การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 20

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

วันอังคารที่ 14 พฤษภาคม 2567

เวลา 09.00 – 14.00 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ _____

คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

1. ข้อสอบภาคทฤษฎีมี 11 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
2. เอกสารข้อสอบภาคทฤษฎี มีทั้งหมด 2 ชุด ก่อนลงมือทำให้นักเรียนตรวจสอบเลขประจำตัวสอบในแต่ละชุดว่าเป็นหมายเลขเดียวกันทุกหน้า และตรงกับเลขประจำตัวสอบของผู้เข้าสอบ
   2.1 ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 21 หน้า (รวมปก คำชี้แจง ค่าที่กำหนดให้ และตารางธาตุ)
   2.2 กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 29 หน้า (รวมปก)
3. เอกสารทั้งสองชุดอยู่ในสภาพเรียบร้อย และในแต่ละชุด**ห้าม**แยกหรือฉีกกระดาษออกจากกัน
4. ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำข้อสอบ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลาสอบ” นักเรียน**ต้อง**หยุดทำข้อสอบทันที และวางเอกสารข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎี อุปกรณ์เครื่องเขียน เครื่องคิดเลข ไว้บนโต๊ะ และรอให้กรรมการเก็บข้อสอบก่อนออกจากห้องสอบ
5. การทำข้อสอบ มีระเบียบดังนี้
   5.1 ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบ**ด้วยปากกาสีน้ำเงินที่วางไว้บนโต๊ะสอบเท่านั้น หากเขียนด้วยดินสอจะไม่ได้รับการตรวจ**
   5.2 ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบให้ตรงกับข้อ ในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น **ห้ามเขียนนอกกรอบหรือด้านหลังของกระดาษคำตอบ**
   5.3 กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่าโดย**ห้ามเซ็นชื่อกำกับ** และเขียนใหม่ให้ชัดเจนภายในกรอบที่กำหนดให้ **ห้ามลบด้วยน้ำยาหรือวัสดุลบคำผิด**
   5.4 **ห้ามทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นในกระดาษคำตอบ** หากจำเป็นให้ทดหรือเขียนในกระดาษข้อสอบเท่านั้น
6. โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีคำนวณตามคำสั่งของโจทย์ในแต่ละข้อ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ให้ตอบเป็นเลขทศนิยม หรือเลขนัยสำคัญตามที่กำหนดในโจทย์แต่ละข้อ หากข้อใดไม่ระบุให้ตอบโดยคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
7. อนุญาตให้รับประทานอาหารว่างที่วางให้บนโต๊ะในระหว่างการสอบได้
8. อนุญาตให้เข้าห้องน้ำในกรณีจำเป็นเท่านั้น โดยยกมือ รอกรรมการผู้คุมสอบอนุญาต (กรรมการลงบันทึกในใบบันทึกรายงานเหตุการณ์ในระหว่างการสอบ)
9. ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
10. ห้ามนำเอกสารและอุปกรณ์ใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
11. ห้ามพูด คุย หรือปรึกษากันในระหว่างการสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ **กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที**

Physical Constants

Avogadro constant, N_A	= 6.022×10^{23} mol^{-1}	electron charge, e	= 1.602×10^{-19} C
Boltzmann constant, k	= 1.381×10^{-23} J K^{-1}	electron mass, m_e	= 9.109×10^{-31} kg
Faraday's constant, F	= 96,485 C mol^{-1}	speed of light in vacuum, c	= 2.998×10^{8} m s^{-1}
Planck constant, h	= 6.626×10^{-34} J s	unified atomic mass unit, u	= 1.661×10^{-27} kg
gas constant, R	= 0.08206 L atm K^{-1} mol^{-1}		
	= 8.314 J K^{-1} mol^{-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 = 10^{-3} m^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 J = 1 kg m^2 s^{-2}	t/°C = T/K – 273.15
= 1 kg m^{-1} s^{-2}	= 1 N m	t/°C = $\frac{5}{9}(t_F/°F) - 32$
1 atm = 101.325 kPa	1 cal = 4.184 J	
= 760 mmHg	1 eV = 1.602×10^{-19} J	**Electric capacitance (SI unit: F)**
= 760 torr	**Electric potential (SI unit: V)**	1 F = 1 C V^{-1}
= 14.7 psi	1 V = 1 J C^{-1}	**Electric charge (SI unit: C)**
1 bar = 10^5 Pa	= 1 J A^{-1} s^{1}	1 C = 1 A s

Formulae and Equations

Arrhenius equation	$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$
Standard Gibbs free energy	$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -RT \ln K = -nFE°$
Nernst's equation	$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q = E° - \frac{0.0592}{n} \log Q$ ที่ 25 °C
Osmotic pressure	$\Pi = cRT$
Relationship between electrical quantities	$V = I \cdot R \quad U = \frac{1}{2} QV \quad C = \frac{Q}{V}$
Volume of a sphere of radius r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$

Periodic Table of the Elements

atomic number
Symbol
atomic weight

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 **H** 1.0																	2 **He** 4.0
3 **Li** 6.9	4 **Be** 9.0											5 **B** 10.8	6 **C** 12.0	7 **N** 14.0	8 **O** 16.0	9 **F** 19.0	10 **Ne** 20.2
11 **Na** 23.0	12 **Mg** 24.3											13 **Al** 27.0	14 **Si** 28.1	15 **P** 31.0	16 **S** 32.1	17 **Cl** 35.5	18 **Ar** 40.0
19 **K** 39.1	20 **Ca** 40.1	21 **Sc** 45.0	22 **Ti** 47.9	23 **V** 50.9	24 **Cr** 52.0	25 **Mn** 54.9	26 **Fe** 55.8	27 **Co** 58.9	28 **Ni** 58.7	29 **Cu** 63.5	30 **Zn** 65.4	31 **Ga** 69.7	32 **Ge** 72.6	33 **As** 74.9	34 **Se** 79.0	35 **Br** 79.9	36 **Kr** 83.8
37 **Rb** 85.5	38 **Sr** 87.6	39 **Y** 88.9	40 **Zr** 91.2	41 **Nb** 92.9	42 **Mo** 96.0	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101.1	45 **Rh** 102.9	46 **Pd** 106.4	47 **Ag** 107.9	48 **Cd** 112.4	49 **In** 114.8	50 **Sn** 118.7	51 **Sb** 121.8	52 **Te** 127.6	53 **I** 126.9	54 **Xe** 131.3
55 **Cs** 132.9	56 **Ba** 137.3	57-71 ***** 	72 **Hf** 178.5	73 **Ta** 181.0	74 **W** 183.8	75 **Re** 186.2	76 **Os** 190.2	77 **Ir** 192.2	78 **Pt** 195.1	79 **Au** 197.0	80 **Hg** 200.6	81 **Tl** 204.4	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 209.0	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89-103 ****** 	104 **Rf** (265)	105 **Db** (268)	106 **Sg** (271)	107 **Bh** (270)	108 **Hs** (277)	109 **Mt** (276)	110 **Ds** (281)	111 **Rg** (280)	112 **Cn** (285)	113 **Nh** (286)	114 **Fl** (289)	115 **Mc** (289)	116 **Lv** (293)	117 **Ts** (294)	118 **Og** (294)

