3.5 คะแนน) หนึ่งในสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก มีโครงสร้างผลึกที่ไอออนลบเรียงตัวเป็นโครงสร้างแบบชิดที่สุดชนิดลูกบาศก์ (ccp) และมีไอออนบวกเข้าไปอยู่ในช่องออกเตฮีดรัลทุกช่อง

10.6.1 วาดรูปแสดงตำแหน่งไอออนของเหล็กและออกซิเจนที่ระยะที่ระบุตามแกน z

กำหนดให้

○

= ไอออนบวก

×

= ไอออนลบ

10.6.2 สูตรอย่างง่ายของสารประกอบออกไซด์ชนิดนี้คืออะไร

10.6.3 เลขโคออร์ดิเนชันของไอออนลบเท่ากับเท่าใด

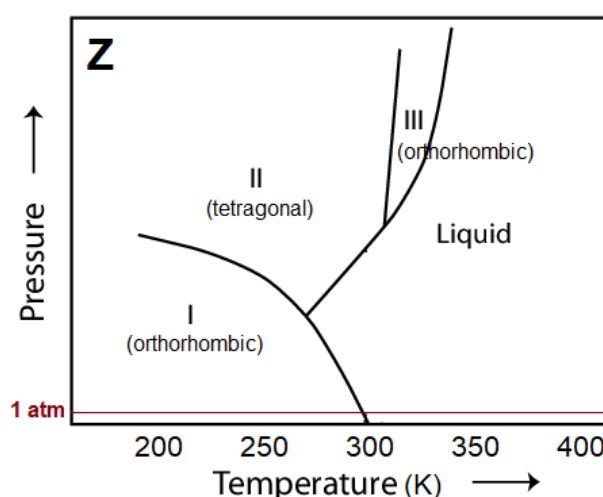
โจทย์ข้อที่ 11 (11 คะแนน)

ธาตุ X, Y และ Z เป็นธาตุต่างหมู่กัน โดยมีจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) ไม่เกิน 4 มีผลรวมของเลขควอนตัม n และ l ของอิเล็กตรอนตัวสุดท้ายที่บรรจุตามหลักการบรรจุอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่ไม่เกิน 5 โดยที่ผลรวม $(n+l)$ นี้ มีทั้งที่มากกว่า น้อยกว่า และเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนวงนอก

11.1 (1 คะแนน) โลหะทรานซิชันใดบ้างที่ตรงตามเงื่อนไขด้านบน

ข้อมูลเพิ่มเติมของแต่ละธาตุเป็นดังนี้

- สารประกอบออกไซด์ที่รู้จักโดยทั่วไปของธาตุ X เป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง
- Y เกิดสารประกอบกับ Z ในรูป dimer ได้
- เฟสไดอะแกรมของธาตุ Z เป็นดังแสดง



ตอบคำถามต่อไปนี้โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ เขียนชื่อสารด้วยตัวอักษรอังกฤษ

- 11.2 (1 คะแนน) วาดรูปโครงสร้างของสารประกอบ dimer ของ YZ ที่เห็นมุมและรูปร่างที่ชัดเจน
- 11.3 (2 คะแนน) ระบุชื่อและสูตรของกรดออกไซด์ของ X ที่มี X 1 อะตอมที่เป็นไปได้ และตามหลัก VSEPR มุมพันธะรอบอะตอมกลางของกรดนี้มีค่าประมาณเท่าใด
- 11.4 (1 คะแนน) การจัดอิเล็กตรอนแบบย่อ (noble gas core notation) ของ Z เป็นอย่างไร
- 11.5 (1 คะแนน) หากวาง Z ไว้บนมีอนาน ๆ Z จะอยู่ในสถานะใด หากความหนาแน่นของ Z ในรูปของแข็งมีค่า 5.9 g/cm^3 และความหนาแน่นของ Z ในรูปของแข็งและของเหลวต่างกัน 3.4% เมื่อนำของแข็ง Z 125 g มาทำให้เป็นของเหลว ที่ 30°C ปริมาตรของ Z จะมีค่าเท่าใดในหน่วย mL (ตอบทศนิยม 1 ตำแหน่ง)
- 11.6 (5 คะแนน) เขียนแผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบออกไซด์ XO ที่เกิดจากการผสมออร์บิทัลวงนอกสุดชนิดเดียวกันและเกิด s-p mixing โดยเลือกธาตุที่สอดคล้องกับแผนภาพที่ให้ และใช้ตัวเลือก a-s (ในกระดาษคำตอบ) ใส่ลงในกรอบ การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ XO ตามแผนภาพนี้เป็นอย่างไร อันดับพันธะของ XO มีค่าเท่าใด ความยาวพันธะเป็นอย่างไรเมื่อเทียบกับความยาวพันธะของ X_2

