





# การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 17 สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี วันอาทิตย์ที่ 19 ธันวาคม 2564 เวลา 09.00 - 14.00 น.

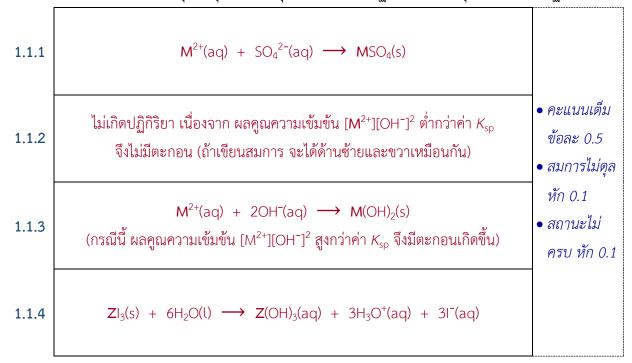
เฉลยข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ

### คำตอบข้อที่ 1 (9 คะแนน)

**วิธีคิดเบื้องต้น** จากข้อมูลของธาตุ **M** และ **D** แสดงว่า 2 ธาตุนี้อยู่หมู่ IIA; **D** คือ Be และจากการคำนวณจะได้ มวลอะตอมของ **M** = 87.6 ทำให้ทราบว่า **M** คือ Sr (ดูจากตารางธาตุ) จากความสัมพันธ์ของธาตุต่าง ๆ ข้างต้น สรุปธาตุที่เหลือได้ดังนี้ **R** = Al, **T** = Si, **Z** = B, **X** = Br

# 1.1 (2 คะแนน) สมการไอออนิกสุทธิที่ดุลพร้อมระบุสถานะหากเกิดปฏิกิริยา หรือเหตุผลหากไม่เกิดปฏิกิริยา



### 1.2 (2 คะแนน)

species ที่เกิดปฏิกิริยา disproportionation คือ

**X**<sub>2</sub> (Br<sub>2</sub>)

(0.5)

สมการไอออนิกสุทธิที่ดุลพร้อมระบุสถานะ

$$X_2(l) + 2OH^-(aq) \longrightarrow X^-(aq) + XO^-(aq) + H_2O(l)$$
 (คะแนนเต็ม 1 / สมการไม่ดุล หัก 0.2 / สถานะไม่ครบ หัก 0.1)

$$\dot{\text{Ph}} E^{\circ} = +1.52$$
 V (0.5)

### 1.3 (1 คะแนน)

 ห
 H
 H

 รูปโครงสร้าง
 H
 T
 T
 H

 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 H
 <

### 1.4 (1 คะแนน)

โครงสร้าง 3 มิติ

โครงสร้าง 3 มิติ

รูปนี้ให้ไว้เป็นแนวทางเท่านั้น

หันฐาน Si จับกับ 4 O เป็นทรงสี่หน้า

O จับกับ 2 Si เป็นมุมงอ

""" รูปนี้ให้ใจว่าเป็น network covalent)

# 1.5 (1 คะแนน) ตัวอย่างความสัมพันธ์ตามแนวทแยงมุมระหว่างธาตุ D และ R

D คือ Be หมู่ IIA และ R คือ Al หมู่ IIIA

- (1) ออกไซด์และไฮดรอกไซด์เป็น amphoteric

  Be(OH)<sub>2</sub> และ Al(OH)<sub>3</sub> ทำปฏิกิริยาได้ทั้งกับกรดและเบส แต่ออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของธาตุอื่น ๆ ใน
  หมู่ IIA เป็นเบส
- (2) โครงสร้าง/พันธะของสารประกอบคลอไรด์เมื่อเป็นของแข็งมีลักษณะคล้ายกัน เป็นพันธะโคเวเลนต์ มี Cl-bridge

### 1.6 (1 คะแนน)

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ **M** 

[Kr]  $5s^2$  หรือ  $1s^2$   $2s^2$   $2p^6$   $3s^2$   $3p^6$   $3d^{10}$   $4s^2$   $4p^6$   $5s^2$ 

### 1.7 (1 คะแนน)

ลำดับค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี

M < D < Z < X หรือ Sr < Be < B < Br

### คำตอบข้อที่ 2 (10 คะแนน)

# 2.1 (1.75 คะแนน) เพชรที่มีความหนาแน่นสูงสุด

วิธีคำนวณ

$$(1/2 \times 6) + (1/8 \times 8) + 4$$
 (0.25)

ความยาวของหน่วยเซลล์ = 
$$3.56 \times 10^{-8}$$
 cm  $(0.25)$ 

### วิธีคำนวณ

Unit cell edge = 
$$\sqrt[3]{\left(\frac{1 \text{ cm}^3}{3.52 \text{ g}}\right) \left(\frac{12.0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{6.02 \times 10^{23} \text{ C atoms}}\right) \left(8 \text{ C atoms}\right)}$$
  

$$(0.25) \quad (0.25) \quad (0.25)$$

$$= 3.56 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

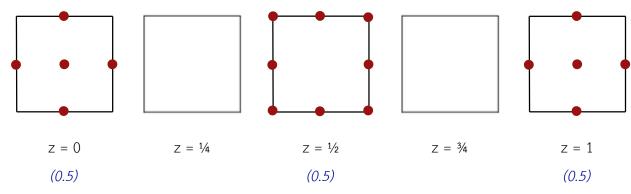
# 2.2 (1.25 คะแนน) เพชรที่มีความหนาแน่นต่ำสุด

วิธีคำนวณ

C atoms/unit cell = 
$$\left(\frac{(3.56 \times 10^{-8} \text{ cm})^3}{1 \text{ unit cell}}\right) \left(\frac{3.01 \text{ g C}}{1 \text{ cm}^3}\right) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.0 \text{ g C}}\right) \left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ C atoms}}{1 \text{ mol C}}\right)$$
  
 $(0.25)$   $(0.25)$   $(0.25)$   $(0.25)$ 

2.3	(2 คะแนน)	ระบุตำแห	น่งที่เป็นช่อ	งเททระฮีดรัส	ลและช่องออ	ากตะฮีดรัล		
		Па	□b	<b>□</b> c	<b>□</b> d	<b>□</b> e	☐ f	
ช่องเา	ททระฮีดรัล	□ g	□h	□i	<b>П</b> ј	□k	<b>☑</b> m	(0.5 ต้องถูกทั้งหมด)
-		— 3 □ n		_ р	, □ r	··	t	v v
				<b>–</b> p	<b>L</b>	<b>—</b> 3		
		<b>☑</b> a	<b>□</b> b	<b>□</b> c	<b>□</b> d	<b>☑</b> e	☐ f	
ช่องอ	อกตะฮีดรัล	□ g	□h	□i	<b>П</b> ј	$\square$ k	☐ m	(0.5 ต้องถูกทั้งหมด)
		□ n		<b>☑</b> p	□ r	□ s	☐ t	v
	มี K ในช่องว่า	างในหน่วยเ	ซลล์ =		12	อะตอเ	1	(0.25)
วิธีคำ	นวณ							
	0	h holes: (1	¼ × 12) +	1 = 4; td	holes: 8,	total = 12		(0.5)
	อัตราส่วนอย่ <sup>,</sup>	างง่ายของ k	< : C <sub>60</sub> =	3	3:1			(0.25)
2.4	(1.5 คะแนน	)						
	ความหนาแน่	นของผลึก	=	1	1.92	g/cm <sup>3</sup>		(0.25)
				(ตอบทศนิย	<u></u> ยม 2 ตำแหเ	 ม่ง)		
วิธีคำ	วิธีคำนวณ							
d =	<u>m</u>							
	V	,	(÷ =)				(2.5)	
								>
	(240 atom	$C \times \frac{1}{6.02}$	1 mol ⊂ × 10 <sup>23</sup> ato	$\frac{12.0 \text{ g}}{\text{m C}} \times \frac{12.0 \text{ g}}{1 \text{ mo}}$	$\frac{g C}{d C} + (12 a)$	atom $K \times \frac{1}{6}$	$\frac{1 \text{ mol}}{02 \times 10^{23}}$	$\frac{C}{\text{atom C}} \times \frac{39.1 \text{ g K}}{1 \text{ mol K}}$
u –				(1425.	$.3 \times 10^{-10}$ c	cm) <sup>3</sup>		
				<	-(0.25)	>		
=	1.92 g/cm <sup>3</sup>	i						

# 2.5 (2.25 คะแนน) วาดรูปแสดงตำแหน่งจุดแลตทิชของ M ที่ระยะต่าง ๆ ตามแกน z



ตอบเกินหัก 0.5/ช่อง

มี M ในหน่วยเซลล์ = 6 อะตอม (0.25)