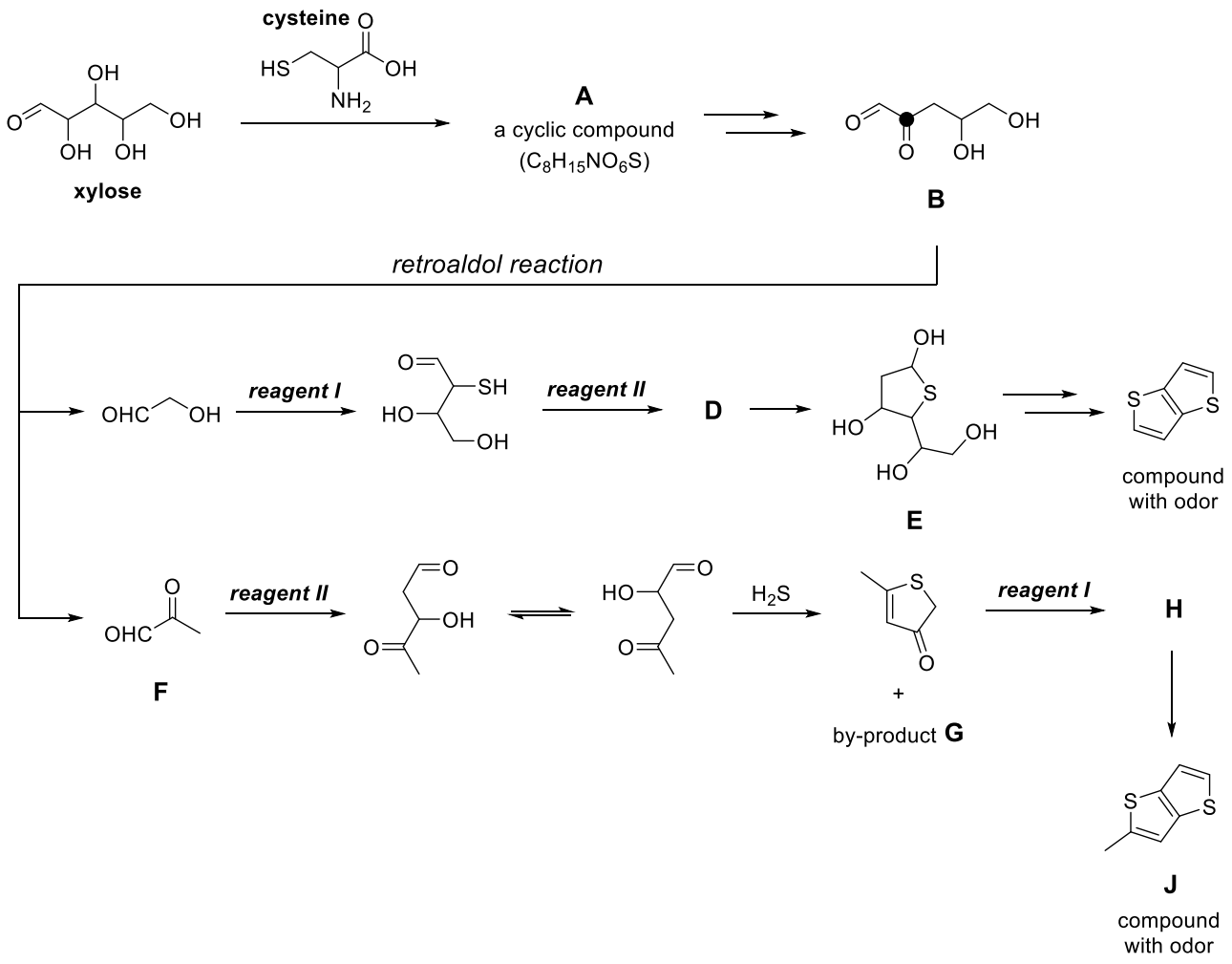
Lanthanoids*	57 **La** 138.9	58 **Ce** 140.1	59 **Pr** 140.9	60 **Nd** 144.2	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.4	63 **Eu** 152.0	64 **Gd** 157.3	65 **Tb** 158.9	66 **Dy** 162.5	67 **Ho** 164.9	68 **Er** 167.3	69 **Tm** 168.9	70 **Yb** 173.0	71 **Lu** 175.0
Actinoids**	89 **Ac** (227)	90 **Th** 232.0	91 **Pa** 231.0	92 **U** 238.0	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

Problem 1 (10 points)

Maillard reaction is an important reaction in food chemistry that causes pleasant smells in many types of foods such as coffee, bakery, or roasted pork. The first step is usually a coupling reaction between a saccharide and an amino acid, both of which can be easily found in foods. Then, multiple steps of reactions occur leading to the final small molecules that are aroma active.

1.1 (6 points) Below is a reaction between xylose and cysteine, which leads to many more products. Propose the structures of compounds **A**, **D**, **G** (exact number of this molecule must also be shown), compound **H**, reagent **I** and reagent **II** using the given hints.

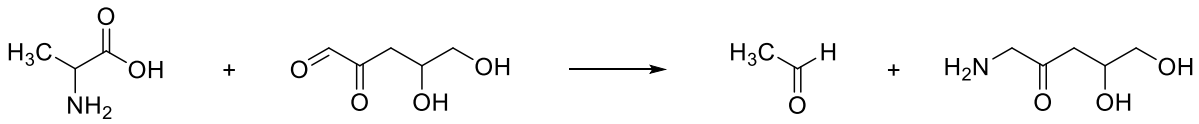
Hints: 1) Compounds **D** and **E** have the same molecular formula; 2) Different atoms on reagent **I** are used in the two reactions that it appears; 3) Reagent **I** contains one sulfur atom; 4) Any required acid or base is present for promoting or catalyzing any reaction in this question.



1.2 (1 point) How many stereogenic centers are present in compound **A**? How many stereoisomers are there for compound **A** if D-xylose and L-cysteine are used?

1.3 (1 point) If one carbon in compound **B** is isotopically labeled as carbon-13 (shown as a black dot), identify the location of this carbon in compound **J**.

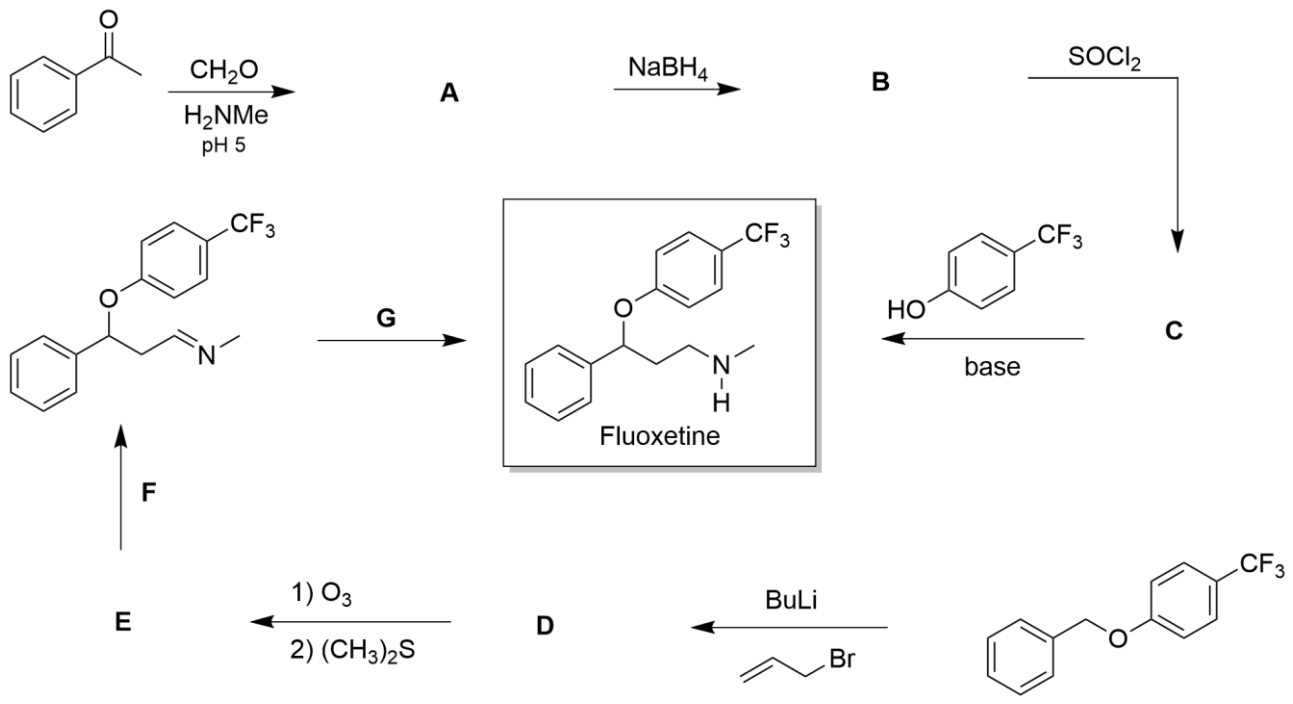
1.4 (2 points) Dicarbonyl compounds such as compound **B** are key molecules that help convert amino acids to aldehydes (also named "Strecker degradation"). Propose a mechanism of this reaction using the model reaction below (the equation is not balanced).



Hints: 1) The first step of the mechanism is an imine formation; 2) CO_2 is released in this reaction; 3) A water molecule is added to one of the two reactants; 4) Use either an acid or a base as a promoter/catalyst as needed (but you need to be consistent).

Problem 2 (9 points)

Fluoxetine is one of the most widely prescribed antidepressants. Two of the reported syntheses are shown in the scheme below.



Hint: The initial step of the first route employs a one-pot reaction of formaldehyde, methylamine, and acetophenone in a slightly acidic medium. Formaldehyde reacts with methylamine and the resulting intermediate subsequently reacts with acetophenone to give compound **A**.

2.1 (7 points) Draw the structures of compounds **A** – **G**.

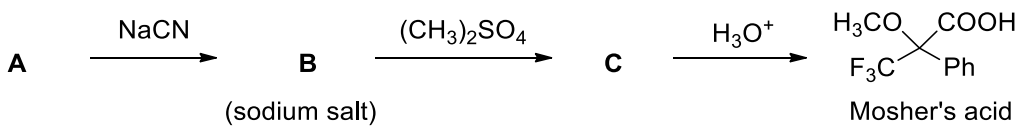
2.2 (0.5 points) Draw the structure of (*R*)-Fluoxetine.

2.3 (1.5 points) Propose a mechanism of the formation of compound **A** from the reaction of formaldehyde, methylamine, and acetophenone.

