

การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 18

โรงเรียนมหิตลวิทยานุสรณ์

วันจันทร์ที่ 25 กรกฎาคม 2565

เวลา 09.00 – 14.00 น.

เฉลยข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ \_\_\_\_\_

## คำตอบข้อที่ 1 (10 คะแนน)

1.1 (1 คะแนน) การสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกในน้ำส้มโอเป็นปฏิกิริยาอันดับ

0

(0.5)

เหตุผล

- ค่าการดูดกลืนแสง ( $A$ ) มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิก (0.25)- เมื่อเปรียบเทียบค่า  $R^2$  ที่ได้จากการพล็อตกราฟแบบต่าง ๆ พบว่า ค่า  $R^2$  ที่ได้จากการพล็อตระหว่างเวลากับ  $A$  มีค่าใกล้เคียง 1 มากที่สุด นั่นคือ มีความเป็นเส้นตรงมากที่สุด จึงเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลาได้เป็น (0.25)

$$[\text{กรดแอสคอร์บิก}] = [\text{กรดแอสคอร์บิก}]_0 - kt$$

ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับ 0

1.2 (3 คะแนน)

 $k =$ 

1.55

 $\mu\text{g mL}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 

(0.5+0.4)

(ระบุหน่วย)

ครึ่งชีวิต =

4.94

ชั่วโมง

(0.5)

วิธีคำนวณ

จากการพล็อตกราฟระหว่างเวลากับ  $A$  พบว่า มีความชัน ( $\text{slope}_1$ ) เท่ากับ  $-0.0881 \text{ h}^{-1}$ และจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกและค่าการดูดกลืนแสง ( $A$ )พบว่า มีความชัน ( $\text{slope}_2$ ) เท่ากับ  $0.0568 (\mu\text{g mL}^{-1})^{-1}$ ดังนั้น  $k = -(\text{slope}_1)/(\text{slope}_2)$  (0.2)

$$= -(-0.0881 \text{ h}^{-1})/(0.0568 \mu\text{g}^{-1} \text{ mL})$$

 $k$  คือ  $-\text{slope}$ 

$$= 1.55 \mu\text{g mL}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

(0.4)

วงเล็บละ 0.2

ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดแอสคอร์บิกเท่ากับ  $61.29 \text{ mg}/100 \text{ mL}$ 

$$\frac{61.29 \text{ mg}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1}{40.00} \cdot \frac{1000 \mu\text{g}}{1 \text{ mg}} = 15.32 \mu\text{g/mL}$$

(0.6)

เศษส่วนละ 0.2

จากปฏิกิริยาอันดับศูนย์

$$t_{1/2} = \frac{[\text{กรดแอสคอร์บิก}]_0}{2k} = \frac{(15.32 \mu\text{g mL}^{-1})}{2(1.55 \mu\text{g mL}^{-1} \text{ h}^{-1})} = 4.94 \text{ h}$$

(0.4)

วงเล็บละ 0.2

1.3 (2 คะแนน)  $E_a =$  9.69  $\text{kJ mol}^{-1}$  (0.5)

วิธีคำนวณ

จากสมการอาร์เรเนียส:  $k = Ae^{-E_a/RT}$  และ  $k = -(\text{slope}_1)/(\text{slope}_2)$  (0.5)

จะได้  $k = -(\text{slope}_1)/(\text{slope}_2) = Ae^{-E_a/RT}$  ใช้  $-\text{slope}_1$  แทน  $k$

$\ln k = \ln(-\text{slope}_1) - \ln(\text{slope}_2) = \ln A - E_a/RT$

ดังนั้น  $\ln(-\text{slope}_1) = C - E_a/RT$

เปรียบเทียบที่ 25 และ 50 °C (0.1+0.1)

จะได้  $\ln(0.0881) = C - E_a/[R(25 + 273.15 \text{ K})]$  (1) แปลงอุณหภูมิเป็น K

และ  $\ln(0.1192) = C - E_a/[R(50 + 273.15 \text{ K})]$  (2) (0.2+0.2)

(1) - (2); ใช้ slope กับอุณหภูมิ

$\ln(0.0881/0.1192) = -(E_a/R)[1/298.15 - 1/323.15 \text{ K}^{-1}]$  ถูกต้อง (0.2)

$-0.3023 = -(E_a/R)(0.000259478 \text{ K}^{-1})$  นำ 2 สมการมาลบกัน

$E_a/R = 1.165 \times 10^3 \text{ K}$

$E_a = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(1.165 \times 10^3 \text{ K})$  (0.2)

$= 9.686 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$  หรือ  $9.69 \text{ kJ mol}^{-1}$  ใช้ค่า R ถูกต้อง

1.4 (2 คะแนน) อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ  $[\text{H}^+]$  = -0.0290 (0.5)

(ตอบทศนิยม 4 ตำแหน่ง)

วิธีคำนวณ

สมมติให้ ในการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิก  $\text{H}^+$  มีอันดับ  $n$  จะได้ว่า (0.2)

$\text{rate} = k[\text{H}^+]^n$  เขียน rate law ถูกต้อง

เนื่องจากการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ( $\text{rate} = k$ ) (0.5)

จึงพิจารณา  $\text{slope}_1$  แทน rate ใช้  $-\text{slope}_1$  แทน rate

ที่ pH 3.40 ( $[\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ );  $\text{slope}_{1, \text{pH } 3.40} = k(4.0 \times 10^{-4} \text{ M})^n$  (0.2+0.2)

ที่ pH 5.40 ( $[\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ );  $\text{slope}_{1, \text{pH } 5.40} = k(4.0 \times 10^{-6} \text{ M})^n$  ใช้ slope กับ pH ถูกต้อง

จะได้  $(-0.0881)/(-0.1007) = (1.0 \times 10^2)^n$  (0.2)

$0.875 = (1.0 \times 10^2)^n$  นำ 2 สมการมาหารกัน

$\log(0.875) = n \log(1.0 \times 10^2)$  (0.2)

$n = (-0.0580)/2.00$  take log

$n = -0.0290$

1.5 (1 คะแนน) การเติมน้ำตาลฟรักโทสทำให้การสลายตัวของกรดแอสคอร์บิก (0.5)

☒ เกิดช้าลง

☐ ไม่เปลี่ยนแปลง

☐ เกิดเร็วขึ้น

กระบวนการที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเช่นนั้น คือ

น้ำตาลฟรักโทสซึ่งเป็น reducing sugar แข่งขันกับกรดแอสคอร์บิกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอื่นในระบบ ทำให้อัตราการสลายตัวของกรดแอสคอร์บิกโดยรวมลดลง (สลายตัวช้าลง) (0.5)

1.6 (1 คะแนน) ควรเก็บน้ำส้มโอคั้นอย่างไรบ้าง

- เก็บไว้ในที่มืดให้โดนแสง เช่น ใช้ขวดทึบ/สีเข้ม (0.25)
- เก็บไว้ในที่อุณหภูมิต่ำ เช่น ตู้เย็น (0.25)
- เติมน้ำตาลฟรักโทส (0.25)
- ทำให้น้ำส้มโอคั้นเป็นกรด เช่น เติมกรดบางชนิดลงไป (0.25)

\*\*\*คำตอบที่ให้เหตุผลไม่ถูกต้อง หักคำตอบละ 0.25 คะแนน\*\*\*

## คำตอบข้อที่ 2 (10 คะแนน)

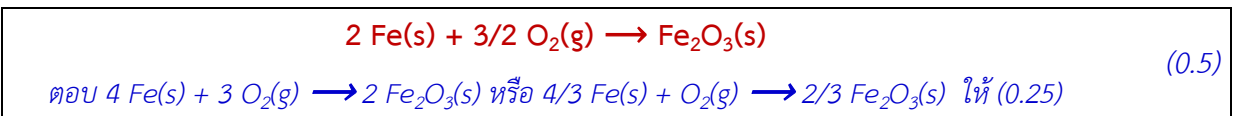
2.1 (0.5 คะแนน)  $b = \boxed{a/x}$   $y = \boxed{2x/a}$  (0.25 + 0.25)

2.2 (0.5 คะแนน) กราฟในแผนภาพมีลักษณะเป็นเส้นตรงเมื่อค่าต่อไปนี้คงที่

☐  $S^\circ$                       ☐  $H^\circ$                       ☐  $T$                       Tick ถูก +0.25 Tick ผิด -0.2  
☒  $\Delta S^\circ$                       ☒  $\Delta H^\circ$                       ☐  $G^\circ$                       max = 0.5; min = 0

2.3 (2 คะแนน)

สมการเคมีที่สอดคล้องกับ  $\Delta_f H^\circ$  ของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  คือ



$\Delta_f H^\circ$  ของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = \boxed{-825}$   $\text{kJ mol}^{-1}$  (0.5)

(ถ้าสมการเคมีถูก แต่ตอบว่า  $\Delta_f H^\circ = -750 \text{ kJ mol}^{-1}$  ให้ 0.25) – มาจาก  $(3/2) \times (-500 \text{ kJ mol}^{-1})$

(ถ้าสมการเคมีตอบ  $4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  และตอบว่า  $\Delta_f H^\circ = -1650 \text{ kJ mol}^{-1}$  ให้ 0.5)

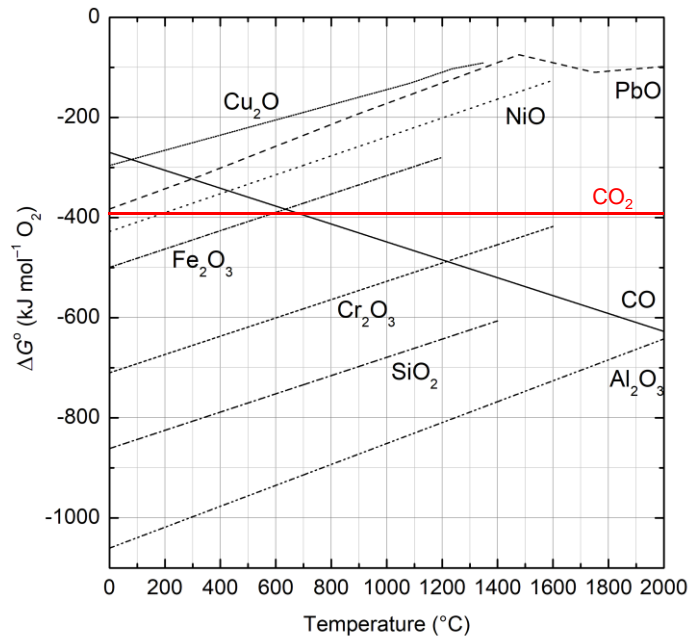
(ถ้าสมการเคมีตอบ  $4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  และตอบว่า  $\Delta_f H^\circ = -1500 \text{ kJ mol}^{-1}$  ให้ 0.25)

(ถ้าสมการเคมีตอบ  $4/3 \text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2/3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  และตอบว่า  $\Delta_f H^\circ = -550 \text{ kJ mol}^{-1}$  ให้ 0.5)

(ถ้าสมการเคมีตอบ  $4/3 \text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2/3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  และตอบว่า  $\Delta_f H^\circ = -500 \text{ kJ mol}^{-1}$  ให้ 0.25) – เอาค่าที่จุดตัดแกน y มาตอบเลย

วิธีคำนวณ

จากสมการ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ จะเห็นได้ว่า $-\Delta S^\circ$ คือ ความชันของกราฟ และ $\Delta H^\circ$ คือ จุดตัดแกน y เมื่อ T เป็นอุณหภูมิเคลวิน อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิในแผนภาพเอลลิงแฮมข้างต้นมีหน่วย $^\circ\text{C}$ ดังนั้น ไม่สามารถนำค่าจุดตัดแกน y มาตอบได้ทันที แต่จะต้องแทนข้อมูลที่จุดตัดแกน y (ในหน่วย $^\circ\text{C}$ ) ลงในสมการข้างต้น ซึ่งอ่านจากกราฟได้ว่า ที่ $0^\circ\text{C}$ ค่า $\Delta G^\circ = -500 \text{ kJ mol}^{-1}$	(0.2)
คำนวณความชันของกราฟ ( $-\Delta S^\circ$ ) ได้เป็น $\frac{-300 - (-500)}{1100 - 0} = \frac{200}{1100} = 0.182 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ นั่นคือ $\Delta S^\circ = -0.182 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(0.2) หน่วยผิด -0.1 เครื่องหมายผิด -0.1
แทนข้อมูลที่ $0^\circ\text{C}$ ได้เป็น $(-500 \text{ kJ mol}^{-1}) = \Delta H^\circ - (273 \text{ K}) \times (-0.182 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ ดังนั้น $\Delta H^\circ = -500 + 273 \times (-0.182) = -549.7 \approx -550 \text{ kJ mol}^{-1}$	(0.2) หน่วย/เครื่องหมาย $\Delta S^\circ$ ผิด แต่วิธี คำนวณถูก* ได้ 0.2
* ตัวอย่างเช่น เขียนว่า $\Delta S^\circ = -0.182 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (ซึ่งผิด) ถ้านำไปแทนค่า ก็ต้องมีการหารด้วย 1000 จึงจะได้ 0.2 คะแนน (แม้คำตอบจะผิดอยู่ดี)	
* กรณีที่เครื่องหมาย $\Delta S^\circ$ ผิด จะคำนวณ $\Delta H^\circ$ ได้เป็น $-450 \text{ kJ mol}^{-1}$ ซึ่งผิด แต่ยังได้ 0.2 คะแนน	
พบว่า ค่า $\Delta H^\circ$ ข้างต้นเป็นค่าที่สอดคล้องกับสมการ $4/3 \text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2/3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ในขณะที่ $\Delta_f H^\circ$ ของ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ สอดคล้องกับสมการ $2 \text{Fe}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	(0.2)
ดังนั้น $\Delta_f H^\circ$ ของ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ มีค่าเท่ากับ $(-550 \text{ kJ mol}^{-1}) \times (3/2) = -825 \text{ kJ mol}^{-1}$	(0.2)