วิธีคำนวณ

$$(\frac{1}{2} \times 6) + (\frac{1}{4} \times 12)$$
 (0.25)

2.6 (1.25 คะแนน)

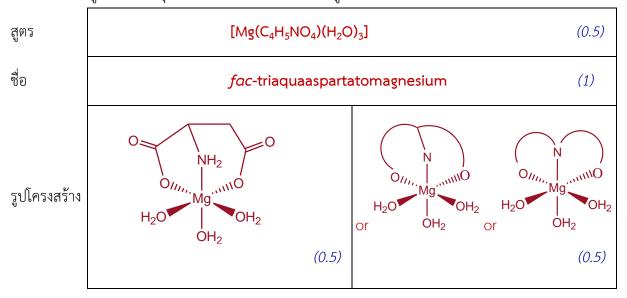
วิธีคำนวณ

$$\frac{\left(2 \times \frac{4}{3}\pi \times (355 \text{ pm})^3\right) + \left(6 \times \frac{4}{3}\pi \times r^3\right)}{(1184.5 \text{ pm})^3} = \frac{83.58}{100}$$
 (1)

r = 343 pm

# คำตอบข้อที่ 3 (10 คะแนน)

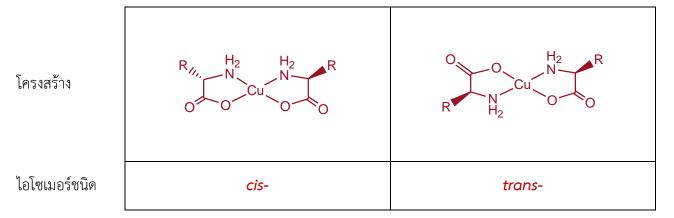
# 3.1 (3 คะแนน) สูตร ชื่อที่ระบุชนิดของไอโซเมอร์ (ถ้ามี) และรูปโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมด



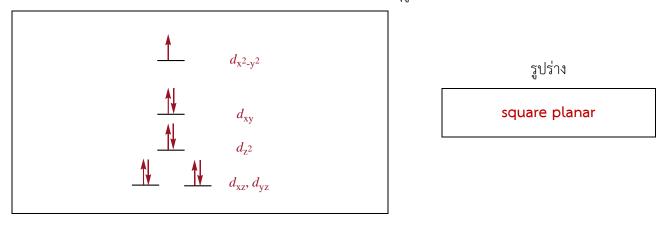
### 3.2 (1 คะแนน)

ใช้ L-phenylalanine 0.19 หรือ 0.186 g 450 mL ×  $\frac{1.25 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{Cu}^{2+}}{1000 \text{ mL}}$  ×  $\frac{2 \text{ mol } a \hat{a}}{1 \text{ mol } \text{Cu}^{2+}}$  ×  $\frac{165.0 \text{ g } a \hat{a}}{1 \text{ mol } a \hat{a}}$  = 0.1856 g

### 3.3 (2 คะแนน) โครงสร้างและชนิดไอโซเมอร์ของสารเชิงซ้อนคีเลต



# 3.4 (2 คะแนน) เติมอิเล็กตรอน เขียนชนิดของ d-orbital และระบุรูปร่าง



เลขประจำตัวสอบ

3.5 (1 คะแนน) ใส่เลข 1 (มากที่สุด) – 4 (น้อยที่สุด) เพื่อระบุลำดับการดูดซับกรดอะมิโนของคอลัมน์

4 aspartic acid 3 serine 1 leucine 2 valine

3.6 (1 คะแนน) โครงสร้างสารเชิงซ้อนของคอปเปอร์ กับ L-phenylalanine และ D-serine

โครงสร้าง 
$$\begin{array}{c} O \\ \\ N \\ \\ N \\ \end{array}$$
  $\begin{array}{c} H_2 \\ \\ N \\ \end{array}$   $\begin{array}{c} R' \\ \\ N \\ \end{array}$   $\begin{array}{c} R' \\ \\ N \\ \end{array}$ 

### แนวคิด

- กรดแอสพาติกที่ pH 10 มีประจุ 2- มี donor atoms 3 ตัว เกิดเป็นสารประกอบจึงต้องการน้ำอีก 3 ตัว เป็น ไอโซเมอร์ชนิด fac- เพราะถูกบีบจากตำแหน่งของ donor atoms ในวงคีเลต
- amino acids มี doner atoms 2 ตัว เกิดสารประกอบแบบคีเลตกับคอปเปอร์ ต้องใช้กรดอะมิโน 2 เท่าของ

  Cu<sup>2+</sup> เป็น diastereomer จึงมีไอโซเมอร์คือ cis- และ trans- ลิแกนด์เป็น L-isomer เรียงลำดับจาก N ไป C=O

  และ R แบบวนซ้าย

### คำตอบข้อที่ 4 (10 คะแนน)

### 4.1 (2.5 คะแนน)

อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ 
$$[H_2O_2] = 1$$
 (0.5)

อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ [
$$\Gamma$$
] = 1 (0.5)

### แสดงแนวคิด ข้อสมมติ (assumption) และวิธีคำนวณ

เนื่องจาก [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> 
$$\ll$$
 [IT]<sub>0</sub> และ [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>  $\ll$  [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub> ดังนั้นสามารถ**ถือว่า** [IT] และ [H<sup>+</sup>] มีค่าคงที่ (0.35) ในขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป ทำให้สามารถเขียนกฎอัตราในรูป Rate =  $k_{\text{obs1}}$  [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>m</sup> (0.2) เมื่อพิจารณา**กราฟซึ่งพล็อตระหว่าง In**[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] และ time จะเห็นว่า ได้**กราฟเล้นตรง** ทำให้ (0.2) สามารถสรุปได้ว่า m = 1 นั่นคือ **อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ** [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 ความชันของกราฟ (ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $-k_{\text{obs1}}$  (ไม่ใช่  $-Rate!!!$ )) เปลี่ยนไปตาม [IT]  $\approx$  [IT]<sub>0</sub> แสดงว่า (0.55)  $k_{\text{obs1}}$  ขึ้นกับ [IT] สมมติให้  $k_{\text{obs1}} = k_{\text{obs2}}$  [IT]<sup>n</sup> (ถ้าเขียน Rate =  $k$ [IT]<sup>n</sup> ไม่ได้คะแนน) แทนค่าจากผลการทดลอง 0.1204 =  $k_{\text{obs2}}$  (0.1000)<sup>n</sup> (0.2)  $0.3612 = k_{\text{obs2}}$  (0.3000)<sup>n</sup>  $0.4816 = k_{\text{obs2}}$  (0.4000)<sup>n</sup>  $0.4816 = k_{\text{obs2}}$  (0.4000)<sup>n</sup>  $0.3612 = k_{\text{obs2}}$  (0.3000)  $0.1000$   $0.3612 = k_{\text{obs2}}$  (0

เพราะฉะนั้น  $k_{\rm obs1} = k_{\rm obs2}[\Gamma]$  ทำให้กฎอัตราอยู่ในรูป Rate =  $k_{\rm obs2}[{\rm H_2O_2}][\Gamma]$  โดย

# อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ $[I^-]=1$

### หมายเหตุ

สำหรับโจทย์ข้อนี้ นักเรียนจะต้องหาอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ  $H_2O_2$  ให้ได้ก่อน ไม่สามารถข้ามมาหาอันดับ ปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ  $\Gamma$  ก่อน (ถ้าคิดว่าทำได้ แสดงว่า ยังเข้าใจ concept ผิด) พึ่งระลึกว่า ความชั้นของกราฟ มีค่าเท่ากับ  $-k_{obs1}$  ไม่ใช่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate) ดังนั้นถ้านักเรียนเขียนเพียงว่า "ค่าความชั้นแปรผันตรง กับ  $\Gamma$  ปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับ  $\Gamma$  โดยไม่แสดงให้เห็นว่า ทราบว่าความชั้น คือ  $-k_{obs1}$  นักเรียนก็จะไม่ได้คะแนนในส่วนนั้น (0.55) เพราะเหตุผลไม่ถูกต้อง เป็นเพียงการเดาเท่านั้น

เลขประจำตัวสอบ	

### 4.2 (2 คะแนน)

(ตอบ 0.02007  $M^{-1}$  s<sup>-1</sup> หรือ 2.007 ×  $10^{-2}$   $M^{-1}$  s<sup>-1</sup> หรือ 72.24  $M^{-1}$   $h^{-1}$  ได้ 0.65 คะแนน)