Problem 3 (11 points)

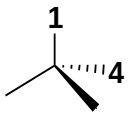
Mosher's acid is a carboxylic acid which is used as a chiral derivatizing agent. It reacts with a chiral alcohol or amine of unknown stereochemistry to form a corresponding ester or amide. The absolute configuration of the ester or amide is then determined by ^{1}H and/or ^{19}F NMR spectroscopy.

The synthesis of Mosher's acid starts with the reaction of 2,2,2-trifluoroacetophenone (compound **A**) as shown in the scheme below.



3.1 (3 points) Draw the structures of compounds **A** – **C**.

3.2 (2 points) The synthesis provides Mosher's acid in a racemic form, which can be separated into (*R*) and (*S*)-enantiomers. Assign the priority of each substituent and draw an (*R*)-isomer in the given form in the answer sheet, with the least priority substituent in the 4th position. Give an IUPAC name of the (*R*)-Mosher's acid.



3.3 (3 points) An enantiomer of Mosher's acid (starting material **X**) is treated with reagent **Y** to form an acid chloride (*R*)-**Z**. What is reagent **Y**? Complete the structures (in the answer sheet) to identify the starting material **X** and the product (*R*)-**Z**.

3.4 (3 points) An enantiomeric mixture of alcohol **K** (containing one stereocenter) is 75% enantiomeric excess with (*R*)-isomer. A reaction of (*R*)-Mosher's acid chloride with the aforementioned mixture of alcohol **K** gives a pair of diastereomeric (*R*,*R*)- and (*R*,*S*)-esters.

3.4.1 What are the mole percentages of (*R*)- and (*S*)-enantiomers in this mixture of alcohol **K**? Show your calculation.

3.4.2 The (*R*,*R*)-diastereomer has a lower polarity than its counterpart. Sketch a TLC profile of the reaction product. Label each spot with (*R*,*R*) or (*R*,*S*).

3.4.3 If an (*S*)-Mosher's acid chloride is used instead of an (*R*)-acid chloride, sketch a TLC profile of the reaction product and label each spot to its proper diastereomer. Explain your prediction.

โจทย์ข้อที่ 4 (15 คะแนน)

ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจากกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน และยังเป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดฝนกรด

4.1 (3 คะแนน) ในการทดลองผ่านแก๊ส CO_2 ลงในน้ำ พบว่า ได้สารละลายกรดคาร์บอนิกเข้มข้น 0.0150 M พิจารณาข้อความต่อไปนี้ว่าถูกหรือผิด

กำหนดให้ H_2CO_3 มี $K_{a1} = 4.45 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.69 \times 10^{-11}$

ช่วง pH ที่เปลี่ยนสีของฟีนอล์ฟทาลีนคือ 8.3 – 10.0

(1) ความเข้มข้นของ H_3O^+ จากการแตกตัวของ H_2CO_3 และ HCO_3^- มีค่าเท่ากัน

(2) $[CO_3^{2-}] < 4.69 \times 10^{-11}$ M

(3) ความเข้มข้นที่ภาวะสมดุลเป็นดังนี้ $[H_2CO_3] > [HCO_3^-] > [CO_3^{2-}]$

(4) pH เท่ากับ 4.088

(5) กราฟที่ได้จากการไทเทรตกับสารละลาย NaOH ปรากฏจุดสมมูล 2 จุดแยกกันอย่างชัดเจน

(6) การไทเทรตกับสารละลาย NaOH โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ มีอัตราส่วนโมลของ H_2CO_3 ต่อ NaOH เท่ากับ 2 : 1

Carbon footprint (CF) เป็นปริมาณแก๊ส CO_2 ที่เกิดขึ้นจากกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ ตัวอย่างเช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงธรรมชาติในรถยนต์หรือการประกอบอาหาร

4.2 (2.5 คะแนน) ในปัจจุบัน มีการเติมเอทานอลปริมาณเล็กน้อยในน้ำมันเบนซินเพื่อเป็นน้ำมันแก๊สโซฮอล์ เขียนสมการเคมีและคำนวณ carbon footprint ของการเผาไหม้สมบูรณ์ของเอทานอล ในหน่วย mol CO_2 ต่อลิตรของเอทานอล แสดงวิธีคำนวณโดยใช้วิธีเปลี่ยนหน่วย (factor-label method)

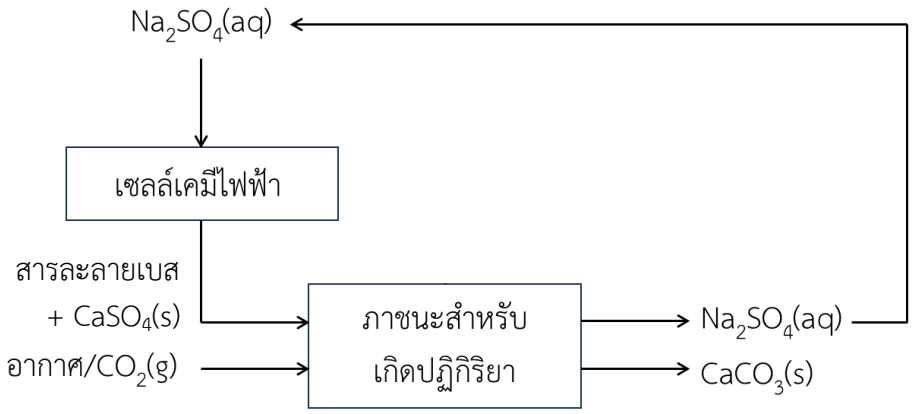
กำหนดให้ ความหนาแน่นของเอทานอลเท่ากับ 0.789 g/mL

4.3 (4.5 คะแนน) แก๊สหุงต้มที่ใช้ในร้านอาหารประกอบด้วยโพรเพน (C_3H_8) และบิวเทน (C_4H_{10}) ผสมกันในสัดส่วนที่แน่นอน หากใช้แก๊สหุงต้มในถังแก๊สปริมาตร 27.1 L ซึ่งมีความดันแก๊สรวม 100.0 psi ที่อุณหภูมิ 35.00 °C โดยการเผาไหม้สมบูรณ์จนเหลือความดันแก๊สในถัง 82.5 psi แล้วผ่านแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงในสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์มากเกินพอ พบว่าได้ตะกอนขาว 824.0 g คำนวณ carbon footprint ของการเผาไหม้แก๊สหุงต้มในหน่วย kg CO_2/ถัง และเศษส่วนโมลของโพรเพนในแก๊สหุงต้มถังนี้

หนึ่งในวิธีกำจัด $CO_2(g)$ จากบรรยากาศ คือ การแปลงคาร์บอนเป็นแร่ (carbon mineralization) เช่น การแปลงคาร์บอนเป็น $CaCO_3$ โดยใช้แคลเซียมซัลเฟตที่ได้จากการแยกสลายสารละลาย Na_2SO_4 ในเซลล์เคมีไฟฟ้า ซึ่งทำให้ pH ของสารละลายสูงขึ้น จากนั้นผ่านอากาศซึ่งมี $CO_2(g)$ ลงในสารละลายเบสที่มีแคลเซียมซัลเฟตแขวนลอยอยู่ จะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ

$$CaSO_4(s) + NaOH(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + Na_2SO_4(aq) + H_2O(l)$$ (สมการยังไม่ดุล)

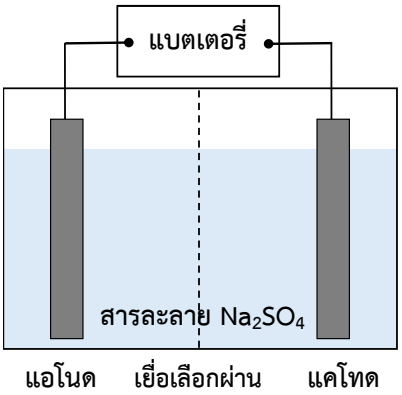
ได้ $CaCO_3$ เป็นผลิตภัณฑ์ และ Na_2SO_4 เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมซึ่งนำกลับมาใช้ซ้ำได้ ดังรูป



4.4 (1.25 คะแนน) จากรูปเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (electrolytic cell) ที่ใช้ในการแยกสลายสารละลาย Na_2SO_4 ด้วยไฟฟ้า ระบุสูตรเคมีของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่แคโทดและแอโนด และการต่อขั้วไฟฟ้าเฉื่อยทั้งสองกับแบตเตอรี่

กำหนดให้

Half-reaction	$E°$ (V)	E at pH 7 (V)
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2.01	-
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23	+0.82
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-$	0.00	−0.41
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.71	-



4.5 (3.75 คะแนน) ถ้าต้องการกำจัด $CO_2(g)$ ในบรรยากาศ ด้วยกระบวนการแปลงคาร์บอนเป็นแร่ข้างต้น โดยผ่านอากาศเข้าสู่ระบบในอัตรา 3.00 ลิตรต่อนาที

(i) คำนวณกระแสไฟฟ้าที่น้อยที่สุดสำหรับเซลล์อิเล็กโทรไลต์เพื่อกำจัด $CO_2(g)$ ทั้งหมดจากอากาศที่มี $CO_2(g)$ 0.0425% โดยปริมาตร ที่ความดัน 1.00 atm และอุณหภูมิ 300.0 K