2.4 (1.5 คะแนน) วาดกราฟของ  $\text{CO}_2(\text{g})$  ลงในแผนภาพเอลลิงแฮม

วาดกราฟเส้นตรงที่มีความชันเข้าใกล้ 0 (แทบจะเป็นเส้นแนวนอน (horizontal line)) โดยมีจุดตัดแกน  $y$  ที่ประมาณ  $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (0.5+0.5)

อธิบายที่มาของกราฟ

เส้นกราฟของ  $\text{CO}_2$  ในแผนภาพเอลลิงแฮมสอดคล้องกับสมการ  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$  โดยเป็นสมการเดียวกันกับสมการเคมีที่สอดคล้องกับค่า  $\Delta_f H^\circ$  ของ  $\text{CO}_2(\text{g})$  ดังนั้น  $\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (0.2)

และเนื่องจากจำนวนโมลของแก๊สทางฝั่งสารตั้งต้นและฝั่งผลิตภัณฑ์เท่ากัน ( $\Delta v_{\text{gas}} = 0$ ) ดังนั้น  $\Delta S^\circ \approx 0$  (เมื่อเทียบกับกรณีของสารประกอบอื่นที่มี  $\Delta v_{\text{gas}} \neq 0$ ) (0.2)

แทนข้อมูลข้างต้นในสมการ  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  จะได้  $\Delta G^\circ \approx -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} - T(0) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ดังนั้น กราฟของ  $\text{CO}_2$  มีลักษณะเป็นเส้นตรงในแนวนอน โดยมี  $\Delta G^\circ \approx -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (0.1)

หมายเหตุ: ถ้าพิจารณาความชันของเส้นกราฟแต่ละเส้นในแผนภาพเอลลิงแฮมจะพบว่า แทบทั้งหมดมีความชันเป็นบวกและมีค่าพอ ๆ กัน ทั้งนี้เป็นเพราะเส้นกราฟทั้งหลายเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่อยู่ในรูป



ปฏิกิริยาเหล่านี้จึงมี  $\Delta S^\circ < 0$  และมีความชัน ( $-\Delta S^\circ$ ) เป็นบวก การที่มีขนาดของความชันพอ ๆ กันหมดแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของแก๊สในปฏิกิริยามีอิทธิพลกับค่า  $\Delta S^\circ$  เป็นอย่างมาก (เมื่อเทียบกับของแข็ง) อย่างไรก็ตาม จะเห็นได้ว่าเส้นของ CO มีความชันตรงกันข้ามกับกรณีอื่น ๆ (แต่มีขนาดของความชันพอ ๆ กัน) สามารถอธิบายได้ว่า เส้น ๆ นี้เกี่ยวข้องกับสมการ



ดังนั้นจึงไม่น่าแปลกใจที่เส้นของ  $\text{CO}_2$  ซึ่งสัมพันธ์กับปฏิกิริยาที่มี  $\Delta v_{\text{gas}} = 0$  จะมีความชันเข้าใกล้ 0

## 2.5 (2 คะแนน)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เองในทางอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ ☒ ปฏิกิริยาที่ 1 ☐ ปฏิกิริยาที่ 2  
 Tick ถูก +0.6 Tick แบบอื่นได้ 0

วิธีคำนวณ

การประเมินว่าปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะเกิดขึ้นได้เองในทางอุณหพลศาสตร์หรือไม่ (ที่สภาวะความดันและอุณหภูมิคงที่) สามารถพิจารณาได้จากค่า $\Delta G^\circ$ ของปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เองในทางอุณหพลศาสตร์จะมี $\Delta G^\circ < 0$	(0.2)
เราสามารถแยกปฏิกิริยาที่ 1 ( $3\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{Al}(\text{s}) \rightarrow 3\text{Si}(\text{s}) + 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ) ออกเป็น 2 ปฏิกิริยาย่อย ได้แก่ $3\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow 3\text{Si}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$ และ $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	(0.4)
จากการอ่านค่า $\Delta G^\circ$ จากแผนภาพเอลลิงแฮมพบว่า ที่อุณหภูมิ 25 °C $3\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow 3\text{Si}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta G^\circ \approx -3 \times (-860 \text{ kJ mol}^{-1}) = 2580 \text{ kJ mol}^{-1}$ และ $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad \Delta G^\circ \approx 3 \times (-1060 \text{ kJ mol}^{-1}) = -3180 \text{ kJ mol}^{-1}$	(0.4)
ดังนั้น $3\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{Al}(\text{s}) \rightarrow 3\text{Si}(\text{s}) + 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad \Delta G^\circ = 2580 - 3180 = -600 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$	(0.2)
เนื่องจากปฏิกิริยาที่ 1 มี $\Delta G^\circ < 0$ ที่อุณหภูมิ 25 °C ดังนั้น ปฏิกิริยาที่ 1 จึงเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เองในทางอุณหพลศาสตร์	(0.2)
<p>หมายเหตุ:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>ในการคำนวณ <math>\Delta G^\circ</math> ของปฏิกิริยา <math>3\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow 3\text{Si}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})</math> มีเครื่องหมาย - เนื่องจากค่าที่อ่านจากกราฟโดยตรงจะเป็น <math>\Delta G^\circ</math> ของปฏิกิริยา <math>\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})</math> ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของค่าที่ต้องการทราบ</li> <li>ถ้าลองพิจารณาปฏิกิริยาอื่น ๆ เพิ่มเติม (เช่น ปฏิกิริยาที่ 2 หรือปฏิกิริยาอื่น ๆ ในทำนองเดียวกัน) จะพบว่า ณ อุณหภูมิที่กำหนด ถ้าเส้นของตัวรีดิวซ์ (ได้แก่ โลหะหรือคาร์บอน) อยู่ต่ำกว่าเส้นของตัวออกซิไดส์ (ออกไซด์ของโลหะ) ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้เองที่อุณหภูมินั้น ๆ ดังเช่นกรณีของปฏิกิริยาที่ 1 ซึ่งเส้นของ <math>\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3</math> อยู่ต่ำกว่าเส้นของ <math>\text{Si}/\text{SiO}_2</math> ดังนั้น Al จึงสามารถรีดิวซ์ <math>\text{SiO}_2</math> ได้ เป็นต้น นี่เป็นประโยชน์ข้อหนึ่งของแผนภาพเอลลิงแฮมนั่นเอง!!!</li> </ol>	

## 2.6 (1.5 คะแนน)

การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน  $\Delta U =$  -226 kJ (0.5)

(ถ้าข้อ 2.3 ตอบว่า  $-750 \text{ kJ mol}^{-1}$  หรือ  $-500 \text{ kJ mol}^{-1}$  และข้อนี้ตอบว่า  $-213 \text{ kJ}$  ให้ 0.5)

(ถ้าตอบติดตัวแปรเป็น  $\Delta H + 2.44 \text{ kJ}$  หรือ  $n_{\text{Si}} \times \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) + 2.44 \text{ kJ}$  ให้ 0.25)

วิธีคำนวณ

วิธีที่ 1:	
จากสมการ $\Delta U = q + w$	(0.1)
ที่สภาวะความดันคงที่ $q_p = \Delta H = n_{\text{Si}} \times \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))$ และ $w = -p\Delta V$	(0.1)
ดังนั้น $\Delta U = \Delta H - p\Delta V = n_{\text{Si}} \times \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) - p(V_f - V_i)$	(0.1)

เลขประจำตัวสอบ \_\_\_\_\_

หา $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))$ จากแผนภาพเอนทัลปีดังนี้:	
สมการเคมีที่สอดคล้องกับค่า $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))$ เป็นสมการเดียวกับสมการเคมีที่สอดคล้องกับเส้นของ $\text{SiO}_2$	(0.3)
นั่นคือ $\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$	ถ้าข้อ 2.3 ตอบ
ที่ $0^\circ\text{C}$ จะได้ว่า $\Delta G^\circ \approx -860 \text{ kJ mol}^{-1}$	$-750 \text{ kJ mol}^{-1}$
ความชันของเส้นของ $\text{SiO}_2 \approx ((-700)-(-860))/(900-0) = 160/900 = 0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	or $-500 \text{ kJ mol}^{-1}$
นั่นคือ $\Delta S^\circ \approx -0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	จุดนี้จะได้ $\Delta H^\circ =$
แทนค่าในสมการ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ จะได้ว่า	$-860 \text{ kJ mol}^{-1}$
$-860 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta H^\circ - (273 \text{ K}) \times (-0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	ให้ 0.2
ดังนั้น $\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) = (-860 \text{ kJ mol}^{-1}) + (273 \text{ K}) \times (-0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	
$= -908.6 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -910 \text{ kJ mol}^{-1}$	
ดังนั้น $\Delta U = (7.025 \text{ g}/28.1 \text{ g mol}^{-1}) \times (-910 \text{ kJ mol}^{-1}) - p(V_f - V_i)$	(0.1)
$\approx (-228 \text{ kJ}) - p(V_f - V_i)$	ถ้าค่า $\Delta H^\circ$ ก่อน
$* (7.025 \text{ g}/28.1 \text{ g mol}^{-1}) \times (-860 \text{ kJ mol}^{-1}) \approx -215 \text{ kJ}$	หน้าผิด แต่วิธี
	คำนวณถูกหมด *
	ให้ 0.1
สำหรับปฏิกิริยา $\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$ เนื่องจาก Si และ $\text{SiO}_2$ เป็นของแข็ง จึงมีปริมาตรต่อ	(0.1)
โมลน้อยกว่าแก๊สออกซิเจนมาก จนถึงได้ว่า $V_f \approx 0$ และ $V_i \approx V_{\text{oxygen}} = nRT/p$	
ดังนั้น $\Delta U = (-228 \text{ kJ}) - p(0 - nRT/p) = (-228 \text{ kJ}) + nRT$	(0.2)
$= (-228 \text{ kJ}) + (7.025/28.1 \text{ mol})(8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(900+273 \text{ K})$	ใช้ R ผิด,
$= (-228 \text{ kJ}) + (2.44 \text{ kJ}) = -225.6 \text{ kJ} \approx -226 \text{ kJ}$	ลืมเปลี่ยนหน่วย
	อุณหภูมิผิด
	หักอย่างละ 0.1

วิธีที่ 2:	
จากสมการ $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + RT\Delta n_{\text{gas}}$	
ดังนั้น $\Delta U = \Delta H - RT\Delta n_{\text{gas}}$	(0.1)
นอกจากนั้น $\Delta H = n_{\text{Si}} \times \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))$	(0.1)
ดังนั้น $\Delta U = n_{\text{Si}} \times \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) - RT\Delta n_{\text{gas}}$	(0.1)
หา $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))$ จากแผนภาพเอนทัลปีดังนี้:	
สมการเคมีที่สอดคล้องกับค่า $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))$ เป็นสมการเดียวกับสมการเคมีที่สอดคล้องกับเส้นของ $\text{SiO}_2$	(0.3)
นั่นคือ $\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$	ถ้าข้อ 5.3 ตอบ
ที่ $0^\circ\text{C}$ จะได้ว่า $\Delta G^\circ \approx -860 \text{ kJ mol}^{-1}$	$-750 \text{ kJ mol}^{-1}$ or
ความชันของเส้นของ $\text{SiO}_2 \approx ((-700)-(-860))/(900-0) = 160/900 = 0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$-500 \text{ kJ mol}^{-1}$
นั่นคือ $\Delta S^\circ \approx -0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	จุดนี้จะได้ $\Delta H^\circ =$
แทนค่าลงในสมการ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ จะได้ว่า	$-860 \text{ kJ mol}^{-1}$
$-860 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta H^\circ - (273 \text{ K}) \times (-0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	ให้ 0.2



