



การแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 16

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

วันอาทิตย์ที่ 6 ธันวาคม 2563

เวลา 09.00 – 14.00 น.

ข้อสอบภาคทฤษฎี

เลขประจำตัวสอบ \_\_\_\_\_

## คำชี้แจงการสอบภาคทฤษฎี

- ข้อสอบภาคทฤษฎีมี 13 ข้อ คะแนนรวม 120 คะแนน คิดเป็นร้อยละ 60 ของคะแนนทั้งหมด
- เอกสารข้อสอบภาคทฤษฎี มีทั้งหมด 2 ชุด ก่อนลงมือทำให้นักเรียนตรวจสอบเลขประจำตัวสอบในแต่ละชุดว่า เป็นหมายเลขเดียวกันทุกหน้า และตรงกับเลขประจำตัวสอบของผู้เข้าสอบ
  - ข้อสอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 17 หน้า (รวมปก คำชี้แจง คำที่กำหนดให้ และตารางธาตุ)
  - กระดาษคำตอบภาคทฤษฎี 1 ชุด จำนวน 29 หน้า (รวมปก)
- เอกสารทั้งสองชุดอยู่ในสภาพเรียบร้อย และในแต่ละชุดห้ามแยกหรือฉีกกระดาษออกจากกัน
- ลงมือทำข้อสอบได้เมื่อกรรมการคุมสอบประกาศให้ “ลงมือทำข้อสอบ” และเมื่อประกาศว่า “หมดเวลาสอบ” นักเรียน **ต้อง**หยุดทำข้อสอบทันที และวางเอกสารข้อสอบภาคทฤษฎีและกระดาษคำตอบภาคทฤษฎี อุปกรณ์เครื่องเขียน เครื่องคิดเลข ไม้บรรทัด และรอให้กรรมการเก็บข้อสอบก่อนออกจากห้องสอบ
- การทำข้อสอบ มีระเบียบดังนี้
  - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบ **ด้วยปากกาสีน้ำเงินที่วางไว้บนโต๊ะสอบเท่านั้น** หากเขียนด้วยดินสอจะไม่ได้รับ **การตรวจ**
  - ให้เขียนตอบในกระดาษคำตอบให้ตรงกับข้อ ในกรอบที่กำหนดให้เท่านั้น **ห้ามเขียนนอกกรอบหรือด้านหลังของกระดาษคำตอบ**
  - กรณีเขียนผิดให้ขีดฆ่า และเขียนใหม่ให้ชัดเจนภายในกรอบที่กำหนดให้ **ห้ามลบด้วยน้ำยาหรือวัสดุลบคำผิด**
  - ห้ามทดหรือขีดเขียนอย่างอื่นในกระดาษคำตอบ** หากจำเป็นให้ทดหรือเขียนในกระดาษข้อสอบเท่านั้น
- โจทย์คำนวณให้แสดงวิธีคำนวณตามคำสั่งของโจทย์ในแต่ละข้อ กรณีคำตอบที่เป็นตัวเลข ให้ตอบเป็นเลขทศนิยม หรือเลขนัยสำคัญตามที่กำหนดในโจทย์แต่ละข้อ หากข้อใดไม่ระบุให้ตอบโดยคำนึงถึงเลขนัยสำคัญ
- อนุญาตให้รับประทานอาหารว่างที่วางไว้บนโต๊ะในระหว่างการสอบได้
- อนุญาตให้เข้าห้องน้ำในกรณีจำเป็นเท่านั้น โดยยกมือ ร้องกรรมการผู้คุมสอบอนุญาต (กรรมการลงบันทึกในใบบันทึก รายงานเหตุการณ์ในระหว่างการสอบ)
- ห้ามยืมเครื่องเขียนและเครื่องคิดเลขผู้อื่นโดยเด็ดขาด
- ห้ามนำเอกสารและอุปกรณ์ใด ๆ เข้าหรือออกจากห้องสอบโดยเด็ดขาด
- ห้ามพูดคุย หรือปรึกษากันในระหว่างทำการสอบ หากฝ่าฝืนถือว่าทุจริตในการสอบ **กรณีทุจริตใด ๆ ก็ตาม นักเรียนจะหมดสิทธิ์ในการแข่งขัน และจะถูกให้ออกจากห้องสอบทันที**

## Physical Constants

Avogadro's number, $N_A$	$= 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Faraday's constant, $F$	$= 96,485 \text{ C mol}^{-1}$
atomic mass unit, amu	$= 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$	mass of electron, $m_e$	$= 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
charge of electron, $e$	$= 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$	Planck's constant, $h$	$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
gas constant, $R$	$= 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	speed of light in a vacuum, $c$	$= 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

## SI Unit Prefixes

p	n	$\mu$	m	c	d	k	M	G
pico-	nano-	micro-	milli-	centi-	deci-	kilo-	mega-	giga-
$10^{-12}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^3$	$10^6$	$10^9$

## Conversions and Relationships

Length (SI unit: m)		Volume (SI unit: m <sup>3</sup> )		Pressure (SI unit: Pa)	
1 inch	$= 2.54 \text{ cm (exactly)}$	1 L	$= 1 \text{ dm}^3$	1 Pa	$= 1 \text{ N m}^{-2}$
1 Å	$= 10^{-10} \text{ m}$	1 mL	$= 1 \text{ cm}^3$		$= 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
				1 atm	$= 101.325 \text{ kPa}$
					$= 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
				1 bar	$= 10^5 \text{ Pa}$
Mass (SI unit: kg)		Energy (SI unit: J)		Temperature (SI unit: K)	
1 ton	$= 1000 \text{ kg}$	1 J	$= 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$	$T/\text{K}$	$= T/^{\circ}\text{C} + 273.15$
1 lb	$= 453.59237 \text{ g} = 16 \text{ oz}$		$= 1 \text{ N}\cdot\text{m}$	$\frac{T/^{\circ}\text{C}}{5}$	$= \frac{T/^{\circ}\text{F} - 32}{9}$
		1 cal	$= 4.184 \text{ J}$		
		1 eV	$= 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$		

## Formulae and Equations

Nernst's equation:  $E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q$  ที่ 25 °C

Arrhenius's equation:  $k = Ae^{-E_a/RT}$

Heat transfer:  $q = mc\Delta T$

## Periodic Table of the Elements

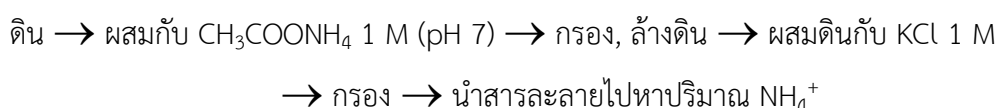
1																		18					
1																		2					
H																		He					
1.0	2																	4.0					
3	4																	5	6	7	8	9	10
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
6.9	9.0																	10.8	12.0	14.0	16.0	19.0	20.2
11	12																	13	14	15	16	17	18
Na	Mg																	Al	Si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