โจทย์ข้อที่ 12 (10 คะแนน)

ทฤษฎีสถานะผลึก (crystal field theory) และทฤษฎีสถานะลิแกนด์ (ligand field theory) สามารถนำมาใช้อธิบายสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อน ในทางกลับกันถ้าทราบสมบัติแม่เหล็กก็สามารถวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนได้ สมบัติแม่เหล็กจะเชื่อมโยงกับแมกเนติกโมเมนต์ (magnetic moment) ในสารประกอบเชิงซ้อน อันเป็นผลมาจากจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว (unpaired electron) ของอะตอมกลางในไอออนเชิงซ้อน โดยคำนวณได้จาก $\mu_B = \sqrt{n(n+2)}$ เมื่อ μ_B คือ แมกเนติกโมเมนต์ มีหน่วยเป็น Bohr magneton (BM) และ n คือจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวของอะตอมกลางในไอออนเชิงซ้อน

12.1 (3 คะแนน) สารประกอบเชิงซ้อน A และ B ประกอบด้วยไอออนเชิงซ้อนประจุลบของ Fe(II) และ Ni(II) ตามลำดับ มีลิแกนด์เป็น CN^- ทั้งหมด ทั้งสาร A และ B มีค่าแมกเนติกโมเมนต์เท่ากับศูนย์ โดยไอออนเชิงซ้อนในสาร A มีประจุเป็น 2 เท่าของไอออนเชิงซ้อนในสาร B

12.1.1 จากสมบัติแม่เหล็กของสาร A และ B ทำนายสูตรเคมีของไอออนเชิงซ้อนประจุลบในสาร A และ B

12.1.2 เขียนแผนภาพพลังงานของ d ออร์บิทัลของไอออนเชิงซ้อนในสาร A และ B ที่ระบุชนิดของ d ออร์บิทัลและเติมอิเล็กตรอนให้สมบูรณ์

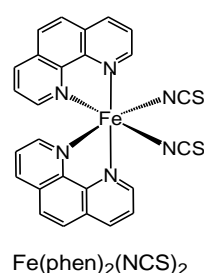
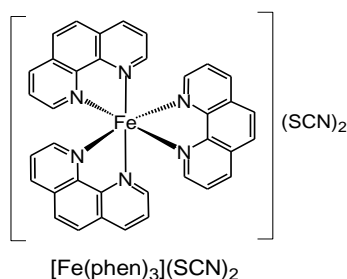
12.2 (2 คะแนน) สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะพลวงมีสูตรอย่างง่ายเป็น $(\text{NH}_4)_2[\text{SbCl}_6]$ มีสมบัติแม่เหล็กเป็นไดอะแมกเนติก ถ้าสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวเป็นของผสมของสารประกอบที่มีไอออนเชิงซ้อน $[\text{SbCl}_6]^-$ และ $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ ในสัดส่วน 1:1 X และ Y มีค่าเท่าใด และสูตรของสารประกอบทั้งสองชนิดคืออะไร

12.3 (5 คะแนน) Spin crossover (SCO) เป็นสมบัติของสารเชิงซ้อนที่สามารถเปลี่ยนสถานะของสปิน (spin) ระหว่างแบบสปินสูง (high spin, HS) กับแบบสปินต่ำ (low spin, LS) ในปัจจุบันมีการวิจัยเรื่อง SCO อย่างแพร่หลาย ตั้งแต่การสังเคราะห์สารเชิงซ้อนที่มีสมบัติ SCO จนถึงการประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ เช่น การใช้เป็นเซ็นเซอร์และการใช้เป็นหน่วยความจำ ให้นักเรียนใช้ความรู้พื้นฐานในทฤษฎีสถานะผลึกและทฤษฎีสถานะลิแกนด์ ตอบคำถามต่อไปนี้

12.3.1 สารเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบทรงแปดหน้า มีจำนวนอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลแบบใดบ้างที่เกิดปรากฏการณ์ SCO ได้