ดังนั้น $\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) = (-860 \text{ kJ mol}^{-1}) + (273 \text{ K}) \times (-0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ $= -908.6 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -910 \text{ kJ mol}^{-1}$	
ดังนั้น $\Delta U = (7.025 \text{ g}/28.1 \text{ g mol}^{-1}) \times (-910 \text{ kJ mol}^{-1}) - RT\Delta n_{\text{gas}}$ $\approx (-228 \text{ kJ}) - RT\Delta n_{\text{gas}}$ $* (7.025 \text{ g}/28.1 \text{ g mol}^{-1}) \times (-860 \text{ kJ mol}^{-1}) \approx -215 \text{ kJ}$	(0.1) ถ้าค่า $\Delta H^\circ$ ก่อน หน้าผิด แต่วิธี คำนวณถูกหมด * ให้ 0.1
พิจารณาปฏิกิริยา $\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$ เนื่องจากเราสนใจการทำปฏิกิริยาพอดีระหว่าง $\text{Si}(\text{s})$ และ $\text{O}_2(\text{g})$	(0.1)
ดังนั้น $\Delta n_{\text{gas}} = \Delta n_{\text{Si}} = -(7.025/28.1 \text{ mol}) = -0.25 \text{ mol}$	(0.2)
ดังนั้น $\Delta U = (-228 \text{ kJ}) - RT\Delta n_{\text{gas}}$ $= (-228 \text{ kJ}) - (8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(900+273 \text{ K})(-0.25 \text{ mol})$ $= (-228 \text{ kJ}) + (2.44 \text{ kJ}) = -225.6 \text{ kJ} \approx -226 \text{ kJ}$	ใช้ R ผิด, ลืมเปลี่ยนหน่วย อุณหภูมิ, $\Delta n_{\text{gas}}$ ผิด หักอย่างละ 0.1 (แต่คะแนนไม่ตัดลบ)

วิธีที่ 3:	
จากสมการ $\Delta U = n_{\text{Si}} \times \Delta_f U^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))$	(0.1)
และจาก $\Delta_f H^\circ = \Delta_f U^\circ + RT\Delta V_{\text{gas}}$	
ดังนั้น $\Delta_f U^\circ = \Delta_f H^\circ - RT\Delta V_{\text{gas}}$	(0.1)
ดังนั้น $\Delta U = n_{\text{Si}} \times (\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) - RT\Delta V_{\text{gas}})$	(0.1)
หา $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))$ จากแผนภาพเอนทัลปีดังนี้: สมการเคมีที่สอดคล้องกับค่า $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))$ เป็นสมการเดียวกับสมการเคมีที่สอดคล้องกับเส้นของ $\text{SiO}_2$ นั่นคือ $\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$ ที่ 0 °C จะได้ว่า $\Delta G^\circ \approx -860 \text{ kJ mol}^{-1}$ ความชันของเส้นของ $\text{SiO}_2 \approx ((-700)-(-860))/(900-0) = 160/900 = 0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ นั่นคือ $\Delta S^\circ \approx -0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ แทนค่าลงในสมการ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ จะได้ $-860 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta H^\circ - (273 \text{ K}) \times (-0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ ดังนั้น $\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) = (-860 \text{ kJ mol}^{-1}) + (273 \text{ K}) \times (-0.178 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ $= -908.6 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -910 \text{ kJ mol}^{-1}$	(0.3) ถ้าข้อ 5.3 ตอบ $-750 \text{ kJ mol}^{-1}$ or $-500 \text{ kJ mol}^{-1}$ จุดนี้จะได้ $\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) =$ $-860 \text{ kJ mol}^{-1}$ ให้ 0.2
ดังนั้น $\Delta U = (7.025 \text{ g}/28.1 \text{ g mol}^{-1}) \times ((-910 \text{ kJ mol}^{-1}) - RT\Delta V_{\text{gas}})$	(0.1)
สำหรับปฏิกิริยา $\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) \quad \Delta V_{\text{gas}} = -1$	(0.1)

ดังนั้น  $\Delta U = (7.025 \text{ g}/28.1 \text{ g mol}^{-1}) \times ((-910 \text{ kJ mol}^{-1}) - RT\Delta V_{\text{gas}})$  (0.2)

ใช้ R ผิด,  
ลืมเปลี่ยนหน่วย  
อุณหภูมิ, ลืม  $n_{\text{Si}}$   
หักอย่างละ 0.1  
(แต่คะแนนไม่ได้ตัด)

$$= (7.025 \text{ g}/28.1 \text{ g mol}^{-1}) \times ((-910 \text{ kJ mol}^{-1}) - (8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(900+273 \text{ K})(-1))$$

$$\approx -225 \text{ kJ}$$

ถ้าใช้  $\Delta H^\circ(\text{SiO}_2(s)) = -860 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ซึ่งผิด) จะได้ว่า

$$\Delta U = (7.025 \text{ g}/28.1 \text{ g mol}^{-1}) \times ((-860 \text{ kJ mol}^{-1}) - (8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1173 \text{ K})(-1)) \approx -213 \text{ kJ}$$

ลบ)

## 2.7 (2 คะแนน)

สมการเคมีที่สอดคล้องกับ  
กระบวนการที่เกิดขึ้นที่จุด X คือ



(ตอบ  $2\text{Pb(l)} \rightarrow 2\text{Pb(g)}$  หรือ  $2\text{Pb(s)} \rightarrow 2\text{Pb(g)}$  ก็ให้ 0.5) (ถ้าสมการกลับข้าง ให้ 0.25)

$\Delta S^\circ$  ของกระบวนการนั้น = 90  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (0.5)

(ถ้าเครื่องหมายตรงกันข้ามหัก 0.25 ยกเว้นว่าคำตอบก่อนหน้าเขียนเป็นสมการกลับข้าง ไม่ต้องหัก)

(ถ้าสมการเคมีตอบ  $2\text{Pb(l)} \rightarrow 2\text{Pb(g)}$  หรือ  $2\text{Pb(s)} \rightarrow 2\text{Pb(g)}$  และตอบว่า  $\Delta S^\circ = 180 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ให้ 0.5)

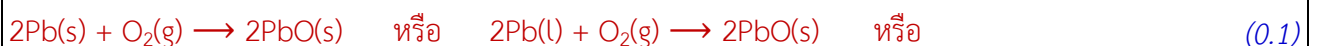
(ถ้าสมการเคมีตอบ  $\text{Pb(l)} \rightarrow \text{Pb(g)}$  หรือ  $\text{Pb(s)} \rightarrow \text{Pb(g)}$  และตอบว่า  $\Delta S^\circ = 180 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ให้ 0.25)

วิธีคิด

เส้นของ PbO ในแผนภาพเอลลิงแฮมมีการหักลงและหักขึ้นที่อุณหภูมิ 1477 °C และ 1749 °C ตามลำดับ การที่เส้นกราฟมีความชันเปลี่ยนไปอย่างเห็นได้ชัดน่าจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของ  $\Delta V_{\text{gas}}$  ในสมการเคมี (0.2)

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1477 °C เล็กน้อย

เส้นกราฟมีความชันเป็นบวกตามปกติ (ค่อนข้างขนานกับเส้นของสารอื่น ๆ) จึงสัมพันธ์กับปฏิกิริยา

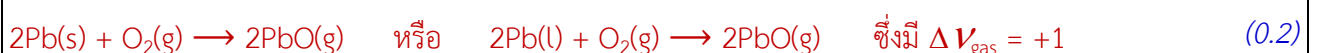


ดังนั้น  $\Delta S^\circ < 0$  ทำให้ความชัน  $(-\Delta S^\circ) > 0$

ที่อุณหภูมิช่วง 1477 – 1749 °C

กราฟมีลักษณะหักลง นั่นคือ ความชัน  $(-\Delta S^\circ) < 0$  แสดงว่า  $\Delta S^\circ > 0$  ซึ่งจะเป็นได้ก็ต่อเมื่อ  $\Delta V_{\text{gas}} > 0$

ดังนั้น ในช่วงนี้น่าจะสอดคล้องกับสมการ



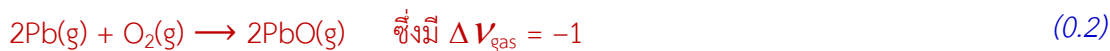
ดังนั้น ที่อุณหภูมิ 1477 °C น่าจะเกิดการเดือดหรือการระเหิดของ PbO นั่นคือ



ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1749 °C

กราฟมีลักษณะหักขึ้นอีกครั้งหนึ่ง นั่นคือ ความชัน ( $-\Delta S^\circ$ ) > 0 แสดงว่า  $\Delta S^\circ < 0$  ซึ่งจะเป็นได้ก็

ต่อเมื่อ  $\Delta V_{\text{gas}} < 0$  ดังนั้น ในช่วงนี้น่าจะสอดคล้องกับสมการ



ดังนั้นที่อุณหภูมิ 1749 °C (ที่จุด X) น่าจะเกิดการเดือดหรือการระเหิดของ Pb นั่นคือ



การคำนวณ  $\Delta S^\circ$  ของกระบวนการที่เกิดขึ้นที่จุด X หาได้จากผลต่างของความชันที่อุณหภูมิ 1749 °C

สำหรับปฏิกิริยา  $2\text{Pb(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{PbO(g)}$  หรือ  $2\text{Pb(l)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{PbO(g)}$

$$\text{ความชัน}_1 = -\Delta S_1^\circ = (-110 - (-90)) / (1749 - 1600) = -0.134 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{ดังนั้น } \Delta S_1^\circ = 0.134 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

สำหรับปฏิกิริยา  $2\text{Pb(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{PbO(g)}$

$$\text{ความชัน}_2 = -\Delta S_2^\circ = (-105 - (-110)) / (1850 - 1749) = 0.05 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{ดังนั้น } \Delta S_2^\circ = -0.05 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } \Delta S^\circ \text{ ของกระบวนการที่เกิดขึ้นที่จุด X} = \Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ = 0.134 - (-0.05)$$

$$= 0.184 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \approx 0.18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 180 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

โดยค่า  $\Delta S^\circ$  นี้สอดคล้องกับสมการ



ในกรณีที่เขียนสมการใหม่ให้มีสัมประสิทธิ์เป็นจำนวนเต็มทีน้อยที่สุด คือ



$$\text{จะได้ว่า } \Delta S^\circ \text{ ของกระบวนการที่เกิดขึ้นที่จุด X} = 180/2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

หมายเหตุ:  $\Delta S^\circ$  ของกระบวนการที่เกิดขึ้นที่จุด X มีค่าใกล้เคียงกับค่าจากกฎของ Trouton

( $\Delta_{\text{vap}} S^\circ \approx 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) ดังนั้น กระบวนการที่เกิดขึ้นที่จุด X น่าจะเป็นการเดือดของ Pb!!!

(0.3)

คิดออกมาได้ถึง

$180 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

ก็ให้ 0.3 ได้แล้ว

อ่านอุณหภูมิที่จุด

X เป็น 1750 °C

ก็ไม่มีปัญหา

## คำตอบข้อที่ 3 (10 คะแนน)

3.1 (2 คะแนน) สปีซีที่เหมาะสม ได้แก่ (ตัวเลข 0.5 คะแนน ... ตอบถูกได้คะแนน ตอบผิดติดลบ)

อะตอมอิสระ ☒ H ☐ Be ☐ Ne ☒ Na ☐ Si  
 โลหะแทรนซิชัน ☐ Sc<sup>III</sup> ☒ V<sup>IV</sup> ☒ Cr<sup>V</sup> ☐ Fe<sup>III</sup> ☐ Zn<sup>II</sup>

แนวคิด เขียน electron configuration แล้วมองหา 1 อิเล็กตรอนใน outermost subshell

<sub>1</sub> H	1s <sup>1</sup>	<sub>4</sub> Be	[He] 2s <sup>2</sup>	<sub>10</sub> Ne	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	<sub>11</sub> Na	[Ne] 3s <sup>1</sup>	<sub>14</sub> Si	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
<sub>21</sub> Sc <sup>III</sup>	[Ar]	<sub>23</sub> V <sup>IV</sup>	[Ar] 3d <sup>1</sup>	<sub>24</sub> Cr <sup>V</sup>	[Ar] 3d <sup>1</sup>	<sub>26</sub> Fe <sup>III</sup>	[Ar] 3d <sup>5</sup>	<sub>30</sub> Zn <sup>II</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup>

3.2 (2 คะแนน) ความยาวคลื่นของแสงที่ใช้กระตุ้นอะตอม <sup>7</sup>Li คือ 0.373 m (0.5 คะแนน)

เทคโนโลยี 1 μm ☐ เหมาะสม (0.25 คะแนน) ☒ 1 ☒ eV  
 (0.25 คะแนน) ☒ ไม่เหมาะสม ... energy gap ควรมีค่าใกล้เคียงกับ ☐ 10 ☐ meV  
☐ 100 ☐ μeV

วิธีคำนวณ

ความยาวคลื่นสำหรับ <sup>7</sup>Li atom:  $c = \nu\lambda$  (0.5 คะแนน)

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{803.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}} = 0.373 \text{ m}$$

$$(E = 5.32 \times 10^{-25} \text{ J} = 3.32 \text{ meV})$$

1-μm technology:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

(0.5 คะแนน)

$$E = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{(10^{-6} \text{ m})}$$

$$E = 1.99 \times 10^{-19} \text{ J} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} = 1.24 \text{ eV}$$