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

**โจทย์ข้อที่ 1 (10 คะแนน)**

ดินเปรี้ยวเกิดจากดินบริเวณนั้นมีแร่ไพไรต์ ( $\text{FeS}_2$ ) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำได้อย่างช้า ๆ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\text{Fe(II)}$  ไอออน และซัลเฟตไอออน ทำให้ดินเป็นกรด ในหลวงรัชกาลที่ 9 ทรงแก้ปัญหาดินเปรี้ยวด้วยการแก้ดินให้เปรี้ยวจัด โดยการขุดหน้าดินให้สัมผัสกับออกซิเจน และรดน้ำให้ชุ่มเพื่อเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแร่ไพไรต์ เมื่อดินเปรี้ยวจัดจึงหว่านปูนขาวเพื่อปรับสภาพดินให้มี pH ที่เหมาะสมแก่การเพาะปลูก

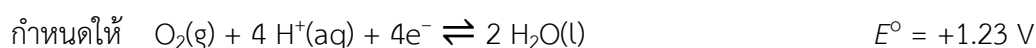
- 1.1 (1 คะแนน) เขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของแร่ไพไรต์ พร้อมดุลสมการ
- 1.2 (2 คะแนน)  $\text{Fe(II)}$  ไอออนที่เกิดขึ้นสามารถถูกออกซิไดส์ต่อด้วยออกซิเจน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\text{Fe(III)}$  จากนั้น  $\text{Fe(III)}$  ที่เกิดขึ้นสามารถออกซิไดส์แร่ไพไรต์ได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $\text{Fe(II)}$  และซัลเฟตไอออน เขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น พร้อมดุลสมการ
- 1.3 (2 คะแนน) นำดินตัวอย่างมา 5.00 g เติมน้ำกลั่น 100.00 mL แล้วแยกดินออก นำสารละลายมาไทเทรตด้วยสารละลาย  $\text{KOH}$  เข้มข้น 0.100 M ที่จุดยุติใช้สารละลาย  $\text{KOH}$  ปริมาตร 15.00 mL คำนวณปริมาณกรดทั้งหมด ( $\text{H}^+$ ) ในดินในหน่วย mmol/kg
- 1.4 (3 คะแนน) ถ้าดินเปรี้ยวมี pH เท่ากับ 1.0 หากต้องการปรับ pH ของดินให้ได้เท่ากับ 6.0 โดยการโรยปูนขาว ( $\text{CaO}$ ) จะต้องใช้ปูนขาวไร่ละกี่กิโลกรัม ถ้าสมมติให้ กำหนดกรดเฉพาะบริเวณหน้าดินลึก 1 m และดิน 1  $\text{m}^3$  มีปริมาณน้ำในดินเท่ากับ 100 L และกรดทั้งหมด ( $\text{H}^+$ ) อยู่ในน้ำในดิน (กำหนดให้ 1 ไร่ = 1,600  $\text{m}^2$ )
- 1.5 (2 คะแนน) ค่าความจุการแลกเปลี่ยนแคตไอออน หรือ cation exchange capacity (CEC) ของดิน คือ ค่าที่บอกความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนของอนุภาคดินกับน้ำในดิน เป็นค่าที่ใช้เป็นดัชนีแสดงความสมบูรณ์ของดินต่อการเพาะปลูก มักรายงานเป็นจำนวนสมมูลของแคตไอออนต่อดิน 100 g (meq/100 g) และหาได้จากการทดลองต่อไปนี้



จงหาค่า CEC ของดินตัวอย่าง 20.0 g และสารละลายสุดท้ายปริมาตร 100 mL มี  $\text{NH}_4^+$  เข้มข้น 900 mg/L

**โจทย์ข้อที่ 2 (4 คะแนน)**

ในอุตสาหกรรมฟอกหนังใช้สารละลาย  $\text{Cr(III)}$  แห่หนังสัตว์เพื่อเปลี่ยนสภาพหนังดิบให้เป็นหนังสำเร็จที่สามารถนำมาย้อมสีและตกแต่งเพื่อนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ เมื่อปล่อยน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกหนังซึ่งมี  $\text{Cr(III)}$  ลงในแม่น้ำ ออกซิเจนที่ละลายในน้ำสามารถออกซิไดส์  $\text{Cr(III)}$  ไปเป็น dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ซึ่งเป็นพิษมากขึ้น ถ้าน้ำในแม่น้ำมี pH 6.50 และมีออกซิเจนละลายอยู่มาก (well-aerated) แสดงวิธีคำนวณเพื่อระบุว่า ที่ภาวะสมดุล Cr ส่วนใหญ่อยู่ในรูปแบบใดระหว่าง  $\text{Cr}^{3+}$  หรือ  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



อากาศมี  $\text{O}_2$  20.9 % โดยปริมาตร

**โจทย์ข้อที่ 3 (7 คะแนน)**

ในห้องปฏิบัติการมีสารละลายที่ไม่มีสีอยู่ 9 ขวด (A-I) ที่ยังไม่ได้ติดฉลากระบุชนิดสาร โดยสารละลายทั้ง 9 ชนิด ได้แก่



สารละลายแต่ละขวดเข้มข้น 0.1 M ถ้าผสมสารละลายจากแต่ละขวด ขวดละ 5 หยด ได้ผลการทดลองดังนี้

A	B	C	D	E	F	G	H	I
A	—	—	—	—	—	ฟองแก๊ส	—	—
	B	ตะกอน เหลือง	—	ตะกอนขาว	ตะกอน เหลืองอ่อน	ตะกอนขาว	—	ตะกอนขาว
		C	—	—	—	—	—	—
			D	ตะกอนขาว	—	เกิดแก๊ส	—	—
				E	—	ตะกอนขาว	ตะกอนขาว	—
					F	—	—	—
						G	—	ฟองแก๊ส
							H	—
								I

— หมายถึง ไม่เปลี่ยนแปลง

3.1 (4.5 คะแนน) ระบุชนิดสารในสารละลายแต่ละขวด

3.2 (2.5 คะแนน) เมื่อผสมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.024 M ปริมาตร 15 mL กับสารละลาย  $\text{BaCl}_2$  เข้มข้น 0.030 M ปริมาตร 30 mL ค่าการละลายของตะกอนที่เกิดขึ้นเป็นเท่าใด  
กำหนดให้  $K_{\text{sp}}$  ของตะกอนที่เกิดขึ้น =  $1.80 \times 10^{-10}$

**โจทย์ข้อที่ 4 (9 คะแนน)**

นักเรียนได้รับน้ำตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของแคตไอออนที่ปนอยู่ 3 ชนิด จากแคตไอออนที่เป็นไปได้จำนวน 7 ชนิด ได้แก่  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  โดยทำการทดลองดังนี้

A. ปิเปิดน้ำตัวอย่าง ปริมาตร 20.00 mL ไปผ่านคอลัมน์ที่บรรจุแคตไอออนเอกซ์เชนจ์เรซิน (cation exchange resin)  $\text{Resin}-(\text{SO}_3^-)\text{H}^+$  จากนั้นชะคอลัมน์ด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 50-60 mL จนสารละลายที่ผ่านออกมาไม่มีความเป็นกรด เก็บสารละลายที่ผ่านออกจากคอลัมน์ทั้งหมด นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) เข้มข้น 0.1009 M โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ พบว่า ที่จุดยุติใช้สารละลาย  $\text{NaOH}$  ปริมาตร 27.85 mL