วิธีคำนวณ

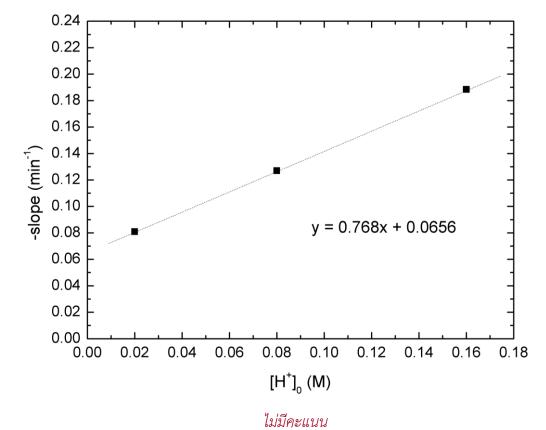
จากกฎอัตรา Rate = 
$$k_{\rm obs2}[{\rm H_2O_2}][\Gamma]$$
 โดย  $k_{\rm obs2}[\Gamma] = k_{\rm obs1}$  ดังนั้น 
$$k_{\rm obs2} = \frac{k_{\rm obs1}}{[\Gamma]}$$
 (0.5)

จากชุดข้อมูลที่ 1 จะได้ว่า 
$$k_{\text{obs2}} = \frac{0.1204 \text{ min}^{-1}}{0.1000 \text{ M}}$$
  $= 0.1204 \text{ M min}^{-1}$ 

(หากใช้ข้อมูลชุดที่ 2 หรือ 3 ก็จะได้คำตอบเดียวกัน)

**หมายเหตุ** หากนักเรียนนำค่า "**-ความชัน**" มาตอบเลย จะไม่ได้คะแนน เนื่องจากความชันจากการทดลองมีถึง 3 ค่าที่แตกต่างกัน ดังนั้น ย่อมไม่ใช่ค่าคงที่อัตราที่เหมาะสม และการนำค่าเหล่านั้น หรือค่าเฉลี่ย มาตอบย่อมไม่ สมควรได้คะแนนเครดิต แม้จะใช้เหตุผลว่า ข้อ 4.1 นักเรียนสรุปว่า Rate = k[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] ก็ไม่ควรได้คะแนนข้อนี้

## **4.3 (3.5 คะแนน)** กราฟระหว่าง –slope และ $[H^+]_0$



เลขประจำตัวสอบ

กฎอัตราคือ Rate = 
$$((9.60 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1})[\text{H}^+] + 0.820 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1})[\text{H}_2\text{O}_2][\Gamma]$$
 (1.5)

- หน่วยผิดหักจุดละ 0.25 คะแนน
- ถ้าเขียนค่าคงที่เป็นตัวแปร และระบุค่าของตัวแปร ก็ได้คะแนนเต็มเช่นกัน เช่น Rate =  $(k_3[H^+] + k_4)[H_2O_2][I^-]$  โดย  $k_3 = 9.60~M^{-2}~min^{-1}$  และ  $k_4 = 0.820~M^{-1}~min^{-1}$

### วิธีคำนวณ

เมื่อพล็อตกราฟ	เะหว่าง –slo	pe และ [H <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> จะเห็นได้ว่า เป็	นกราฟเส้นตรงที่ไม่ผ่านจุดกำเนิด	(0.6)	
แสดงว่า k <sub>obs1</sub> (-	slope) มีคว	ามสัมพันธ์กับ [H <sup>+</sup> ] ในรูป <b>k</b> obs:	$_1 = k_1[H^+] + k_2$		
ดังนั้น	(0.08096 n	$nin^{-1}) = k_1(0.0200 \text{ M}) + k_2$	ข้อมูลชุดที่ 4	(0.4)	
	(0.12704 n	$nin^{-1}) = k_1(0.0800 \text{ M}) + k_2$	ข้อมูลชุดที่ 5		
	(0.18848 n	$nin^{-1}) = k_1(0.1600 \text{ M}) + k_2$	ข้อมูลชุดที่ 6		
แก้สมการ 2 ตัว	เปรจากข้อมูล	ลชุดที่ 4 และ 5 (หรือชุดที่ 4 แ	ละ 6 หรือชุดที่ 5 และ 6) จะได้	(0.4)	
	$k_1$	= 0.768 M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> และ k <sub>2</sub>	= 0.0656 min <sup>-1</sup>		
เพราะฉะนั้น จะ	ได้ว่า $k_{ m ob}$	$_{\rm os1} = (0.768 \ {\rm M}^{-1} \ {\rm min}^{-1})[{\rm H}^{+}]$	+ 0.0656 min <sup>-1</sup>		
เนื่องจาก กฎอัตราอยู่ในรูป Rate = $k_{\rm obs2}[{\rm H_2O_2}][\Gamma]$ โดยที่ $k_{\rm obs2}[\Gamma] = k_{\rm obs1}$ (0.6)					
ดังนั้น	$k_{\text{obs2}}[\Gamma] = 1$	$k_{\text{obs1}} = (0.768 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1})[\text{H}^{-1}]$	<sup>+</sup> ] + 0.0656 min <sup>-1</sup>	สูตรถูก แต่หาร	
และจะได้ว่า	k	$\frac{k_{\text{obs1}}}{[1]} = \frac{(0.768 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1})}{0.08}$	$[H^+] + 0.0656 \text{ min}^{-1}$	ผิดได้ 0.3	
แขร		r 1		ถ้าตัวเลขผิดที่ขั้น	
	=	$(9.60 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1})[\text{H}^{+}] + 0.82$	0 M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	ก่อนหน้า แต่หาร	
ดังนั้น	Rate = (	$((9.60 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1})[\text{H}^+] + 0.82$	20 M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ][I <sup>-</sup> ] หรือ	ขั้นนี้ถูกได้ 0.6	
	Rate = 0	$(0.820 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} + (9.60 \text{ M}^{-1}))$	$^{-2} \text{ min}^{-1})[\text{H}^+])[\text{H}_2\text{O}_2][\Gamma]$	Ü	
*** กรณีที่นักเรี	*** กรณีที่นักเรียนคำนวณคำตอบไม่ได้เลย (ทำได้เพียงพล็อตกราฟ) และสรุปกฎอัตราออกมา ได้ 0.5				
ในรูป Rate	ในรูป Rate = $(k_3[H^+] + k_4)[H_2O_2][I^-]$				

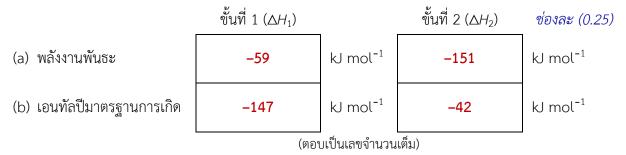
# 4.4 (2 คะแนน) ความหมายของกฎอัตราในข้อ 4.3 ที่สอดคล้องกับผลการทดลองทั้งหมด ในเชิงกลไกของปฏิกิริยา

- ปฏิกิริยาเกิดผ่านกลไกของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน	(0.75)
- กลไกที่ต่างกัน คือ กลไกหนึ่งขึ้นกับ [H <sup>+</sup> ] อีกกลไกหนึ่งไม่ขึ้น [H <sup>+</sup> ]	(0.75)
- การอธิบายความสมเหตุสมผล (เช่น กลไกหนึ่งขึ้นกับ [H <sup>+</sup> ] โดยดูจาก $k_3$ [H <sup>+</sup> ][H $_2$ O $_2$ ][Г] และอีก	(0.5)
กลไกหนึ่งไม่ขึ้นกับ [H <sup>+</sup> ] โดยดูจาก $k_4$ [H $_2$ O $_2$ ][Г])	
* ถ้าตอบว่า "กลไกหนึ่งเป็นแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และอีกกลไกหนึ่งเป็นแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา (ซึ่ง	
ก็คือ $H^{\scriptscriptstyle +}$ )" อาจจะเป็นการสรุปเกินจริง เพราะ $H^{\scriptscriptstyle +}$ ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาจึงไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา	ได้ 0.4
*ถ้าตอบว่า "เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง" อย่างเดียว หรือ "เป็นปฏิกิริยาอันดับสาม" อย่างเดียว <b>และ</b>	
อธิบายกลไกของปฏิกิริยาได้อย่างมีเหตุผล	ได้ 0.75
<b>หมายเหตุ</b> : สามารถแทน $k_3$ และ $k_4$ ด้วยสัญลักษณ์อื่นได้	

ตัวอย่าง	
การที่กฎอัตราอยู่ในรูป Rate = $(k_3[H^\dagger] + k_4)[H_2O_2][\Gamma]$	
สามารถเขียนใหม่ได้เป็น Rate = $k_3[H^\dagger][H_2O_2][\Gamma] + k_4[H_2O_2][\Gamma]$	(0.75)
แสดงว่า ปฏิกิริยานี้น่าจะ <b>เกิดขึ้นผ่าน 2 กลไก</b>	
โดยที่ <b>กลไกหนึ่งขึ้นกับ [H<sup>+</sup>]</b> โดยดูจาก k <sub>3</sub> [H <sup>+</sup> ][H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ][Г] และ <b>อีกกลไกหนึ่งไม่ขึ้นกับ [H<sup>+</sup>]</b> โดยดูจาก	(1.25)
$k_4[H_2O_2][\Gamma]$	

### คำตอบข้อที่ 5 (4.5 คะแนน)

# **5.1 (1.5 คะแนน)** เอนทัลปีของปฏิกิริยา ซึ่งคำนวณโดย



### สาเหตุของความแตกต่าง

เช่น – พลังงานพันธะที่ gas phase .... ไม่ตรงกับสภาวะของปฏิกิริยา (0.5)

– สภาวะมาตรฐานของค่าพลังงาน .... standard or not?