3.3 (1 คะแนน) สารโลหอินทรีย์ของ Tb<sup>III</sup> สามารถใช้เป็นควิบิตได้ เพราะโครงสร้างอิเล็กตรอนของ <sub>65</sub>Tb คือ [<sub>54</sub>Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>9</sup> 5d<sup>0</sup>

(0.25 คะแนน)

(0.25 คะแนน)

ดังนั้น Tb<sup>III</sup> = [Xe] 4f<sup>8</sup> น่าจะพยายาม maximise spin ตาม Hund's rule

ด้วยการกระตุ้นอิเล็กตรอน 1 ตัวไปยังออร์บิทัลที่มีพลังงานใกล้เคียง

(0.25 คะแนน)

(0.25 คะแนน)

เกิดเป็น [Xe] 4f<sup>7</sup> 5d<sup>1</sup> ทำให้มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัวใน outermost subshell

[He]	1s <sup>2</sup>		
[Ne]	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	
[Ar]	3s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup>	3d <sup>10</sup>
[Kr]	4s <sup>2</sup>	4p <sup>6</sup>	4d <sup>10</sup> 4f <sup>9</sup>
[Xe]	5s <sup>2</sup>	5p <sup>6</sup>	5d 5f
	6s <sup>2</sup>	6p	6d 6f

## 3.4 (1 คะแนน) สัมประสิทธิ์หน้าฟังก์ชันคลื่น

	(a)	(b)	(c)
$c_{up}$	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$c_{down}$	0	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
	(0.25 คะแนน)	(0.25 คะแนน)	(0.5 คะแนน)

แนวคิด

- pure state มีองค์ประกอบเดียว ดังนั้น สัมประสิทธิ์หน้าฟังก์ชันคลื่นของตัวเองต้องเป็น 1 (probability =  $1^2 = 100\%$ ) และสัมประสิทธิ์อีกตัวจะเป็นศูนย์ (ไม่มี contribution)
- equally mixed state แสดงว่า มี contribution เท่ากันที่ 50% ดังนั้น  $c_{up}^2 = c_{down}^2 = \frac{1}{2}$

## 3.5 (3 คะแนน) สัมประสิทธิ์ในรูปฟังก์ชันตรีโกณมิติ

( $2 \times 0.5$  คะแนน)

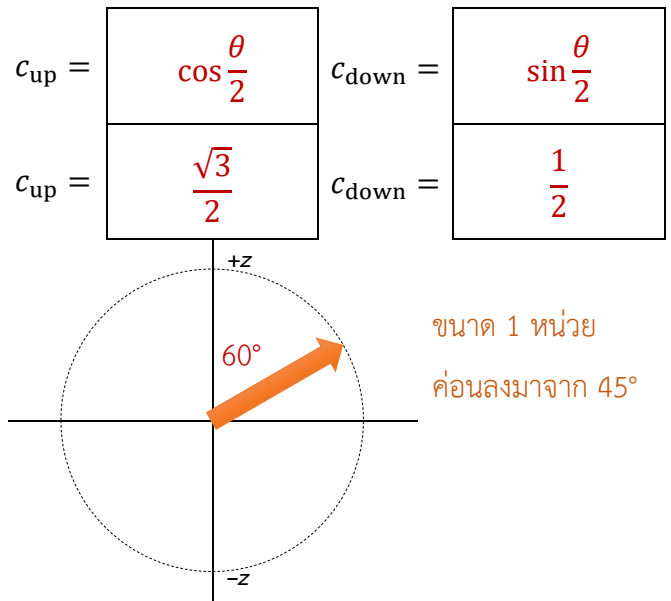
สัมประสิทธิ์ของ mixed state นี้

( $2 \times 0.5$  คะแนน)

ลูกศรแทนสถานะที่เหมาะสม คือ

(ระบุค่าของมุม  $\theta$  ให้ชัดเจน)

( $2 \times 0.5$  คะแนน)

แนวคิด

- จากคำตอบในข้อ 3.4 เลข 0  $\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \leftrightarrow 1$  แต่มุม  $\theta$  จากภาพ:  
ควรนึกถึง  $\sin 0^\circ \leftrightarrow \sin 45^\circ \leftrightarrow \sin 90^\circ$  (a)  $0^\circ \rightarrow$  (c)  $90^\circ \rightarrow$  (b)  $180^\circ$   
หรือ  $\cos 90^\circ \leftrightarrow \cos 45^\circ \leftrightarrow \cos 0^\circ$  จึงเลือกใช้  $\cos$  หรือ  $\sin$  ของมุม  $\frac{\theta}{2}$
- Mixed state 3 : 1 ดังนั้น probability =  $\cos^2 \frac{\theta}{2} : \sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{3}{3+1} : \frac{1}{3+1}$
- $\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2}$  และ  $\sin \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}$  นั่นคือ  $\frac{\theta}{2} = 30^\circ$  แสดงว่า  $\theta = 60^\circ$  บนแผนภาพ

## 3.6 (1 คะแนน) สามารถระบุค่าพลังงานได้แม่นยำถึงระดับ

☐ 0.001 meV    ☐ 0.01 meV    ☒ 0.1 meV    ☐ 1 meV    ☐ 10 meV

วิธีคำนวณ

เขียนสมการ Uncertainty:

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

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

(0.5 คะแนน)

$$\Delta E \geq \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{2(2\pi)(3 \times 10^{-12} \text{ s})} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

(0.25 คะแนน)

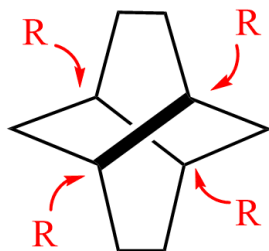
$$\Delta E \geq 1 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

## Answer to Problem 4 (10 points)

4.1 (0.5 point) Number of stereogenic centers in twistane:

4

4.2 (1 point) Use an arrow to identify each stereogenic center and assign its absolute configuration.

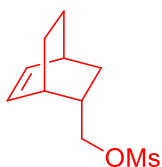
*(0.25 pt for each correct answer; -0.25 pt for each extra stereogenic center)*

4.3 (1 point) Number of possible stereoisomers:

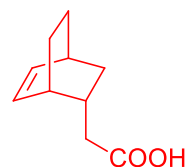
2

4.4 (4 points) Structures of compound A-D:

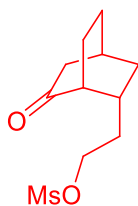
Compound A

*0.5 pt for reduction*

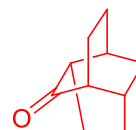
Compound B

*0.75 pt for carboxylate*

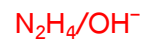
Compound C

*0.5 pt for aldehyde/OMs*

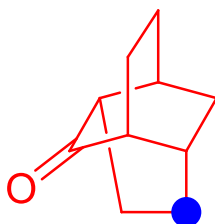
Compound D

*0.5 pt for other possible isomers of C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O*

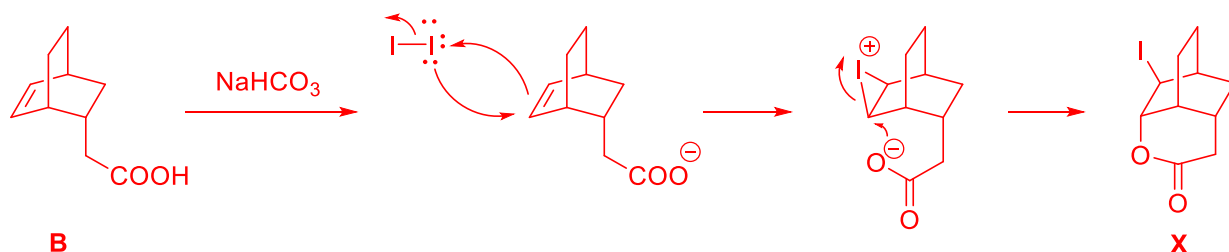
4.5 (1 point) Reagent Y for the conversion of D to twistane:



4.6 (0.5 point) Draw the structure of compound D and mark the position of the labeled carbon (●).



4.7 (2 points) A mechanism for the conversion of B to X:

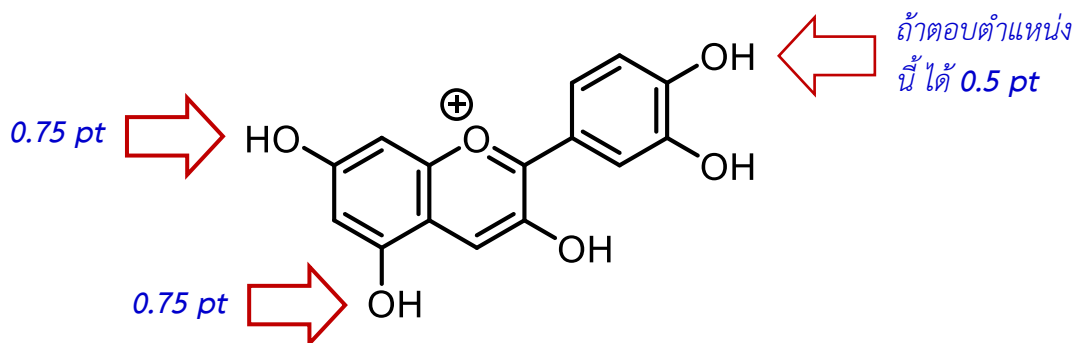


- 1 pt for iodination step (-0.5 pt for endo-like iodination)
- 1 pt for anti-periplanar  $S_N2$  reaction (-0.5 pt if carboxylate attacks at the endo iodonium ion)
- -0.5 pt if there's no deprotonation step.
- If a student gets all wrong, +0.25 pt will be given for the deprotonation of B.

## Answer to Problem 5 (11.5 points)

5.1 (1.5 point) Use an arrow to identify only ONE proton that is most likely to be deprotonated.

(0.75 คะแนน) ถ้าตอบมากกว่า 1 ตำแหน่ง คะแนนจะหารตามจำนวนตำแหน่งที่ตอบ

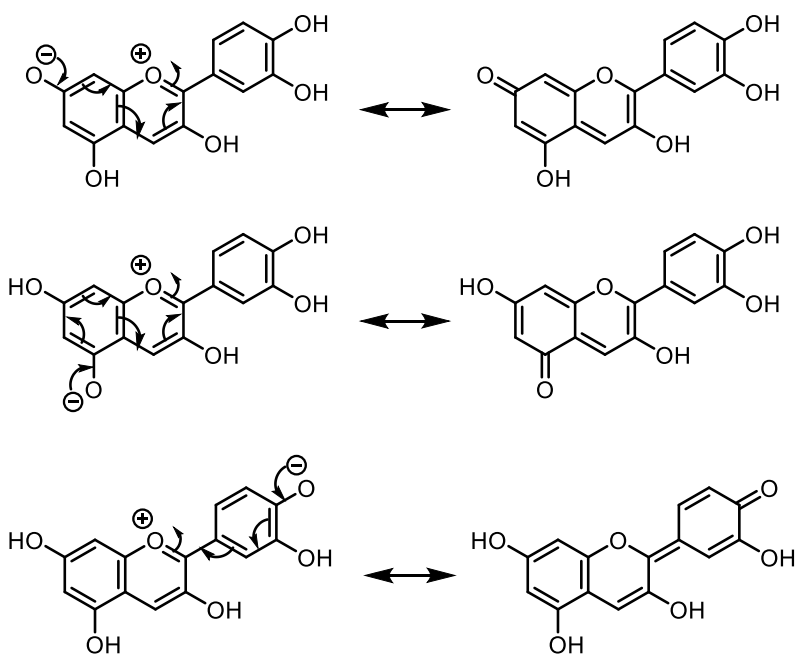


## Reasoning of your answer

(0.75 คะแนน) หากไม่แสดงด้วยการวาด resonance form ได้ 0 คะแนนทันที โดยการตรวจจะ normalize คำตอบแบบต่าง ๆ อีกครั้ง

คำตอบทุกกรณีที่ได้คะแนน แสดง เป็นกรณีที่ได้คะแนน delocalization ในแบบที่ทำให้ประจุทั้งขบกลบหายไปได้ด้วยการไหล electron ไปยัง oxygen ที่มีประจุบวกอยู่ จึงมีน้ำหนักมากกว่ากรณีอื่นซึ่งการเคลื่อน electron ไปจะยังคงประจุลบอยู่

ในกรณีที่ได้คะแนนสูงสุดนั้น เนื่องจากการไหล electron ผ่านวง aromatic ได้ถึงสองวง ในขณะที่กรณีที่ได้คะแนนน้อยกว่า จะ delocalize ได้เพียงวงเดียว



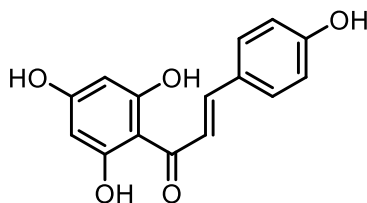
(ได้เพียง 0.5 สำหรับคำตอบแรก)



5.2 (1 point) Draw the structure of compound X.

หากโครงสร้างถูก แต่วาด cis isomer แทน ได้ 0.5 คะแนน

ไม่ aromatize แต่ปัดวงถูก ได้ 0.25 คะแนน



5.3 (2 points) Identify the type of reactions. Please mark ✓ to all correct answers.