- B. จากนั้นชะคอลัมน์เดิมด้วยสารละลายที่เหมาะสม เก็บสารละลายที่ผ่านออกจากคอลัมน์ได้ 3 ส่วน แยกเก็บแต่ละส่วนในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 50 mL คือ ขวด X, ขวด Y และขวด Z (เรียงตามลำดับการชะออกมาจากก่อนไปหลัง โดยสารละลายแต่ละส่วนไม่มีสี ประกอบด้วยแคตไอออนเพียงชนิดเดียว และไม่ซ้ำกัน) ปรับปริมาตรสารละลายในแต่ละขวดด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกปริมาตร
- C. นำสารละลายแต่ละขวด (X, Y และ Z) ที่เก็บได้ แยกไปทำการทดลองต่อไปนี้
- ปิเปตสารละลายจากขวด X ปริมาตร 10.00 mL ใส่ในขวดรูปชมพู่ ปรับภาวะและเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม จากนั้นนำไปไทเทรตกับสารละลาย EDTA เข้มข้น  $9.85 \times 10^{-3} \text{ M}$  ทำซ้ำอีกครั้ง
  - สารละลายจากขวด Y และขวด Z ทำการทดลองในทำนองเดียวกันกับสารละลายจากขวด X พบว่า ปริมาตรของสารละลาย EDTA ที่ใช้ในการไทเทรตกับสารละลายแต่ละชนิด เป็นดังนี้

สารละลายจากขวด	ปริมาตรของ EDTA ที่ใช้ (mL)	
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
X	10.10	10.15
Y	8.65	8.67
Z	6.50	6.50

- D. สมบัติและข้อมูลการทดสอบของแคตไอออนสองชนิด เป็นดังนี้
- a. แคตไอออนชนิดหนึ่ง: นำสารละลายของสารประกอบ nitrate ในน้ำไปทดสอบ พบว่า เกิดตะกอนเมื่อเติมสารละลาย HCl; เกิดตะกอนเมื่อเติมสารละลาย KI; เกิดตะกอนเมื่อเติมสารละลาย NaOH แต่ตะกอนละลายเมื่อเติม NaOH มากเกินพอ
  - b. แคตไอออนอีกชนิดหนึ่ง: สารประกอบ oxide มีฤทธิ์เป็นเบสในน้ำ; สารประกอบ chloride มีฤทธิ์เป็นกลางในน้ำ; สารประกอบ carbonate ละลายน้ำได้น้อย; โลหะของแคตไอออนนี้ถูกไหม้ในอากาศได้แสงสีขาว
- หมายเหตุ

1. ไอออนแต่ละชนิดมีแรงกระทำกับแคตไอออนเอกซ์เชนจ์เรซิน เรียงตามลำดับ (จากมากไปน้อย) ดังนี้  
 $\text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$
  2. EDTA คือ ethylene diamine tetraacetic acid โดย EDTA สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะเกิดเป็นสารเชิงซ้อน ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมล 1:1
- 4.1 (0.5 คะแนน) คำนวณจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา (ขั้นตอน A)
  - 4.2 (1.5 คะแนน) คำนวณจำนวนโมลของ EDTA ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายปริมาตร 10.00 mL จากขวด X, ขวด Y และขวด Z ตามลำดับ (ขั้นตอน C)
  - 4.3 (2.5 คะแนน) คำนวณความเข้มข้นของแคตไอออน (ชนิดที่พบในขวด X) ในน้ำตัวอย่าง
  - 4.4 (4.5 คะแนน) ระบุชนิดของแคตไอออนที่พบในสารละลายแต่ละขวด (X, Y และ Z)

## โจทย์ข้อที่ 5 (9 คะแนน)

A, D, E และ G เป็นธาตุกลุ่ม p ส่วน M เป็นธาตุอีกกลุ่มหนึ่ง

A	เป็นธาตุหนักที่สุดในหมู่ที่ยังมีไอโซโทปเสถียร ใช้ทำขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ได้
D	มีเลขอะตอมน้อยกว่า A อยู่ 1 เมื่อเกิดสารประกอบ มีเลขออกซิเดชันได้ 2 ค่าที่ต่างกัน 2 หน่วย โดยไอออนของ D ที่มีเลขออกซิเดชันค่าสูงเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรง ( $E^\circ = +1.25 \text{ V}$ )
E	อยู่หมู่เดียวกับ D เป็นโลหะที่มีมวลอะตอมน้อยที่สุดของหมู่
G	อยู่หมู่เดียวกับ A สารประกอบออกไซด์ของ G เป็นผลิตภัณฑ์จากการหายใจ และเป็นแก๊สเรือนกระจก
M	อยู่คนละหมู่กับ A แต่มีเลขออกซิเดชันสูงสุดเท่ากัน เลขอะตอมของ M และ A รวมกันได้เท่ากับ 122

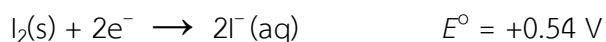
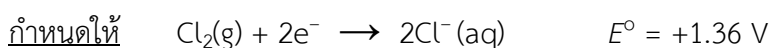
5.1 (2 คะแนน) ละลายสารประกอบไนเตรตของ A ในน้ำ แล้วแบ่งมาทดสอบดังนี้

- (1) เติมสารละลาย KI เกิดตะกอน
- (2) เติมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{S}$  เกิดตะกอน
- (3) เติมสารละลาย NaOH เจือจาง เกิดตะกอน
- (4) เติมสารละลาย NaOH ที่เข้มข้นกว่าเติมลงในสารละลายจาก (3) ตะกอนละลาย

เขียนสมการโมเลกุล (molecular equation) แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น พร้อมระบุสถานะด้วย

5.2 (1.5 คะแนน) นำสารประกอบออกไซด์ของ D ที่มีเลขออกซิเดชันค่าสูงมาละลายในสารละลาย HCl แล้วเติมสารละลาย KI สารละลายจะเปลี่ยนสี และมีตะกอนเกิดขึ้น

เขียนสมการโมเลกุล (molecular equation) แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น พร้อมระบุสถานะด้วย



5.3 (1 คะแนน) เมื่อผสมสารละลายเกลือซัลเฟตของ E และของโพแทสเซียมเข้าด้วยกัน แล้วระเหยน้ำออกไปอย่างช้า ๆ จะได้ผลึกซัลเฟตที่มีไอออนโลหะทั้งสองอยู่ด้วยกันในอัตราส่วน 1:1 และมีจำนวนโมเลกุลของน้ำผลึกเป็น 3 เท่าของจำนวนไอออนในสูตร

เขียนสูตรเคมีของผลึกซัลเฟตที่เกิดขึ้น

5.4 (3.5 คะแนน) สารประกอบ X มี A, M และออกซิเจน (O) เป็นธาตุองค์ประกอบ โดย A มีเลขออกซิเดชันค่าต่ำ และ M มีเลขออกซิเดชันค่าสูงสุด ในช่วงอุณหภูมิหนึ่ง X มีโครงสร้างผลึกเป็นลักษณะลูกบาศก์ที่มี A อยู่ที่มุม O อยู่ที่กึ่งกลางหน้าทุกหน้า M อยู่ที่ศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ และ O สัมผัสกับ M