– พลังงานพันธะ ไม่ได้บอกว่าเป็นชนิดใด .... U ∨s H

– พลังงานพันธะเป็นค่าเฉลี่ยจากหลาย ๆ สปีชีส์

– พลังงานไฮเดรชัน (aq) หรือ แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (l)



(ตอบด้วยเลขนัยสำคัญสูงสุดจากข้อมูล) sig fig ถูกต้องทั้งหมด (0.25)

### วิธีคำนวณ

สมการสุทธิ์ : 2 
$$H_2O_2(aq) \longrightarrow 2 H_2O(l) + O_2(g)$$

# <u>การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (∆<sub>r</sub>H°)</u>

expression (0.25)

$$\Delta_{\rm f}H^{\circ} = 2 \times \Delta_{\rm f}H^{\circ}(H_2O, 1) + \Delta_{\rm f}H^{\circ}(O_2, g) - 2 \times \Delta_{\rm f}H^{\circ}(H_2O_2, aq)$$

$$= 2(-285.83) + 0 - 2(-191.17) = -189.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# <u>การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (∆,S°)</u>

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times S^\circ(H_2O, l) + S^\circ(O_2, g) - 2 \times S^\circ(H_2O_2, aq)$$
  
= 2(69.91) + (205.14) - 2(143.9) = +57.16 kJ mol<sup>-1</sup>

### <u>การคำนวณงาน (w)</u>

 $\overline{\mathbf{V}}$ 

 $\overline{\mathbf{V}}$ 

formula (0.25)

 $W = -P \Delta V = -R T \Delta n = -(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K}) (+1 \text{ mol}) = -2477.6 \text{ J}$ = -2.48 kJ

# <u>การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (△,*U*)</u>

formula (0.25)

 $\Delta_r U = \Delta_r H - P \Delta V = (-189.32) + (-2.48) \text{ kJ mol}^{-1} = -191.80 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

5.3

5

5

(1 คะ	แนน) ทำเครื่องหมาย 🗸 เฉพาะหน้าข้อความที่สรุปได้ถูกต้อง	Tick ถูก +0.23
max :	= 1 คะแนน; min = 0 คะแนน	Tick ผิด -0.25
	ค่าคงที่สมดุล ( <i>K</i> ) มีค่าน้อยกว่า 1	
	ค่าคงที่สมดุล (K) มีค่าเท่ากับ 1	
$\overline{\checkmark}$	ค่าคงที่สมดุล ( <i>K</i> ) มีค่ามากกว่า 1	
	การสลายตัวจะเกิดได้เร็วขึ้น หากลดความดัน	
	การสลายตัวจะเกิดได้เร็วขึ้น หากเพิ่มความดัน	
	การสลายตัวจะเกิดได้เร็วขึ้น หากลดอุณหภูมิ	
	การสลายตัวจะเกิดได้เร็วขึ้น หากเพิ่มอุณหภูมิ	
$\checkmark$	การสลายตัวจะเกิดได้มากขึ้น หากลดความดัน	
	การสลายตัวจะเกิดได้มากขึ้น หากเพิ่มความดัน	
$\checkmark$	การสลายตัวจะเกิดได้มากขึ้น หากลดอุณหภูมิ	
	การสลายตัวจะเกิดได้มากขึ้น หากเพิ่มอุณหภูมิ	
$\checkmark$	ค่าคงที่อัตราของขั้นที่ 1 ( $k_1$ ) มีค่ามากกว่าขั้นที่ 2 ( $k_2$ )	
	ค่าคงที่อัตราของขั้นที่ 1 ( $k_1$ ) มีค่าน้อยกว่าขั้นที่ 2 ( $k_2$ )	
	พลังงานก่อกัมมันต์ของขั้นที่ 1 ( $E_{a,1}$ ) สูงกว่าขั้นที่ 2 ( $E_{a,2}$ )	

ปฏิกิริยาการสลายตัวของ  $H_2O_2$  โดยไม่มี  $I^-$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเองไม่ได้ที่อุณหภูมิห้อง

ปฏิกิริยาการสลายตัวของ  $m H_2O_2$  โดยมี  $m I^-$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเองได้ที่อุณหภูมิห้อง

ปฏิกิริยาการสลายตัวของ  $\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$  โดยมี  $\mathrm{I}^-$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเองไม่ได้ที่อุณหภูมิห้อง

ปฏิกิริยาการสลายตัวของ  ${
m H_2O_2}$  โดยไม่มี I $^-$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเองได้ที่อุณหภูมิห้อง

พลังงานก่อกัมมันต์ของขั้นที่ 1 ( $E_{a,1}$ ) ต่ำกว่าขั้นที่ 2 ( $E_{a,2}$ )

### คำอธิบายเพิ่มเติม

### Thermodynamics - Chemical Equilibrium

• 
$$\Delta n_{\rm gas} = +1$$
  $\Delta n > 0$  ... rxn forward when  $P \downarrow$ 

• 
$$\Delta_r H^\circ = -189.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$
  $\Delta_r H^\circ < 0 \dots \text{ rxn forward when } T \downarrow$ 

• 
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -206.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$
  $\Delta_r G^\circ < 0 \text{ ... thermodynamically feasible}$   $K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 1.51 \times 10^{36}$   $K > 1$ 

### **Kinetics**

- รู้เพียง ขั้นแรก(เกิดซ้า) และ ขั้นสอง(เกิดเร็ว)  $k_1 < k_2$  แม้ [IO¯] (intermediate) จะต่ำก็ตาม
- ไม่สามารถสรุปถึง  $E_{\rm a}$ ได้ เนื่องจาก k= (collision factor) (orientation factor) (energy factor)
- ปฏิกิริยาเกิดใน solution ดังนั้น ความดันแทบจะไม่มีผลอะไร
- แม้โดยทั่วไป ปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วขึ้นเมื่อ  $\mathcal{T}$  แต่เนื่องจากไม่ทราบว่า activation energy จะลดลง (Arrhenius) หรือเพิ่มขึ้นกันแน่ จึงไม่อาจสรุปได้จากข้อมูลที่กำหนด

### วิธีคำนวณ ข้อ 5.1

(a) การคำนวณด้วยพลังงานพันธะ – ไม่ใช่สภาวะมาตรฐาน!

(b) การคำนวณด้วยเอนทัลปีมาตรฐานการเกิด

ขึ้นที่ 1 
$$\Delta H^{\circ}_{1} = [\Delta_{f}H(IO^{-}) + \Delta_{f}H(H_{2}O)] - [\Delta_{f}H(H_{2}O_{2}) + \Delta_{f}H(I^{-})]$$

$$= [(-107.5) + (-285.83)] - [(-191.17) + (-55.19)] = -146.97 \text{ kJ mol}^{-1}$$
ขึ้นที่ 2  $\Delta H^{\circ}_{2} = [\Delta_{f}H(I^{-}) + \Delta_{f}H(H_{2}O) + \Delta_{f}H(O_{2})] - [\Delta_{f}H(H_{2}O_{2}) + \Delta_{f}H(IO^{-})]$ 

$$= [(-55.19) + (-285.83) + (0)] - [(-191.17) + (-107.5)] = -42.35 \text{ kJ mol}^{-1}$$
รวม  $\Delta_{f}H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{1} + \Delta H^{\circ}_{2} = (-147) + (-42) \text{ kJ mol}^{-1} = -189 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

### คำตอบข้อที่ 6 (10 คะแนน)

**6.1 (2.25 คะแนน)** ความเร็วของอิเล็กตรอนที่เลี้ยวโค้ง = 
$$2.69 \times 10^7$$
 m/s (0.25)

ความยาวคลื่นของเดอบรอยล์ = 
$$2.70 \times 10^{-11}$$
 m  $(0.25)$ 

วิธีคำนวณ

จาก 
$$E_{k, \text{เริ่มตัน}} - E_{k, \text{สุดท้าย}} = \frac{hc}{\lambda}$$
 (0.10)