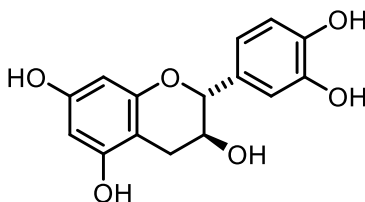
	Overall reduction	Overall oxidation	Overall non-redox	Substitution	Elimination	Addition
Step I		✓		✓		
Step II			✓			
Step III			✓			✓
Step IV			✓		✓	

\*แต่ละ step มีคะแนน 0.5 คะแนน โดยต้องตอบเหมือนเฉลยทั้งหมด จึงจะได้คะแนนเต็ม

5.4 (1 point) Identify the maximum number of stereoisomers.

	Maximum number of stereoisomers
Compound A	4
Compound B	8

5.5 (1 point) Draw the structure of (2R,3S)-catechin.

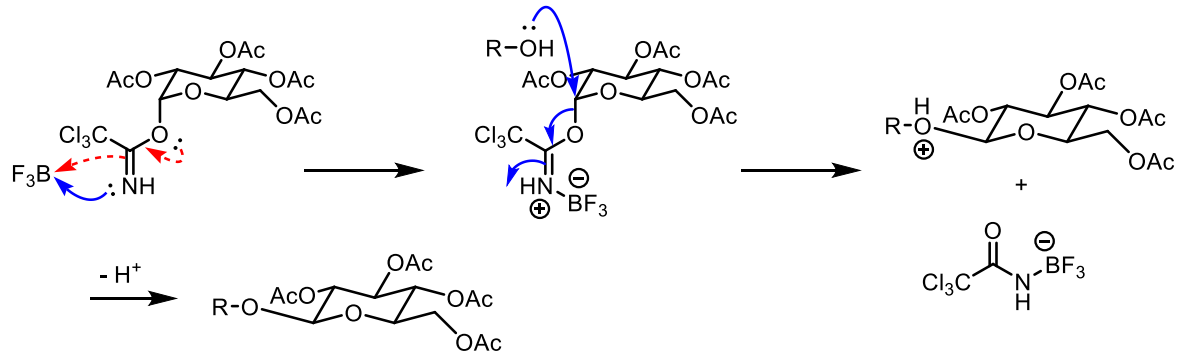


## 5.6 (5 points)

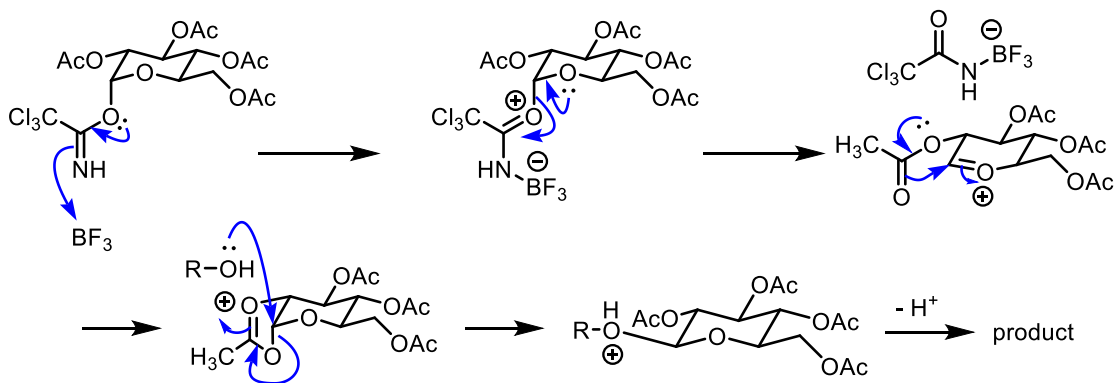
5.6.1 Propose the mechanism for step I that explains the fact that only one stereoisomer is formed.

(2 คะแนน)

แบบที่ 1



แบบที่ 2

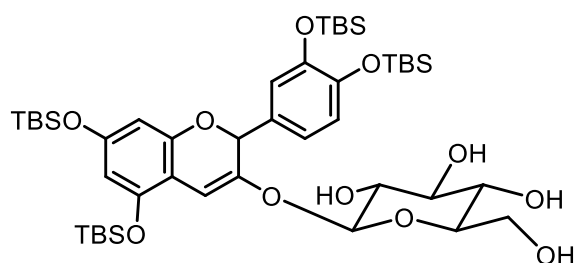


- นักเรียนอาจแทน anthocyanin ด้วย  $R-OH$  แต่ต้องมีการนิยามให้ชัดเจนว่า  $R$  คือส่วนใดของโมเลกุล หากไม่นิยามให้ชัดเจนจะถูกหัก 0.5 คะแนนจาก mechanism แบบใด ๆ ก็ตามที่เขียนมาโดยไม่ติดลบไปข้ออื่น
- แบบที่ 1-2 จะได้คะแนนเต็มทั้งสองแบบ หากไม่ขาดรายละเอียดเฉพาะบางประการดังอธิบายด้านล่าง
- แบบที่ 1 เป็นการมองว่าเข้าชนแบบ  $S_N2$  ซึ่งจะทำให้ได้ stereoisomer ของผลิตภัณฑ์ตามที่โจทย์กำหนด
- แบบที่ 1 อาจเริ่มโดยการใช้ resonance form ของสารตั้งต้นอีกแบบที่ได้จากการไหลอิเล็กตรอนแบบลูกศรเส้นประ (ซึ่งใช้แสดงเป็นขั้นตอนแรกของแบบที่ 2 ด้วย)
- การเข้าชนแบบ  $S_N2$  โดยไม่มีการ activate ด้วย  $BF_3$  ก่อน ได้ 0.25 คะแนน
- แบบที่ 2 เป็นแบบที่ถูกต้องกว่าจากการทดลอง แต่หากจะให้ได้ stereoisomer ตามต้องการ (และได้คะแนนเต็ม) จะต้องใช้ neighboring group participation (NGP) ซึ่งเป็นเนื้อหาเกินหลักสูตร
- ดังนั้น หากนักเรียนเขียนการหลุดออกก่อนของ leaving group โดยไม่เกิด NGP จะถูกหัก 1 คะแนน เนื่องจากจะขัดแย้งกับความรู้พื้นฐานที่ว่า การชนด้วยนิวคลีโอไฟล์บน  $sp^2$  carbon ย่อมจะทำให้เกิดการชนได้ทั้งสองด้าน และทำให้ไม่สามารถควบคุมให้เกิดเพียง stereoisomer เดียวได้
- หากเขียนแบบที่ 1-2 แต่ลืมขั้นตอนสุดท้ายที่เอา  $H^+$  ออก จะหัก 0.5 คะแนน โดยอาจแสดงเพียง  $-H^+$  ก็ถือว่ายอมรับได้ หรือจะเขียนโมเลกุลที่มารับ  $H^+$  ให้ชัดเจนก็ยิ่งดี
- กรณีนอกเหนือจากนี้จะ normalize ในการตรวจจริง

5.6.2 Suggest suitable reagents for *steps II* and *III*.

Step II	Step III
<p>1) <math>H_2/Pd</math></p> <p>2) TBSCl, base</p> <p>Reagent ที่ใกล้เคียงและใช้ทดแทนได้จะพิจารณาเป็นกรณีไป</p> <p>(1 คะแนน)</p>	<p>(MsCl หรือ TsCl) + amine base เช่น <math>i\text{-Pr}_2\text{NEt}</math></p> <p>- ถ้าใช้ base แก่ พวก hydroxide ได้ 0.5 คะแนน</p> <p>- หากใช้สภาวะกรด ให้ 0.25 คะแนน</p> <p>(1 คะแนน)</p>

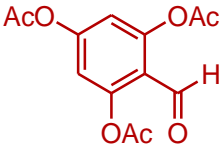
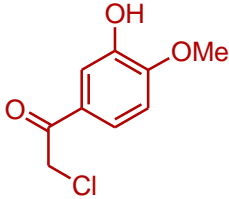
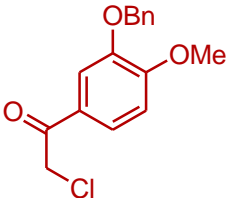
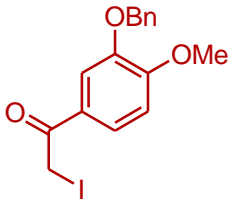
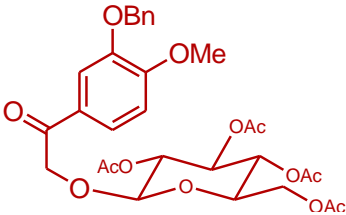
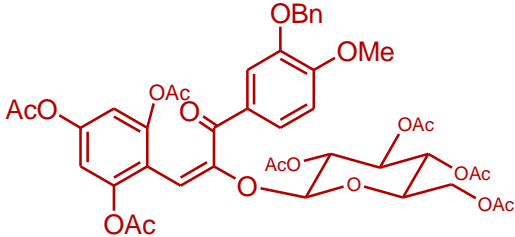
## 5.6.3 Identify the structure of compound IV.



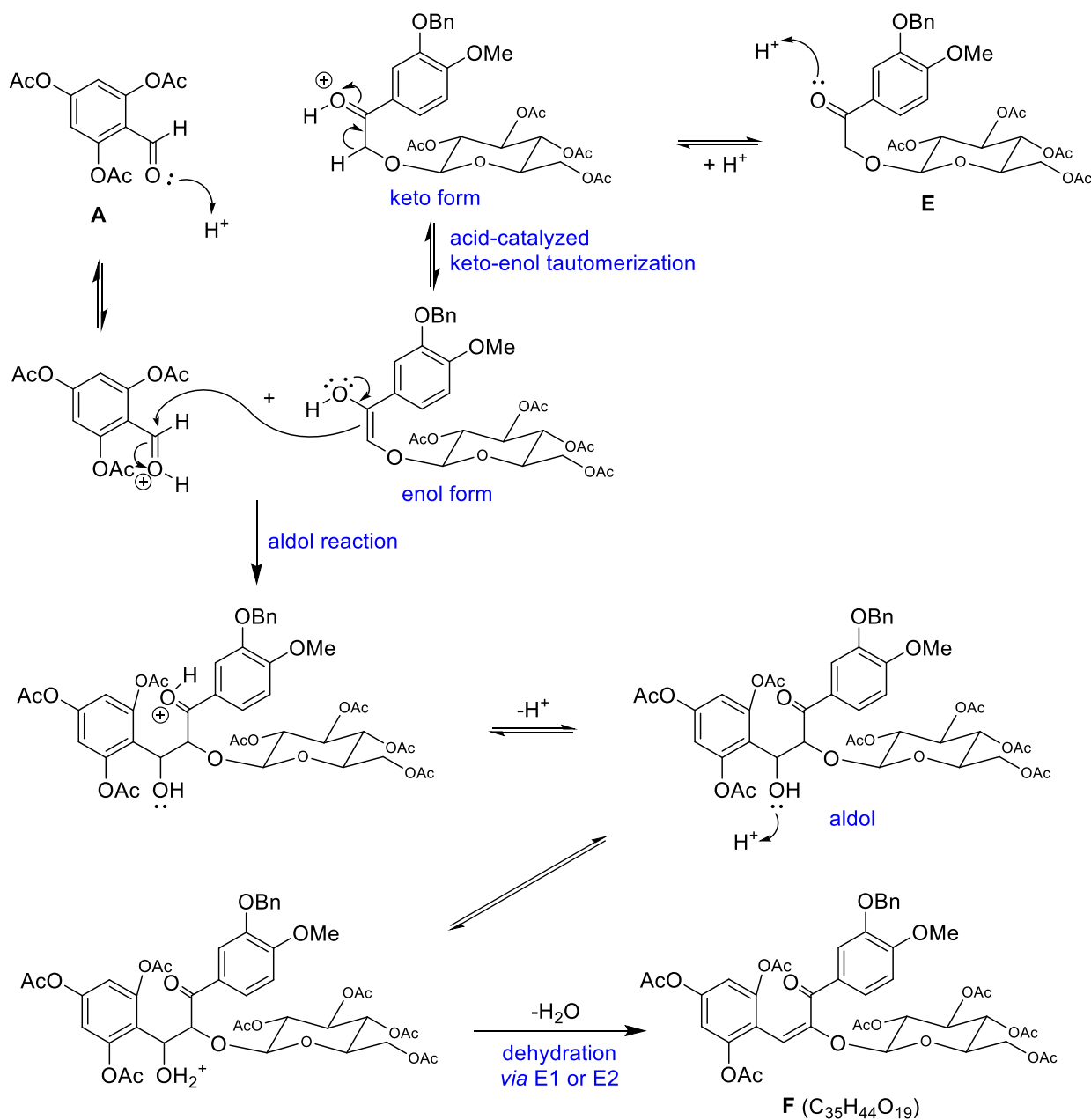
(1 คะแนน)

## Answer to Problem 6 (8.5 points)

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

<p>Compound A</p>  <p>(1 point)</p>	<p>Compound B</p>  <p>- ไม่ให้คะแนน หากเขียนโครงสร้างที่เกิด methylation ที่ทั้ง 2 ตำแหน่งของ OH - ให้ 0.5 หาก methylate ที่อีกตำแหน่งหนึ่ง</p> <p>(1 point)</p>
<p>Compound C</p>  <p>ได้ 1 คะแนนเต็ม หากทำ benzylation แต่ Bn กับ Me สลับตำแหน่งกันเพราะทำ methylation ผิดตำแหน่งมาตั้งแต่ข้อก่อนหน้า</p> <p>(1 point)</p>	<p>Compound D</p>  <p>(0.5 point)</p>
<p>Compound E</p>  <p>(1 point)</p>	<p>Compound F</p>  <p>(1 point)</p>

## 6.2 (1.5 points) An arrow-pushing mechanism for the formation of Compound F is



0.50 คะแนน – การเกิด protonation – เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดในตัวกลางที่มีสถานะเป็นกรด ดังนั้นจึงขอแบ่งการให้คะแนน ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการเกิด protonation ดังนี้

กรณีที่ 1 ได้คะแนนเต็ม 0.5 คะแนน หากนักเรียนเขียนการเกิด protonation และใช้โมเลกุลใน protonated form นั้นทำปฏิกิริยาต่อในทุกขั้นตอนที่ต้องใช้  $H^+$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กรณีที่ 2 ได้คะแนนเพียง 0.25 คะแนน หากแสดง protonation ไม่ครบถ้วนทุกขั้นตอน

0.25 คะแนน – แสดงกลไกการเกิด keto-enol tautomerization

0.50 คะแนน – แสดงขั้นตอนการเกิด aldol product จาก addition ของ enol เข้าที่ protonated  $C=O$

0.25 คะแนน – ขั้นตอนการเกิด dehydration ไม่ว่าจะเกิด elimination แบบ E1 หรือ E2 ก็ให้คะแนน

6.3 (1.5 points) When reacting the specified compounds with the following reagents, the expected observations are

compound reagent	expected observations			
	2,4,6-trihydroxy benzaldehyde	A	cyanidin	คะแนน
2,4-dinitrophenyl hydrazine	ตะกอน สีเหลือง/ส้ม/แดง	ตะกอน สีเหลือง/ส้ม/แดง	ตะกอน สีเหลือง/ส้ม/แดง	0.5 คะแนน สำหรับผลกับ 2,4-DNP
Tollens' reagent	ตะกอนเทา/ดำ/ โลหะเงินมันวาว	ตะกอนเทา/ดำ/ โลหะเงินมันวาว	ไม่เกิดตะกอน/ ไม่เกิดโลหะเคลือบหลอด	0.5 คะแนน สำหรับผลกับ Tollens'
FeCl <sub>3</sub>	สีเข้มมากขึ้น	ไม่เห็น การเปลี่ยนแปลง	สีเข้มมากขึ้น	0.5 คะแนน สำหรับผลกับ FeCl <sub>3</sub>

- ให้คะแนนตามแถว แถวละ 0.5 คะแนน สำหรับผลที่คาดว่าจะสังเกตได้เมื่อให้ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์นั้น
- สำหรับแต่ละแถว จะให้คะแนนดังนี้
  - ได้เต็ม 0.5 คะแนน หากตอบถูกต้องทั้ง 3 ช่อง
  - ได้ 0.3 คะแนน หากตอบถูก 2 ช่อง
  - ได้ 0.1 คะแนน หากตอบถูก 1 ช่อง

## คำตอบข้อที่ 7 (12 คะแนน)

7.1 (1 คะแนน)

pH =

4.70

(1)

7.2 (3 คะแนน)

 $K_{a1}$  ของ  $MH_2$  = $4.0 \times 10^{-3}$ 

(0.5)

วิธีคำนวณ

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่าง  $MH_2$  กับ  $NaOH$  ( $OH^-$ )

	$MH_2$	+	$OH^-$	$\rightarrow$	$MH^-$	+	$H_2O$	
เริ่มต้น (M)	$\frac{0.0100 \text{ M} \times 50.00 \text{ mL}}{50.00 + 20.00 \text{ mL}}$		$\frac{0.0200 \text{ M} \times 20.00 \text{ mL}}{50.00 + 20.00 \text{ mL}}$					
	$= 7.14 \times 10^{-3}$		$= 5.71 \times 10^{-3}$					
เกิดปฏิกิริยา (M)	$-5.71 \times 10^{-3}$		$-5.71 \times 10^{-3}$		$+5.71 \times 10^{-3}$			
คงเหลือ (M)	$1.43 \times 10^{-3}$		0		$5.71 \times 10^{-3}$			(0.75)

หลังจากนั้นเกิดการแตกตัวตามสมดุลการแตกตัวของ  $MH_2$ 

	$MH_2$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MH^-$	+	$H_3O^+$	
เริ่มต้น (M)	$1.43 \times 10^{-3}$				$5.71 \times 10^{-3}$			
เปลี่ยนแปลง (M)	$-x$				$+x$		$+x$	
สมดุล (M)	$1.43 \times 10^{-3} - x$				$5.71 \times 10^{-3} + x$		$x$	

โดยสารละลายผสมมี pH 3.25

นั่นคือ  $x = [H_3O^+] = 10^{-3.25} = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$  (0.25)จาก  $K_{a1} = \frac{[MH^-][H_3O^+]}{[MH_2]}$  (0.5)

$$K_{a1} = \frac{[5.71 \times 10^{-3} + 5.6 \times 10^{-4}][5.6 \times 10^{-4}]}{[1.43 \times 10^{-3} - 5.6 \times 10^{-4}]}$$
 (1)

$$K_{a1} = 4.0 \times 10^{-3}$$

หมายเหตุ กรดแตกตัว  $= (5.6 \times 10^{-4} / 1.43 \times 10^{-3}) \times 100 = 39\%$  จึงประมาณไม่ได้เนื่องจากแตกตัวมากกว่า 5%

7.3 (2 คะแนน) ค่าคงที่สมดุลของ  $\text{MH}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{M} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- =$   $2.7 \times 10^7$  (1)

ค่าคงที่สมดุลของ  $\text{LH}_3 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{LH} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- =$   $1.4 \times 10^{-13}$  (1)

ตอบในรูป  $a.b \times 10^n$

7.4 (4 คะแนน) ความเข้มข้นของ  $\text{MH}_2 =$   $0.400$  g/L (0.5)

ความเข้มข้นของ  $\text{LH}_3 =$   $21.5$  g/L (0.5)

วิธีคำนวณ

จากตอน A และค่าคงที่สมดุลที่คำนวณในข้อ 7.3 จะเห็นว่า มีเพียง  $\text{MH}_2$  เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยากับ  $\text{I}_2$  จะได้ว่า

$\text{MH}_2$  (g/L) =

$$\frac{12.70 \text{ mL KIO}_3}{25.00 \text{ mL sample}} \times \frac{0.00175 \text{ mol KIO}_3}{1000 \text{ mL KIO}_3} \times \frac{3 \text{ mol I}_2}{1 \text{ mol KIO}_3} \times \frac{1 \text{ mol MH}_2}{1 \text{ mol I}_2} \times \frac{150.0 \text{ g MH}_2}{1 \text{ mol MH}_2} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

(0.25) (0.25) (0.75) (0.25)

= 0.400 g/L

(ตอน A รวม 1.5 คะแนน หากคำนวณโดยคิดว่า  $\text{LH}_3$  เกิดปฏิกิริยากับ  $\text{I}_2$  จะไม่ได้คะแนน 0.75 ที่ขีดเส้นใต้)

จากตอน B และค่า  $K_a$  จะเห็นว่า ที่จุดยุติ  $\text{MH}_2$  ทำปฏิกิริยากับ  $\text{NaOH}$  แบบ 1 : 1

และ  $\text{LH}_3$  ทำปฏิกิริยากับ  $\text{NaOH}$  แบบ 3 : 1

จะได้ว่า (mol/L)  $\text{NaOH}$  reacted =

$$\frac{10.16 \text{ mL NaOH}}{10.00 \text{ mL dil sample}} \times \frac{0.0800 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ mL NaOH}} \times \frac{100.00 \text{ mL dil sample}}{25.00 \text{ mL sample}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

(0.25)

= 0.3251 mol/L

และจาก (mol/L)  $\text{NaOH}$  reacted = (mol/L)  $\text{MH}_2$  + 3 (mol/L)  $\text{LH}_3$  (0.75)

$\text{LH}_3$  (mol/L) =  $\frac{1}{3} ((\text{mol/L}) \text{NaOH reacted} - (\text{mol/L}) \text{MH}_2)$

$$\text{LH}_3 \text{ (g/L)} = \frac{1}{3} \left( \frac{0.3251 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L}} - \left( \frac{0.400 \text{ g MH}_2}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol MH}_2}{150.0 \text{ g MH}_2} \right) \right) \times \frac{200.0 \text{ g LH}_3}{1 \text{ mol LH}_3}$$

----- (แทนค่า 0.25) ----- --- (0.25) ---

= 21.5 g/L

(ตอน B รวม 1.5 คะแนน หากคำนวณโดยสัดส่วนโมลผิดจะไม่ได้คะแนน 0.75 ที่ขีดเส้นใต้)



7.5 (2 คะแนน) ข้อความต่อไปนี้ถูกหรือผิด (คำตอบที่ไม่ถูกต้องจะถูกหักคะแนน)

(ถูก 0.5 ผิด -0.5 ไม่ตอบ 0)

- ☐ ถูก ☒ ผิด ที่ pH 9.00 ในสารละลาย  $\text{MH}_2$  มี  $[\text{M}^{2-}] > [\text{MH}^-]$
- ☐ ถูก ☒ ผิด กราฟการไทเทรตสารละลาย  $\text{LH}_3$  ด้วยสารละลาย  $\text{NaOH}$  จะเห็นจุดสมมูล 3 จุดอย่างชัดเจน
- ☒ ถูก ☐ ผิด cresol red (ช่วงการเปลี่ยนสี pH 7.2–8.8 เหลือง–แดง) เป็นอินดิเคเตอร์ที่ดีสำหรับปฏิกิริยาการไทเทรต  $\text{LH}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{LNa}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- ☐ ถูก ☒ ผิด  $\text{LH}_3$  เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า  $\text{MH}_2$  ที่ภาวะมาตรฐาน

## คำตอบข้อที่ 8 (6 คะแนน)

8.1 (1 คะแนน) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ = 0.0180 M (1)

8.2 (1 คะแนน) สมการที่ดุลของครึ่งปฏิกิริยาที่แอโนด พร้อมระบุสถานะ



8.3 (0.5 คะแนน) สถานะออกซิเดชันของออกซิเจน = -1 (0.5)

8.4 (3.5 คะแนน) กระแสไฟฟ้าคงที่น้อยที่สุดที่ต้องใช้ = 0.248 A (0.5)

วิธีคำนวณ

จากสมการ	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\rightarrow$	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	
เริ่มต้น (M)	0.0180		0	1.00
เปลี่ยนแปลง (M)	$-x$		$+x$	$-$
สิ้นสุด (M)	$0.0180 - x$		$x$	1.00

(0.25)

เนื่องจากต้องหาความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนในสารละลาย

$$p = \frac{nRT}{V} = MRT = x(0.0821)(298.15) = 24.5x \quad (0.5)$$

เขียนสมการเนินสต์ของครึ่งปฏิกิริยานี้ได้ว่า

$$E = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^2} \quad (0.5 \text{ แทนค่า})$$

$$0.660 = 0.680 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.0180-x}{24.5x(1.00)^2} \quad (0.5)$$

$$\frac{0.0180-x}{24.5x(1.00)^2} = 4.739$$

$$x = 1.54 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0.5)$$

ใช้ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลของสารเกิดปฏิกิริยาและกระแสไฟฟ้า

$$\text{current (A)} = \frac{1.54 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{O}_2}{1000 \text{ mL}} \times 500.0 \text{ mL} \times \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \times \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \times \frac{1 \text{ A s}}{1 \text{ C}} \times \frac{1}{60.00 \text{ s}}$$

----- (0.25) ----- (0.25) ----- (0.25) -----

$$= 0.248 \text{ A}$$

## คำตอบข้อที่ 9 (11 คะแนน)

## 9.1 (5 คะแนน)

9.1.1 pH ต่ำสุดที่สามารถตกตะกอน  $\text{Cr(OH)}_3$  = 4.31 (1)

9.1.2 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย  $\text{Cr}^{3+}$  เข้มข้น 0.075 M ปริมาตร 250 mL จาก  $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

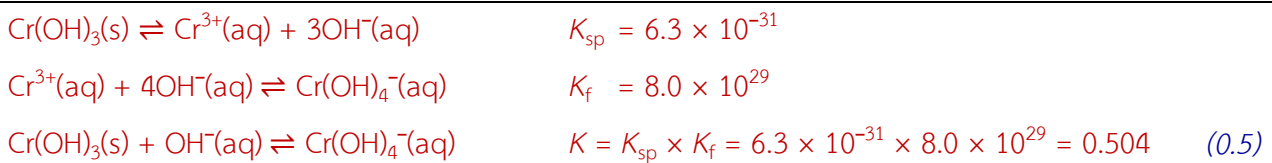
ละลาย  $\text{Cr(NO}_3)_3$  7.5 g ในน้ำ/กรด (0.25)

เติมกรด เพื่อปรับ pH ให้ต่ำกว่า 4.31 / เติมกรดจนของแข็งละลายหมด (0.5)

เติมน้ำจนมีปริมาตร 250 mL (0.25)

9.1.3 มวลสูงสุดของ  $\text{Cr(OH)}_3$  ที่ละลายได้ =  $5.2 \times 10^{-4}$  g (0.5)

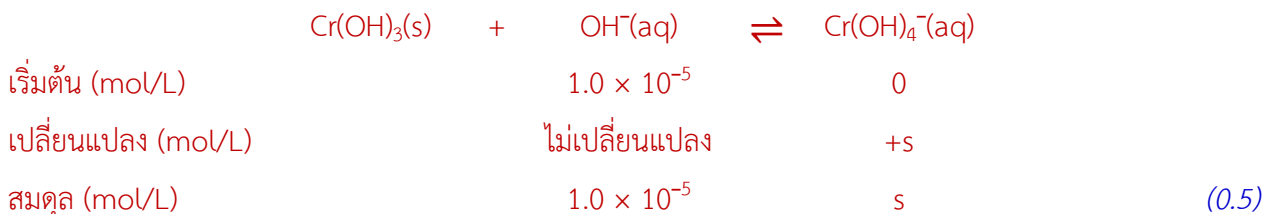
วิธีคำนวณ



$$K = \frac{[\text{Cr(OH)}_4^-]}{[\text{OH}^-]} = 0.504 \quad (0.5)$$

สารละลายมี pH = 9.00; pOH = 14.00 - 9.00 = 5.00;  $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

สมมติให้  $\text{Cr(OH)}_3$  ละลายได้ s mol/L



$$K = \frac{s}{1.0 \times 10^{-5}} = 0.504$$

$$s = 5.04 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad (0.5)$$

$$\begin{aligned} \text{มวลสูงสุดของ } \text{Cr(OH)}_3 \text{ ที่ละลายได้} &= 1.00 \text{ L} \times \frac{5.04 \times 10^{-6} \text{ mol Cr(OH)}_3}{1 \text{ L}} \times \frac{103.0 \text{ g Cr(OH)}_3}{1 \text{ mol Cr(OH)}_3} \\ &= 5.2 \times 10^{-4} \text{ g} \end{aligned} \quad (0.5)$$

## 9.2 (4 คะแนน)

สารประกอบเชิงซ้อน A มี

van't Hoff factor ( $i$ ) =

2.9 (1)

สูตรโมเลกุล

 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$   
 (ถ้าตอบ  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$  ได้ 1 คะแนน) (2)

ชื่อ IUPAC เป็นภาษาอังกฤษ

 pentaamminechloridochromium(III) chloride  
 (or pentaamminechlorochromium(III) chloride) (1)

## 9.3 (2 คะแนน)

9.3.1 ชื่อเกลือ nitrate ของ  $\text{Os}^{n+}$  เป็นภาษาอังกฤษ

osmium(IV) nitrate (1)

9.3.2 ธาตุ X คือ

Ag (1)

## คำตอบข้อที่ 10 (10 คะแนน)

## 10.1 (2 คะแนน)

$$\text{หน่วยเซลล์ของ } \alpha\text{-Fe มีมวล} = \boxed{1.85 \times 10^{-22}} \text{ g} \quad (0.25)$$

ตอบในรูป  $a.bc \times 10^n$

วิธีคำนวณ

 $\alpha\text{-Fe}$  มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์กลางตัว (body-centered cubic, bcc)

$$\text{จำนวนอะตอมใน 1 หน่วยเซลล์} = (1/8 \times 8) + 1 = 2 \text{ Fe atoms}$$

$$\begin{aligned} \text{หน่วยเซลล์ของ } \alpha\text{-Fe มีมวล} &= (2 \text{ Fe atoms}) \times \left( \frac{1 \text{ mol Fe}}{6.02 \times 10^{23} \text{ Fe atoms}} \right) \times \left( \frac{55.8 \text{ g}}{1 \text{ mol Fe}} \right) \\ &\quad (0.25) \qquad (0.25) \qquad (0.25) \\ &= 1.85 \times 10^{-22} \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{หน่วยเซลล์ของ } \alpha\text{-Fe มีความยาวด้าน} = \boxed{2.86 \times 10^2} \text{ pm} \quad (0.25)$$

ตอบในรูป  $a.bc \times 10^n$

วิธีคำนวณ

$$\alpha\text{-Fe มีความหนาแน่น } (d) = 7.874 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\text{หน่วยเซลล์ของ } \alpha\text{-Fe มีมวล } (m) = 1.85 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$\text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์ } (V) = a^3 = m/d$$

$$\begin{aligned} \text{หน่วยเซลล์ของ } \alpha\text{-Fe มีความยาวด้าน } (a) &= \sqrt[3]{\left( \frac{1.85 \times 10^{-22} \text{ g}}{7.874 \text{ g cm}^{-3}} \right) \left( \frac{10^{30} \text{ pm}^3}{1 \text{ cm}^3} \right)} \\ &\quad (0.5) \qquad (0.25) \\ &= 2.86 \times 10^2 \text{ pm} \end{aligned}$$

## 10.2 (1.5 คะแนน)

ปริมาตรของอะตอม Fe ใน 1 หน่วยเซลล์ของ  $\gamma$ -Fe =

$$3.19 \times 10^{-23}$$

$$3.20 \times 10^{-23}$$

cm<sup>3</sup> (0.25)ตอบในรูป a.bc  $\times 10^n$ 

วิธีคำนวณ

ความยาวด้านหน่วยเซลล์แบบ bcc (a) ของ  $\alpha$ -Fe เท่ากับ  $2.86 \times 10^2$  pm ดังนั้น

$$\text{รัศมีอะตอมของเหล็ก (r)} = \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right) a = \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right) (2.86 \times 10^2 \text{ pm}) = 1.24 \times 10^2 \text{ pm} \quad (0.25)$$

 $\gamma$ -Fe มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์กึ่งกลางหน้า (face-centered cubic, fcc)มีจำนวนอะตอมใน 1 หน่วยเซลล์ =  $(1/8 \times 8) + (1/2 \times 6) = 4$  Fe atomsปริมาตรของอะตอม Fe ใน 1 หน่วยเซลล์ของ  $\gamma$ -Fe

$$= \left(\frac{4 \text{ Fe atoms}}{1 \text{ unit cell}}\right) \left(\frac{4}{3} \pi (1.24 \times 10^2 \text{ pm})^3\right) \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{10^{30} \text{ pm}^3}\right) \left(\frac{1}{1 \text{ Fe atom}}\right) \quad (0.25)$$

$$= 3.19 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 / 3.20 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad (0.25)$$

## 10.3 (1.25 คะแนน)

 $\gamma$ -Fe มีความหนาแน่น =

$$1.09$$

เท่าของ  $\alpha$ -Fe

(0.25)

(ตอบทศนิยม 2 ตำแหน่ง)

วิธีคำนวณ

สมมติให้ รัศมีอะตอมของเหล็ก = r มวลอะตอมของเหล็ก = Fe

 $\gamma$ -Fe มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc หน่วยเซลล์ของ  $\gamma$ -Fe มีความยาวด้าน  $a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$ 

$$\text{ความหนาแน่นของ } \gamma\text{-Fe (d}_\gamma\text{)} = (4\text{Fe}) \left(\frac{1}{\frac{4r}{\sqrt{2}}}\right)^3 \quad (0.5)$$

วงเล็บละ 0.25

 $\alpha$ -Fe มีโครงสร้างผลึกแบบ bcc หน่วยเซลล์ของ  $\gamma$ -Fe มีความยาวด้าน  $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$ 

$$\text{ความหนาแน่นของ } \alpha\text{-Fe (d}_\alpha\text{)} = (2\text{Fe}) \left(\frac{1}{\frac{4r}{\sqrt{3}}}\right)^3 \quad (0.5)$$

วงเล็บละ 0.25

$$\frac{d_\gamma}{d_\alpha} = (4\text{Fe}) \left(\frac{\sqrt{2}}{4r}\right)^3 \left(\frac{1}{2\text{Fe}}\right) \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)^3$$

$$= 1.09$$

10.4 (0.5 คะแนน) หน่วยเซลล์ของเหล็กที่อุณหภูมิ 1394 °C มีโครงสร้างผลึกแบบ

☐ simple cubic

☒ bcc

☐ fcc

(0.5)

10.5 (1.25 คะแนน)

10.5.1 เส้นผ่านศูนย์กลางของช่องว่างออกเตดราล =

$$1.03 \times 10^2$$

pm

(0.25)

ตอบในรูป  $a.bc \times 10^n$

วิธีคำนวณ

$\gamma$ -Fe มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc

$$\text{เส้นผ่านศูนย์กลางของช่องว่างออกเตดราลในหน่วยเซลล์แบบ fcc} = a - 2r = \frac{4r}{\sqrt{2}} - 2r$$

$$\text{จากข้อ 10.2 รัศมีอะตอมของเหล็ก (r)} = 1.24 \times 10^2 \text{ pm}$$

$$\begin{aligned} \text{เส้นผ่านศูนย์กลางของช่องว่างออกเตดราลยาว} &= \left( \frac{4}{\sqrt{2}} - 2 \right) r = \left( \frac{4}{\sqrt{2}} - 2 \right) (124 \text{ pm}) \\ &= 1.03 \times 10^2 \text{ pm} \end{aligned} \quad (0.25)$$

10.5.2 ปริมาตรของหน่วยเซลล์ใหม่ =

$$6.50 \times 10^{-23}$$

cm<sup>3</sup>

(0.25)

ตอบในรูป  $a.bc \times 10^n$

วิธีคำนวณ

$$\text{เส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมคาร์บอน} = 2 \times 77 \text{ pm} = 154 \text{ pm}$$

อะตอมคาร์บอนมีขนาดใหญ่กว่าช่องว่างออกเตดราลใน  $\gamma$ -Fe ถ้าอะตอมคาร์บอนเข้าไปอยู่ในช่องว่างนี้จะทำให้หน่วยเซลล์มีขนาดใหญ่ขึ้น โดย

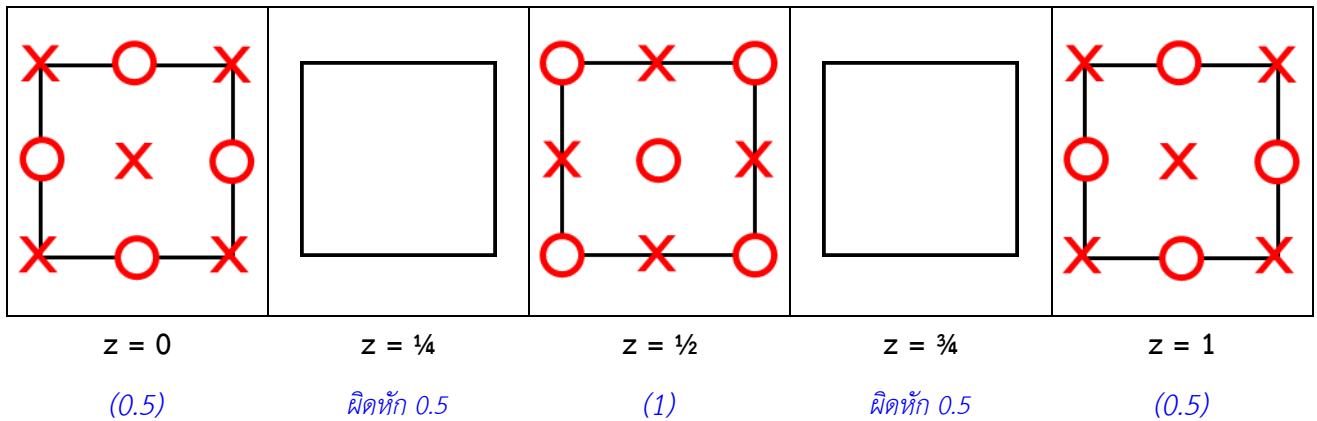
$$\text{ความยาวด้านของหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้นเป็น} = 2(124) + 154 = 402 \text{ pm} \quad (0.25)$$

$$\text{ปริมาตรของหน่วยเซลล์ใหม่} = (402 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \quad (0.25)$$

$$= 6.50 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

## 10.6 (3.5 คะแนน)

10.6.1 ตำแหน่งไอออนของเหล็กและออกซิเจนที่ระยะต่าง ๆ ตามแกน  $z$  ( $\bigcirc$  = ไอออนบวก  $\times$  = ไอออนลบ)



10.6.2 สูตรอย่างง่ายของสารประกอบออกไซด์ชนิดนี้ คือ

FeO

(1)

10.6.3 เลขโคออร์ดิเนชันของไอออนลบ =

6

(0.5)



คำตอบข้อที่ 11 (11 คะแนน) ตอบคำถามโดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ เขียนชื่อสารด้วยตัวอักษรอังกฤษ

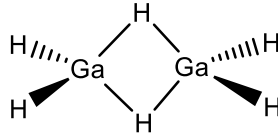
11.1 (1 คะแนน)

โลหะทรานซิชันที่ตรงตามเงื่อนไข คือ

Sc, Ti (ตัวเลข 0.5 ตอบเกิน ตัวละ -0.5)

11.2 (1 คะแนน) โครงสร้างของสารประกอบ dimer ของ YZ ที่เห็นมุมและรูปร่างที่ชัดเจน

รูปโครงสร้าง



11.3 (2 คะแนน) สูตรและชื่อของกรดออกโซของ X และมุมรอบอะตอมกลาง

สูตร	$\text{H}_2\text{CO}_3$	ชื่อ	carbonic acid	มุม	~120	องศา
สูตร	$\text{H}_2\text{CO}_2, \text{HCOOH}$	ชื่อ	carbonous acid / formic acid	มุม	~120	องศา
สูตร		ชื่อ		มุม		องศา

11.4 (1 คะแนน) การจัดอิเล็กตรอนแบบย่อ (noble gas core notation) ของ Z

$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$

11.5 (1 คะแนน)

เมื่อวาง Z ไว้บนมือนาน ๆ จะมีสถานะเป็น ☐ ของแข็ง ☒ ของเหลว ☐ แก๊ส (0.5)

ปริมาตรของ Z 125 g ที่ 75 °C = 20.5 mL (0.5)

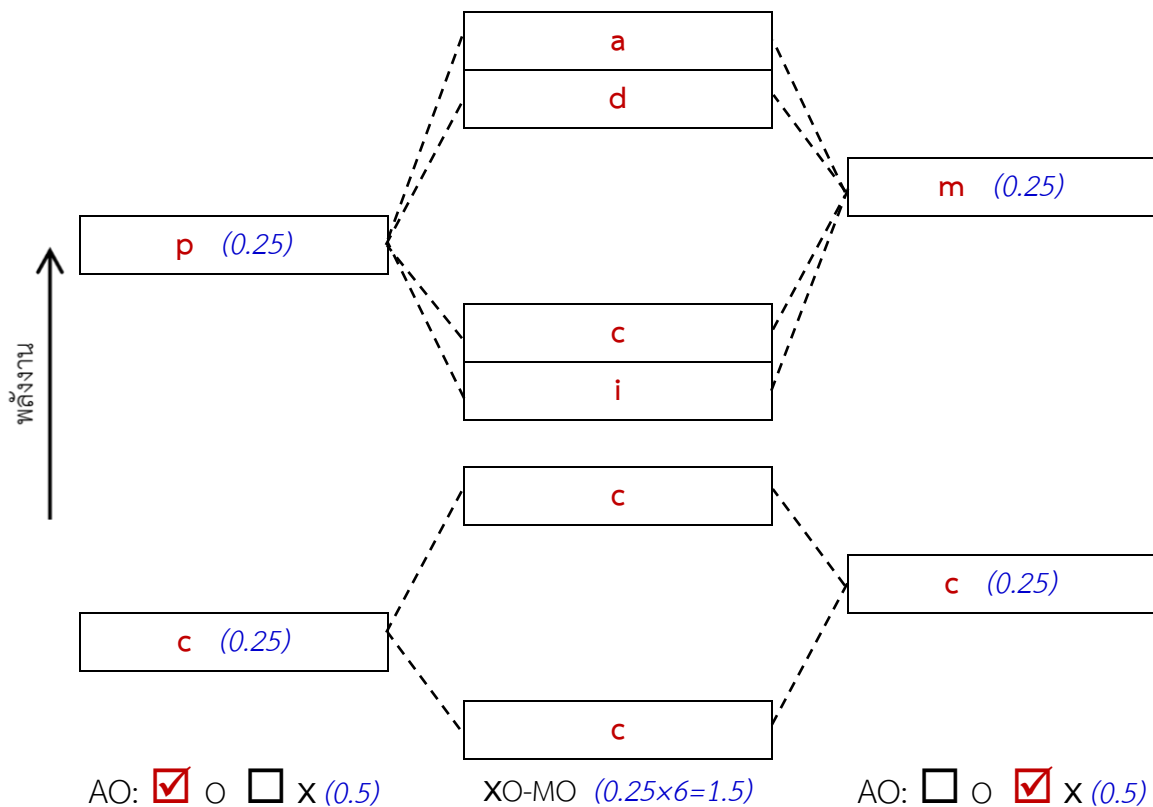
(ตอบทศนิยม 1 ตำแหน่ง)

เฟสใดอะแกรมบอกว่า ความหนาแน่นของ  $Z_{\text{solid}} < Z_{\text{liq}}$  (หรือ  $Z_{\text{liq}} > Z_{\text{solid}}$ ) ดังนั้นปริมาตรของ  $Z_{\text{liq}}$  ลดลง 3.4% //

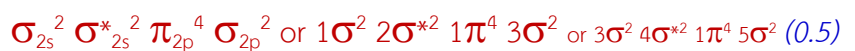
$$5.9 \text{ g/cm}^3 = \frac{125 \text{ g}}{V_{\text{solid}} \text{ mL}} ; V_{\text{solid}} = \frac{125}{5.9} = 21.19 \text{ mL}; V_{\text{liq}} = 21.19 - (21.19 \times 0.034) = 20.47 \text{ mL}$$

11.6 (5 คะแนน) เติมตัวเลือก a-s เพื่อเขียนแผนภาพออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของสารประกอบออกไซด์ XO  
(ในแต่ละช่องตอบได้เพียง 1 ตัวเลือกเท่านั้น)

- |                            |                          |  |                                    |
|----------------------------|--------------------------|--|------------------------------------|
| a) <u>    </u>             | f) <u>1↓</u> <u>    </u> | j) <u>    </u> <u>    </u> <u>    </u> | o) <u>1</u> <u>1</u> <u>1</u>      |
| b) <u>1</u>                | g) <u>1</u> <u>1</u>     | k) <u>1</u> <u>    </u> <u>    </u>    | p) <u>1↓</u> <u>1</u> <u>1</u>     |
| c) <u>1↓</u>               | h) <u>1↓</u> <u>1</u>    | l) <u>1↓</u> <u>    </u> <u>    </u>   | q) <u>1↓</u> <u>1↓</u> <u>    </u> |
| d) <u>    </u> <u>    </u> | i) <u>1↓</u> <u>1↓</u>   | m) <u>1</u> <u>1</u> <u>    </u>       | r) <u>1↓</u> <u>1↓</u> <u>1</u>    |
| e) <u>1</u> <u>    </u>    |                          | n) <u>1↓</u> <u>1</u> <u>    </u>      | s) <u>1↓</u> <u>1↓</u> <u>1↓</u>   |



การจัดเรียงอิเล็กตรอนตาม MO



XO มีอันดับพันธะ = **3** (0.5) และมีความยาวพันธะ ☐ มากกว่า ☐ เท่ากับ ☒ น้อยกว่า  $X_2$  (0.5)

แนวคิด: Ve สูงสุด 4,  $n+l$  เป็นเลขที่  $\leq 5$  มีทั้งมากกว่า เท่ากับ และน้อยกว่า Ve

$n+l$	> Ve	= Ve	< Ve	
1	impossible	1-H	2-He	Y dimer with Z (not He)
3	1-Na 2-Mg	3-B	4-C	X common oxo cpd- gas CO, CO <sub>2</sub>
5	1-Rb 2-Sr 3-Ga 4-Ge 3-Sc 4-Ti	not applicable	n.a.	Z max Ve = 4

ในตัวเลือก carbon เกิดสารประกอบออกไซด์ที่เป็นแก๊สที่ RT

เฟสไดอะแกรม: Z เป็นของเหลวที่ RT ไม่ใช่ IA IIA txn M, X Y Z อยู่ต่างหมู่ จึงไม่ใช่ Ge (mp 938 °C)

เลขประจำตัวสอบ \_\_\_\_\_

## คำตอบข้อที่ 12 (10 คะแนน)

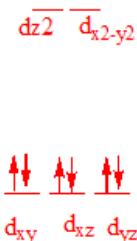
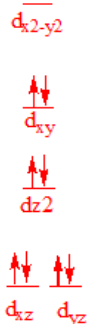
## 12.1 (3 คะแนน)

## 12.1.1 สูตรเคมีของไอออนเชิงซ้อนในสาร A และ B

สาร A	สาร B
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (0.5)	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (0.5)

ต้องถูกทั้งหมด (ทั้งจำนวนลิแกนด์และประจุ) จึงจะได้คะแนน

## 12.1.2 แผนภาพพลังงานของ d orbital ของไอออนเชิงซ้อนในสาร A และ B ที่ระบุชนิดของ d orbital และเติมอิเล็กตรอนให้สมบูรณ์

สาร A	สาร B
 <p>(1)</p>	 <p>(1)</p>

เขียนแผนภาพและระบุชนิด d-orbital ถูกต้อง (แผนภาพละ 0.5) เติมอิเล็กตรอนถูกต้อง (แผนภาพละ 0.5)

## 12.2 (2 คะแนน)

X =	$1-$ (0.5)	สูตรของสารประกอบเชิงซ้อนคือ	$\text{NH}_4[\text{SbCl}_6]$ (0.5)
Y =	$3-$ (0.5)	สูตรของสารประกอบเชิงซ้อนคือ	$(\text{NH}_4)_3[\text{SbCl}_6]$ (0.5)

X กับ Y สลับกันได้

## 12.3 (5 คะแนน)

12.3.1 สารเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบทรงแปดหน้า ที่เกิดปรากฏการณ์ SCO ได้ มีจำนวนอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัล

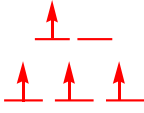
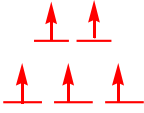
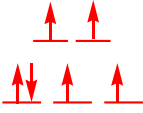
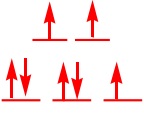
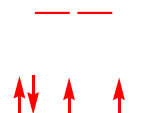
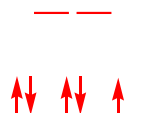
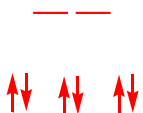
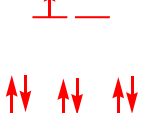
แบบ

☐ d<sup>1</sup>   ☐ d<sup>2</sup>   ☐ d<sup>3</sup>   ☒ d<sup>4</sup>   ☒ d<sup>5</sup>   ☒ d<sup>6</sup>   ☒ d<sup>7</sup>   ☐ d<sup>8</sup>   ☐ d<sup>9</sup>   ☐ d<sup>10</sup>

(0.5 ต้องตอบถูกทั้ง 4 ตัวเลือกเท่านั้น ถ้าผิดตัวใดตัวหนึ่งได้ 0)

## 12.3.2

(ตอบ d ออร์บิทัลที่เลือกในข้อ 12.3.1 เพียง 2 แบบ 3 คะแนน)

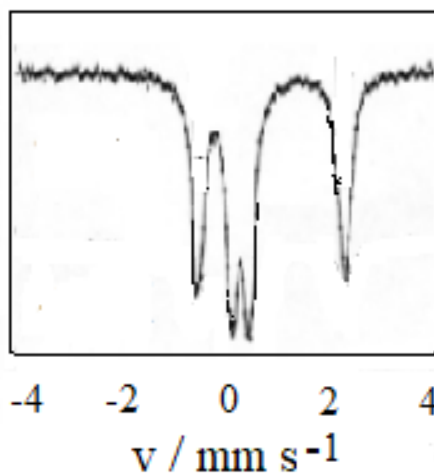
จำนวน d อิเล็กตรอน	4 (ไม่มีคะแนน)	5 (ไม่มีคะแนน)	6 (ไม่มีคะแนน)	7 (ไม่มีคะแนน)
HS				
เขียนแผนภาพ d ออร์บิทัล และเติมอิเล็กตรอน	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)
LS				
เขียนแผนภาพ d ออร์บิทัล และเติมอิเล็กตรอน	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)
ผลต่างของแมกเนติก โมเมนต์ (BM) (ทศนิยม 2 ตำแหน่ง)	2.07 (0.5)	4.19 (0.5)	4.90 (0.5)	2.14 (0.5)

## 12.3.3

12.3.3.1 ข้อความใดบ้างที่ถูกต้อง (เลือกคำตอบผิดติดลบ) (0.5) ตอบถูกข้อละ 0.25 เลือกคำตอบผิด ติดลบข้อละ 0.25

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

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



(1)

เส้น spectrum จะมีลักษณะผสมระหว่าง HS กับ LS complex ที่อุณหภูมิ 180 K เนื่องจากค่า magnetic moment ประมาณ 3 BM ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ระหว่าง magnetic moment ของ HS (4.9 BM) กับ LS (0 BM) complex

⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕

เลขประจำตัวสอบ \_\_\_\_\_