(ii) คำนวณผลได้ร้อยละ หากปล่อยให้กระบวนการดำเนินไปหนึ่งวัน แล้วได้ $CaCO_3$ 6.19 g

โจทย์ข้อที่ 5 (15 คะแนน)

วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ KKU ที่มีแคลเซียม แมกนีเซียม และเหล็กเป็นองค์ประกอบ (โดยเหล็กในผลิตภัณฑ์จะมีเพียงรูปเดียวเท่านั้น) ทำการทดลองโดยชั่งผลิตภัณฑ์ KKU 2 เม็ด ได้น้ำหนัก 4.4020 g บดให้ละเอียด ละลายของแข็งทั้งหมดในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 250 mL เติมน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร (ขวด A)

ตอน 1 ปิเปตสารละลายจากขวด A 10.00 mL เติมบัฟเฟอร์ pH 10 เขย่า กรองตะกอนออก (ถ้ามี) แล้วนำสารละลายใสไปไทเทรตกับสารละลาย 0.02522 M EDTA โดยใช้ Eriochrome Black T เป็นอินดิเคเตอร์ที่จุดยุติ ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย EDTA ที่ใช้เท่ากับ 25.20 mL

ตอน 2 ปิเปตสารละลายจากขวด A 10.00 mL เติม NaOH มากเกินพอ จนสารละลายมี pH 12 เขย่า กรองตะกอนออก (ถ้ามี) แล้วนำสารละลายใสไปไทเทรตกับสารละลาย 0.02522 M EDTA โดยใช้ murexide เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย EDTA ที่ใช้เท่ากับ 17.40 mL

ตอน 3 ปิเปตสารละลายจากขวด A 10.00 mL เติม 1 M H_2SO_4 และ conc H_3PO_4 เขย่า แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลาย 0.01950 M $KMnO_4$ ที่จุดยุติ ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย $KMnO_4$ ที่ใช้เท่ากับ 11.25 mL ปฏิกิริยาการไทเทรตเป็นไปตามสมการ (สมการยังไม่ดุล)

$$a\ \mathrm{MnO_4^-} + b\ \mathrm{H^+} + c\ \mathrm{Fe^{m+}} \rightarrow d\ \mathrm{Mn^{2+}} + e\ \mathrm{H_2O} + f\ \mathrm{Fe^{n+}}$$

ตอน 4
- ปิเปตสารละลายจากขวด A ปริมาตร 3.00 mL ใส่ลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 500 mL (ขวด B) เติม reagent ปรับภาวะให้เหมาะสม และเติมน้ำกลั่นจนถึงขีดปริมาตร นำสารละลายขวด B ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี วัดค่า absorbance ได้ 0.671
- วัดค่า absorbance ของสารมาตรฐานเหล็กที่เตรียมด้วยวิธีเดียวกัน ในช่วงความเข้มข้น 10.00-50.00 mg/L ได้สมการของกราฟมาตรฐาน คือ **y** = 0.0188 **x** + 0.0129 โดยที่ **x** = ความเข้มข้นของสารละลายเหล็ก และ **y** = absorbance

กำหนดให้

ตารางที่ 5.1 ค่าคงที่ผลคูณการละลาย (K_{sp}) ที่ 25 °C

substance	K_{sp}
calcium hydroxide	6.5×10^{-6}
iron(II) hydroxide	7.9×10^{-16}
iron(III) hydroxide	1.6×10^{-39}
magnesium hydroxide	6.0×10^{-10}

ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA หรือ H_4Y) เกิดไอออนเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้กับไอออนโลหะหลายชนิดในสัดส่วน 1:1

ตารางที่ 5.2 ค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อน (K_f) ระหว่างโลหะกับ EDTA ที่ 25 °C

metal ion	log K_f
Ca^{2+}	10.65
Fe^{2+}	14.30
Fe^{3+}	25.1
Mg^{2+}	8.79

ตารางที่ 5.3 อินดิเคเตอร์ (In) ที่ใช้ในการไทเทรตที่เกี่ยวกับ EDTA

อินดิเคเตอร์ (In)	ช่วงการเปลี่ยน pH	การเปลี่ยนสี	สีของ Metal-In complex
Eriochrome Black T	5.0-7.0 และ 10.5-12.0	red-blue และ blue-orange	wine red
murexide	8.2-10.0 และ 10.0-12.0	red-violet และ violet-blue	red (with Ca); colorless (with Mg)

5.1 (2 คะแนน) จากการทดลองตอน 1

5.1.1 หลังเติมบัฟเฟอร์ pH 10 เกิดตะกอนหรือไม่ ระบุสูตรเคมีของตะกอนที่เกิดขึ้น (ถ้ามี)

5.1.2 ระบุสีของสารละลายก่อนไทเทรตและสีของสารละลายที่จุดยุติ

5.2 (2 คะแนน) จากการทดลองตอน 2

5.2.1 หลังเติม NaOH มากเกินพอ เกิดตะกอนหรือไม่ ระบุสูตรเคมีของตะกอนที่เกิดขึ้น (ถ้ามี)

5.2.2 ระบุสีของสารละลายก่อนไทเทรตและสีของสารละลายที่จุดยุติ

5.3 (3.5 คะแนน) คำนวณความเข้มข้นของแคลเซียมในสารละลายขวด A เป็น mol/L และปริมาณแคลเซียมในผลิตภัณฑ์ KKU ที่วิเคราะห์ได้เป็น mg ต่อ 1 เม็ด

5.4 (4 คะแนน) จากการทดลองตอน 3

5.4.1 ดุลสมการปฏิกิริยาการไทเทรต

5.4.2 คำนวณความเข้มข้นของเหล็กในสารละลายขวด A เป็น mol/L และปริมาณเหล็กในผลิตภัณฑ์ KKU เป็น mg ต่อ 1 เม็ด

5.5 (2.5 คะแนน) จากการทดลองตอน 4 คำนวณปริมาณเหล็กในผลิตภัณฑ์ KKU เป็น mg ต่อ 1 เม็ด

5.6 (1 คะแนน) เมื่อนำปริมาณเหล็กที่วิเคราะห์ได้จากตอน 3 และตอน 4 มาเทียบกับค่าที่ระบุไว้บนฉลากผลิตภัณฑ์ KKU พบว่า มีค่าความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (relative error) เป็น 2.0% และ –2.8% สำหรับตอน 3 และตอน 4 ตามลำดับ ปริมาณเหล็กที่ระบุไว้บนฉลากผลิตภัณฑ์ KKU ในหน่วย mg ต่อ 1 เม็ด เป็นเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 6 (10 คะแนน)

A D E G J และ **L** เป็นธาตุเรพรีเซนเททีฟที่มีจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนไม่เท่ากัน และไม่เป็นธาตุกัมมันตรังสี

- สารประกอบออกไซด์ของ **A** เป็นสารประกอบไอออนิก มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ antifluorite โดย **A** อยู่ในคาบด้านล่าง **D** 1 คาบ
- **D** เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี และสารประกอบคลอไรด์ของ **D** ในสถานะแก๊สเป็นสารประกอบโคเวเลนต์ที่มีโครงสร้างแบบไดเมอร์
- **E** เป็นโลหะที่เมื่อเป็นสารประกอบมีสถานะออกซิเดชันได้ 2 ค่า และธาตุ A มีจุดเดือดต่ำที่สุดในหมู่
- **G** เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง อยู่ในคาบเดียวกับ **A** และสารประกอบฟลูออไรด์ของ **G** มีหลายชนิด
- **J** เป็นแก๊สที่สภาวะปกติ และสารประกอบออกไซด์ของ **J** ได้แก่ J_2O, JO, J_2O_3, JO_2, J_2O_4 และ J_2O_5
- **L** เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง และพบในแร่ร่วมกับ **E** ในรูปของสารประกอบ **LE**

6.1 (1 คะแนน) เขียนการจัดเรียงอิเล็กตรอน (electron configuration) ของ **A** และเขียนสูตรสารประกอบออกไซด์ของ **A** ที่มีโครงสร้าง antifluorite โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

6.2 (1 คะแนน) สารประกอบ GF_3 มีรูปร่างแบบใด และอะตอมกลางใช้ไฮบริดออร์บิทัลแบบใด

6.3 (2 คะแนน) ธาตุ **X** อยู่ในคาบ 6 หมู่เดียวกับ **D** ถ้าไอออนของ **X** ที่มีสถานะออกซิเดชันสูงสุดเกิดสารเชิงซ้อนออกตะฮีดรัล (octahedral complex) กับคลอไรด์ในน้ำ สารเชิงซ้อนจะมีสูตรเคมีอย่างไรได้บ้าง ระบุชนิดของไอโซเมอร์ (ถ้ามี)

6.4 (2 คะแนน) ถ้า **J**O มีลำดับของ molecular orbital ที่มีการผสมของออร์บิทัล s-p (s-p orbital mixing)

6.4.1 เขียนการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน molecular orbital ของ **J**O