จะได้

$$\frac{1}{2}(9.11\times 10^{-31}~\text{kg})(2.70\times 10^{7}~\text{m/s})^{2} - E_{k,\text{สุดห้าย}} = \frac{(6.626\times 10^{-34}~\text{kg}\cdot\text{m}^{2}\cdot\text{s}^{-1})(3.00\times 10^{8}~\text{m/s})}{(1.000\times 10^{3}\times 10^{-10}~\text{m})} \qquad \begin{array}{c} (1.00) \\ \text{**วงเล็บละ} \\ 0.20^{**} \end{array}$$

$$\frac{1}{2}$$
(9.11 × 10<sup>-31</sup> kg){(2.70 × 10<sup>7</sup> m/s)<sup>2</sup> –  $v^2$ } = 1.99 × 10<sup>-18</sup> J

$$(2.70 \times 10^7 \text{ m/s})^2 - v^2 = 4.37 \times 10^{12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$v^2 = 7.25 \times 10^{14} \,\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-2}$$

$$v = 2.69 \times 10^7 \,\text{m/s}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{0.05}$$

จะได้

$$\lambda = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ kg·m}^2 \cdot \text{s}^{-1})}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.69 \times 10^7 \text{ m/s})}$$

$$= 2.70 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$(0.60)$$
\*\*3\text{saturate}
0.20\*\*

$$l = 0 (0.10)$$

$$m_l = 0 (0.10)$$

$$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$
 (0.20)

### วิธีคำนวณ

จาก 
$$\frac{hc}{\lambda} = B.E. + E_{k,\text{electron}}$$
 (0.10)

จะได้

$$\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ kg·m}^2 \cdot \text{s}^{-1})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(1.000 \times 10^3 \times 10^{-10} \text{ m})} = B.E. + \frac{1}{2} (9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.73 \times 10^6 \text{ m/s})^2$$

$$\frac{(1.00)}{\text{**3 Nature}}$$

$$0.20^{**}$$

$$1.99 \times 10^{-18} \text{ J} = B.E. + 1.36 \times 10^{-17} \text{ J}$$

ดังนั้น

$$B.E. = 0.63 \times 10^{-18} \,\mathrm{J}$$
 (0.20)

หรือ

$$B.E. = 0.63 \times 10^{-18} \text{ J} \times \left( \frac{1 \text{ eV}}{1.60 \times 10^{-19} \text{ J}} \right) = 3.9 \text{ eV}$$

\*\*ให้คะแนนครึ่งหนึ่งถ้าเลือกโลหะโดยไม่มีเหตุผลหรือเดามาเขียนเลขควอนตัมต่อ\*\*

6.3 (2.45 คะแนน) ความไม่แน่นอนของตำแหน่งอิเล็กตรอน

 $\geq$  2.1 nm (0.1+0.25)

ความไม่แน่นอนของตำแหน่งอิเล็กตรอนคิดเป็นอย่างน้อย

เท่าของขนาดอะตอม (0.25)

ความไม่แน่นอนของการวัดความเร็วอิเล็กตรอนเป็นอย่างน้อย

214 % (0.25)

20

### วิธีคำนวณ

จาก

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

จะได้

$$(\Delta x)(9.11 \times 10^{-31} kg) \left(\frac{0.10}{100} \times 2.70 \times 10^7 m \cdot s^{-1}\right) \ge \frac{6.626 \times 10^{-34} kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}}{4\pi} \tag{0.60}$$

\*\*วงเล็บละ 0.20\*\*

$$\Delta x \ge 2.1 \times 10^{-9} \, m \ge 2.1 \, nm$$

ถ้าอะตอมไฮโดรเจนมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 106 pm

(0.20)

ความไม่แน่นอนของตำแหน่งอิเล็กตรอนคิดเป็นอย่างน้อย  $rac{2.1 imes10^{-9}\ m}{106 imes10^{-12}\ m}=20$  เท่า

ถ้าต้องการความไม่แน่นอนของตำแหน่งอิเล็กตรอนไม่เกิน 1.00 pm จะได้

(0.60)

$$(1.00 \times 10^{-12} \, m) (9.11 \times 10^{-31} kg) (\Delta v) \ge \frac{(6.626 \times 10^{-34} \, kg \cdot m^2 \cdot s^{-1})}{4\pi}$$
 \*\*วงเลียละ 0.20\*\*

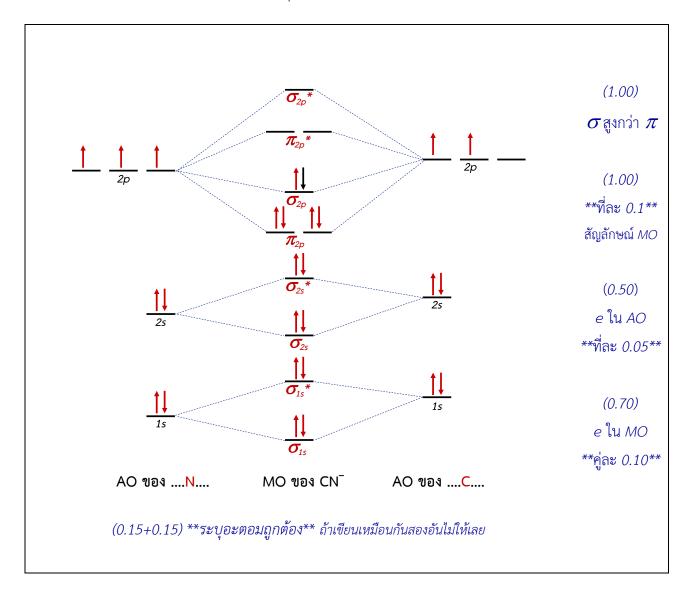
 $\Delta v \geq 5.79 \times 10^7 \ m \cdot s^{-1}$ 

ความไม่แน่นอนของการวัดความเร็วอิเล็กตรอนจะมากกว่าหรือเท่ากับ

(0.20)

$$\frac{5.79 \times 10^7 \, m \cdot s^{-1}}{2.70 \times 10^7 \, m \cdot s^{-1}} \times 100 = 214\%$$

# 6.4 (4 คะแนน) แผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (MO diagram) ที่สอดคล้องกับผลการทดลองดังกล่าว

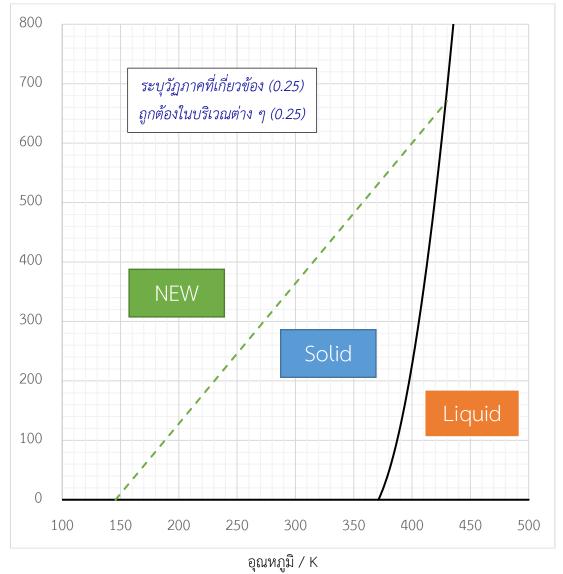


อันดับพันธะของ  $CN^-$  ในสถานะกระตุ้น เท่ากับ **2** (0.50)

### คำตอบข้อที่ 7 (5.5 คะแนน)

### $\frac{500 - 190}{337 - 250} = 3.65$ 7.1 (1 คะแนน) $\square$ (P / MPa) = -701 + 3.65 (T / K) (0) $P_h: \frac{400 - 190}{337 - 250} = 2.41$ $\square$ (P / MPa) = -413 + 2.41 (T / K) (0.25)2.30 + 2.41 = 2.36สมการที่<u>เหมาะสมที่สุด</u> คือ (P / MPa) = -344 + 2.36 (T / K)(0.5) $P_l: \frac{500 - 300}{337 - 250} = 2.30$ $\square$ (P / MPa) = -275 + 2.30 (T / K) (0) $\frac{400 - 300}{337 - 250} = 1.15$ (P / MPa) = 12.6 + 1.15 (T / K)(0)

ความดัน / MPa ระบุวัฏภาคที่เสถียรด้วย "Gas", "Liquid", "Solid" และ "NEW"



 7.2 (1 คะแนน) จุดร่วมสามกับแก๊ส ( $T_{GS}$ )
 146
 K
 0
 MPa
 ช่องละ (0.25)

 จุดร่วมสามกับของเหลว ( $T_{LS}$ )
 429
 K
 668
 MPa
 Allowed :  $\pm$  5 K  $\pm$  10 MPa

 (ตอบเป็นเลขจำนวนเต็ม)

เลขประจำตัวสอบ

7.3 (2 คะแนน) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (△S)

**−23** J

 $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  magnitude (2×0.25)

การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ( $\Delta H$ ) ที่ 294 K

-6.7 kJ mol<sup>-1</sup>

sign ทั้งสอง (0.25)

(ตอบด้วยเลขนัยสำคัญที่ได้จากการทดลอง) sig fig ตัวใดตัวหนึ่งผิด หัก 0.25

### วิธีคำนวณ

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี ( $\Delta S$ ) formula (0.25)

$$\Delta S = \frac{dP}{dT} \times \Delta V = (2.36 \text{ MPa K}^{-1})(-9.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = -23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ( $\Delta H$ ) : บนเส้นสมดุลวัฏภาค  $\Delta G = 0$  formula (0.25)  $\Delta H = T\Delta S = (294 \text{ K}) (-23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

7.4 (1.5 คะแนน) จุดหลอมเหลว ( $T_{\sf NEW 
ightarrow L}$ )

295

value (0.25)

เอนทัลปีการหลอมเหลว ( $\Delta_{\mathsf{NFW} \longrightarrow \mathsf{I}} H$ )

38.5

kJ mol<sup>-1</sup>

value (0.25)

(ตอบด้วยเลขนัยสำคัญที่ได้จากการทดลอง) się fie ตัวใดตัวหนึ่งผิด หัก 0.25

Κ

### วิธีคำนวณ

# Thermodynamic Cycle: (0.25) $\Delta_{\text{NEW} \to S} H = +6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ เอนทัลปีการหลอมเหลว กฎของเฮสส์ (Hess's Law) (0.25) $\Delta_{\text{NEW} \to L} H = \Delta_{\text{NEW} \to S} H + \Delta_{\text{S} \to L} H = (+6.7 \text{ kJ mol}^{-1}) + (+31.846 \text{ kJ mol}^{-1}) = 38.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ จุดหลอมเหลว $T_{\text{NEW} \to L} = \frac{\Delta_{\text{NEW} \to S} H - \Delta_{\text{L} \to S} H}{\Delta_{\text{NEW} \to S} H} = \frac{\text{substitution (0.25)}}{\frac{46.7 \text{ kJ mol}^{-1}}{146 \text{ k}} + \frac{431.846 \text{ kJ mol}^{-1}}{376.42 \text{ k}}} = 295 \text{ k}$ $T_{\text{GS}}$ (0.25)

# คำตอบข้อที่ 8 (10 คะแนน)

# **8.1 (8 points)** Draw the structures of compounds A – H.

Α	В
1 คะแนน	1 คะแนน หากตอบถูกครบถ้วน
С	D
	OH OH
1 คะแนน หากตอบ Wittig product ถูกต้อง	1 คะแนน หากตอบถูกต้อง
(ไม่พิจารณาเรื่อง geometrical isomers ที่เกิดจาก	0.5 คะแนน หากได้ diol แต่ผิดตำแหน่ง
Wittig reaction)	0 คะแนน หากตอบ tetraol
ไม่มี double penalty หากเป็น product จาก <b>B</b>	ไม่มี double penalty หากเป็น product จาก <b>C</b>
E	F
1 คะแนน หากตอบถูกต้อง	S S H OH 1 คะแนน หากตอบเป็น alcohol
T HESSER WITHOUS STINON	ไ คะแนน ทุกต่อบเบน acconol (ไม่พิจารณา stereochemistry)
G H OH	H
1 คะแนน หากตอบถูกต้อง	1 คะแนน หากตอบถูกต้อง
ไม่มี double penalty หากเป็น product จาก <b>F</b>	ไม่มี double penalty หากเป็น product จาก <b>G</b>

**8.2 (1 point)** Place an asterisk (\*) on a carbon in compounds **Y** and **Z** that is derived from the carbon marked with \* in compound **X**.

**8.3 (1 point)** Draw an arrow starting from a potential nucleophilic site to a potential electrophilic site to show the C–C bond formation in the Michael addition step in the conversion of compound **Y** to **E**.

เลขประจำตัวสอบ

# คำตอบข้อที่ 9 (10 คะแนน)

# 9.1 (8 points) Draw the structures of compounds $\mathbf{A} - \mathbf{J}$ .

А	В	С
N CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{Br} & \text{N} & \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{N} & \text{NH}_2 \end{array}$	$H_2N$ $N$ $CO_2CH_3$ $OCH_3$
(0.5 point)	(1 point)	(1 point)
D	Е	F
H <sub>2</sub> N N CONH <sub>2</sub> N OCH <sub>3</sub>	F_N_CONH <sub>2</sub> NOCH <sub>3</sub>	CI N CN
(1 point)	(1 point)	(1 point)
G	Н	J
N CONH <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> N N CONH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> N N CONH <sub>2</sub>
(0.5 point)	(1 point)	(1 point)

## 9.2 (2 points) What are the reagents and/or conditions W-Z?

Reagent and/or conditions W	Reagent and/or conditions X
$HCl, NaNO_2, 0-5 ^{\circ}C$ อาจใช้กรดรูปแบบอื่น เช่น $H^+, H_2SO_4$	CH₃OH
(0.5 point)	(0.5 point)
Reagent and/or conditions Y	Reagent and/or conditions Z
HCl, NaNO <sub>2</sub> , 0-5 °C อาจใช้กรดรูปแบบอื่น เช่น H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> SO₄	1) HBF <sub>4</sub> followed by 2) heat
(0.5 point)	(0.5 point)

### คำตอบข้อที่ 10 (10 คะแนน)

**10.1 (1 point)** Locate the position of peptide bond(s) by drawing an arrow pointing to each.

**10.2 (1 point)** Determine the absolute configuration of all stereogenic center(s) by writing *R* or *S* nearby each center.

**10.3 (2 points)** Explain, with drawing, why the methyl group was added to only this nitrogen, but not on other nitrogen atoms.

การเลือกตำแหน่งเข้าชนที่ nitrogen ดังแสดงนั้น เกิดขึ้นจากความเป็นกรดที่มากเป็นพิเศษของ N–H ที่ตำแหน่ง ดังกล่าว นั่นคือ เมื่อเกิดเป็น N⁻ แล้ว จะสามารถ delocalize กระจายประจุไปยังพันธะคู่ด้านข้างได้ด้วย นอกเหนือจากการ delocalize ไปยัง C=O (ซึ่ง N–H อื่นก็ทำได้เช่นกัน)

- กล่าวถึง "ความเป็นกรดที่มากเป็นพิเศษ" หรือ "delocalization" หรือ แสดงด้วยการวาดโครงสร้าง resonance ที่มีการไหลของ electron ไปยังตำแหน่งข้างเคียง ได้ 1 คะแนน
- แสดงโครงสร้างการ delocalization ไปยัง benzylic position โดยจะหยุด electron ที่ตำแหน่งใดของ ระบบนี้ก็ได้ (แสดงโครงสร้างเพิ่มเติมจาก form ที่มี N อย่างน้อย 1 โครงสร้าง) ได้ 1 คะแนน

- กรณีอื่น ๆ จะ normalize ในการตรวจจริงอีกครั้ง

- **10.4 (2 points)** Explain, with drawing, why oxazolone is more likely to epimerize than normal peptide units.
- แสดง basic ของการ epimerization โดยการโชว์การดึง proton เข้าออก แล้วเปลี่ยน configuration โดย สมการจะแสดงในภาวะกรดหรือเบสก็ได้ โดยแสดงบนโครงสร้าง peptide หรือ oxazolone ก็ได้ (เลือกตรวจ อันที่ถูก) ได้ 1 คะแนน เช่น

- วาดโครงสร้างและสมการประกอบในการ epimerization ของ oxazolone ได้อย่างถูกต้อง 0.5 คะแนน
- comment ถึงความเป็น aromatic ของ enolate ที่เกิดขึ้น ได้ 0.5 คะแนน

(stable)

- กรณีอื่น ๆ จะ normalize ในการตรวจจริงอีกครั้ง

### 10.5 (2 points) Write a mechanism to show the formation of DKP.

- ขั้นแรก หากติด H<sup>+</sup> ที่อีก oxygen (ตัวที่เชื่อมกับ bead) จะหัก 0.5 คะแนน หากไม่แสดงการติด H<sup>+</sup> เลย คือ จับ nitrogen atom ชนเลย จะหัก 1 คะแนน
- หลังจากขั้นตอนการปิดวง การไม่แสดงการรับส่ง H<sup>+</sup> ให้ครบจะหักจุดละ 0.25 คะแนน (แต่ไม่จำเป็นต้องระบุ
   base หรือกรดที่จำเพาะ สามารถใช้ H<sup>+</sup> หรือ การหลุดออกของ H<sup>+</sup> ได้เลย และสามารถแสดงการหลุดหรือเติม
   H<sup>+</sup> บนลูกศรสมการดังตัวอย่างได้เลย ไม่จำเป็นต้องโยงลูกศรการไหลของ electron อย่างชัดเจน)
- กรณีพิเศษอื่น ๆ จะตรวจให้เป็นไปในแนวทางเดียวกัน

$$H_2N$$
 $H_2N$ 
 $H_2N$ 

**10.6 (2 points)** Rank the order of  $R_f$  values by putting in a number (1 = highest  $R_f$  value; 3 = lowest  $R_f$  value) and give a reason for your answer (in the box below).

Rank of R<sub>f</sub> value (1 point, no partial credit)

	Tentoxin	Derivative A	Derivative B
)	2	3	1

Reason for your answer

Paper chromatography จะให้ลำดับการเคลื่อนของสารตามสภาพขั้ว โดยสารที่มีขั้วต่ำจะเคลื่อนที่ไปได้ไกลกว่า ( $R_f$  มีค่าสูงกว่า) ดังนั้น derivative B ซึ่งมี leucine แทนที่ glycine จึงเคลื่อนที่ไปได้ไกลมากที่สุด เนื่องจาก leucine มีส่วนไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ที่สูงขึ้นกว่าเดิมที่มี glycine ในขณะที่การเปลี่ยนเป็น glutamic (derivative A) จะทำให้สภาพขั้วของโมเลกุลเพิ่มขึ้นอย่างมาก จึงเคลื่อนไปได้น้อยที่สุด ( $R_f$  ต่ำสุด)

(1 point)

### คำตอบข้อที่ 11 (10 คะแนน)

11.1 (4 คะแนน) ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา = 
$$5.39 \times 10^{75}$$
 (0.5) (ตอบในรูป X.XX  $\times$  10 $^{n}$ )

### วิธีคำนวณ

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน คือ 
$$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 (0.5)

คำนวณศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยานี้ได้จาก  $O_2(g)+4H^+(aq)+4e^- o 2H_2O(l)$ 

เขียนสมการเนินสต์ได้ว่า

$$E_{\text{cathode}}^{0} = E_{0_2/\text{H}_20}^{0} - \frac{0.0592}{4} \log \frac{1}{p_{O_2}[\text{H}^+]^4}$$
 (0.25)

เปลี่ยน [H<sup>+</sup>] เป็น [OH<sup>-</sup>] โดยใช้  $K_{\rm w}$  = [H<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>]

$$E_{\text{cathode}}^{0} = E_{0_2/\text{H}_20}^{0} - \frac{0.0592}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{p_{0_2}(K_{\text{w}})^4}$$
(0.5)

แทนค่าโดยใช้ภาวะมาตรฐาน ความเข้มข้นและความดันเท่ากับ 1 M และ 1 atm

$$E_{\text{cathode}}^{\text{o}} = 1.23 - \frac{0.0592}{4} \log \frac{1}{1(1.00 \times 10^{-14})^4} = 0.40 \text{ V}$$
 (unuary 0.25)

ครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ Pb + 2OH
$$^ 
ightarrow$$
 Pb(OH) $_2$ (s) + 2e $^-$  (0.5)

คำนวณศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งปฏิกิริยานี้ได้จาก Pb ightarrow Pb $^{2+}$ (aq) + 2e $^-$ 

เขียนสมการเนินสต์ได้ว่า

$$E_{\text{anode}}^{0} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{0} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]}$$
 (0.25)

เนื่องจาก  $Pb(OH)_2$  มี  $K_{sp}=[Pb^{2+}][OH^-]^2$  จึงนำไปใช้จัดรูปได้

$$E_{\text{anode}}^{\text{o}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\text{o}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{OH}^{-}]^{2}}{K_{\text{sp}}}$$
 (0.5)

แทนค่าโดยใช้ภาวะมาตรฐาน ความเข้มข้นเท่ากับ 1 M

$$E_{\text{anode}}^{\text{o}} = -0.13 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{1.40 \times 10^{-20}} = -0.72 \text{ V}$$
 (แทนค่า 0.25)

คำนวณ 
$$E_{\text{cell}}^{\text{o}} = E_{\text{cathode}}^{\text{o}} - E_{\text{anode}}^{\text{o}} = 0.40 - (-0.72) = 1.12 \text{ V}$$
 (0.25)

จาก  $\Delta G^{\, \mathrm{o}} = -nFE^{\, \mathrm{o}} = -RT \ln K$ 

$$K = \exp\left(\frac{nFE^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{(4)(96485)(1.12)}{(8.314)(298.15)}\right) \tag{"unua" 0.25}$$

$$K = 5.39 \times 10^{75}$$

0.00385 ppb

(0.5) bb เลขนัยสำคัญผิดหัก 0.25

วิธีคำนวณ

สมดุลการละลายของ lead(II) phosphate คือ  $Pb_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3 Pb^{2+} + 2 PO_4^{3-}$ 

3s 2

จะได้  $K_{sp} = [Pb^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$ 

(0.5)

$$K_{\rm sp} = (3s)^3 (2s)^2$$
 (0.25)

 $9.90 \times 10^{-55} = 108s^5$ 

$$s = 6.20 \times 10^{-12} \,\mathrm{M}$$
 (0.25)

นั้นคือ [Pb<sup>2+</sup>] = 
$$3s = 1.86 \times 10^{-11} \text{ M}$$
 (0.25)

เปลี่ยนให้อยู่ในหน่วย ppb

= 0.00385 ppb

11.3 (0.5 คะแนน) ความเข้มข้นของ Pb<sup>2+</sup>  $\mathbf{V}$  เพิ่มขึ้น  $\square$  ลดลง  $\square$  ไม่เปลี่ยนแปลง (0.5)

11.4 (0.75 คะแนน) สูตรเคมีของสารเชิงซ้อน คือ

[PbL<sub>2</sub>]

(0.75)

ประจุผิดหัก 0.25

ไม่มี [ ] หัก 0.25

**คำอธิบายเพิ่มเติม** : รูปทรง square planar บ่งชี้ว่า coordination number = 4 แต่เป็น bidentate ligand จึง ต้องใช้ 2 โมเลกุลต่อ  $Pb^{2+}$  หนึ่งไอออน และเนื่องจากในภาวะเบส dithizone แตกตัวให้ประจุ 1– (พิจารณาจาก  $pK_o$ ) จึงทำให้ประจุรวมของสารเชิงซ้อนเป็น 0

13 mL

(0.5)

เลขนัยสำคัญผิดหัก 0.25

### วิธีคำนวณ

พิจารณา 
$$Pb^{2+}$$
 +  $2L$   $\rightleftharpoons$   $[PbL_2]$  (0.5) เริ่มต้น (M)  $10 \times 10^{-6}$   $\times$   $0$  เปลี่ยนแปลง (M)  $-5 \times 10^{-6}$   $-10 \times 10^{-6}$   $+5 \times 10^{-6}$   $5 \times 10^{-6}$   $\times -10 \times 10^{-6}$   $5 \times 10^{-6}$  (0.5 หรือแสดงใน K)

จากค่าคงที่สมดุล

$$K = \frac{[PbL_2]}{[Pb^{2+}][L]^2}$$
 (0.25)

$$7.00 \times 10^{7} = \frac{5 \times 10^{-6}}{[5 \times 10^{-6}][x - 10 \times 10^{-6}]^{2}}$$

$$x = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$
(unum'r 0.25)

ปริมาตร dithizone ที่ต้องใช้

$$= \frac{1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dithizone}}{1 \text{ L}} \times 10 \text{ L} \times \frac{1000 \text{ mL}}{0.10 \text{ mol dithizone}}$$

$$= 13 \text{ mL}$$
(0.5)

ം ഴ പ്		
คำตอบข้อที่	12	(9 คะแนน)

12.1	(1 คะแนน)	สเปกตรัมดูดกลินของรูปกรด คือ	ШΑ	<b>⊻</b> B	ШС	□D	(0.5)
		สเปกตรัมดูดกลืนของรูปเบส คือ	<b>✓</b> A	□в	Пс	□D	(0.5)

### 12.2 (2.25 คะแนน)

рН	2.0	5.0	10.0	
ประจุของเพปไทด์ =	+1	0	-1	(3 × 0.25)
pH ที่เหมาะสมที่สุด คือ		<b>V</b>		(0.5) <u>ถ้าเลือกช่องอื่นด้วย 0</u>

เหตุผล

### ที่ pH 5.0...

methyl orange มีสีเหลืองเพราะ pH > p $K_{\text{ind}}$ (0.5)

พอลิเพปไทด์มี N-terminal ที่ถูก protonated ทำให้มีประจุบวก เกิดแรงดึงดูดกับ sulfonate group ที่แตกตัวและมีประจุลบ (0.5)

(ถ้าไม่ได้กล่าวถึงหมู่ฟังก์ชันที่แตกตัวเกิดประจุ จะได้ 0.25)

(กรณีที่ตอบ pH อื่น ต้องอธิบายให้สอดคล้องกับ pH ที่เลือก มิเช่นนั้นจะไม่ได้คะแนน)

เป็นปฏิกิริยา (2.75 คะแนน) 12.3

🗹 รีดักชัน 🗌 ออกซิเดชัน

(0.25)

อะตอม	ก (N)	ข (C)	ค (C)	<b>1</b> (N)	จ (N)	<b>ລ</b> (C)	ช (C)	<b>ଖ</b> (S)
อะตอมที่มีสถานะ ออกซิเดชันเปลี่ยนแปลง					$\overline{\checkmark}$			
สถานะออกซิเดชัน <u>ก่อน</u>				-1	-1			
สถานะออกซิเดชัน <b>หลัง</b>				-3	-3			

เลือกอะตอมถูกช่องละ 0.25 <u>ถ้าเลือกเกินหักช่องละ 0.25 (ไม่ติดลบ)</u>// หาสถานะออกซิเดชันช่องละ 0.5 ไม่ดูช่องอื่นที่ตอบเกินมา

	ไระจาตวสอบ	
1 7 7 1 1	1 1 <del>2</del> . 91 1 (01 1 ~ 1 0 1 1 1	
661 U U	I de u iri dei O O	

(0.5)

(ตอบทศนิยม 1 ตำแหน่ง)

### วิธีคำนวณ

หาปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการแยกสลายด้วยไฟฟ้าจากพื้นที่ใต้กราฟ (จะใช้วิธีเฉลี่ย กระแสไฟฟ้าก็ได้)

พื้นที่ใต้กราฟ

$$Q = \left( (300)(25 - 0) + \left(\frac{1}{2}\right)(300)(90 - 25) \right) \text{ mA min } \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ A}}{1000 \text{ mA}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A s}}$$

(0.5+0.5) แปลงหน่วย (0.5)

หาจำนวนโมล methyl orange ที่เกิดปฏิกิริยา

C >> mol e

= 
$$1035 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol methyl orange}}{4 \text{ mol e}^-} = 2.68 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

>> mol MO

(0.25)

(0.25)

หาจำนวนโมล methyl orange เริ่มต้น

= 
$$10.0 \text{ L} \times \frac{0.797 \times 10^{-3} \text{ mol methyl orange}}{1 \text{ L}} = 7.97 \times 10^{-3} \text{ mol}$$
 (0.25)

methyl orange ที่ลดลง = 
$$\frac{2.68 \times 10^{-3} \text{ mol}}{7.97 \times 10^{-3} \text{ mol}} \times 100 \%$$

(0.25)

= 33.6 %

คำตอบ	เข้อที่	13	(11	คะแนน)

**13.1 (0.5 คะแนน)** ค่า  $R_{\rm f}$  ของสารที่ตำแหน่ง Z= **0.55** (0.5)

### 13.2 (0.5 คะแนน)

ค่า *R*f ของสารที่ตำแหน่ง Y จะ

 $\square$  คงที่  $\square$  เพิ่มขึ้น  $\boxed{\square}$  ลดลง  $\square$  ทำนายไม่ได้ (0.25)

การแยกระหว่างสารที่ตำแหน่ง X และ Y จะ

☐ เหมือนเดิม
 ☐ แยกจากกันมากขึ้น
 ☑ แยกจากกันน้อยลง
 ☐ ทำนายไม่ได้
 (0.25)

13.3 (0.25 คะแนน) สารละลาย aq1 อยู่ 🔲 ชั้นบน 🔽 ชั้นล่าง (0.25)

**13.4 (0.25 คะแนน)** TLC <u>ไม่พบ</u>จุดสารที่ตำแหน่ง □ X □ Y ✓ Z (0.25)

### 13.5 (3.5 คะแนน) เลือกสารและระบุปริมาณที่ใช้



(ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

ต้องเลือกสารถูกทั้งสองชนิด (0.5) และระบุปริมาณถูกต้อง (0.25+0.25)

### วิธีคำนวณ

เตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.50 ใกล้เคียงกับ p $K_{a2}$  = 7.20 ( $K_{a2}$  = 6.31 × 10<sup>-8</sup>) จึงควรเลือกสารที่จะให้ species  $H_2PO_4^-$  และ  $HPO_4^{2-}$ 

จาก Henderson-Hasselbach equation

$$pH = pK_{a2} - log \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^2]} \qquad \text{NFO pH} = pK_{a2} + log \frac{[HPO_4^2^-]}{[H_2PO_4^-]}$$
 (0.25)

6.50 = 7.20 - 
$$\log \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^2]}$$
 (0.25)

$$\log \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^2]} = 0.70$$

$$\frac{[H_2PO_4^7]}{[HPO_4^7]} = 5.01 >> [H_2PO_4^7] = 5.01 [HPO_4^7]$$
 หรือ  $[H_2PO_4^7] = 5.0 [HPO_4^7]$  (0.5)

และ 
$$[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}]$$
 = 0.10 M

$$6.01 \text{ [HPO}_4^{2-}]$$
 =  $0.10 \text{ M}$  หรือ  $6.0 \text{ [HPO}_4^{2-}] = 0.10 \text{ M}$ 

จะได้ [
$$HPO_4^{2-}$$
] = 0.0166 M (0.0167 M) และ [ $H_2PO_4^{-}$ ] = 0.0834 M (0.0833 M) (0.5)

หากต้องการเตรียม 500 mL จะใช้

$$Na_2HPO_4\cdot 7H_2O = \frac{0.0166 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \times 500 \text{ mL} \times \frac{268.0 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2.22 \text{ g} (2.2244 \text{ g/2.2378 g})$$
 (0.5)

$$NaH_2PO_4 \cdot H_2O = \frac{0.0834 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \times 500 \text{ mL} \times \frac{138.0 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5.75 \text{ g} (5.7546 \text{ g/5.7477 g})$$
 (0.5)

### 13.6 (1 คะแนน)

ความเข้มข้นของสารในขวด 
$$B1 = 1.20 \times 10^{-2}$$
 M (0.5)  
ความเข้มข้นของสารในขวด  $B2 = 4.80 \times 10^{-4}$  M (0.5)

### 13.7 (5 คะแนน)

ปริมาณที่พบต้องถูกต้องและสอดคล้องกับชนิดสารเท่านั้น ใส่ปริมาณสลับที่กันไม่ให้คะแนน

### วิธีคำนวณปริมาณ aspirin ในยา 1 เม็ด

ปริมาณ aspirin ในยา 1 เม็ด (คิดจากสารในขวด **B1**) / aspirin C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (180.0 g/mol)
$$= \frac{1.20 \times 10^{-2} \text{ mol aspirin}}{1000 \text{ mL}} \times 250.00 \text{ mL flask B1} \times \frac{180.0 \text{ g}}{1 \text{ mol aspirin}}$$

$$\times \frac{6.7600 \text{ g ยา 10 เม็ด}}{1.5022 \text{ g sample}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{\text{ยา 1 เม็ด}}{\text{ยา 10 เม็ด}}$$

$$= 243 \text{ mg } (243.0036 \text{ mg})$$

$$(0.4)$$

### วิธีคำนวณปริมาณ caffeine ในยา 1 เม็ด

(0.6)

ปริมาณ caffeine ในยา 1 เม็ด (คิดจากของแข็งที่ได้จากชั้น ethyl acetate การทดลองตอน B)

= 0.1356 g × 
$$\frac{6.7600 \text{ g ยา 10 เม็ด}}{1.5022 \text{ g sample}}$$
 ×  $\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}$  ×  $\frac{\text{ยา 1 เม็ด}}{\text{ยา 10 เม็ด}}$  = 61.0 mg (61.0209 mg)

0 = 10 1113 (0 = 10 = 0) 1113/

# วิธีคำนวณปริมาณ paracetamol ในยา 1 เม็ด

(0.6)

ปริมาณ paracetamol ในยา 1 เม็ด (คิดจากของแข็งที่ได้จากชั้น aq2 การทดลองตอน B)

= 0.5511 g × 
$$\frac{6.7600}{1.5022}$$
 g sample ×  $\frac{1000}{1}$  mg ×  $\frac{200}{1}$  er 10 เม็ด

= 248.0 mg (247.999 mg)