กำหนดรัศมีไอออน :  $r(\text{A}^{+}) = 120 \text{ pm}$ ,  $r(\text{M}^{n+}) = 80 \text{ pm}$ ,  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$

- (1) เขียนสูตรของสารประกอบ X
- (2) หาเลขโคออร์ดิเนชันของ M
- (3) คำนวณความหนาแน่นของผลึก X

5.5 (1 คะแนน) A และ D คือธาตุใด



## โจทย์ข้อที่ 6 (11 คะแนน)

ธาตุ R ในสถานะพื้นมีเลขควอนตัมหลัก (principal quantum number) ของอิเล็กตรอนสูงสุดเท่ากับ 4 สามารถเกิดสารประกอบและปฏิกิริยาที่น่าสนใจหลายชนิด เช่น

- เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีสูตรเป็น  $R_mO_n$  ( $m = 1$  หรือ  $2$ ) ที่เสถียรตั้งแต่ monoxide ถึงสูงสุด pentoxide
- เกิดเป็นสารประกอบคาร์บอนิลหลายชนิด เช่น  $(NEt_4)R(CO)_6$ ,  $R(CO)_6$ ,  $Na_3R(CO)_5$  โดย  $R(CO)_6$  เป็น radical
- เมื่อนำสารละลาย  $NH_4RO_3$  ในกรดซัลฟิวริกซึ่งมีสีเหลืองมาเติมผงสังกะสี จะมีการเปลี่ยนแปลงสีจากเหลือง  $\rightarrow$  เขียวอ่อน  $\rightarrow$  ฟ้ำ  $\rightarrow$  เขียวเข้ม  $\rightarrow$  ม่วง
- หากนำสารละลายผสมของสารแต่ละสีจากปฏิกิริยาของ  $NH_4RO_3$  กับสังกะสีในข้อ c) มาผ่านคอลัมน์ที่บรรจุด้วย cation exchange resin โดยใช้สารละลายกรดที่เข้มข้นมากขึ้นเป็นตัวชะ สารละลายสีเหลืองจะผ่านคอลัมน์ออกมาก่อน จากนั้นเป็นสารละลายผสมสีฟ้ำและม่วง และสารละลายสีเขียวเข้มผ่านออกมาเป็นลำดับสุดท้าย
- หากนำสารละลายสีม่วงจากปฏิกิริยาในข้อ c) ที่เก็บภายใต้บรรยากาศเฉื่อย ความเข้มข้น 0.100 M 50.0 mL มาไทเทรตอย่างรวดเร็วกับสารละลาย  $KMnO_4$  0.200 M 5.00 mL จะได้สารละลายสีเขียวเข้มเมื่อไทเทรตต่อ พบว่า ปริมาตรที่ใช้ไทเทรตจนถึงจุดยุติซึ่งได้สารละลายสีชมพูอ่อน คือ 15.00 mL

ตอบคำถามต่อไปนี้โดยใช้สัญลักษณ์ตามตารางธาตุ เขียนชื่อธาตุและสารด้วยตัวอักษรอังกฤษ

- (1 คะแนน) ธาตุ R คือธาตุใด
- (2 คะแนน) หากสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบคาร์บอนิลในข้อ b) แตกต่างกัน วาดแผนภาพแสดงระดับพลังงานของ d-orbital พร้อมทั้งบรรจุอิเล็กตรอนของ  $(NEt_4)R(CO)_6$  และ  $R(CO)_6$
- (3 คะแนน) หากสารละลายสีต่าง ๆ ที่ได้จากปฏิกิริยาในข้อ c) เป็นสารเชิงซ้อนออกตะฮีดรัล โดยสารสีเหลือง ฟ้ำ และเขียวเข้ม มีสูตรเป็น  $[RO_x(H_2O)_y]^{(3-x)+}$  เขียนสูตรของสารเชิงซ้อนสีม่วงและสีเขียวเข้ม สารละลายสีใดมี geometrical isomer ได้ ระบุชนิดของ geometrical isomer ที่เป็นไปได้
- (2 คะแนน) เขียนสมการแสดงปฏิกิริยาของสังกะสีกับสารละลายสีฟ้ำจนได้สารละลายสีเขียวเข้มโดยไม่ต้องเขียนโมเลกุลน้ำในสารเชิงซ้อน และสมการแสดงปฏิกิริยารวมของการไทเทรตในข้อ e) โดยใช้  $R^{ox}$  เมื่อ ox คือเลขออกซิเดชัน
- (2 คะแนน) เมื่อนำ  $RO(SO_4)$  มาทำปฏิกิริยากับ  $CH_3COCH_2COCH_3$  2 mol จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดซัลฟิวริกและสาร Q ซึ่งไม่มี optical isomer ระบุชื่อรูปร่าง พร้อมทั้งวาดรูปโครงสร้างของ Q ที่แสดง donor atoms ชัดเจน
- (1 คะแนน) เขียนชื่อกรดซัลฟิวริกตามหลักการเรียกชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

## โจทย์ข้อที่ 7 (10 คะแนน)

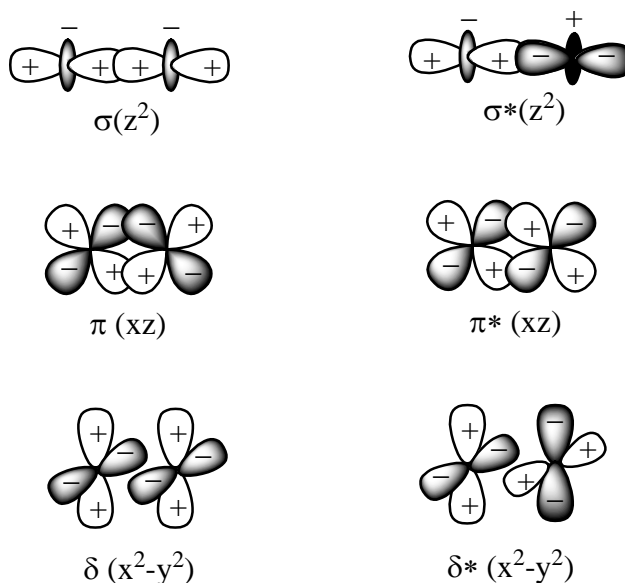
7.1 (2 คะแนน) ทฤษฎีออร์บิทัลโมเลกุล (molecular orbital theory หรือ MO theory) สามารถนำมาใช้อธิบายสมบัติต่าง ๆ ของโมเลกุล เช่น สมบัติทางแม่เหล็ก สมบัติเชิงแสง รวมทั้งสามารถทำนายความเสถียรของโมเลกุลได้ จากแผนภาพระดับพลังงานโมเลกุล (MO diagram) ของโมเลกุลอะตอมคู่ต่างชนิดกัน (hetero-diatomic molecule)

7.1.1 เติมสัญลักษณ์เพื่อแสดงชนิดของอะตอม และออร์บิทัลโมเลกุล (MO) พร้อมทั้งบรรจุอิเล็กตรอนใน MO diagram ของโมเลกุล NeF ให้สมบูรณ์

7.1.2 เปรียบเทียบอันดับพันธะ (bond order) ของ NeF, NeF<sup>+</sup> และ NeF<sup>-</sup>