6.4.2 อันดับพันธะของ **J**O เป็นเท่าใด

6.4.3 สมบัติแม่เหล็กของโมเลกุล **J**O เป็นอย่างไร

6.5 (2 คะแนน) **L** มีสถานะออกซิเดชันต่ำสุดและสูงสุดเป็นเท่าใด
ที่ภาวะปกติ สารประกอบไตรออกไซด์ของ **L** เป็นแก๊สที่มีโครงสร้างแบบโมเลกุลเดี่ยว แต่เมื่ออยู่ในสถานะของแข็งจะมีโครงสร้างเป็นวง วาดโครงสร้างลิวอิสของสารนี้ในสถานะของแข็ง

6.6 (2 คะแนน) จากข้อมูลทั้งหมด เปรียบเทียบสมบัติต่อไปนี้ของ **A D J** และ **L**

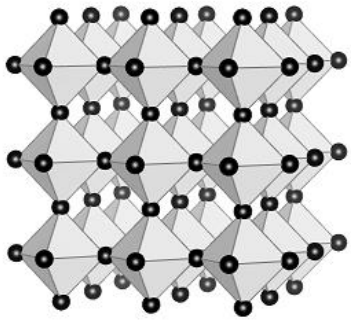
6.6.1 เรียงลำดับค่า electronegativity (*EN*) จากน้อยไปมาก

6.6.2 เรียงลำดับค่าพลังงานไอออไนเซชันลำดับที่ 3 (IE_3) จากน้อยไปมาก

โจทย์ข้อที่ 7 (10 คะแนน)

7.1 (1.5 คะแนน) MgO มีหน่วยเซลล์แบบเดียวกับ NaCl หากความหนาแน่น *d* ของ MgO มีค่าเป็น 3.59 g/cm^3 เขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ของ *d* กับ *r* เมื่อ *r* แทนรัศมีของไอออนโครงสร้างหลักที่มีขนาดใหญ่กว่า, *u* แทนจำนวนหน่วยสูตรในหนึ่งหน่วยเซลล์, *M* แทน molar mass และ N_A แทนเลขอาโวกาโดร พร้อมทั้งคำนวณค่า *r* ในหน่วย pm

การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบไอออนิก **X** ที่เกิดจากไอออน **L** และ **M** ด้วยเทคนิค X-ray diffraction พบว่าเป็นโครงสร้างในระบบลูกบาศก์ที่เกิดจากการใช้มุมร่วมกันของออกตะฮีดรัล L_6 ที่มี **M** อยู่ภายใน ดังรูป



7.2 (1 คะแนน) เลขโคออร์ดิเนชันของ **L** และ **M** เป็นเท่าใด

7.3 (2 คะแนน) หากไอออนทั้งสองในสารประกอบ **X** นี้เป็น isoelectronic กับ O^{2-} สูตรอย่างง่ายของ **X** เป็นอะไรได้บ้างเมื่อพิจารณาจากอัตราส่วนของไอออน เขียนคำตอบโดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ

7.4 (2 คะแนน) วาดรูปแสดงตำแหน่งของ **L** และ **M** ในหน่วยเซลล์ของ **X** ตามแกน z ที่ระยะต่าง ๆ โดยใช้ ● แทน **L** และ ○ แทน **M**

7.5 (2 คะแนน) หากผลรวมของรัศมีไอออนของไอออนบวกและลบในหน่วยเซลล์ของ **X** มีค่าเท่ากับ 2.37 Å มวลต่อโมลและความหนาแน่นในหน่วย g/cm^3 ของ **X** มีค่าเท่าใด กำหนดให้ไอออนบวกและลบในหน่วยเซลล์สัมผัสกันพอดี

7.6 (1.5 คะแนน) หากสารประกอบของลิเทียมกับไอออนลบใน **X** มีหน่วยเซลล์เป็นโครงสร้างที่ชิดกันที่สุดในระบบลูกบาศก์ การจัดเรียงตัว (โครงสร้างหลัก การบรรจุในช่องว่าง) ของไอออนบวกและไอออนลบในหน่วยเซลล์ของสารประกอบนี้เป็นอย่างไร

โจทย์ข้อที่ 8 (10 คะแนน)

8.1 (3 คะแนน) สมบัติแม่เหล็กของไอออนโลหะในกลุ่มธาตุบล็อก d ขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว (unpaired electron) ใน d ออร์บิทัลของโลหะ สมบัติแม่เหล็กสามารถคำนวณเป็นค่าของแมกเนติกโมเมนต์ซึ่งมีทั้งแมกเนติกโมเมนต์ที่คิดจากจำนวนของอิเล็กตรอนเดี่ยวเพียงอย่างเดียว (spin-only magnetic moment, $\mu_{\text{spin-only}}$) และแมกเนติกโมเมนต์ที่มาจากทั้งอิเล็กตรอนสปินและออร์บิทัลคัปปลิง (spin orbit coupling magnetic moment, μ_{eff}) แสดงดังสมการ

$$\mu_{\text{spin-only}} = 2\sqrt{S(S+1)} \cdot \mu_B$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)} \cdot \mu_B$$

เมื่อ $S = \dfrac{\text{จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว}}{2}$ และการคำนวณค่า L ในที่นี้คิดจากผลรวมของ m_l (magnetic quantum number) โดยการบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่มี m_l มากกว่า 1 ค่า ให้บรรจุในออร์บิทัลที่มีค่า m_l จากมากไปน้อยตามลำดับตามกฎของฮุนด์ และบรรจุอิเล็กตรอนแบบ spin up ก่อนเสมอ

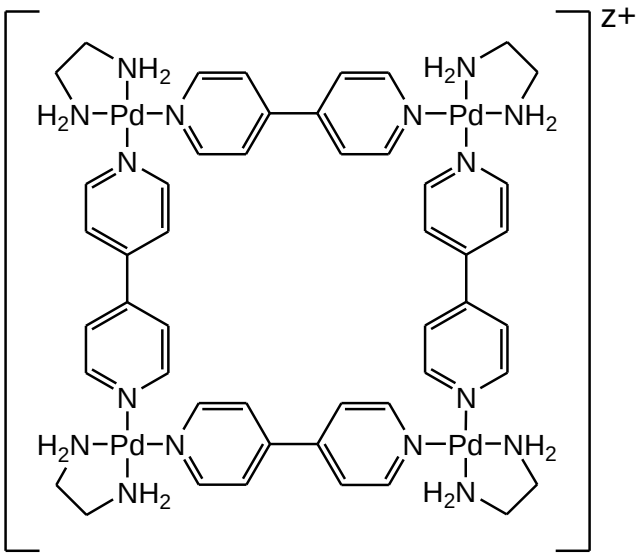
8.1.1 ค่า $\mu_{\text{spin-only}}$ ของ Ni^{2+} และ Fe^{2+} เป็นเท่าใด

8.1.2 เขียนแผนภาพการจัดเรียง d อิเล็กตรอน ระบุค่า m_l ของแต่ละออร์บิทัล พร้อมทั้งหาค่า L และ μ_{eff} ของ Ni^{2+} และ Fe^{2+}

8.1.3 สปีชีส์ใดมีค่า $\mu_{\text{spin-only}} = \mu_{\text{eff}}$

8.2 (2 คะแนน) โครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal organic framework หรือ MOF) เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างไอออนโลหะและ donor atom ของลิแกนด์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ ขึ้นกับชนิดของโลหะและโครงสร้างของลิแกนด์

ปฏิกิริยาระหว่าง $[Pd(en)(NO_3)_2]$ และ 4,4′-bipyridine ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็น molecular square ดังรูป โดยมี N donor 4 อะตอม จาก bipyridine และ ethylenediamine (en) ล้อมรอบ Pd^{m+} อยู่บนระนาบเดียวกัน