12.3.2 เขียนแผนภาพระดับพลังงานของ d ออร์บิทัลที่เลือกในข้อ 12.3.1 มา 2 แบบ พร้อมเติมอิเล็กตรอนทั้ง HS และ LS และหาผลต่างแมกเนติกโมเมนต์ของ HS และ LS

12.3.3 สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{SCN})_2$ เมื่อให้ความร้อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ซึ่งมีโครงสร้างดังรูป ที่อุณหภูมิ 27 °C พบว่า สารทั้งสองมีแมกเนติกโมเมนต์เป็น 0 และ 4.90 BM ตามลำดับ

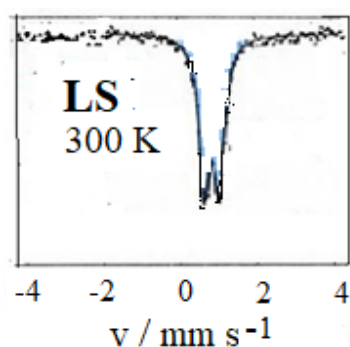


12.3.3.1 ข้อความใดบ้างถูกต้อง (เลือกคำตอบผิดติดลบ)

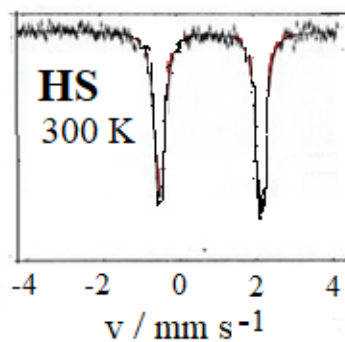
- ☐ สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{SCN})_2$ มีการจัดอิเล็กตรอนในออร์บิทัลแบบสปินต่ำ (LS) เนื่องจาก phen เป็นลิแกนด์สนามอ่อน (weak field ligand) มีผลทำให้ Δ มีค่าน้อยกว่าพลังงานในการเข้าคู่ (pairing energy)
- ☐ สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{SCN})_2$ มีการจัดอิเล็กตรอนในออร์บิทัลแบบสปินต่ำ (LS) เนื่องจาก phen เป็นลิแกนด์สนามแรง (strong field ligand) มีผลทำให้ Δ มีค่ามากกว่าพลังงานในการเข้าคู่ (pairing energy)
- ☐ สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ที่ phen ถูกแทนที่ด้วย NCS^- ทำให้ค่า Δ ลดลง มีผลทำให้พลังงานในการเข้าคู่ (pairing energy) มีค่ามากกว่า ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีการจัดอิเล็กตรอนในออร์บิทัลแบบสปินสูง (HS)
- ☐ สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ที่ phen ถูกแทนที่ด้วย NCS^- ทำให้ค่า Δ เพิ่มขึ้น มีผลทำให้พลังงานในการเข้าคู่ (pairing energy) มีค่าน้อยกว่า ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีการจัดอิเล็กตรอนในออร์บิทัลแบบสปินสูง (HS)

12.3.3.2 เมื่อตรวจวัดสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{SCN})_2$ และ $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ด้วยเทคนิค Mössbauer spectroscopy ได้ Mössbauer spectrum ดังรูปที่ 1 และ 2 ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่า สารเชิงซ้อน $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ เท่านั้นที่มีสมบัติ SCO จากการทดลองวัดแมกเนติกโมเมนต์ (μ_B) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังรูปที่ 3

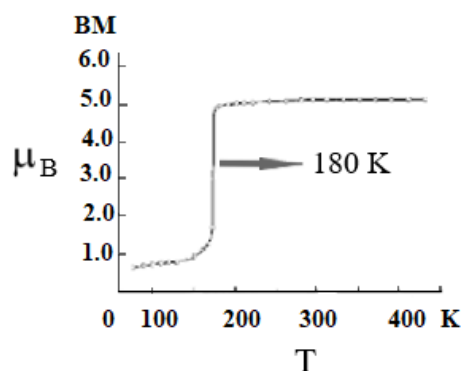
วาดเส้น Mössbauer spectrum ของ $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ที่อุณหภูมิ 180 K



รูปที่ 1 Mössbauer spectrum ของ $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{SCN})_2$



รูปที่ 2 Mössbauer spectrum ของ $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$



รูปที่ 3 μ_B ของ $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ

⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