7.1.3 โมเลกุล/ไอออนใดต่อไปนี้มีเสถียรมากที่สุด : NeF, NeF<sup>+</sup> และ NeF<sup>-</sup>

7.2 (3 คะแนน) ในการสร้าง MO diagram ของโมเลกุลอะตอมคู่ (diatomic molecule) ของธาตุแทรนซิชัน จะอาศัยหลักการสร้างเช่นเดียวกับ MO diagram ของธาตุหมู่หลัก (main group element) โดยถ้าพิจารณาจากรูปร่างและการวางตัว (orientation) ของ d-orbital ทั้งหมด จะได้ bonding ( $\sigma$ ,  $\pi$  และ  $\delta$ ) และ antibonding ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$  และ  $\delta^*$ ) molecular orbital ที่เกิดจากการซ้อนเหลื่อม (overlap) ของ d-orbital ดังตัวอย่างต่อไปนี้



ถ้าลำดับอันตรกิริยา (interaction) แบบ  $\sigma > \pi > \delta$  จงเขียน MO diagram ของโมเลกุลอะตอมคู่ของธาตุที่มีอิเล็กตรอนใน 3d-orbital ( $M_2$ ) โดยระบุสัญลักษณ์เพื่อแสดงชนิดของแต่ละออร์บิทัลโมเลกุล (MO)

7.3 (5 คะแนน) เวเนเดียม (V) มี electron configuration คือ [Ar]3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup> จากการคำนวณทางทฤษฎีพบว่าโมเลกุลอะตอมคู่ (diatomic molecule) V<sub>2</sub> มี unpaired electron 8 ตัว และออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่คือ  $\sigma_{4s}^*$

7.3.1 เขียน MO diagram ของ V<sub>2</sub> และระบุสัญลักษณ์เพื่อแสดงชนิดของออร์บิทัลโมเลกุล (MO) พร้อมทั้งบรรจุอิเล็กตรอน (ไม่ต้องแสดงอิเล็กตรอนใน core shell [Ar])

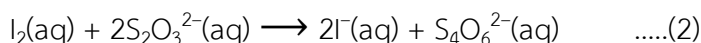
7.3.2 หาอันดับพันธะของ V<sub>2</sub>

## โจทย์ข้อที่ 8 (10 คะแนน)

ปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย  $I^-$  กับสารละลาย  $S_2O_8^{2-}(aq)$  เกิดขึ้นดังสมการ (1)



ปฏิกิริยาดังกล่าวไม่สามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (initial rate) ได้โดยตรง เพราะเมื่อใช้น้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์ จะเกิดสีน้ำเงินทันทีเมื่อสารทั้งสองผสมกัน การใส่  $S_2O_3^{2-}$  ปริมาณเล็กน้อยที่ทราบค่าแน่นอนลงไปด้วย ทำให้  $I_2$  ที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับ  $S_2O_3^{2-}$  ดังสมการ (2) จนหมดก่อนจึงจะปรากฏสีน้ำเงิน และสามารถใช้หาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้



จากการทดลอง 6 ครั้งโดยผสมสารละลายที่มีความเข้มข้น ปริมาตร และอุณหภูมิต่าง ๆ เข้าด้วยกัน พบว่า ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

การทดลอง ครั้งที่	ปริมาตรสารละลาย (mL)				อุณหภูมิ (°C)	เวลาที่ใช้ (s)
	$I^-$ 0.20 M	$S_2O_8^{2-}$ 0.10 M	$S_2O_3^{2-}$ 0.0050 M	$H_2O$		
1	10.0	7.0	5.0	3.0	40	19
2	10.0	7.0	5.0	3.0	30	34
3	10.0	5.0	5.0	5.0	30	51
4	7.0	10.0	5.0	3.0	30	36
5	5.0	10.0	5.0	5.0	30	54
6	3.0	10.0	5.0	7.0	30	x

- 8.1 (1.7 คะแนน) ในแต่ละการทดลอง ความเข้มข้นเริ่มต้นของ  $I^-$ ,  $S_2O_8^{2-}$  และ  $S_2O_3^{2-}$  ในสารละลายผสมเป็นเท่าใดในหน่วย M และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นเท่าใดในหน่วย  $M s^{-1}$
- 8.2 (2 คะแนน) คำนวนอันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ  $I^-$ ,  $S_2O_8^{2-}$  และอันดับรวมของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 °C
- 8.3 (3.2 คะแนน) คำนวนค่าคงที่อัตรา (rate constant,  $k$ ) จากการทดลองครั้งที่ 2 พร้อมทั้งระบุหน่วย และทำนายว่าการทดลองครั้งที่ 6 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นเท่าใดในหน่วย  $M s^{-1}$  และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยากี่วินาที (x) (ใช้อันดับของปฏิกิริยาจากข้อ 8.2)
- 8.4 (3.1 คะแนน) พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy,  $E_a$ ) ของปฏิกิริยาระหว่าง  $I^-$  และ  $S_2O_8^{2-}$  เป็นเท่าใดในหน่วย  $kJ mol^{-1}$  (ใช้การทดลองครั้งที่ 1 และ 2)

**โจทย์ข้อที่ 9 (10 คะแนน)**

สมการริดเบิร์ก (Rydberg's equation) ใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) ของแสงที่อะตอมดูดกลืนกับระดับพลังงาน ( $n$ ) ของอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนไป มีรูปสมการทั่วไป คือ

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

เมื่อ  $Z$  คือ เลขอะตอม

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น

$R$  คือ ค่าคงที่ริดเบิร์ก (Rydberg's constant) มีค่าเท่ากับ  $1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

$n_i, n_f$  คือ ระดับพลังงานเริ่มต้นและสุดท้าย

หากบรรจุแก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) ปริมาณเล็กน้อยในหลอดแก้วสุญญากาศที่มีขั้วโลหะอยู่ที่ปลายหลอดทั้งสองด้าน แล้วจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูง 10.0 kV จะทำให้เกิดการคายแสงสีชมพู

- 9.1 (0.5 คะแนน) การคายแสงนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนของสปีชีส์ใดมากที่สุด
- 9.2 (1.25 คะแนน) ถ้าทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าภายในหลอดแก้ว 15.0 C/s ในช่วงเวลา 2.00 s หากไม่มีการสูญเสียพลังงาน ความเร็วเฉลี่ยของอิเล็กตรอนภายในหลอดแก้วควรเป็นเท่าใด
- 9.3 (1.5 คะแนน) หากเริ่มต้นบรรจุแก๊สไฮโดรเจน  $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$  ในหลอดแก้วที่มีปริมาตร 0.100 L ที่อุณหภูมิ 25 °C เมื่อเกิดการคายแสง อุณหภูมิภายในหลอดแก้วเพิ่มสูงขึ้นเป็น 2,000.0 °C ความดันภายในหลอดแก้วจะเพิ่มขึ้นเท่าใด โดยสมมติว่า แก๊สไฮโดรเจนทั้งหมดเกิดการเปลี่ยนแปลง
- 9.4 (2.5 คะแนน) เมื่อนำปริซึมไปวางขวางลำแสงสีชมพูที่คายออกมา จะปรากฏเส้นสี 4 เส้น ได้แก่

สี	ความยาวคลื่น (nm)
แดง	656.2
น้ำเงินอมเขียว	486.1
น้ำเงินอมม่วง	434.0
ม่วง	410.1

แสดงวิธีคำนวณเพื่อระบุว่า เส้นสีม่วงที่ปรากฏเกิดจากการเปลี่ยนแปลงจากระดับพลังงานใดไปยังระดับพลังงานใด

- 9.5 (1.5 คะแนน) หากเปลี่ยนจากแก๊สไฮโดรเจนเป็นไอของโลหะโซเดียม (Na) การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นระหว่างระดับพลังงานที่สูงที่สุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่กับระดับพลังงานที่ต่ำที่สุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ควรจะมีการคายแสงที่มีความยาวคลื่นเท่าใด และมีพลังงานเท่าใดต่อ 1 โฟตอนเมื่อคำนวณด้วยสมการริดเบิร์ก
- 9.6 (1.5 คะแนน) อย่างไรก็ตาม พบว่า หลอดที่บรรจุไอของโลหะโซเดียมคายแสงสีส้ม โดยเส้นสีที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงในข้อ 9.5 มีความยาวคลื่นเท่ากับ 589.0 nm เพราะเหตุใดค่าที่คำนวณได้ในข้อ 9.5 ด้วยสมการริดเบิร์กจึงคลาดเคลื่อนจากความเป็นจริง
- 9.7 (1.25 คะแนน) เพื่อให้การคำนวณด้วยสมการริดเบิร์กถูกต้อง จึงแทนค่า  $Z$  ในสมการริดเบิร์กด้วยค่า  $Z_{\text{eff}}$  หรือ effective nuclear charge และแก้ไขสมการริดเบิร์กที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงในข้อ 9.5 เป็นดังสมการ

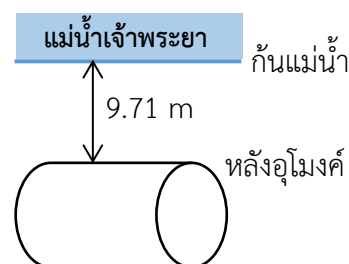
$$\frac{1}{\lambda} = Z_{\text{eff}}^2 R \left( \frac{1}{(n_i - 0.551)^2} - \frac{1}{(n_f + 0.464)^2} \right)$$

จากข้อมูลในข้อ 9.5 และข้อ 9.6  $Z_{\text{eff}}$  ของอิเล็กตรอนตัวที่เปลี่ยนแปลงระดับพลังงานนี้ควรมีค่าเท่าใด

## โจทย์ข้อที่ 10 (10 คะแนน)

อุโมงค์ของรถไฟฟ้ามหานครสายสีน้ำเงินช่วงลอดใต้จุดกึ่งกลางแม่น้ำเจ้าพระยาลึกจากผิวน้ำ 30.86 m และตัวอุโมงค์นั้นอยู่ในชั้นดินซึ่งความลึกจากก้นแม่น้ำถึงหลังอุโมงค์คือ 9.71 m กำหนดให้แหล่งพลังงานเดียวที่แม่น้ำเจ้าพระยาได้รับคือดวงอาทิตย์ โดยประเทศไทยมีค่าเฉลี่ยความเข้มรังสีดวงอาทิตย์สูงถึง  $18.0 \text{ MJ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$

กำหนดข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของน้ำบริสุทธิ์ในช่วงอุณหภูมิระหว่างค่าต่ำสุดและค่าสูงสุดของแม่น้ำเจ้าพระยา ดังนี้



	อุณหภูมิ (T) / °C	ค่าความจุความร้อนจำเพาะ / $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$		ความหนาแน่น (ρ) / $\text{g cm}^{-3}$
		โดยปริมาตรคงที่ ( $C_v$ )	โดยความดันคงที่ ( $C_p$ )	
ธ.ค. (ต่ำสุด)	26.00	4.13	4.18	0.99679
	27.00	4.13	4.18	0.99653
เฉลี่ยตลอดปี	28.00	4.12	4.18	0.99625
	29.00	4.12	4.18	0.99596
เม.ย. (สูงสุด)	30.00	4.11	4.18	0.99567
	ค่าเฉลี่ยชุดข้อมูล	4.12	4.18	0.99624

อุณหภูมิ	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$	$\Delta_{\text{vap}}S^\circ$
298 K	$44.0 \text{ kJ mol}^{-1}$	$118.89 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
373.15 K	$40.68 \text{ kJ mol}^{-1}$	$109.02 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

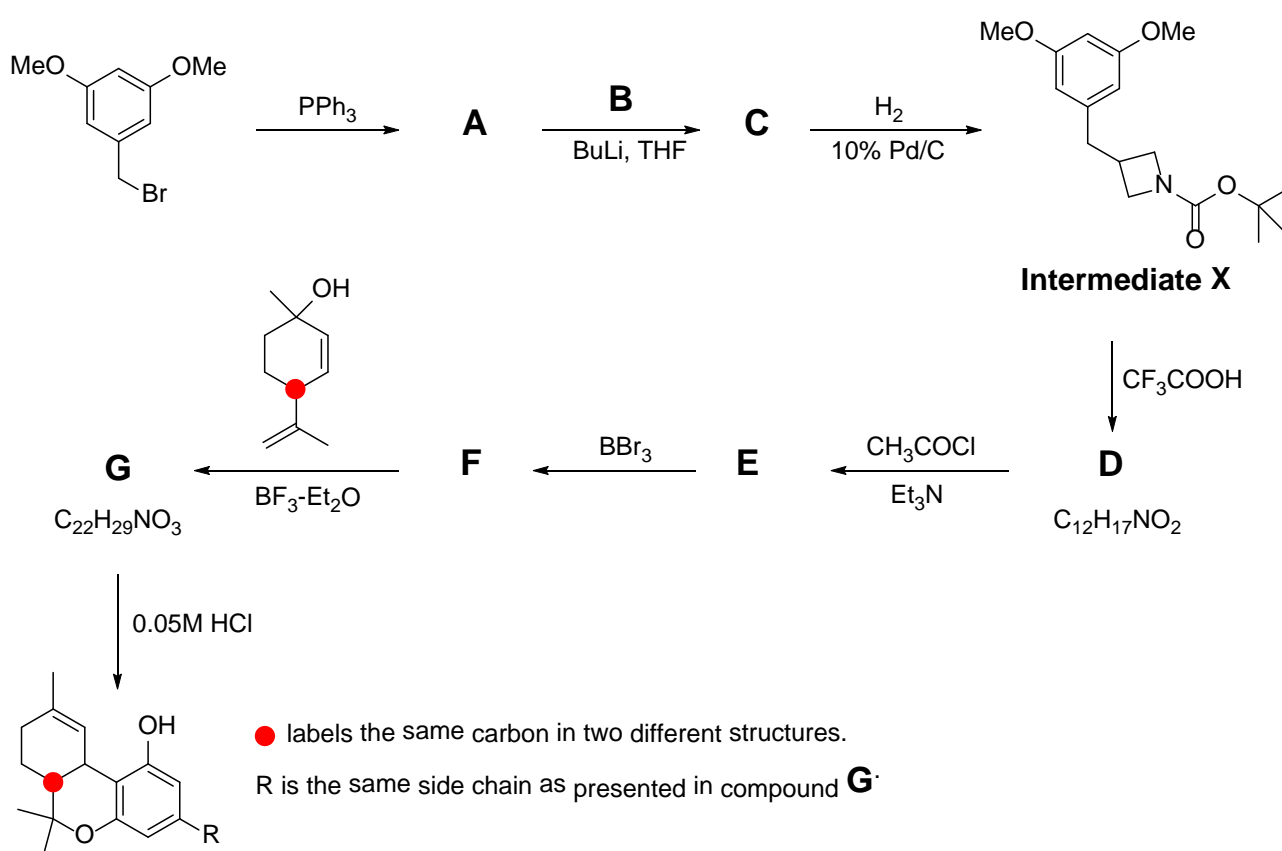
- 10.1 (2 คะแนน) อุณหภูมิของน้ำในแม่น้ำเจ้าพระยาในตอนเย็นเมื่อพระอาทิตย์ตก ควรมีค่าแตกต่างจากอุณหภูมิในตอนเช้าก่อนพระอาทิตย์ขึ้นอย่างไร กำหนดให้ น้ำในแม่น้ำมีอุณหภูมิเท่ากันทั้งหมด และไม่มีการถ่ายเทความร้อนกับอากาศและพื้นดิน
- 10.2 (1.5 คะแนน) งานในการขยายตัวของน้ำ 20.0 ton ด้านทานความดัน 1.00 atm เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 26.00 เป็น 30.00 °C มีค่าเท่าใด
- 10.3 (3.5 คะแนน) พล็อตกราฟระหว่างค่าความจุความร้อนจำเพาะทั้งสองชนิดกับอุณหภูมิ และหาค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน ( $\Delta U$ ) และเอนทัลปี ( $\Delta H$ ) เมื่อน้ำ 1 kg เกิดการเปลี่ยนแปลงตามข้อ 10.2
- 10.4 (3 คะแนน) ความร้อนจากดวงอาทิตย์ทำให้เกิดกระบวนการขยายตัวและการระเหยของน้ำ กระบวนการใดเกิดได้ง่ายกว่า แสดงวิธีคำนวณที่เกี่ยวข้อง และอธิบายเหตุผลทางเคมีที่เป็นไปได้
- กำหนดให้ การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี ( $\Delta S$ ) สำหรับกระบวนการขยายตัวของของเหลวหาได้จากสมการ

$$\Delta S = R \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

**Problem 11 (20.5 points)**

Tetrahydrocannabinol (THC) is a principal psychoactive compound found in cannabis plants, which contain more than 100 cannabinoids. Due to some evidence of interesting biological activities, there have been many research groups that report the synthesis of various isomers of THC. In this problem, you will answer questions related to the two methods of THC synthesis.

Upon treatment with acid, THC can be derived from cannabidiol (CBD) which is an important structural motif for the design of neuroprotective agents. Below is an example of the synthesis of a CBD derivative.

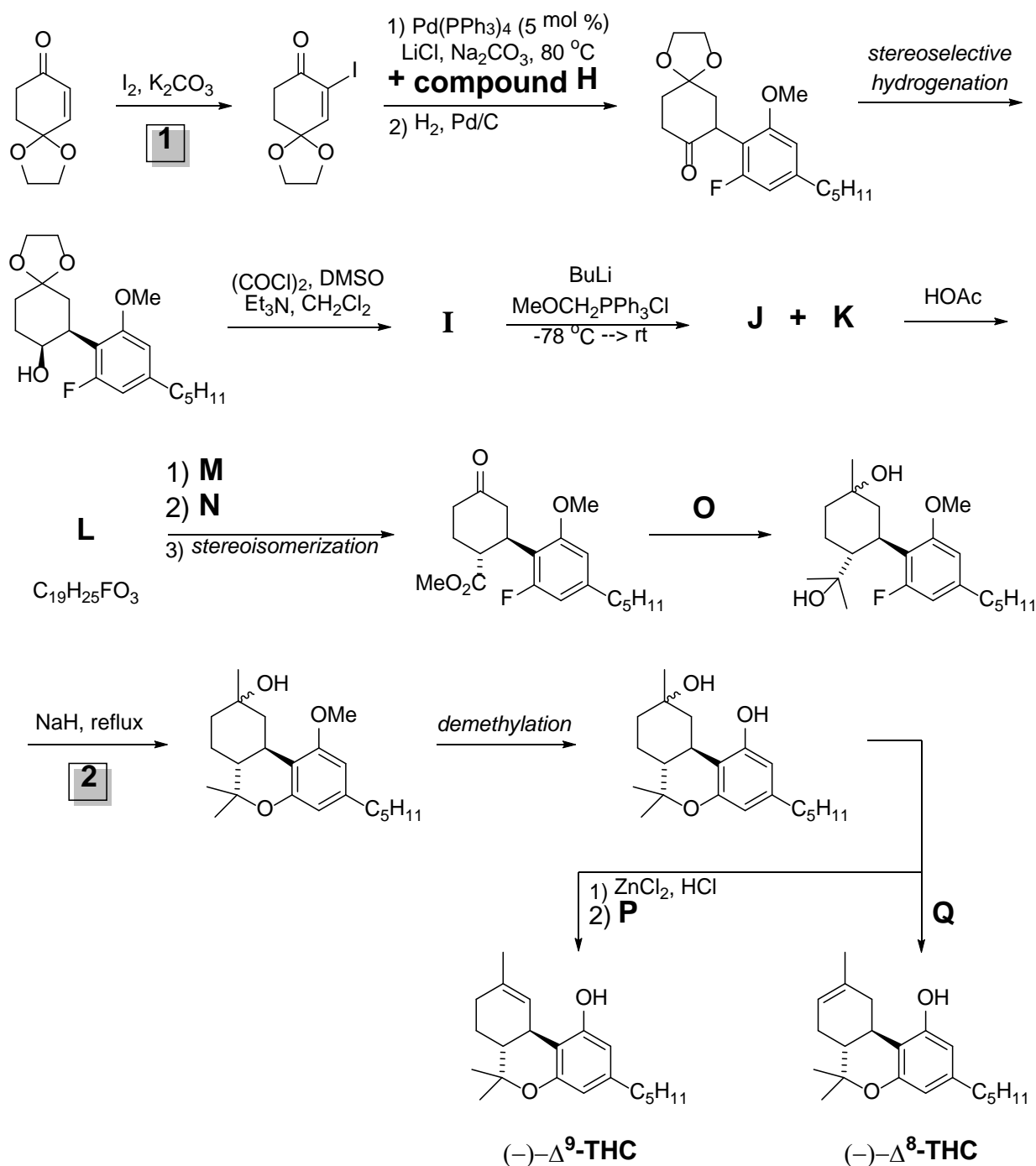


**11.1** (8 points) Draw the structures of compounds **A–G**.

**11.2** (2 points) Propose a mechanism for the transformation of **intermediate X** to **compound D**.

Also write all by-product fragments typically occurred from this deprotection step.

Another enantioselective total synthesis of two stereoisomers of THC, namely (-)- $\Delta^8$ -THC, and (-)- $\Delta^9$ -THC, was reported by Zhou and coworkers from China. The complete scheme is shown on the next page.



11.3 (7.5 points) Identify the structures of all compounds and reagent conditions of H-Q.

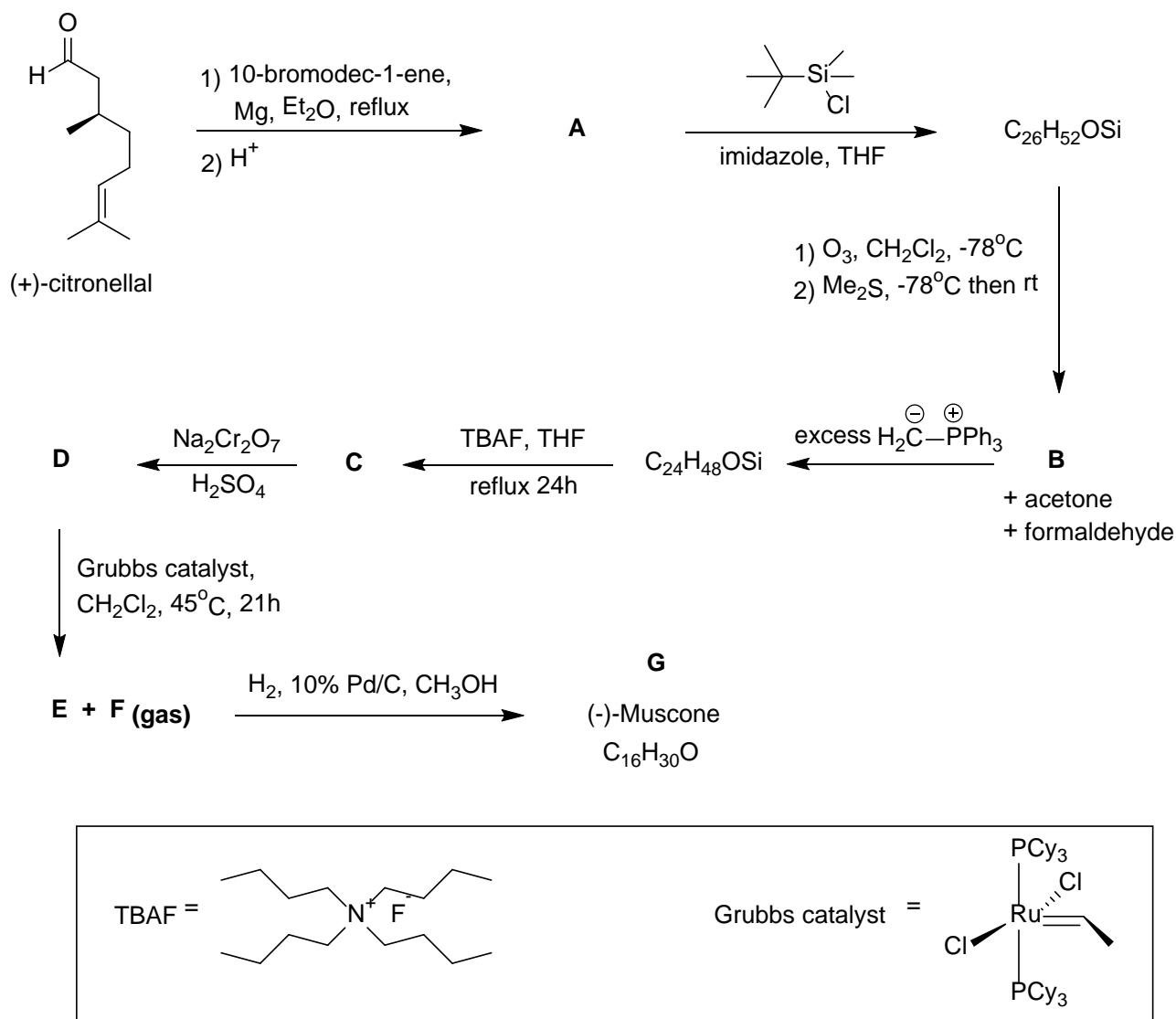
11.4 (3 points) Propose a mechanism for steps 1 and 2 as labeled in the scheme.

#### Hints and Explanations:

- 1) The step involving compound **H** is called Suzuki coupling, after the discoverer of this reaction.
- 2) Compounds **J** and **K** are stereoisomers.
- 3) Either **M** or **N** is an oxidation reaction.
- 4) Ignore stereochemistry of any step that does not specifically ask about this.

## Problem 12 (6.5 points)

(-)-Muscone is the primary contributor to the odor of musk, an oily liquid with a characteristic smell which has been used in perfumery and medicine for thousands of years. Almost all muscone used in perfumery today is synthetic. One of the synthetic pathways of (-)-muscone begins with commercially available (+)-citronellal following the scheme below.



**12.1** (1 point) Draw correct structural formulae of all possible stereoisomers of compound **A**. In each structure, indicate correct stereochemistry by labelling each stereogenic center, both the already existing and any new center(s), with its correct absolute configuration.

**12.2** (4.5 points) Select the structure of only one stereoisomer from 12.1. Then draw the structures of compounds **B** to **G** based on the structure you select.

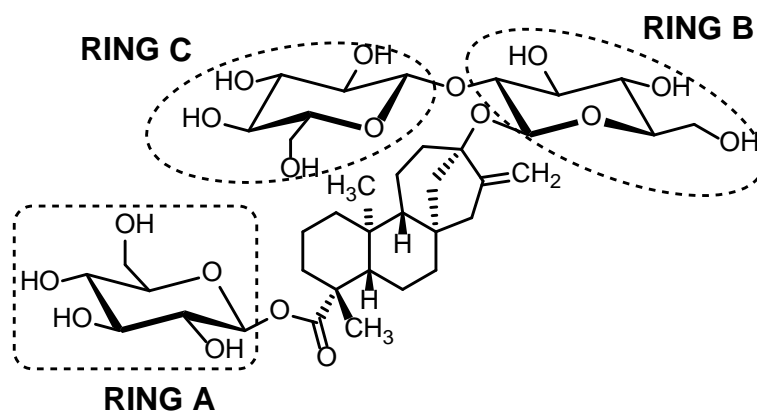
**12.3** (1 point) Write down the balanced equations for the reduction and the oxidation in the step that **D** is formed.



**Problem 13 (3 points)**

Steviol glycosides are the main ingredients (or precursors) of many sweeteners marketed under several trade names. Steviol glycosides from *Stevia rebaudiana* (หญ้าหวาน) have been reported to be between 30 and 320 times sweeter than sucrose.

The structure of a steviol glycoside, called stevioside, is illustrated below. All of the three glycoside rings, A, B, and C are shown in their stable chair forms.



**13.1** (2 points) In the answer sheet, fill in all substituents on Ring A showing correct stereochemistry as wedged and dashed bonds, along with labeling each drawn stereocenter as R or S configurations. (ignoring the anomeric carbon)

**13.2** (1 point) Indicate the type of anomers of rings A and C as either  $\alpha$ - or  $\beta$ - form.