molecular square

8.2.1 bipyridine ใน molecular square จัดเป็นลิแกนด์ชนิดใดได้บ้าง

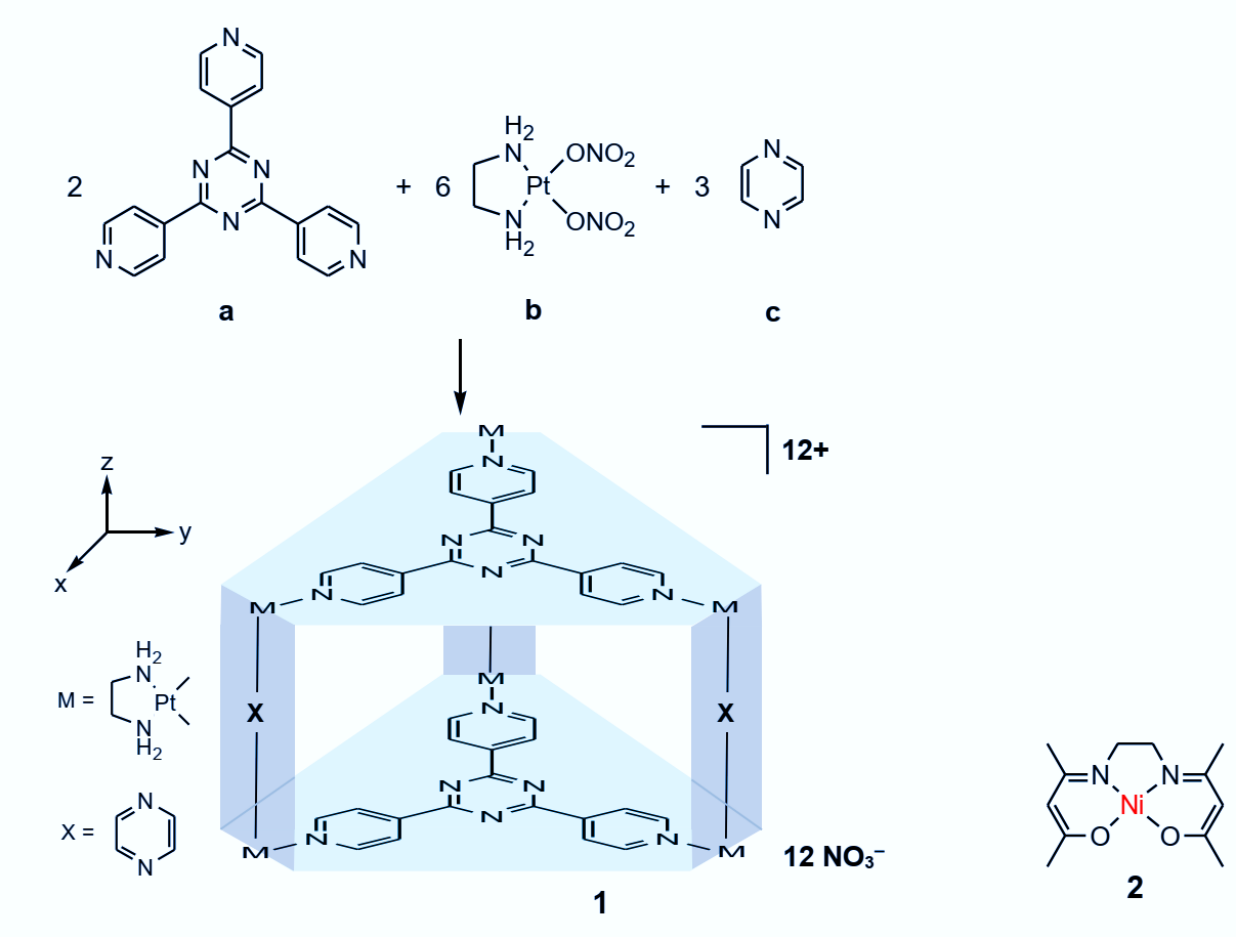
8.2.2 ethylenediamine ใน molecular square จัดเป็นลิแกนด์ชนิดใดได้บ้าง

8.2.3 z ใน molecular square มีค่าเท่าใด

8.2.4 เขียน d-splitting diagram ของ Pd ใน molecular square พร้อมระบุชนิดของ d ออร์บิทัล และเติมอิเล็กตรอน (กำหนดให้ molecular square อยู่ในระนาบ x-y)

8.2.5 molecular square มีสมบัติแม่เหล็กเป็นแบบใด

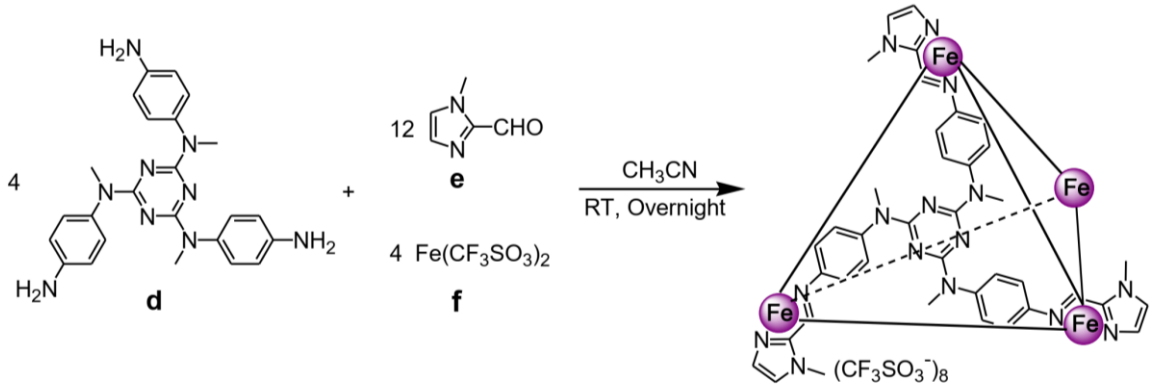
8.3 (1.5 คะแนน) เมื่อนำ 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (**a**), $[Pt(en)(NO_3)_2]$ (**b**) และ pyrazine (**c**) มาผสมกันในอัตราส่วน 2:6:3 จะได้โครงสร้างที่เรียกว่า molecular trigonal prism (**1**) ที่มี Pt(II) ที่มุมทั้ง 6 ของ prism และมี $\mu_{spin\text{-}only}$ = 0 $\cdot\mu_B$ ถ้านำ Ni(II)(acen) (**2**) ซึ่งมีโครงสร้างแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ และมี $\mu_{spin\text{-}only}$ = 0 $\cdot\mu_B$ มาผสมรวมกับ molecular trigonal prism พบว่า **2** ไปแทรกอยู่ในโพรงตรงกลางของ **1** และมีค่า $\mu_{spin\text{-}only}$ เท่ากับ 2.84 $\cdot\mu_B$

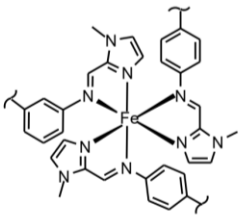


8.3.1 เขียน d-splitting diagram ของ Ni^{2+} ในสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง **1** และ **2** พร้อมระบุชนิดของ d ออร์บิทัล และเติมอิเล็กตรอน

8.3.2 ระบุเหตุผลของการเปลี่ยนแปลง magnetic moment ของ Ni^{2+} ก่อนและหลังการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในโพรงของ molecular trigonal prism

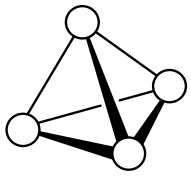
8.4 (3.5 คะแนน) โมเลคิวลาร์เคจ (molecular cage) สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง triazine-based triamine (**d**), 1-methyl-1H-imidazole-2-carbaldehyde (**e**) และ iron(II) trifluoromethanesulfonate (**f**) molecular cage มีโครงสร้างคล้ายทรงสี่หน้าโดยที่มุมทั้ง 4 มี Fe(II) เป็นอะตอมกลางล้อมรอบด้วย N donor มีโครงสร้างเป็นทรงแปดหน้า ทั้งนี้ Fe(II) ที่แต่ละมุมของ molecular cage อาจอยู่ในสถานะ high spin (HS) หรือ low spin (LS) และรวมเป็น spin state ของ molecular cage ซึ่งแสดงสมบัติ spin crossover (SCO) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง 243-348 K





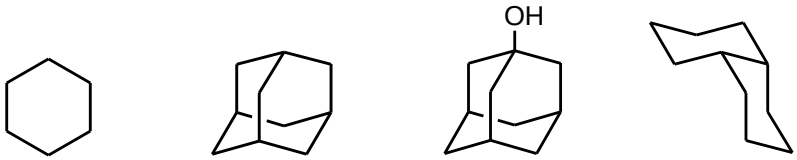
Fe(II) ที่มุมทั้ง 4 ของ molecular cage มีโครงสร้างแบบ octahedral

8.4.1 โครงสร้างอย่างง่ายของ molecular cage เมื่อ ○ แทน Fe(II) แสดงได้ดังรูป



วาดภาพแสดง spin state โดยให้ ⊕ คือ LS Fe(II) และ ● คือ HS Fe(II) พร้อมทั้งระบุค่าเฉลี่ยของ $\mu_{\text{spin-only}}$ สำหรับแต่ละ spin state และ molecular cage มีค่า $\mu_{\text{spin-only}}$ ที่เป็นไปได้ทั้งหมดมีกี่ค่า

8.4.2 ช่องว่างใน molecular cage สามารถเกิดอันตรกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ เช่น cyclohexane, adamantane, 1-adamantanol และ *cis*-decalin โดยมีการวัดค่า enthalpy และ entropy ของการเกิดสารเชิงซ้อนได้ดังต่อไปนี้



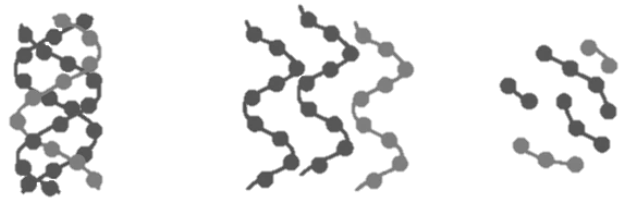
guest	cyclohexane	adamantane	1-adamantanol	*cis*-decalin
ΔH (kJ mol^{-1})	27.1	26.4	27.1	17.9
ΔS (kJ K^{-1} mol^{-1})	0.141	0.138	0.167	0.102

ในการเกิดสารเชิงซ้อนของโมเลกุลเกสต์แต่ละตัวที่อุณหภูมิ 298 K โมเลกุลเกสต์ใดจะเกิดสารเชิงซ้อนกับ molecular cage ได้ดีที่สุด พร้อมทั้งคำนวณค่าคงที่สมดุลของการเกิดสารเชิงซ้อน (K_f)

โจทย์ข้อที่ 9 (10 คะแนน)

หมูกรอบเป็นอาหารยอดนิยมในไทยและหลายประเทศทั่วโลก ในจังหวัดขอนแก่นมีร้านอาหารขึ้นชื่อที่มีเมนูเด็ดเป็นหมูกรอบที่กรอบนอกนุ่มใน ในโจทย์ข้อนี้ นักเรียนจะได้ศึกษาวิธีการทำหมูกรอบและการคำนวณต้นทุน เพื่อให้เข้าใจว่าเหตุใดหมูกรอบจึงมีราคาสูง

หมูกรอบทำจากหมูสามชั้น โดยหนังหมูประกอบด้วย**คอลลาเจน (collagen)** ซึ่งเป็นเพปไทด์ 3 เส้นพันกันเป็นเกลียวสาม (triple helix) ทำให้มีความเหนียวสูง <u>ขั้นตอนหนึ่งในการทำหมูกรอบ คือ การนำหมูสามชั้นไปต้มก่อนทอด</u> เพื่อสลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเพปไทด์ได้เป็น**เจลาติน (gelatin)** ที่มีความเหนียวต่ำ

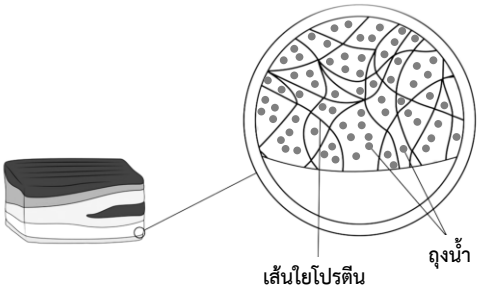


9.1 (1 คะแนน) คำนวณอุณหภูมิต่ำสุดในหน่วย °C ซึ่งคอลลาเจนในหมูสามชั้นเปลี่ยนเป็นเจลาตินได้

กำหนดให้ $\Delta_r H^\circ = +45.6\ \text{J g}^{-1}$ และ $\Delta_r S^\circ = +141\ \text{mJ K}^{-1}\ \text{g}^{-1}$

9.2 (0.5 คะแนน) หากกำหนดค่า $\Delta_r H^\circ$ และ $\Delta_r S^\circ$ ในหน่วยต่อโมล (แทนที่จะเป็นต่อกรัม) คำตอบของข้อ 9.1 จะเปลี่ยนแปลงหรือไม่อย่างไร

ใต้ผิวหนังของหมูมีถุงน้ำทรงกลมจำนวนมาก หลังจากต้มหมู <u>ใช้ส้อมแทงหนังหมูให้ทั่ว</u> แล้วนำไปทอดในน้ำมัน **ที่ 180 °C** เพื่อให้หนังหมูฟูกรอบ ซึ่งเกิดจากการขยายตัวของไอน้ำในถุง จนกระทั่งความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ เมื่อการทอดเสร็จสิ้น พบว่า น้ำในชั้นหนังหมูออกไป 99.56% โดยโมล



9.3 (0.5 คะแนน) หากไม่ใช้ส้อมแทงหนังหมูก่อนนำไปทอดในน้ำมัน หนังหมูกรอบที่ได้จะมีลักษณะเช่นใด

9.4 (2.5 คะแนน) คำนวณเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของหมูกรอบหลังจากทอดจนฟูในหน่วย μm และสัดส่วนการขยายตัว (expansion ratio) ซึ่งเป็นสัดส่วนของปริมาตรของรูพรุนและปริมาตรของถุงน้ำ

กำหนดให้ ถุงน้ำมีปริมาตร 3.72 pL โดยความหนาแน่นของน้ำ = $1.00\ \text{g mL}^{-1}$

การขยายตัวเกิดขึ้นตลอดจนกระทั่งความดันภายในรูเท่ากับ 1 atm

ไอน้ำหนีออกมาจากรูตลอดเวลา โดยในขณะที่ความดันภายในรูเท่ากับ 1 atm ไอน้ำได้หนีออกไปแล้ว 99.56% โดยโมล

9.5 (1 คะแนน) คำนวณปริมาณความร้อนในหน่วย MJ ที่ใช้ในการทอดหมูสามชั้น 1.0 kg ด้วยน้ำมันปาล์มปริมาตร 2.00 L ที่อุณหภูมิ 180 °C นาน 20 นาที

กำหนดให้ ความจุความร้อนของน้ำมันปาล์ม = 4.02 J g^{-1} $°C^{-1}$

ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม = 0.904 g mL^{-1}

อุณหภูมิน้ำมันปาล์มเริ่มต้น = 25 °C ใช้เวลา 5 นาที อุณหภูมิจะถึง 180 °C

อัตราการสูญเสียความร้อน<u>เฉลี่ย</u>ตลอดการให้ความร้อน = 14.8 kJ min^{-1}

แก๊สหุงต้มที่ใช้ทอดหมูสามชั้นประกอบด้วยโพรเพน (C_3H_8) 7 ส่วน และบิวเทน (C_4H_{10}) 3 ส่วน โดยปริมาตร

9.6 (1.5 คะแนน) คำนวณเอนทัลปีของการเผาไหม้ $\Delta_c H$ (ในหน่วย kJ mol^{-1}) ของแก๊สหุงต้ม และคำนวณมวลของแก๊สหุงต้มที่ต้องใช้ในคำถามข้อ 9.5

กำหนดให้ $\Delta_c H$ ของโพรเพน (C_3H_8) = –2220 kJ mol^{-1}

$\Delta_c H$ ของบิวเทน (C_4H_{10}) = –2880 kJ mol^{-1}

ข้อมูลสำหรับคำนวณต้นทุนการทำหมูกรอบมีดังนี้

วัตถุดิบ	**ปริมาณ**	**หน่วย**	**ราคาต่อหน่วย (บาท)**	**ใช้จริง**	**หน่วย**
หมูสามชั้น*	1	kg	170	1	kg
น้ำมันปาล์ม**	1	L	45	2	L
ค่าแรงขั้นต่ำ	1	วัน***	340	70	นาที
แก๊สหุงต้ม****	15	kg	423	100	g
วัตถุดิบอื่น ๆ	–	–	–	15	บาท

* หลังจากทอดแล้วจะได้หมูกรอบที่มี<u>น้ำหนักเหลือ 60%</u> (เนื่องจากสูญเสียน้ำจากการทอด)

** ใช้ทอดหมูสามชั้นได้ **8 kg**

*** 1 วันมี **8 ชั่วโมงทำงาน**

**** ในทางปฏิบัติ เพื่อให้ได้หมูที่กรอบอร่อย ต้องทอดหลายครั้ง แก๊สที่ใช้จริงจึงมีปริมาณไม่เท่ากับคำตอบข้อ 9.6

9.7 (2 คะแนน) ต้นทุนการทำหมูกรอบจากหมูสามชั้น 1 kg เป็นเท่าใด ตั้งราคาขายหมูกรอบต่อขีด โดยให้ต้นทุนเป็น 45% ของราคาขาย

คอลลาเจนเพปไทด์ (collagen peptide) คือ คอลลาเจนที่ผ่านการย่อยด้วยเอนไซม์จนขนาดเล็กลง (มวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 3 – 6 kDa) ทำให้ดูดซึมได้ง่ายขึ้น ปัจจุบันเป็นผลิตภัณฑ์เสริมอาหารยอดนิยม เนื่องจากเชื่อว่ามีประโยชน์ต่อสุขภาพ บำรุงผิวพรรณ อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีงานวิจัยยืนยัน จึงควรปรึกษาแพทย์หรือผู้เชี่ยวชาญก่อนรับประทาน

9.8 (1 คะแนน) หากมีผลิตภัณฑ์คอลลาเจนเพปไทด์ที่ไม่มั่นใจว่าเป็นคอลลาเจนขนาดโมเลกุลเล็กจริงหรือไม่ จึงทดสอบโดยนำผลิตภัณฑ์ 1.20 g ละลายในน้ำ ได้สารละลายปริมาตร 500 mL วัดความดันออสโมซิส (osmotic pressure) ได้ 2.0 kPa ที่ 27 °C ผลิตภัณฑ์นี้มีมวลต่อโมลเท่าใด

โจทย์ข้อที่ 10 (10 คะแนน)

วิธีการหาอายุจากธาตุกัมมันตรังสี (radiometric dating) ใช้ในการกำหนดอายุของวัตถุที่มีธาตุกัมมันตรังสีเป็นส่วนประกอบ เช่น เหล็ก ถ่านหิน เศษหิน โดยอาศัยการวัดการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของนิวเคลียสตั้งต้น (parent nucleus) และนิวเคลียสลูก (daughter nucleus) ที่เกิดจากการสลายตัวตามเวลา

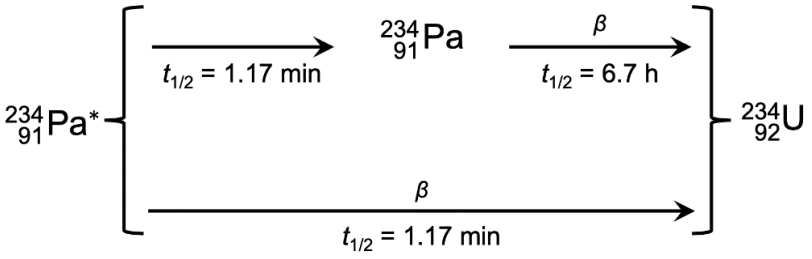
10.1 (2.5 คะแนน) radiocarbon dating หรือ carbon-14 dating เป็นหนึ่งใน radiometric dating ที่มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลาย โดย ^{14}C มีครึ่งชีวิต (half-life, $t_{½}$) เท่ากับ 5,730 ปี มีปริมาณในธรรมชาติ (natural abundance) เท่ากับ 1 ppt (part per trillion) ถ้าในการทดลองวัดตัวอย่างเพื่อทำ radiocarbon dating จำเป็นต้องมีสารตัวอย่างมวล 10–100 g และปริมาณ ^{14}C น้อยที่สุดที่เครื่องมือตรวจวัดได้ เท่ากับ 1 pg (picogram) อายุของวัตถุที่นานที่สุดที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคนี้คือกี่ปี

10.2 (2 คะแนน) ยุคกำเนิดไดโนเสาร์ตัวแรก คือ 252 ล้านปีก่อน และยุคสุดท้ายที่ไดโนเสาร์ได้ครองโลกก่อนจะสูญพันธุ์ไป คือ 66 ล้านปีก่อน ซึ่งเป็นระยะเวลาที่นานเกินกว่าการใช้ radiocarbon dating เพื่อหาอายุ หากต้องการใช้ radiometric dating ในการหาอายุของไดโนเสาร์ด้วยปริมาณสารตัวอย่างและเครื่องมือตามข้อ **10.1** ครึ่งชีวิตของธาตุกัมมันตรังสีที่ใช้ได้ควรมีค่าน้อยที่สุดเท่าใดตามตัวเลือกในกระดาษคำตอบ

10.3 (1 คะแนน) วิธีการหาอายุของไดโนเสาร์ที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน คือ การวัดอายุของหินอัคนีซึ่งมักพบอยู่ในรูปของแร่ zircons ($ZrSiO_4$) ที่พบในบริเวณใกล้กับซากไดโนเสาร์ โดยการวัดปริมาณของ ^{238}U และ ^{235}U ซึ่งมีครึ่งชีวิตเท่ากับ 4.47×10^9 และ 7.04×10^8 ปี และมีปริมาณในธรรมชาติเท่ากับ 99.28% และ 0.71% ตามลำดับ หากสำรวจเทือกเขาภูเวียง จังหวัดขอนแก่น และตรวจพบปริมาณของ ^{238}U และ ^{235}U เท่ากับ 97.29% และ 0.62% ตามลำดับ ไดโนเสาร์ที่ขุดค้นพบได้ในบริเวณดังกล่าวควรอยู่ในยุคใดตามตัวเลือกในกระดาษคำตอบ

10.4 (1.5 คะแนน) กระบวนการสลายตัวของ ^{238}U ทำให้เกิดไอโซโทปที่มีเลขมวลเท่ากับ 234 และเลขอะตอมเท่ากับ 92 ซึ่งสลายตัวต่อไปอีก 10 ขั้น โดยปลดปล่อยอนุภาคแอลฟาหรือบีตาเท่านั้น ถ้าผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวนี้ได้เป็น Po การสลายตัวทั้ง 10 ขั้นนี้ปลดปล่อยอนุภาคแอลฟาและบีตาอย่างละกี่อนุภาค และเขียนสัญลักษณ์นิวเคลียร์ของ Po ที่เกิดขึ้น

10.5 (3 คะแนน) กระบวนการสลายตัวของ ^{238}U ทำให้เกิดไอโซโทป $^{234}Pa^*$ ซึ่งสลายตัวต่อได้ 2 เส้นทาง ดังนี้



ถ้าเริ่มต้นมี $^{234}Pa^*$ จำนวน 115 g เมื่อเวลาผ่านไป 7.8 min จะมีปริมาณ $^{234}Pa^*$ เหลืออยู่กี่กรัม

โจทย์ข้อที่ 11 (10 คะแนน)

รางวัลโนเบลสาขาเคมีประจำปี ค.ศ. 2023 มอบให้แก่นักวิทยาศาสตร์ที่ค้นพบและสังเคราะห์ "ควอนตัมดอต" (QD) วัสดุที่มีโครงสร้างและองค์ประกอบเหมือนวัสดุมวลรวม (bulk materials) แต่มีสมบัติเชิงแสงและสมบัติเชิงไฟฟ้าที่ปรับจูนได้ตามขนาดของอนุภาคที่เล็กลง จนเกิดการกักขัง (confinement) ของอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำไฟฟ้า และโฮล (hole) ที่อยู่ในแถบเวเลนซ์ เมื่อ QD ดูดกลืนโฟตอนเข้าไป ค่าพลังงานในการกระตุ้นนี้สำหรับอนุภาคขนาดต่าง ๆ ประมาณได้ด้วยการปรับปรุงค่าพลังงานของวัสดุมวลรวมตามที่ Louis Brus ได้เสนอไว้ว่า

$$\Delta E \approx E_{\text{gap}}^{\text{bulk}} - \frac{3.6e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon R} + \frac{h^2}{8\mu R^2}$$

โดยที่ R คือ รัศมีของอนุภาค QD และ μ คือ มวลลดทอน (reduced mass) ที่คำนวณได้จากมวลยังผล (effective mass) ของอิเล็กตรอน (m_e^*) และโฮล (m_h^*) ตามนิยาม $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$

11.1 (1.5 คะแนน) หากพจน์สุดท้ายคือพลังงานจากการกักขังตามแบบจำลองทางควอนตัม อธิบายความหมายทางกายภาพของพลังงานอีกทั้งสองพจน์ พร้อมทั้งระบุสาเหตุที่ต้องมีค่าคงตัวไดอิเล็กทริก ε อยู่ในนิพจน์

11.2 (1 คะแนน) กำหนดให้ $E_{\text{gap}}^{\text{bulk}}$ ของสารประกอบ CdSe มีค่าเท่ากับ 1.74 eV ของแข็งชนิดนี้ควรมีสีใด

11.3 (2.5 คะแนน) เมื่อต้องการปรับจูนสีของ CdSe QDs ให้มีความยาวคลื่นอยู่ที่ 510 nm จะต้องสังเคราะห์ควอนตัมดอตให้มีขนาดเท่าใด หากกำหนดให้พลังงานจากการกักขังสำคัญกว่าอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮล และอนุภาคทั้งสองมีค่ามวลยังผลเท่ากับ $0.13 \cdot m_e$ และ $0.45 \cdot m_e$ ตามลำดับ

11.4 (1.5 คะแนน) หากควอนตัมดอตชนิดนี้เกิดเป็นอนุภาคทรงกลมรัศมี $\boldsymbol{r}$ จะสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุซึ่งมีความจุ $\boldsymbol{C = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon r}$ ได้ โดย CdSe มีค่าคงตัวไดอิเล็กทริกประมาณ 6.20 พิสูจน์ว่า พลังงานศักย์ทางไฟฟ้าที่สะสมในการชาร์จ QD ด้วยอิเล็กตรอน 1 ตัว คือ

$$\boldsymbol{U = \frac{0.116\ eV}{(r\ /\ nm)}}$$

กำหนดให้ $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F m^{-1}

11.5 (1.5 คะแนน) อนุภาค CdSe QDs ควรมีขนาดเท่าใด จึงจะสังเกตเห็นปรากฏการณ์ทางควอนตัมในการชาร์จตัวเก็บประจุที่ทำจากวัสดุนาโนชนิดนี้ได้ ณ อุณหภูมิห้อง

***Hint**: ควรเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสะสมประจุเพิ่มขึ้นทีละตัวกับพลังงานความร้อน*

11.6 (2 คะแนน) ระบุเงื่อนไขของค่าความต้านทาน (resistance, R) ที่ทำให้ปรากฏการณ์นี้เป็นไปตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

โดยที่ ΔE คิดจากพลังงานการชาร์จด้วยประจุของอิเล็กตรอนแต่ละตัว และ Δt คิดจากผลคูณระหว่างความต้านทานกับตัวแปรทางไฟฟ้าอีกตัวหนึ่ง

✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧✧