



กติกาการแข่งขัน



- ให้ใช้ปากกาในการเขียนตอบ และใช้เครื่องคิดเลขที่ไม่สามารถลงโปรแกรมได้
- ข้อสอบภาคทฤษฎีมีทั้งหมด **69 หน้า** ไม่รวมหน้ากติกาการแข่งขัน
- ข้อสอบมีทั้งหมด **9 ข้อ**
- ให้เวลาทำข้อสอบ **5 ชั่วโมง**
- **เริ่มทำข้อสอบเมื่อผู้คุมสอบส่งสัญญาณ START**
- ให้เขียนคำตอบด้วยปากกาลงในกระดาษคำตอบตรงบริเวณกรอบที่กำหนดไว้เท่านั้น หากต้องการขีดเขียนหรือหัดเลขให้เขียนด้านหลัง จงจำไว้ว่าคำตอบหรือข้อเขียนใด ๆ ที่อยู่นอกกรอบที่กำหนด ผู้ตรวจจะไม่ให้คะแนน
- คำตอบที่ได้คะแนนเต็มจะเป็นคำตอบที่แสดงวิธีทำหรือวิธีคำนวณได้ถูกต้อง
- ผู้คุมสอบจะส่งสัญญาณ**เตือนก่อนหมดเวลาสอบ 30 นาที**
- ผู้เข้าแข่งขันทุกคนต้อง**หยุดทำข้อสอบเมื่อผู้คุมสอบส่งสัญญาณ STOP** หากหมดเวลาแล้วผู้เข้าแข่งขันยังคงเขียนหรือทำข้อสอบ ให้ถือว่าการสอบนั้นเป็นโมฆะ
- ในกรณีที่อ่านข้อคำถามภาคภาษาไทยไม่เข้าใจ ผู้เข้าสอบสามารถขอผู้คุมสอบดูข้อสอบภาคภาษาอังกฤษได้
- หากต้องการความช่วยเหลือ (เช่น เครื่องคิดเลขเสีย ต้องการเข้าห้องน้ำ) ให้ยกมือและรอจนกว่าผู้คุมสอบเดินเข้าไปหา ห้ามลุกออกจากที่นั่งโดยเด็ดขาด

ขอให้ทุกคนโชคดี!



คำถาม และ ข้อมูลการให้คะแนน

ข้อ	เรื่อง	คะแนนรวม	เปอร์เซ็นต์คะแนนรวม
1	ความงามสองอย่างของตรรกะ: the Van Cat และ the Ankara Cat	24	8
2	เรื่องเล่าของ intermediate ที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย	77	10
3	(±)-Coerulescine	51	8
4	ความสมมาตรมีความสำคัญ!	66	10
5	เมืองคอนยา, แครอท, บีต้าแคโรทีน, วิตามิน เอ, ระบบภูมิคุ้มกัน, การมองเห็น	100	14
6	เรื่องเล่าของ Intermediate ที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย	80	12
7	Phthalocyanines	85	12
8	Boron Compounds and Hydrogen Storage	58	14
9	การหาปริมาณของไอออนโลหะหนัก	100	12
	คะแนนรวมทั้งหมด	641	100



ผู้เขียน

ALANYALIOĞLU, Murat, Atatürk University
AYDOĞAN, Abdullah, İstanbul Technical University
BURAT, Ayfer Kalkan, İstanbul Technical University
DAĞ, Ömer, Bilkent University
DAŞTAN, Arif, Atatürk University
KILIÇ, Hamdullah, Atatürk University
METİN, Önder, Koç University
SARAÇOĞLU, Nurullah, Atatürk University
TÜRKMEN, Yunus Emre, Bilkent University
ÜNLÜ, Caner, İstanbul Technical University
YILMAZ, İsmail, İstanbul Technical University
YURTSEVER, Mine, İstanbul Technical University

บรรณาธิการ

SARAÇOĞLU, Nurullah, Atatürk University



ค่าคงที่และสมการ

ค่าคงที่อโวกาโดร (Avogadro's number)	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
ค่าคงที่โบลต์ซแมน (Boltzmann constant)	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$
ค่าคงตัวของแก๊ส	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
ความเร็วแสง	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
ค่าคงที่พลังค์ (Planck's constant)	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday's constant)	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
มวลของอิเล็กตรอน	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
ความดันมาตรฐาน (Standard pressure)	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
ความดันบรรยากาศ	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
0 องศาเซลเซียส	273.15 K
1 พิโกเมตร (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 นาโนเมตร	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
ประจุอิเล็กตรอน	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
กฎแก๊สอุดมคติ	$PV = nRT$



ค่าคงที่และสมการ

Enthalpy	$H = U + PV$
Gibbs free energy	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Entropy change	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, where qrev is heat for the reversible process
Entropy change	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (for isothermal expansion of an ideal gas)
Nernst equation	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
พลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	$E = \frac{hc}{\lambda}$
กฎอัตรา	-
ลำดับศูนย์ (Zeroth-order)	$[A] = [A]_0 - kt$
ลำดับหนึ่ง (First-order)	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
ลำดับสอง (Second order)	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)	$k = Ae^{-E_a/RT}$
สมการสำหรับสร้าง calibration curve	$y = mx + n$
สมการแลมเบิร์ต-เบียร์ (Lambert-Beer equation)	$A = \epsilon lc$

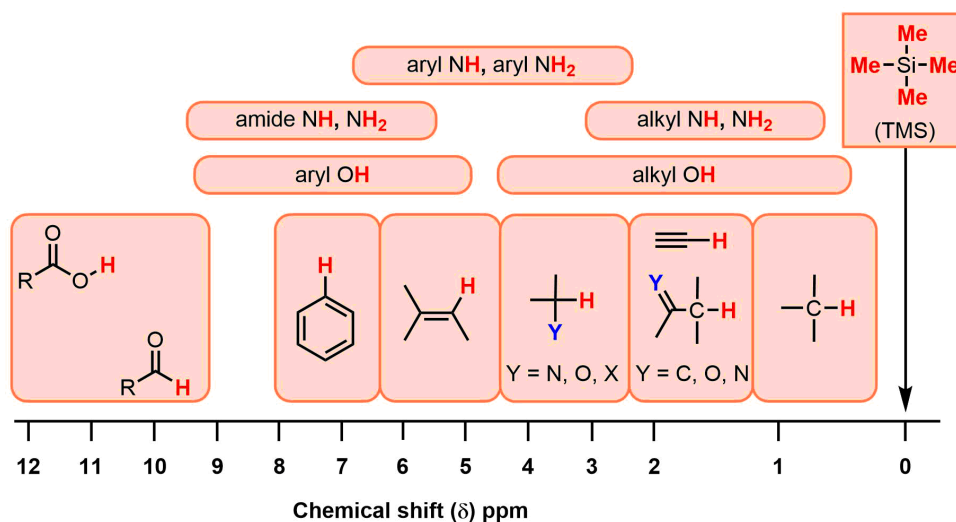


ตารางธาตุ

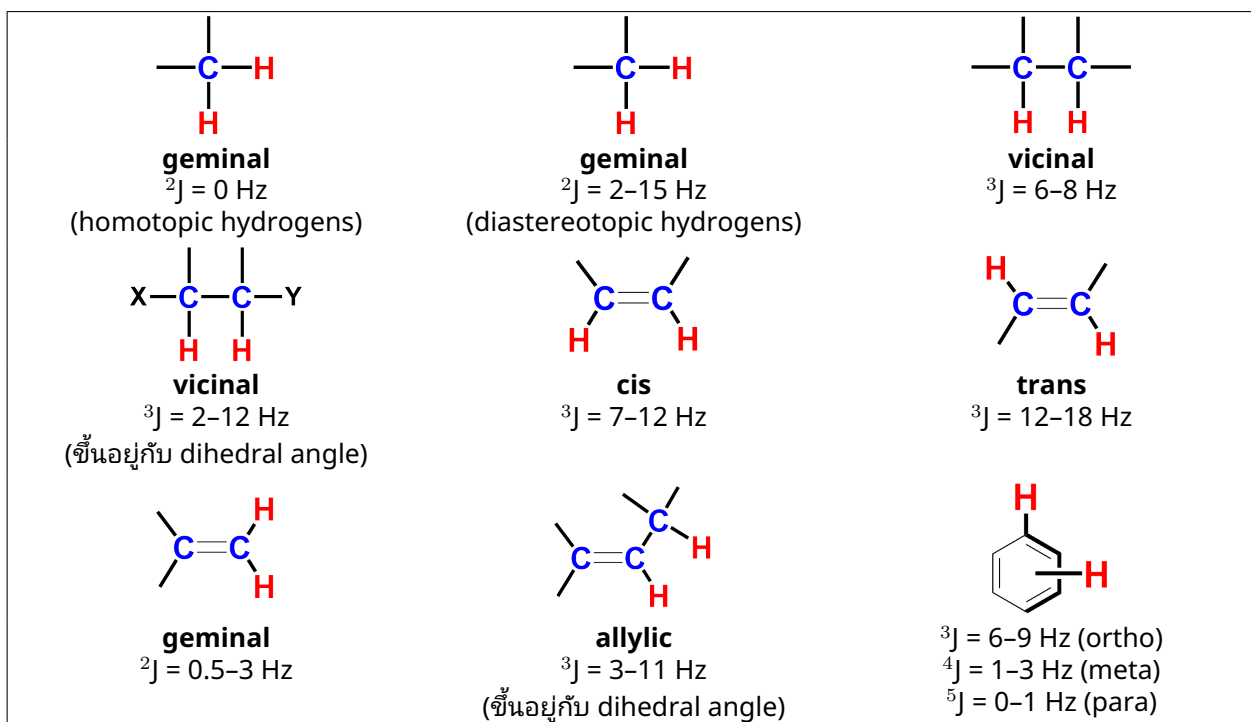
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		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 180.9		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 -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

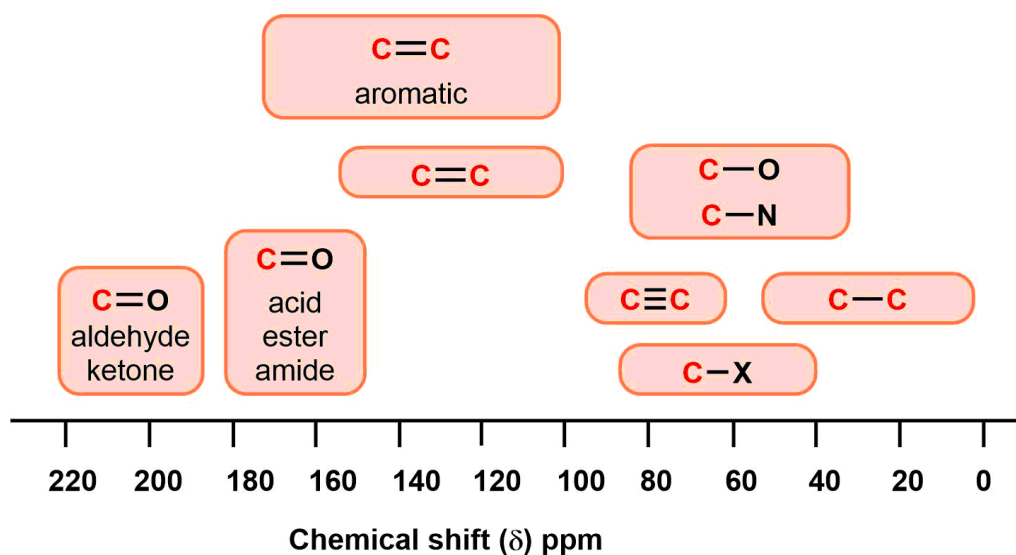
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -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





Typical Coupling Constants







ตารางความถี่การดูดกลืนคลื่น IR (IR Absorption Frequency Table)

Functional Group	Type of Vibration	Absorption Frequency Region (cm^{-1})	Intensity
แอลกอฮอล์ (Alcohol)			
O-H	(stretch, H-bonded)	3600-3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700-3500	strong, sharp
C-O	(stretch)	1150-1050	strong
แอลเคน (Alkane)			
C-H	stretch	3000-2850	strong
	bending	1480-1350	มีค่าที่เป็นไปได้หลายค่า
แอลคีน (Alkene)			
=C-H	stretch	3100-3010	medium
	bending	1000-675	strong
C=C	stretch	1680-1620	มีค่าที่เป็นไปได้หลายค่า แต่ไม่พบในแอลคีนที่สมมาตร (symmetrical alkynes)
แอลคิลเฮไลด์ (Alkyl Halide)			
C-F	stretch	1400-1000	strong
C-Cl	stretch	800-600	strong
C-Br	stretch	600-500	strong
C-I	stretch	500	strong
แอลไคน์ (Alkyne)			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
C $\equiv$ C	stretch	2260-2100	มีค่าที่เป็นไปได้หลายค่า แต่ไม่พบในแอลไคน์ที่สมมาตร (symmetrical alkynes)



ตารางความถี่การดูดกลืนคลื่น IR (IR Absorption Frequency Table)

เอมีน (Amine)			
N-H	stretch	3500-3300	medium (primary amines มี 2 bands; secondary amines มี 1 band โดยมาก very weak)
C-N	stretch	1360-1080	medium-weak
N-H	bending	1600	medium
แอโรมาติก (Aromatic)			
C-H	stretch	3100-3000	medium
C=C	stretch	1600-1400	medium-weak, มีหลาย bands
คาร์บอนิล (Carbonyl)			
C=O	stretch	1820-1670	strong
เอซิด (acid)			
C=O	stretch	1725-1700	strong
O-H	stretch	3300-2500	strong, very broad
C-O	stretch	1320-1210	strong
แอลดีไฮด์ (Aldehyde)			
C=O	stretch	1740-1720	strong
C-H	stretch	2850-2820 & 2750-2720	medium, มี 2 peaks
เอไมด์ (Amide)			
C=O	stretch	1690-1640	strong
N-H	stretch	3500-3100	ไม่มีหมู่แทนที่ (unsubstituted) มี 2 bands
	bending	1640-1550	

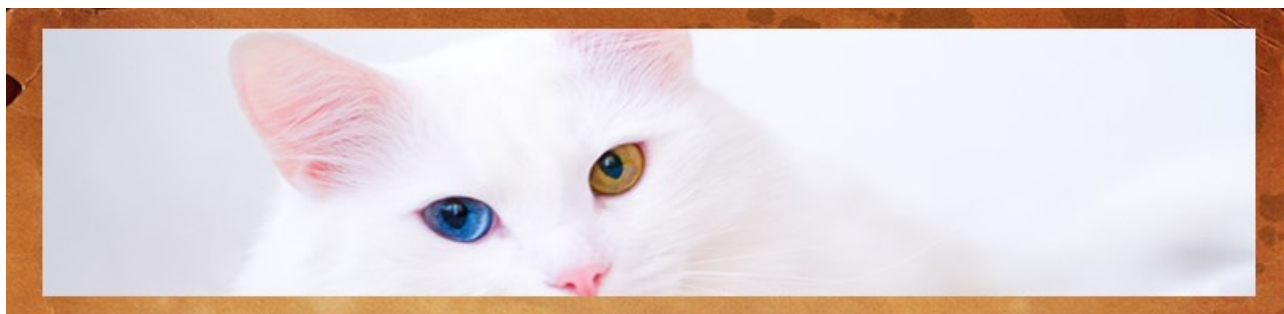


ตารางความถี่การดูดกลืนคลื่น IR (IR Absorption Frequency Table)

แอนไฮไดรด์ (Anhydride)			
C=O	stretch	1830-1800 & 1775-1740	มี 2 bands
เอสเตอร์ (Ester)			
C=O	stretch	1750-1735	strong
C-O	stretch	1300-1000	มี 2 bands หรือมากกว่า
คีโตน (Ketone)			
acyclic	stretch	1725-1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α, β -unsaturated	stretch	1685-1665	strong
การมี conjugation ทำให้ absorptions มีค่า wavenumbers ลดลง			
เอริลคีโตน (aryl ketone)	stretch	1700-1680	strong
อีเทอร์ (Ether)			
C-O	stretch	1300-1000 (1150-1070)	strong
ไนไตรล์ (Nitrile)			
C $\equiv$ N	stretch	2260-2210	medium
ไนโตร (Nitro)			
N-O	stretch	1560-1515 & 1385-1345	strong, มี 2 bands

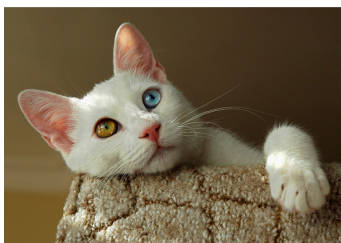


ความงามสองอย่างของตุรกี: the Van Cat และ the Ankara Cat

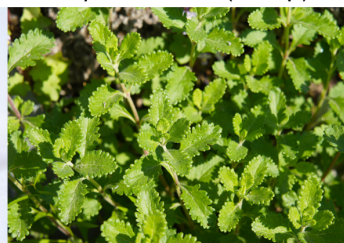


Van cat เป็นแมวที่มีความสวยงามมากที่สุด โดยเป็นแมวสายพันธุ์บริสุทธิ์ที่อาศัยอยู่ในบริเวณทะเลสาบ Van แมวเฉพาะถิ่นอีกสายพันธุ์หนึ่งคือ Ankara cat โดยที่ทั้งสองสายพันธุ์สามารถเรียกรวมกันว่า Angora cat ลักษณะเด่นที่สำคัญที่สุดคือการมีสีตาสองข้างที่ไม่เหมือนกัน

Van cat



Ankara cat

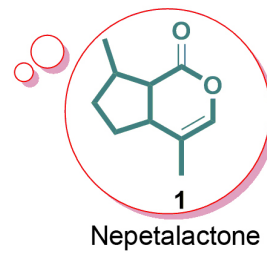
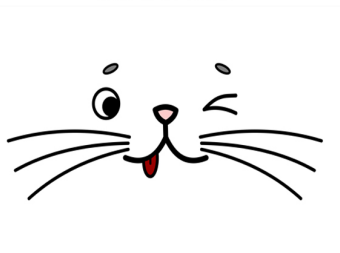
*Nepeta cataria* (catnip)

แมวสามารถเกิดอาการเครียดหรือโกรธได้เช่นเดียวกับมนุษย์ มนุษย์มีฮอร์โมน melatonin ที่ช่วยให้มีความสุข ในขณะที่แมวก็นิสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ (natural product) ที่ช่วยลดอาการเครียดและทำให้มีความสุขได้เช่นกัน Nepetalactone เป็นสารอินทรีย์ที่สามารถแยกได้จากพืช catnip (*Nepeta cataria*) ซึ่งสามารถใช้เป็นสารทำให้แมวสนใจได้ Nepetalactone เป็นสารประกอบที่มีคาร์บอนอะตอม 10 คาร์บอน ten-carbon bicyclic monoterpene ซึ่งได้มาจาก isoprene โดยมีวงติดกันสองวง (cyclopentane และ lactone)

Cat eating catnip in the garden

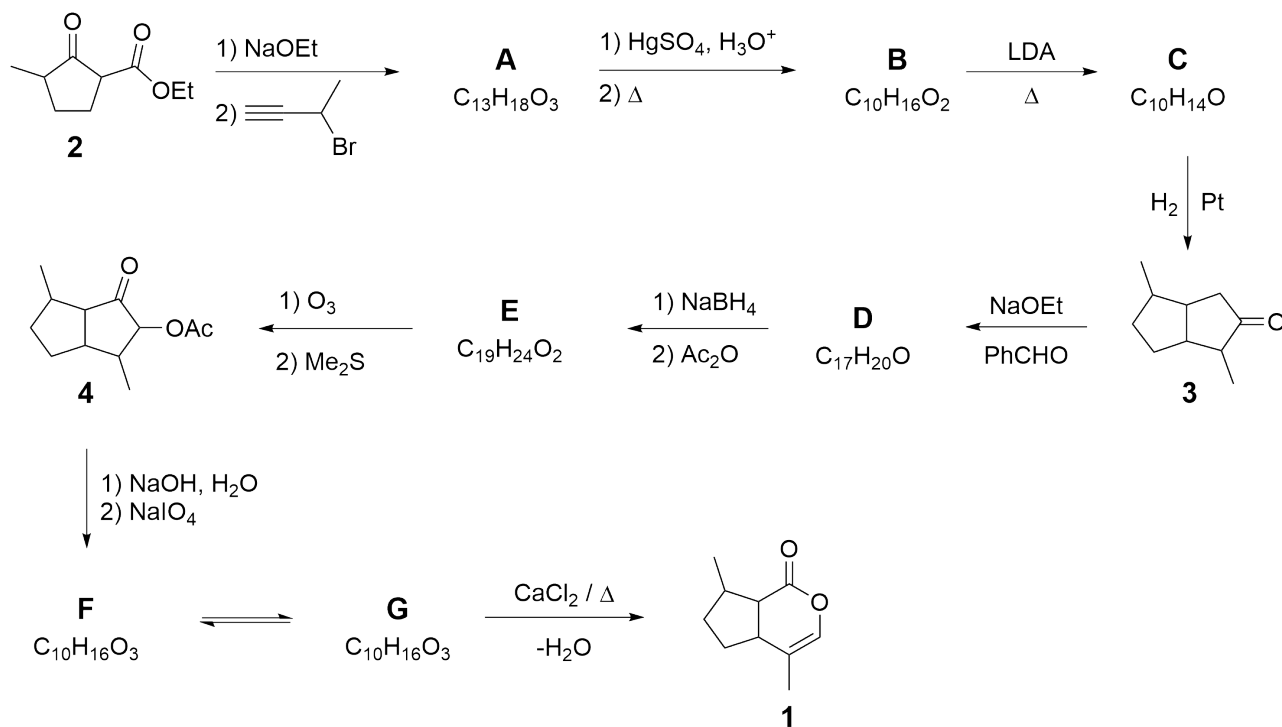


Cat's dream





การสังเคราะห์ nepetalactone



1.1 แผนภาพด้านบนแสดงการสังเคราะห์ nepetalactone
วาดโครงสร้าง **A-G** โดยไม่ต้องแสดงข้อมูลสเตอริโอเคมี

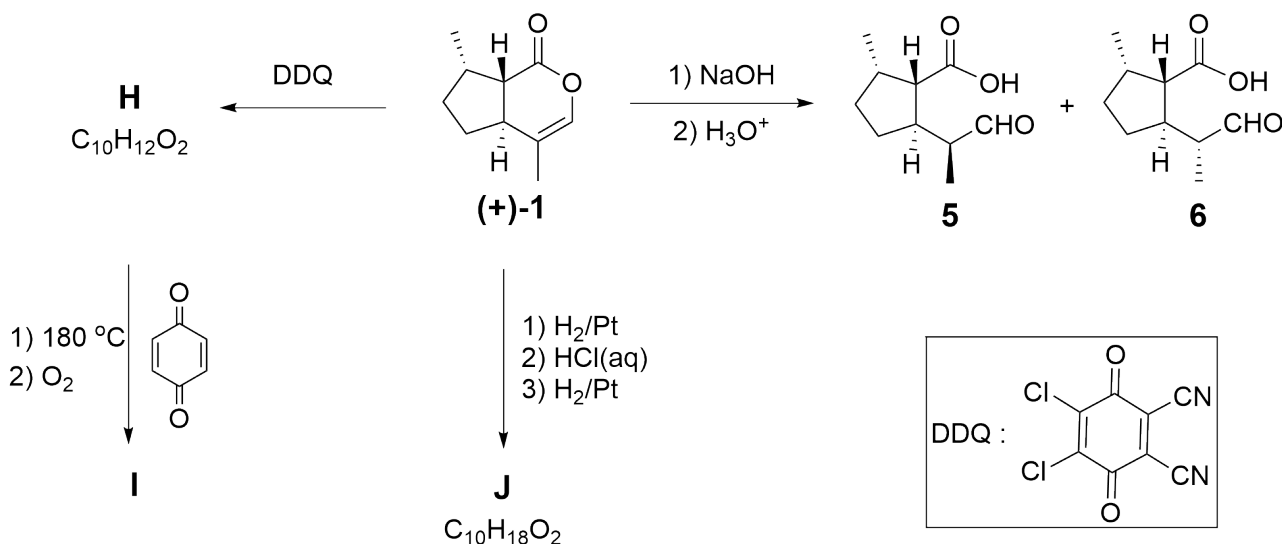
14.0pt

คำใบ้:

- สารประกอบ **A** มี strong and sharp band ที่ 3300 cm^{-1} ใน IR spectrum
- A**, **B**, และ **F** มีโครงสร้างเป็นวงเดี่ยว (monocyclic) ในขณะที่ **C**, **D**, **E**, และ **G** มีโครงสร้างเป็นสองวง (bicyclic compounds)
- F** มี doublet 1 อัน ที่ $\sim 9.8\text{ ppm}$ ใน 1H -NMR spectrum



ปฏิกิริยาของ nepetalactone:



แผนภาพด้านบนแสดงบางปฏิกิริยาของตัวอย่างของสารอินทรีย์ไเอแนนทิโอเมอร์บริสุทธิ์ (enantiopure) nepetalactone **1** ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดังกล่าว (**5**, **6**, และ **J**) สามารถนำไปใช้เป็นสารกันแมลงในทางอุตสาหกรรม

1.2 ข้อความใดเป็นจริงสำหรับความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้าง **5** และ **6** (อาจมีได้มากกว่าหนึ่ง- ข้อความ) กากบาทเลือก ในกล่องที่ติดกับคำตอบที่ถูกต้องในกระดาษคำตอบ 4.0pt

ปฏิกิริยาของ **1** และ DDQ ให้ highly conjugated compound **H** เมื่อ **H** ทำปฏิกิริยากับ p-quinone ภายใต้สภาวะ thermal reaction จะให้ **I** ที่มี molar mass เป็น 226.28 g/mol

1.3 วาดโครงสร้าง **H**, **I**, และ **J** โดยระบุ stereochemistry ด้วย 6.0pt

คำใบ้:

- ขั้นตอนการเกิด **I** เป็นปฏิกิริยา pericyclic reactions ที่ต่อเนื่องกัน และปฏิกิริยา oxidation (ที่เกิดจากการมี O_2) นอกจากนี้แล้วมีการเกิด ก๊าซ ที่เป็นที่รู้จักแพร่หลายในขั้นตอนนี้ (a well-known gas forms during the reaction)
- J** มี strong and very broad band ระหว่าง 3300 และ 2500 cm^{-1} ใน IR spectrum



ความงามสองอย่างของตรรกะ: the Van Cat และ the Ankara Cat

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Thai (Thailand)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Enantiomers
- ☐ Diastereomers
- ☐ Identical
- ☐ Stereoisomers

1.3 (6.0 pt)

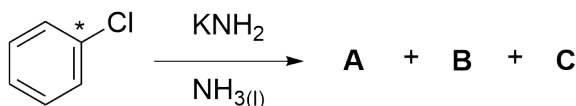
H	I
J	



เรื่องเล่าของ Intermediate ที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย

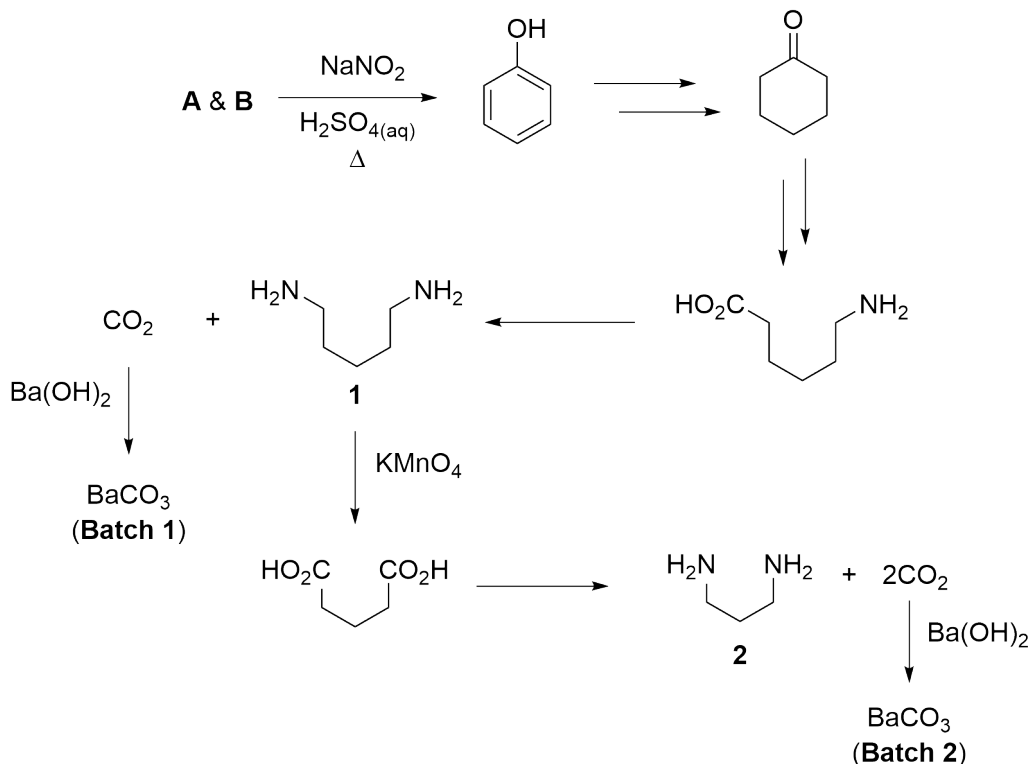
เอไรน์ (Arynes) เป็นกลุ่มของ intermediate พิเศษที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย ในปี 1953 John D. Roberts และเพื่อนร่วมงาน ได้แสดงหลักฐานจากการทดลองเพื่อยืนยันโครงสร้างของ aryne (benzyne) ด้วยปฏิกิริยาที่ใช้การเลเบลลิ่ง (labeling experiments)

ในปฏิกิริยาการเลเบลลิ่งแบบหนึ่ง ใช้ chlorobenzene ซึ่งมีการทำให้ carbon ที่ ตำแหน่งที่ 1 เป็น radioactive ^{14}C ทำปฏิกิริยากับ KNH_2 ใน liquid NH_3 แล้วเกิดไอโซเมอร์เชิงไอโซโทป (isotopic isomers) **A** และ **B** ในปริมาณที่เกือบเท่ากัน นอกจากนี้แล้วยังเกิดเกลืออนินทรีย์ (inorganic salt) **C** อีกด้วย ปฏิกิริยานี้เกิดผ่าน formation ของ aryne intermediate **D**.



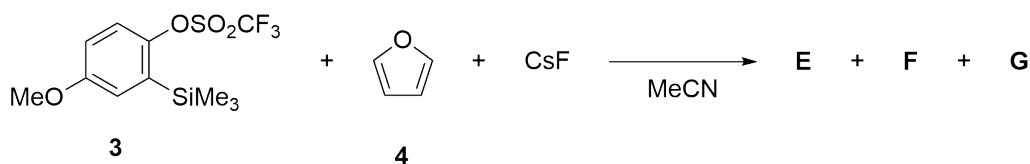
2.1 วาด โครงสร้างของ **A**, **B** และ **D** พร้อมทั้งบอกสูตรของ **C** แสดงตำแหน่งของ ^{14}C -labeled carbon(s) ด้วยเครื่องหมายดอกจัน asterisk (*) ในตำแหน่งที่เหมาะสม 7.0pt

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่มี ^{14}C (^{14}C -labeled product(s)) สามารถทำได้โดยการทดลองการย่อยสาร degradation experiments (ไม่ได้แสดง ^{14}C -labeled carbons ในโครงสร้าง) และการทดสอบ Radioactivities ของ intermediates และ final products



2.2 กากบาทเลือก กล้องที่เหมาะสมในกระดาดคำตอบ สำหรับ intermediates และ products 9.0pt
ที่คุณคิดว่ามี radioactivity

เพื่อช่วยทำให้การเกิด aryne ทำได้ดีขึ้น Kobayashi และเพื่อนร่วมงาน ได้พัฒนาวิธีการสร้าง aryne โดยใช้ fluoride เป็นตัวกระตุ้น (fluoride-induced aryne generation protocol) ในวิธีนี้ benzene derivative **3** เกิดปฏิกิริยากับ furan (**4**) โดยมี CsF ทำให้เกิด **E**, **F**, and **G**.



- การวิเคราะห์ด้วยการเผา (Combustion analysis) ของ **E** พบว่ามี atom content: 75.8% carbon, 5.8% hydrogen, และ 18.4% oxygen.
- E** ไม่มี proton ที่ exchangeable กับ D_2O ใน ^1H -NMR spectroscopy
- F** เป็นสารประกอบไอออนิก (ionic compound)

2.3 แสดง โครงสร้างของ **E**, **F**, และ **G** (โดยไม่ต้องแสดงข้อมูลทางสเตอริโอเคมี) 8.0pt

ในสถานะที่ไม่มี nucleophile หรือ ตัวจับ (a trapping agent), arynes สามารถเกิดปฏิกิริยาการจับสองตัวเป็นวง



[2+2]-type cyclodimerization หรือปฏิกิริยาการจับสามตัวเป็นวง [2+2+2]-type cyclotrimerization ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม อนุพันธ์ของเอไรน์ (aryne derivative) ที่ได้จากการผสม **3** กับ CsF (1 equivalent) ใน MeCN ในทางทฤษฎีสามารถเกิดผลิตภัณฑ์จาก dimerization และ trimerization ได้รวมสี่แบบที่ต่างกัน (**H-K**)

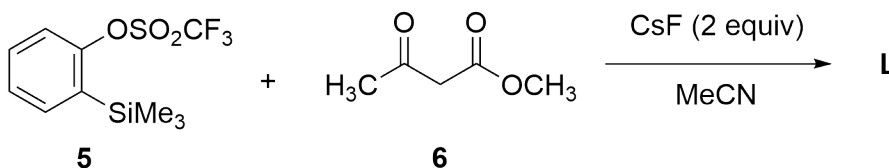
- **H** มี 2 planes of symmetry
- **I** มี 21 signals ใน ^{13}C -NMR spectrum
- **I** และ **J** ทั้งคู่มีค่า m/z เท่ากับ 318.1 ใน mass spectra

2.4 แสดง โครงสร้างของ **H-K**.

16pt

เมื่อ **5** ทำปฏิกิริยากับ β -ketoester **6** โดยมี CsF (2 equivalents) ที่อุณหภูมิ 80 °C จะได้ **L** เป็น major product ข้อมูล ^1H -NMR และ ^{13}C -NMR ของ **L** ใน CDCl_3 เป็นดังนี้:

- ^1H -NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm
- ^{13}C -NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm



2.5 แสดง โครงสร้างของ **L**

5.0pt

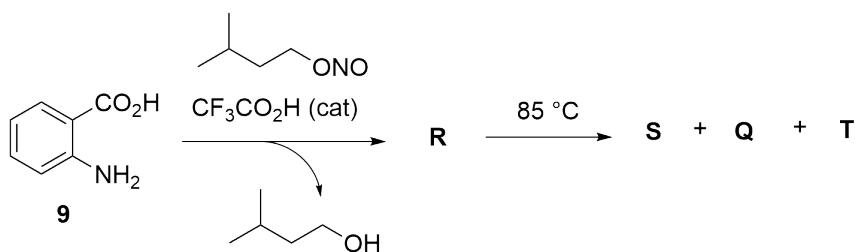
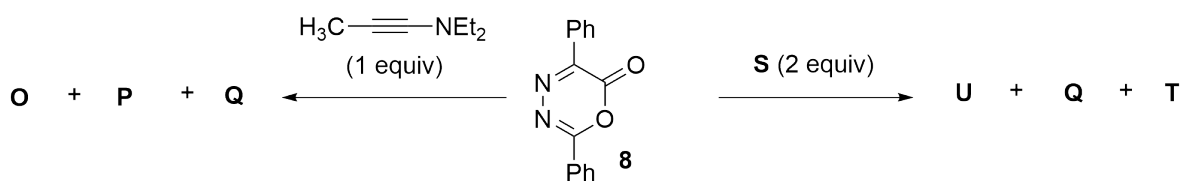
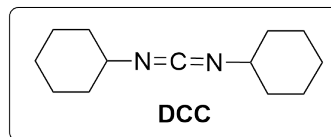
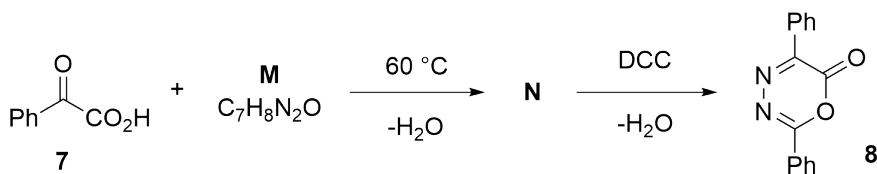
2.6 ในปฏิกิริยาที่แสดงในคำถาม 2.5 ข้อความใดในกระดานคำตอบที่สามารถบอกหน้าที่ของ CsF (อาจมีมากกว่า 1 ข้อความ)

4.0pt

- ค่า pK_a ของ HF และ β -ketoester **6** ใน dimethyl sulfoxide (DMSO) มีค่าประมาณ 15 และ 14 ตามลำดับ

อนุพันธ์ของ Diazapyrone **8** เป็น reactant ที่มีประโยชน์สำหรับการสังเคราะห์โครงสร้างที่เป็นวงที่หลากหลาย สาร **8** นี้สามารถเตรียมได้จาก phenylglyoxylic acid (**7**) และสามารถนำสาร **8** ไปใช้ในปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 2 ปฏิกิริยาดังแสดงด้านล่าง

- **Q** และ **T** เป็นแก๊ส ที่สภาวะแวดล้อมปกติ (ambient conditions)
- **O** และ **P** เป็นไอโซเมอร์โครงสร้าง (constitutional isomers)
- **Q** ไม่มี signals ใน IR spectrum
- เมื่อให้ความร้อน **R** 1 mol ที่ 85 °C จะเกิด reactive intermediate **S** ปริมาณ 1 mol
- ปฏิกิริยาของ **8** กับ **S** (2 equivalents) จะให้ **U**, **Q**, และ **T**

**Note:**

equiv= equivalent (ปริมาณสมมูล)

cat= catalyst

2.7 แสดง โครงสร้างของ M-U

28.0pt



เรื่องเล่าของ Intermediate ที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย

2.1 (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

พิจารณา A เท่านั้น: ☐ Compound 1 ☐ BaCO₃ (ชุด 1 (Batch 1)) ☐ Compound 2 ☐ BaCO₃ (ชุด 2 (Batch 2))	พิจารณา B เท่านั้น: ☐ Compound 1 ☐ BaCO₃ (ชุด 1 (Batch 1)) ☐ Compound 2 ☐ BaCO₃ (ชุด 2 (Batch 2))
---	---



2.3 (8.0 pt)

E

F

G

2.4 (16.0 pt)

H

I

J

K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- hydrolyzes หมู่ trifluoromethanesulfonate (O_3SCF_3) ใน **5**
- ☐ F^- ทำปฏิกิริยากับ (attacks) หมู่ $-\text{SiMe}_3$ ของ **5**
- ☐ F^- ทำหน้าที่เป็น base ในการดึงโปรตรอน (deprotonate) ของ **6**
- ☐ F^- ทำหน้าที่เป็น nucleophile โดยทำปฏิกิริยากับ (attacks) ester group ใน **6**



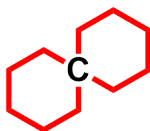
2.7 (28.0 pt)

M	N
O และ P	Q
R	S
T	U



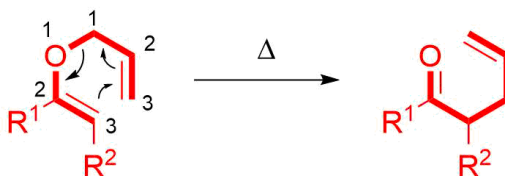
(±)-Coerulescine

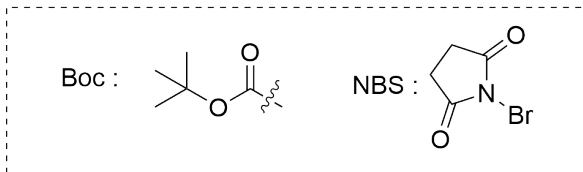
สารประกอบสไปโร (spiro compound) โดยทั่วไปเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีวงหลายวงที่เชื่อมกันด้วย atom หนึ่ง atom (spiroatom) ดังแสดงด้วย carbon atom ที่เป็นตัวหนาในรูปภาพด้านล่าง ระบบวงของ spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] เป็นโครงสร้างที่พบได้ในสาร cytostatic alkaloids และสารสังเคราะห์หลายประเภท Coerulescine และ horsfiline เป็นตัวอย่างโครงสร้างที่เรียบง่ายที่สุดในตระกูลสารกลุ่มนี้ที่มีฤทธิ์ทางชีวภาพ สารทั้งสองนี้สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้วิธีการสังเคราะห์ด้านล่าง



ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่แบบ Claisen (Claisen rearrangement) เป็นปฏิกิริยา [3,3]-sigmatropic rearrangement ที่มีความสำคัญในการสร้างพันธะระหว่าง carbon กับ carbon ในปฏิกิริยานี้ allyl vinyl ether สามารถถูกเปลี่ยนด้วยความร้อนไปเป็น unsaturated carbonyl compound ได้ ดังแสดงในแผนภาพด้านล่าง เมื่อสารประกอบ **A** ได้รับความร้อนจะเกิดปฏิกิริยา Claisen rearrangement ให้ผลิตภัณฑ์เป็น carbonyl compound **B**

สำหรับคำถามทั้งหมดของข้อนี้ ไม่ต้องแสดงข้อมูลสเตอริโอเคมีในคำตอบ







Q3-3

Thai (Thailand)

3.1 วาดโครงสร้างของ A และ B

8.0pt

- A เป็นสารผสมระหว่าง cis/trans isomers ที่แยกออกไม่ได้
- B มี IR absorption ที่ 1726 cm^{-1}

3.2 วาดโครงสร้างของ C, D, E, และ F

16.0pt

- D-F เป็นโครงสร้าง bicyclic

3.3 เลือก ลำดับการเกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแปลงจากสาร F เป็นสาร G.

4.0pt

3.4 วาดโครงสร้างของ G และ H (ทั้งสองสารเป็นสารประกอบ spiro)

8.0pt

3.5 วาดโครงสร้างของ intermediate ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยากับ n-BuLi ในขั้น H → coerulescine (1)

5.0pt

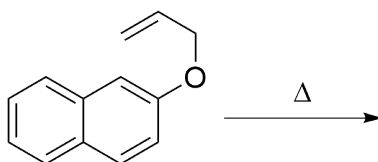
เมื่อ Coerulescine (1) ทำปฏิกิริยากับ N-bromosuccinimide (NBS) จะได้อนุพันธ์ที่มีโบรมีน (bromo derivative) ซึ่งเมื่อนำไปให้ความร้อนกับ sodium methoxide โดยมี cuprous iodide จะได้ horsfiline (I) ในปริมาณ 60% yield.

3.6 เลือกโครงสร้างที่ถูกต้องสำหรับ สาร I ที่เป็นไปตามข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ ที่เลือกมาบางส่วน: δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm

5.0pt

3.7 เมื่อให้ความร้อนกับ allyl ether ของ 2 naphthol จะเกิดปฏิกิริยา sigmatropic rearrangement เขียนโครงสร้างของผลิตภัณฑ์หลัก (major product) ที่แยกได้จากปฏิกิริยานี้

5.0pt





(±)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Imine formation แล้วเกิด reduction แล้วเกิด amidation
- ☐ Amidation แล้วเกิด imine formation แล้วเกิด reduction
- ☐ Reduction แล้วเกิด amidation แล้วเกิด imine formation

3.4 (8.0 pt)

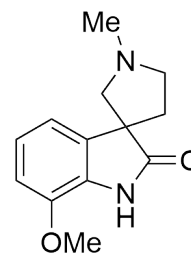
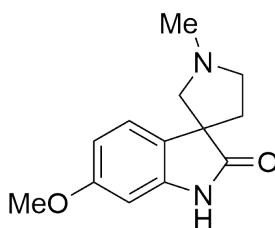
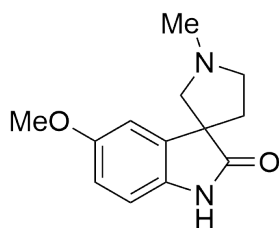
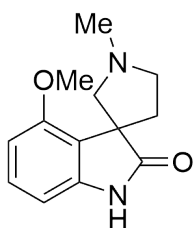
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

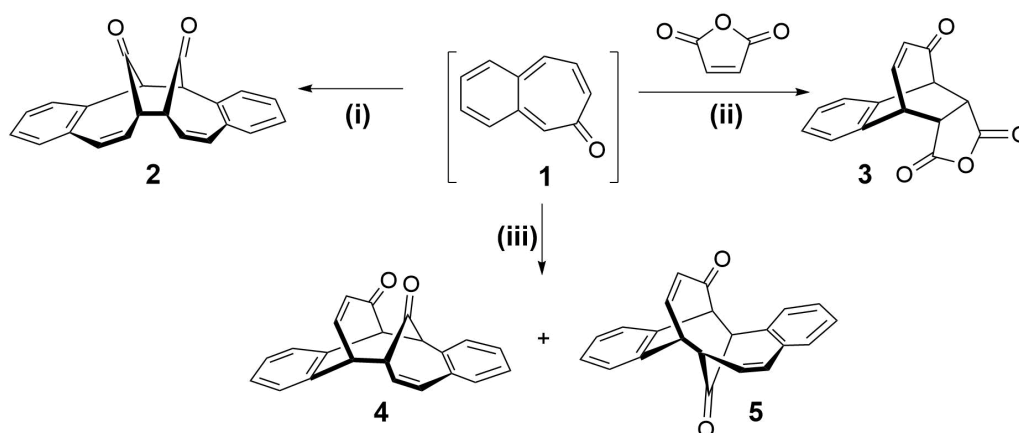


3.7 (5.0 pt)



ความสมมาตรมีความสำคัญ!

มีปฏิกิริยามากมายในเคมีอินทรีย์ที่เกิดผ่านสถานะทรานสิชันที่เป็นวง (cyclic transition states) เราเรียกปฏิกิริยาเหล่านี้ว่า ปฏิกิริยา pericyclic Robert B. Woodward และ Roald Hoffmann ได้พัฒนากฎ Woodward-Hoffmann rules เพื่ออธิบายผลทางสเตอริโอเคมี (stereochemical aspect) และพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ในปฏิกิริยา pericyclic



Woodward-Hoffmann rules				
	Electrocyclic reactions		Cycloadditions	
จำนวนอิเล็กตรอน	Thermal (Δ)	Photochemical ($h\nu$)	Thermal (Δ)	Photochemical ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Conrotatory (con)	Disrotatory	Disfavored	Favored
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatory (dis)	Conrotatory	Favored	Disfavored

4.1 เติมคำตอบในตารางสำหรับปฏิกิริยา (i)–(iii) หรือ ผลิตภัณฑ์ 2–5:

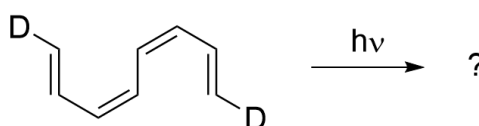
12.0pt

Benzotropone สามารถมี 3 isomers เราสามารถแยก 2 isomers ของ benzotropone ออกมาได้ แต่เราไม่สามารถแยก 3,4-benzotropone (1) ออกมาได้เนื่องจากความไม่เสถียรของสาร โดยความไม่เสถียรนี้มาจากโครงสร้าง o-quinoidal ซึ่งมีจำนวนอิเล็กตรอนไม่ครบ 6 ตัวแบบที่พบในวงเบนซีน

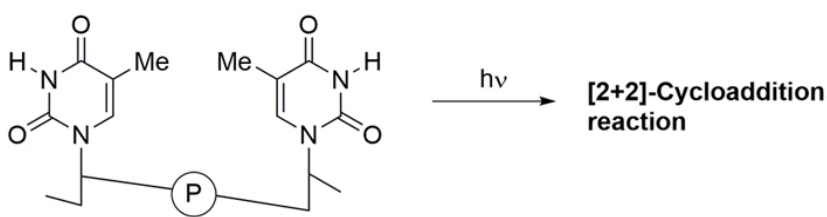
4.2 วาด โครงสร้าง isomer ที่เสถียรของ benzotropone isomer A (มีจำนวน ^{13}C -NMR 6 signals) และ isomer B (มีจำนวน ^{13}C -NMR 11 signals) 6.0pt



- 4.3** เมื่อโครงสร้าง tetraene ด้านล่างเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีแสง (photochemical) 6.0pt
 จะเกิดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ในเชิง symmetry (symmetry-allowed product)
 ที่มีขนาดของวงที่ต่างกันได้สามแบบตามกฎ Woodward-Hoffmann rules
เลือกคำตอบที่ถูกต้องสำหรับแต่ละแถว (row)

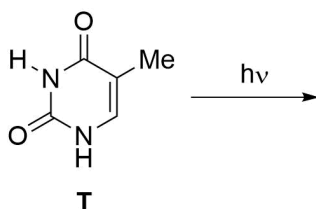


Prof. Dr. Aziz Sancar



รางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี 2015 ได้มอบให้กับ นักวิทยาศาสตร์ชาวตุรกีที่ชื่อ Aziz Sancar, นักวิทยาศาสตร์ชาวสวีเดนที่ชื่อ Tomas Lindahl และนักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกันที่ชื่อ Paul Modrich สำหรับการศึกษา "กลไกการซ่อมแซม DNA" เบส Pyrimidine ใน DNA สามารถเกิดปฏิกิริยา **[2+2] cycloaddition** ได้ (ดังแสดงในรูปภาพด้านบน) โดยใช้แสง UV เมื่อแสงกระทบผิวหนึ่ง จะทำลาย DNA และอาจทำให้เกิดโรคมะเร็งผิวหนัง งานวิจัยของ Aziz Sancar มุ่งเน้นศึกษากลไกการซ่อมแซม DNA ที่เกิดจากความเสียหายในรูปแบบนี้

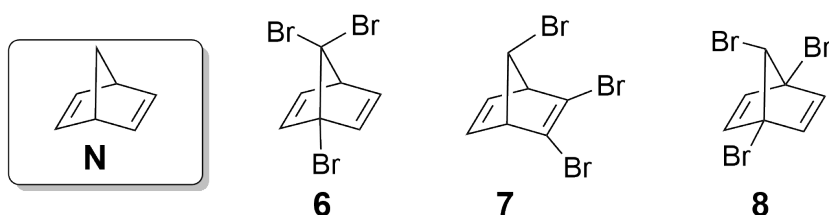
Thymine (T) เป็นหนึ่งใน nucleobases ที่สามารถเกิดปฏิกิริยา photochemical ด้วยแสง UV ในที่นี้เราจะสมมติว่าเรามีสารละลายของ free thymine ที่ถูกฉายด้วยแสง UV



- 4.4** โดยคำนึงถึงสเตอริโอเคมี วาดโครงสร้างผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปได้ทั้งหมด ในปฏิกิริยาระหว่าง free thymine (T) สองโมเลกุล วงกลมล้อมรอบ โครงสร้างที่ chiral (อาจมีมากกว่าหนึ่งโครงสร้าง) หากโครงสร้างเป็น enantiomer pair สามารถวาด enantiomer เดียวได้ 16.0pt
 Note: ในปฏิกิริยานี้พันธะคู่ C=C เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยา



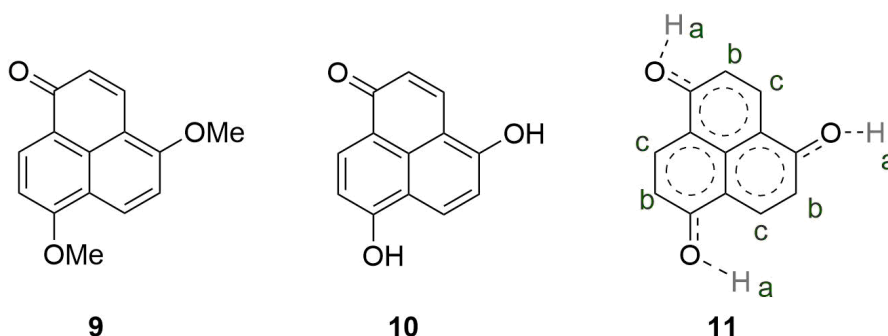
สารอนุพันธ์ (derivatives) ของ norbornadiene ที่มี halogen มีโครงสร้างหลากหลาย Tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) มี achiral (meso) isomers จำนวน 6 แบบ Isomers **6**, **7**, และ **8** ที่แสดงด้านล่างเป็น 3 ใน 6 แบบดังกล่าว



4.5 ^{13}C -NMR spectra ของ isomers **6**, **7**, และ **8** มีจำนวน signals เท่าไร 9.0pt
เติมคำตอบลงในช่องคำตอบด้านล่าง

4.6 วาดโครงสร้างแบบที่เหลือ ของ achiral (meso) tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) 9.0pt
achiral (meso) isomers (**C**, **D**, และ **E**) ที่นอกเหนือจากโครงสร้าง **6-8** บนรูปภาพที่อยู่
ในช่องคำตอบที่กำหนดให้

NMR spectrum ของ ether **9** มีความซับซ้อน หมู่ MeO- สองหมู่มีความแตกต่างกัน เช่นเดียวกับ hydrogen atoms ทั้งหมดบนวงที่แตกต่างกัน แต่ diphenol **10** มี NMR spectrum ที่เรียบง่าย (simple) และมี protons เพียง 3 แบบ (แสดงด้วย a, b, และ c) โครงสร้าง **11** เป็นโครงสร้างเนลียที่ใช้อธิบายโครงสร้างเรโซแนนซ์ต่างๆ และคุณสมบัติความสมมาตรของสารได้

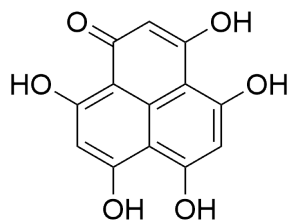
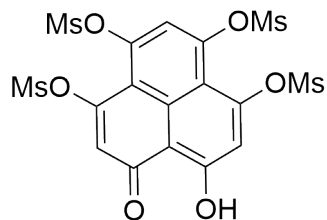
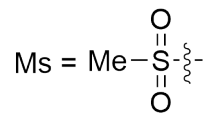


4.7 ^{13}C - and 1H -NMR spectra ของ **12** และ **13** มีจำนวน signals เท่าไร 8.0pt



Q4-4

Thai (Thailand)

**12****13**



ความสมมาตรมีความสำคัญ!

4.1 (12.0 pt)

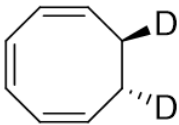
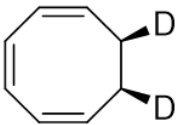
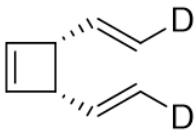
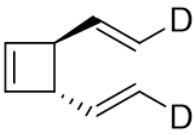
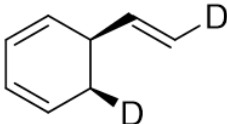
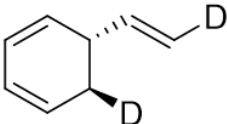
Reaction	Product	[? + ?] cycloaddition	Δ or $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

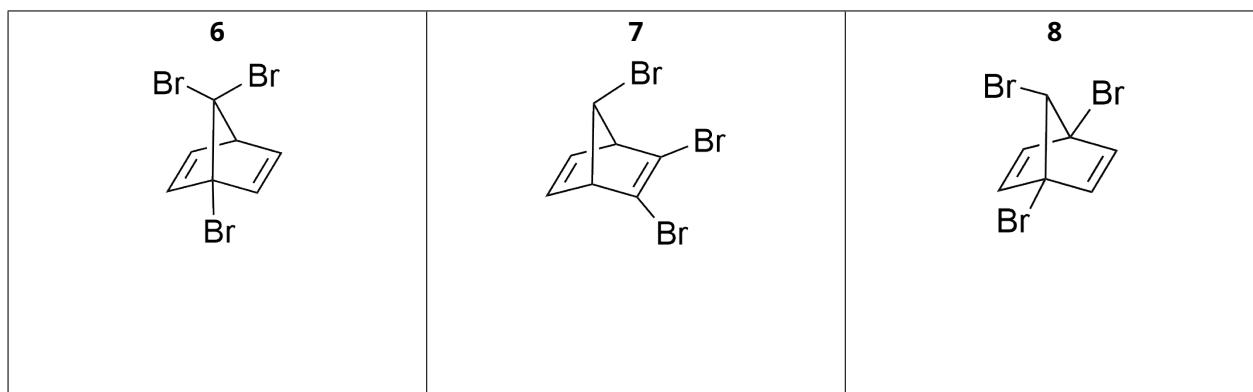
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

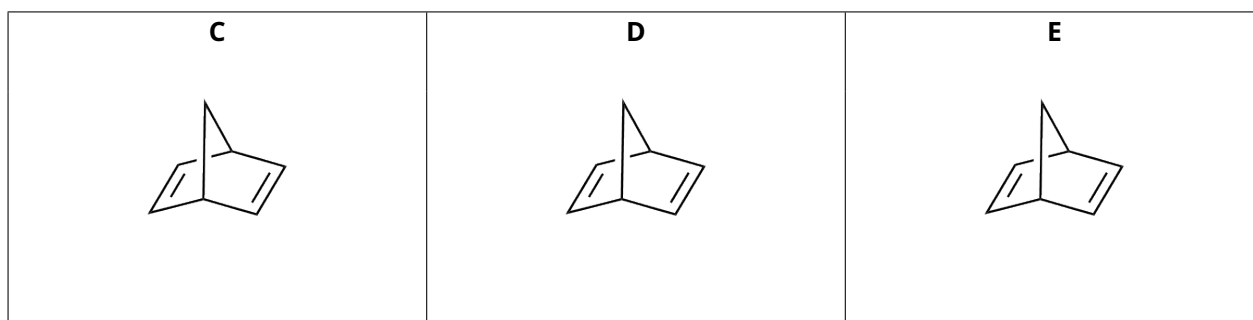
4.4 (16.0 pt)



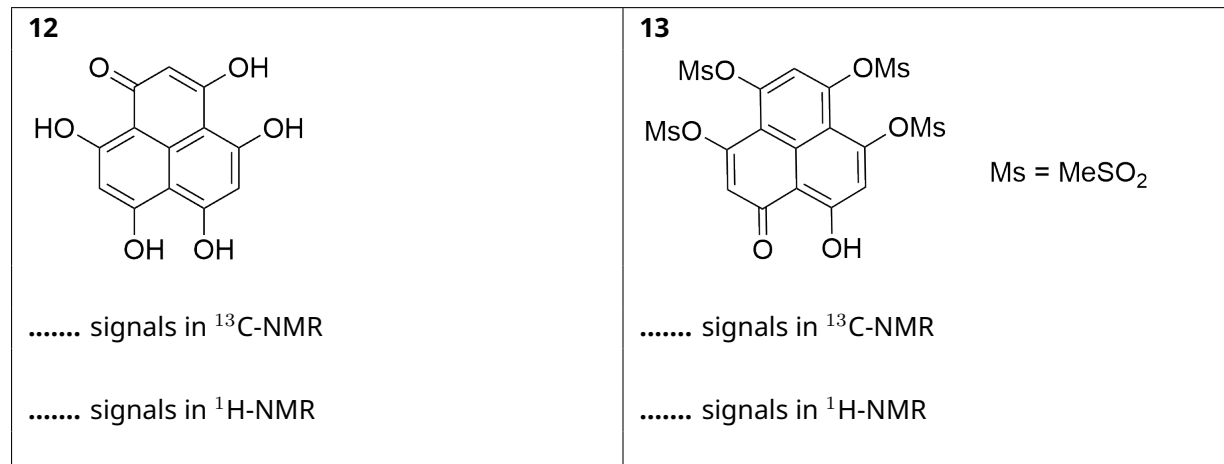
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

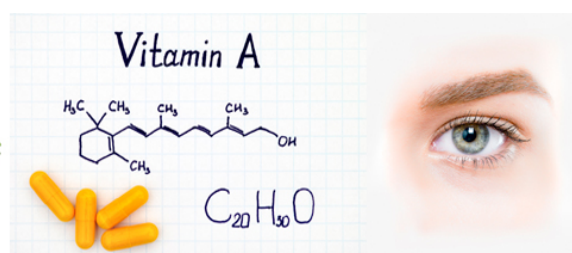


4.7 (8.0 pt)





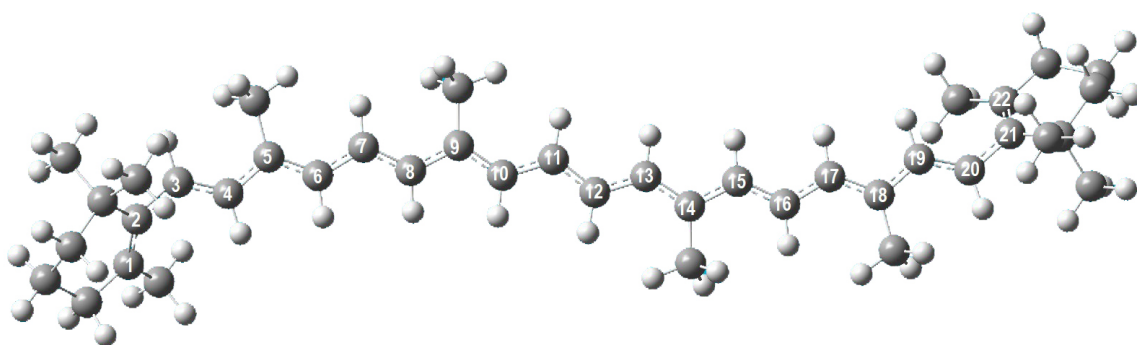
เมือง Konya, แครอท, Beta-Carotene, วิตามิน เอ, ระบบภูมิคุ้มกัน, การมองเห็น



Mevlana (Rumi) เป็นกวีชาวมุสลิมที่อาศัยอยู่ในเมือง Konya ในศตวรรษที่ 13 เมืองนี้มีความเกี่ยวข้องกับแบบอย่าง ๆ กับเคมีเนื่องจากผลิตแครอทได้มากถึง 65% ของประเทศ เป็นแหล่งที่ได้มาของวิตามิน เอ

แครอทเป็นแหล่งของ β -carotene ซึ่งทำให้ผักมีสีส้ม สาร carotenoid ชนิดนี้เป็นสารสี (pigment) สีแดง-ส้ม พบตามธรรมชาติได้ในพืชและผลไม้ เป็น provitamin A ซึ่งเปลี่ยนเป็น vitamin A ที่สำคัญต่อการพัฒนาและเจริญเติบโต ระบบภูมิคุ้มกัน และระบบการมองเห็น

β -Carotene เป็นสายโซ่ polyene ของคาร์บอน 22 อะตอม ซึ่งเป็นระบบ π -conjugation ที่มีพันธะเดี่ยวสลับพันธะคู่ ค่าความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืนสูงสุด (maximum absorption wavelength, λ_{max} ตามการทดลองเท่ากับ 455 nm สมมติให้พันธะทั้งหมดระหว่าง C_1 ถึง C_{22} conjugate กัน โดยมี π -electrons 22 ตัว ในโมเลกุล (รูปที่ 1)



รูปที่ 1. ภาพแทนโครงสร้างแบบ ball-and-stick ของ β -carotene ทรงกลมสีเทาและสีขาวแทนอะตอมคาร์บอนและไฮโดรเจนตามลำดับ อะตอมคาร์บอนที่มีตัวเลขคือส่วนของโมเลกุลที่ π -conjugate

ด้วยวิธีการประมาณอย่างหยาบ สามารถสมมติให้อิเล็กตรอนในออร์บิทัล $2p_z$ ของอะตอมคาร์บอน ที่ตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุลเคลื่อนที่ไปทั่วทั้งโมเลกุลโดยไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน (non-interacting) อิเล็กตรอนเหล่านี้จะประพฤติตัวแบบอนุภาคอิสระ (independent particle) ซึ่งถูกจำกัดให้เคลื่อนที่ในหนึ่งมิติตามแกน x ของโมเลกุล สมบัติข้อนี้ของ π -electrons ทำให้สามารถใช้แบบจำลองอย่างง่ายที่เรียกว่า **particle in one-dimensional box**

ฟังก์ชันคลื่นและพลังงานของระดับพลังงานควอนตัมสำหรับอิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่ในกล่องหนึ่งมิติที่มีกำแพงพลังงานศักย์เป็นอนันต์ (infinite potential wall) ครอบอยู่ เป็นดังนี้

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$



Q5-2

Thai (Thailand)

โดยที่ n คือ เลขควอนตัม 1, 2, 3, 4, ..., ∞ และ L คือ ความยาวของกล่อง

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

ภายใต้วิธีประมาณการแบบหยายนี้น พลังงานคลื่นของระบบสองมิติจะเป็นผลคูณของฟังก์ชันคลื่นหนึ่งมิติ และพลังงานของระบบสองมิติจะเป็นผลบวกของพลังงานหนึ่งมิติ ซึ่งเขียนระดับพลังงานของกล่องสี่เหลี่ยมผืนผ้า (สองมิติ) ได้ว่า

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

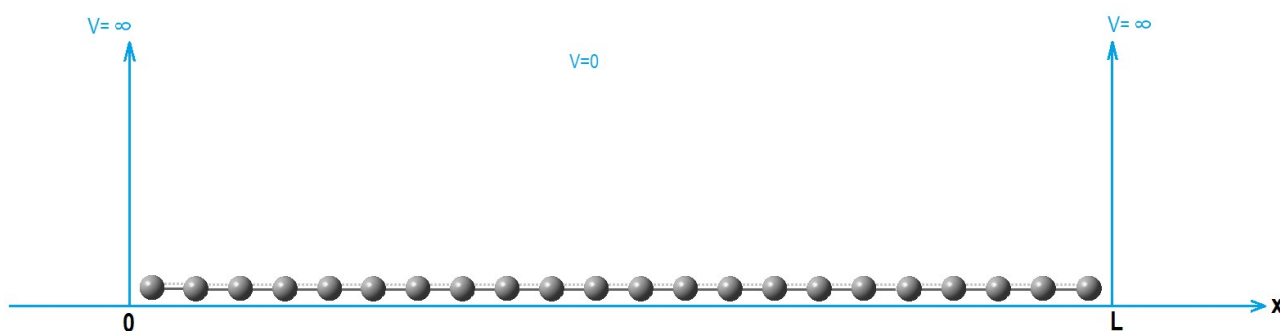
โดย n_x, n_y คือ เลขควอนตัมที่เป็นจำนวนเต็มบวก และ L_x, L_y คือ ความยาวของกล่องในแต่ละแนวแกนซึ่งเป็นค่าบวก

5.1 สองประโยคใดจากด้านล่างถูกต้อง **ทำเครื่องหมาย** ลงบนกล่องคำตอบในกระดาษคำตอบ- 13.0pt
เพียงกล่องเดียวเท่านั้น ที่ประกอบด้วยประโยคที่นักเรียนต้องการ

โมเลกุล β -carotene มีสีส้มเพราะ:

- i) โมเลกุลดูดกลืน (absorb) คลื่นในช่วงที่ตามองเห็น (visible) ของสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า
- ii) การเปลี่ยนสถานะ HOMO $\rightarrow$ LUMO เกิดขึ้นได้โดยการดูดกลืนโฟตอนของอินฟราเรด (IR photon)
- iii) ระยะห่างระหว่างระดับพลังงานชั้นที่ 22 และ 23 มีขนาดเท่ากับพลังงานของ IR photon ซึ่งมีค่าความยาวคลื่นสีส้ม
- iv) โมเลกุลดูดกลืนแสงสีเขียว/น้ำเงิน แต่ไม่ดูดกลืนสีแดง/เหลือง
- v) โมเลกุลดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่าและรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV-Visible region) เนื่องจากโมเลกุลไม่มีโมเมนต์ขั้วคู่สุทธิ (no net dipole moment)

แม้ว่าจะไม่ค่อยสมจริง แต่ขอให้สมมติว่าส่วนของ conjugate ของโมเลกุลนี้เป็นเส้นตรงและสามารถใช้แบบจำลอง particle in a one-dimensional box ดังแสดงใน **รูปที่ 2** ได้ ในกรณีนี้สามารถประมาณความยาวของกล่อง $L = 1.40 \times n_C$ (in Å) โดยที่ n_C คือ จำนวนอะตอมคาร์บอนเฉพาะในส่วนที่ conjugate



รูปที่ 2. แผนภาพเค้าร่างของส่วนที่เป็น conjugate ของอะตอมคาร์บอนใน β -carotene ตามกล่องหนึ่งมิติซึ่งมีความยาว L

5.2 **คำนวณ** พลังงาน (ในหน่วย J) ของระดับชั้นพลังงานที่ต่ำที่สุด 2 ระดับ

13.0pt

5.3 **วาด** ฟังก์ชันคลื่นของระดับชั้นพลังงานที่ต่ำที่สุด 2 ระดับนั้น พร้อมทั้งเลเบล (label) แกน x ให้ถูกต้อง

15.0pt

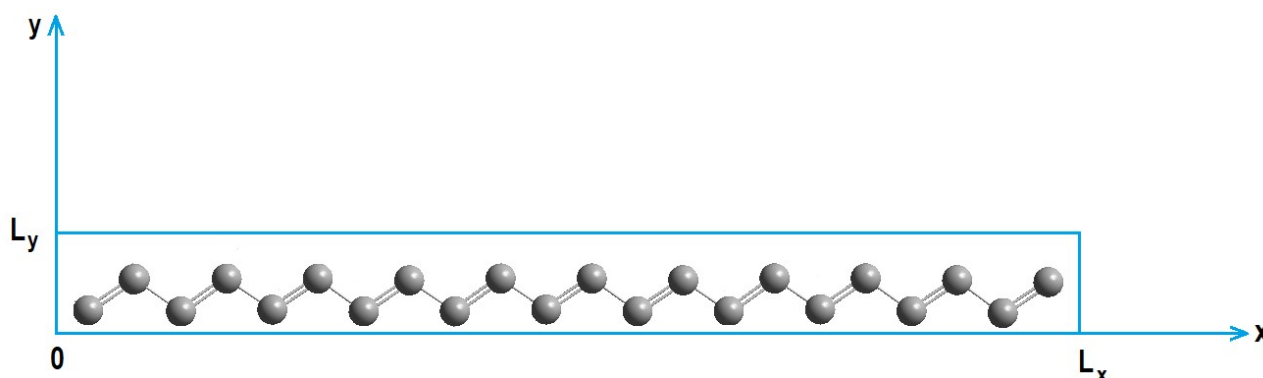


5.4 วาด แผนภาพพลังงาน (energy level diagram) จนถึงชั้น $n = 4$ และต้องแสดงถึงระยะห่างระหว่างระดับชั้นที่ถูกต้อง 8.0pt

5.5 คำนวณ พลังงานรวมของระบบ π (ในหน่วย J) ของโมเลกุล 12.0pt

5.6 คำนวณ ความยาวคลื่น (ในหน่วย nm) ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับ ระหว่าง ระดับพลังงาน-ชั้นสูงสุดที่ถูกบรรจุ และ ระดับพลังงานชั้นต่ำสุดที่ว่าง 10.0pt

ใช้แบบจำลอง particle in a 2D box เพื่อตอบคำถามข้อ 5.7–5.8



รูปที่ 3. แผนภาพเค้าร่างของอะตอมคาร์บอนใน β -carotene ที่ conjugate กันในกล่องสองมิติ

สมมติให้ส่วนที่ conjugate ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้าง trans กันทุกตัว ศึกษาการเคลื่อนที่ของ π -electrons ในกล่องสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความยาวในแต่ละด้านเป็น $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (รูปที่ 3).

5.7 คำนวณ พลังงาน (ในหน่วย J) ของระดับพลังงานชั้นสูงสุดที่ถูกบรรจุ และระดับพลังงานชั้นต่ำสุดที่ว่าง และ ความยาวคลื่น (ในหน่วย nm) ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับระหว่างสองชั้นพลังงานนั้น 17.0pt

5.8 ค่า L_x (ในหน่วย $\text{\AA}$) ควรเป็นเท่าใด จึงจะทำให้โมเลกุลดูดกลืนแสงตามค่าการทดลองที่ $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ หาก L_y คงที่ที่ $3.0 \text{ \AA}$ (สมมติ ให้เลขควอนตัมของ HOMO และ LUMO ยังคงเดิมตามข้อ 5.7) 12.0pt



เมือง Konya, แครอท, Beta-Carotene, วิตามิน เอ, ระบบภูมิคุ้มกัน, การมองเห็น

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| ☐ a) i และ ii | ☐ b) i และ iii | ☐ c) i และ iv | ☐ d) i และ v |
| ☐ e) ii และ iii | ☐ f) ii และ iv | ☐ g) ii และ v | ☐ h) iii และ iv |
| ☐ j) iii และ v | ☐ k) iv และ v | | |

5.2 (13.0 pt)

วิธีคำนวณ:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

วิธีคำนวณ:

5.7 (17.0 pt)

วิธีคำนวณ:



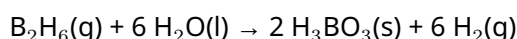
5.8 (12.0 pt)



อุณหพลศาสตร์สำหรับการเดินทางระหว่างดวงดาว

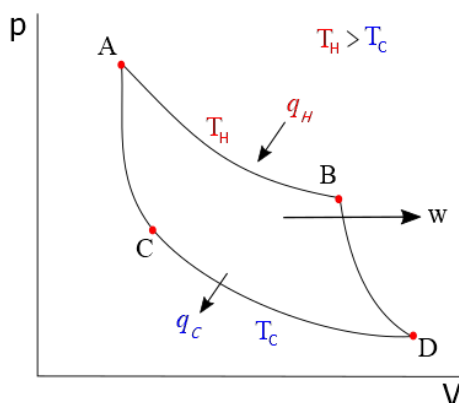
ตอนที่ 1

ในเอกภพสมมติ diborane ไม่ทราบปริมาณเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้



สมมติให้บนเอกภพนี้ $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ระเหิดโดยสมบูรณ์ที่ 300 K พลังงานที่ใช้ในการระเหิดนี้สามารถหาได้จากงาน (work) ที่ได้จากรวัฏจักร 1 รอบ ของเครื่องยนต์ความร้อนในอุดมคติ (ideal heat engine) ซึ่งแก๊สอะตอมเดี่ยวในอุดมคติปริมาณ 1 โมลเปลี่ยนแปลงไปตามวัฏจักรซึ่งอธิบายในแผนภาพความดัน (p) - ปริมาตร (V) ด้านล่าง:

- A → B; การขยายตัวแบบผันกลับได้ ณ อุณหภูมิคงที่ (isothermal reversible expansion) รับ 250 J ผ่านกระบวนการถ่ายเทความร้อน (q_H) ที่ 1000 K (T_H) จากแหล่งให้ความร้อน (hot source)
- B → D; การขยายตัวแบบผันกลับได้ อย่างอะเดียแบติก (reversible adiabatic expansion)
- D → C; การหดตัวแบบผันกลับได้ ณ อุณหภูมิคงที่ (isothermal reversible compression) ที่ 300 K (T_C) คายความร้อนออกมา q_C ให้กับแหล่งรับความเย็น (cold sink)
- C → A; การหดตัวแบบผันกลับได้ อย่างอะเดียแบติก (reversible adiabatic compression)

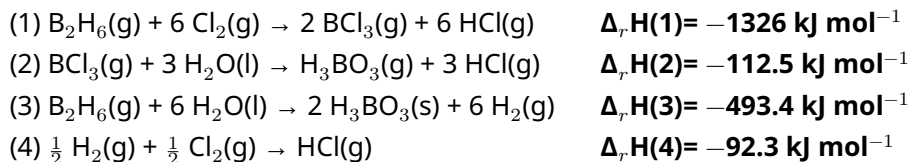


หลังจากถ่ายเทความร้อนแล้ว พลังงานส่วนที่เหลือจะถูกเปลี่ยนเป็นงาน (w) ที่เครื่องจักรทำได้ ทั้งนี้ q_H และ q_C ยังสัมพันธ์กับ T_C and T_H ดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

ประสิทธิภาพของวัฏจักร หาได้จากการหาร งานที่ได้จากรวัฏจักร (w) ด้วย ความร้อนที่ดูดเข้าไป (q_H).

กำหนดให้การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (enthalpy change) ของปฏิกิริยาเหล่านี้ ที่ 300 K ตามที่กำกับข้างท้าย



6.1 คำนวณ เอนทัลปีต่อโมลของการระเหิด (molar enthalpy of sublimation) ในหน่วย in kJ mol⁻¹ สำหรับ H₃BO₃ ที่ 300 K 5.0pt

6.2 คำนวณ การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของปฏิกิริยา ($\Delta_r U$) ในหน่วย kJ mol⁻¹ ที่ 300 K สำหรับปฏิกิริยาที่ (2) และ (4) ด้านบน (สมมติให้แก๊สทุกชนิดในปฏิกิริยาประพฤติตัวแบบอุดมคติ) 12.0pt

6.3 คำนวณ ปริมาณงานทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากเครื่องยนต์ความร้อน ($|w|$) ในหน่วย J และปริมาณความร้อนที่คายออกมาทั้งหมดให้กับแหล่งรับความเย็น ($|q_c|$) ในหน่วย J 6.0pt

6.4 คำนวณ ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ความร้อนตามที่อธิบายข้างต้น 3.0pt

6.5 คำนวณ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) สำหรับกระบวนการ $A \rightarrow B$ และ $D \rightarrow C$ ของเครื่องยนต์ความร้อน ในหน่วย J K⁻¹ 6.0pt

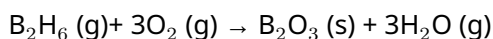
6.6 คำนวณ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของ Gibbs (ΔG) ในหน่วย J for $A \rightarrow B$ และ $D \rightarrow C$ ในเครื่องยนต์ความร้อน 6.0pt

6.7 คำนวณ อัตราส่วนของความดันที่จุด A ต่อ ความดันที่จุด B ในวัฏจักร (ความดันมาตรฐาน: 1 bar) 5.0pt

6.8 คำนวณ ปริมาณของ H₂(g) (ในหน่วยโมล) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่กล่าวไว้ตอนต้นของโจทย์ปัญหา (Task) ข้อนี สำหรับ 1 วัฏจักรของเครื่องยนต์ 3.0pt

ตอนที่ 2

การเดินทางระหว่างดวงดาวสามารถเกิดขึ้นได้ด้วยการใช้ diborane เป็นเชื้อเพลิงจรวด การเผาไหม้ของ diborane แสดงดังนี้



ทำการเผาไหม้ของ diborane ในภาชนะปิดขนาด 100 L ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และบันทึกภาวะที่สมดุลดังนี้



	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0.20 mol	0.20 mol

ความดันย่อยของ $\text{O}_2(\text{g})$ ถูกบังคับให้คงที่ที่ความดัน 1 bar และไม่เปลี่ยนแปลงที่ภาวะใด ๆ สมมติให้ในเอกภพสมมตินี้ $\Delta_r S^\circ$ และ $\Delta_r H^\circ$ ไม่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ, เอนโทรปีมาตรฐานต่อโมล (standard molar entropy, S°) ของ $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ ไม่เปลี่ยนแปลงกับความดัน, แก๊สทุกชนิดประพฤติตนแบบอุดมคติ, และสารทุกชนิดคงอยู่ในวัฏภาค (phase) เดิมโดยไม่มีการสลายตัวทั้งก่อนและหลังปฏิกิริยาที่ทุกอุณหภูมิ

6.9	คำนวณ K_p (ค่าคงที่สมดุลทางความดัน) ที่ 8930 K และ 9005 K	8.0pt
6.10	คำนวณ $\Delta_r G^\circ$ ของปฏิกิริยาในหน่วย kJ mol^{-1} ที่ 8930 K และ 9005 K (หากนักเรียนไม่สามารถหาค่า K_p ได้ ให้ใช้ $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$)	6.0pt
6.11	คำนวณ $\Delta_r G^\circ$ (ในหน่วย kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (ในหน่วย kJ mol^{-1}) และ $\Delta_r S^\circ$ (ในหน่วย $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ของปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ 298 K (หากนักเรียนไม่สามารถหาค่า K_p , ให้ใช้ $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$)	6.0pt
6.12	ภาพทางเลือก คำตอบที่ถูกต้องในตารางโดยการพิจารณาว่าปฏิกิริยาการเผาไหม้นี้เกิดได้เอง (favored) หรือไม่ ณ อุณหภูมิ (T) ต่าง ๆ ภายใต้ความดันมาตรฐาน (1 bar)	8.0pt
6.13	คำนวณ $\Delta_f H$ (ในหน่วย kJ mol^{-1}) และ $S^\circ(\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ ของ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ โดยใช้ค่าต่าง ๆ ตามตารางต่อไปนี้ ($\Delta_f H$ = เอนทัลปีการเกิด, S° = เอนโทรปีมาตรฐาน) (หากนักเรียนไม่สามารถหาค่า $\Delta_r H^\circ$ และ $\Delta_r S^\circ$ ของการเผาไหม้ได้ ให้ใช้ $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



อุณหพลศาสตร์สำหรับการเดินทางระหว่างดวงดาว

6.1 (5.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:

6.2 (12.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:

6.3 (6.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:



6.4 (3.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:

6.5 (6.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:

6.6 (6.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:



6.7 (5.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:

6.8 (3.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:



6.9 (8.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:



6.10 (6.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:

6.11 (6.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:

**6.12** (8.0 pt)

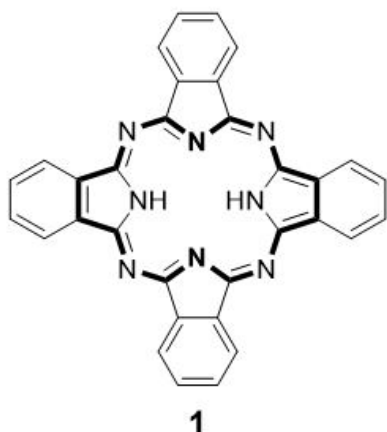
	เกิดได้เอง (favored)	ไม่เกิดขึ้นเอง (unfavored)
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณ:



Phthalocyanines

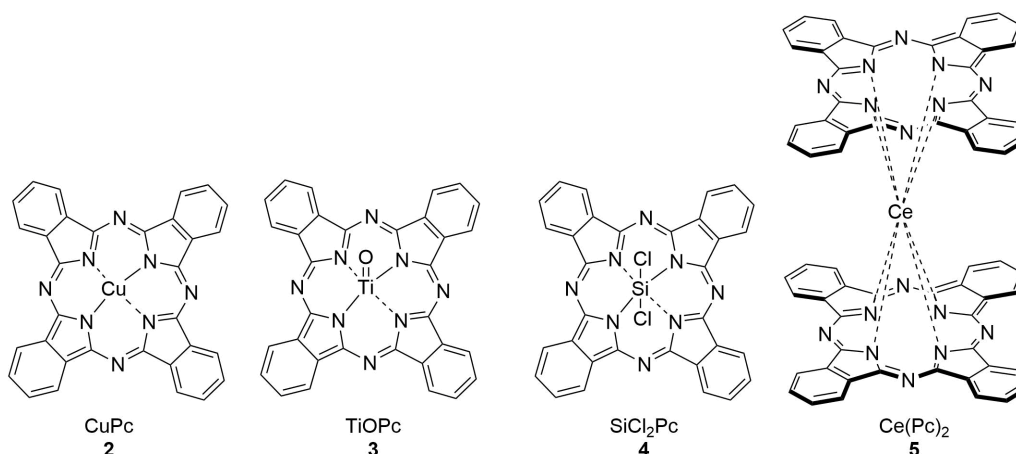


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Phthalocyanines (Pc) มีรากศัพท์มาจากภาษากรีกว่า "naphtha" โดยมีความหมายว่าหินน้ำมัน และมาจากคำว่า "cyanine" ซึ่งมีความหมายว่าสีน้ำเงินเข้ม โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวตุรกีที่มีชื่อว่า Özer Bekaroğlu เป็นคนค้นพบเคมีของ Pc

Phthalocyanine ที่ไม่มีโลหะเป็นองค์ประกอบ (**1**, H_2Pc) เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นวงขนาดใหญ่และมีรูปร่างแบนราบ ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น $(C_8H_4N_2)_4H_2$

7.1 จงหาจำนวน π -electrons ตรงบริเวณที่ทำเส้นทึบของโมเลกุล H_2Pc ในสารประกอบ **1** โดย- 4.0pt
ได้แสดงในรูปข้างต้น



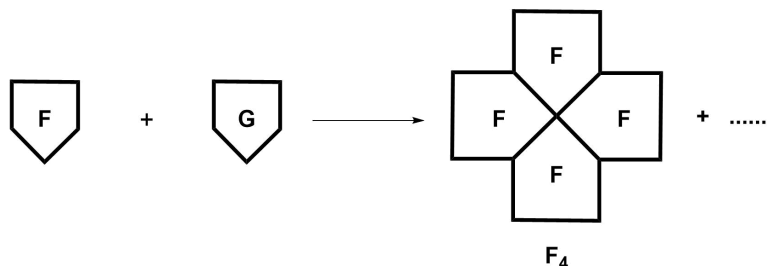


Pc ที่ประกอบด้วยโลหะไอออนจำนวน 1 หรือ 2 ไอออนจะมีชื่อเรียกว่า metallo-phthalocyanines (MPcs) ซึ่งสารประกอบดังกล่าวจะมีรูปร่างเชิงเรขาคณิตที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปข้างต้น

7.2	<u>จงระบุ</u> เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) ของโลหะไอออนในสารประกอบ 2-5 และเขียนคำตอบลงในตารางที่แสดงในกระดาษคำตอบ	8.0pt
7.3	<u>จงระบุ</u> เลขออกซิเดชันของโลหะไอออนแต่ละตัว (Cu, Ti และ Ce) ในสารประกอบ 2, 3 และ 5 และเขียนคำตอบลงในตารางที่แสดงในกระดาษคำตอบ	6.0pt
7.4	<u>จงระบุ</u> รูปร่างเชิงเรขาคณิตของสารประกอบ 2-5 และเขียนคำตอบลงในตารางที่แสดงในกระดาษคำตอบ	8.0pt
7.5	<u>จงระบุ</u> สมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบ 2-5 และเขียนคำตอบลงในตารางที่แสดงในกระดาษคำตอบ ใช้ตัวอักษร "p" สำหรับสมบัติพาราแมกเนติก (paramagnetic property) และตัวอักษร "d" สำหรับสมบัติไดอะแมกเนติก (diamagnetic property)	8.0pt
7.6	<u>จงเขียน</u> การจัดเรียงอิเล็กตรอน (electron configuration) ในสภาวะพื้น (ground state) ของซิลิคอน (silicon) ไอออนในสารประกอบ 4 และ <u>ระบุ</u> เลขควอนตัมของอิเล็กตรอนที่อยู่ใน 2p ออร์บิทัลที่อยู่ในสภาวะพื้น (ground-state)	14.0pt

Phthalocyanine ที่ไม่มีโลหะเป็นองค์ประกอบ (**1**, H_2Pc) มักจะถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยา cyclotetramerization ของ phthalonitriles โดย Pcs ที่มีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันจะมีโครงสร้างที่ไม่สมมาตร (asymmetric) ซึ่งสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา statistical cyclization ของ phthalonitriles ที่มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน 2 โครงสร้าง โดยวิธีการสังเคราะห์ดังกล่าวจะไม่มี ความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นของผสมของไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้ทุกชนิด

7.7	<u>จงวาด</u> โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปได้ที่อาจเกิดจากปฏิกิริยา statistical cyclization โดยใช้ F และ G และถ้าผลิตภัณฑ์ที่ได้มี stereoisomers จงระบุว่าเป็น cis- หรือ trans- • F และ G แสดงถึงโครงสร้างที่สมมาตรของ phthalonitriles ที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน 2 โครงสร้าง • ผลิตภัณฑ์ 1 ตัวที่ได้คือ F_4 ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในรูปข้างล่าง • จงวาดโครงสร้างผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่มีรูปแบบคล้ายกับ F_4	19.0pt
-----	--	--------



Pcs สามารถนำมาใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาความไวของแสง (photosensitizers) ในการรักษาโรคมะเร็งแบบโฟโตไดนามิก (photodynamic therapy, PDT) เนื่องจากสารประกอบดังกล่าวมีค่าการดูดกลืนแสงที่สูงในช่วงสเปกตรัมที่มองเห็นได้ (visible spectrum) และมีค่าสัมประสิทธิ์โมลาร์การดูดแสง (molar absorption coefficients) ที่สูงเช่นเดียวกัน โดย PDT จะมีองค์ประกอบที่สำคัญอยู่ 3 องค์ประกอบคือ **สารเร่งปฏิกิริยาความไวของแสง**, แสง และออกซิเจน ซึ่งองค์ประกอบที่กล่าวมาแต่ละชนิดจะไม่เป็นพิษ แต่ถ้าองค์ประกอบเหล่านี้อยู่รวมกันแล้วจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาเชิงแสง (photochemical reaction) โดยส่งผลให้เกิด singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) ที่สามารถทำลายเซลล์มะเร็งได้

(multiplicity) $^1\text{O}_2$

- Multiplicity ของชั้นระดับพลังงานมีค่าเท่ากับ $2S+1$
- ถ้าสปิน 2 สปินมีการหมุนตัวแบบขนาน (parallel, $\uparrow\uparrow$) จะมีค่า $S = 1$ แต่ถ้าสปิน 2 สปินมีการหมุนตัวในทิศทางตรงกันข้าม (antiparallel, $\uparrow\downarrow$) จะมีค่า $S = 0$

7.8 จงวาดออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbital) ของ singlet state dioxygen ($^1\text{O}_2$) ที่มีพลังงานต่ำที่สุด และคำนวณอันดับพันธะ (bond order) 12.0pt

- ไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวในสถานะดังกล่าว

7.9 ถ้าความยาวคลื่นของแสงที่ใช้ในการกระตุ้น triplet oxygen ไปเป็น singlet oxygen มีค่าเท่ากับ 1270 nm **จงคำนวณ**พลังงาน (ในหน่วย kJ per mole) ที่ใช้สำหรับกระบวนการเปลี่ยนชั้นระดับพลังงาน 6.0pt



Phthalocyanines

7.1 (4.0 pt)

จำนวน π -electrons ใน H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

โลหะไอออน	คอปเปอร์ไอออน	ไทเทเนียมไอออน	ซิลิคอนไอออน	ซีเรียมไอออน
เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number)				

7.3 (6.0 pt)

โลหะในสารประกอบ	2	3	5
เลขออกซิเดชัน			

7.4 (8.0 pt)

รูปร่างเชิงเรขาคณิต	สารประกอบ
Octahedral	
Square prism	
Square pyramidal	
Square planar	



7.7 (19.0 pt)

ผลิตภัณฑ์



7.8 (12.0 pt)

แผนภาพออร์บิทัลโมเลกุล (MO diagram)

อันดับพันธะ

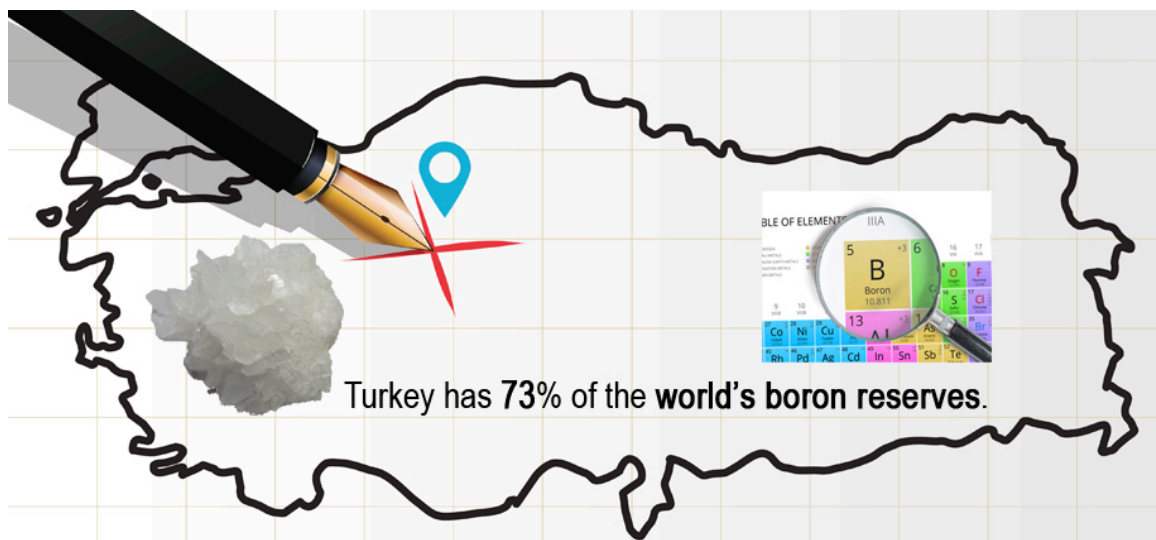
7.9 (6.0 pt)

แสดงวิธีทำ

พลังงาน = kJ/mol



Boron Compounds and Hydrogen Storage



Sodium borohydride (NaBH_4) และ ammonia borane (BNH_6) เป็นวัสดุสำหรับกักเก็บไฮโดรเจนที่มีการศึกษามากที่สุด ในคำถามข้อนี้เราจะทำการสำรวจสมบัติทางเคมีของโบรอนและการนำสารประกอบโบรอนไปใช้เป็นวัสดุสำหรับกักเก็บไฮโดรเจน

บอแรกซ์ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) เป็นแร่ของธาตุโบรอนที่ถูกผลิตโดยบริษัท ETI Mining Company ในประเทศตุรกี สารประกอบ NaBH_4 สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยารีดักชันของบอแรกซ์ที่ปราศจากน้ำ (anhydrous borax) ด้วยโลหะโซเดียม ภายใต้ความดันสูงของแก๊สไฮโดรเจน โดยมี silicon dioxide (silica) และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700°C ซึ่งกระบวนการนี้มีชื่อเรียกว่ากระบวนการเบเยอร์ (Bayer process) กระบวนการนี้ไฮโดรเจนทั้งหมดจะถูกกักเก็บในสารประกอบ NaBH_4 นอกจากนี้ยังพบว่า ammonia borane (BNH_6) สามารถสังเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยาระหว่าง NaBH_4 และ ammonium sulfate ใน tetrahydrofuran (THF) ที่ปราศจากน้ำที่อุณหภูมิ 40°C (หมายเหตุ การสังเคราะห์ BNH_6 ต้องทำในตู้ดูดควันที่ระบายอากาศได้ดี เพราะจะเกิดแก๊สไวไฟเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) ชนิดหนึ่ง) ในขณะที่สารประกอบ NaBH_4 เป็นสารประกอบไอออนิก แต่ ammonia borane เป็นผลิตภัณฑ์ adduct คู่กรด-เบสลิวิส (Lewis acid-based adduct)

8.1 จงเขียน สมการเคมีที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ NaBH_4 จากบอแรกซ์ที่ปราศจากน้ำ (anhydrous borax) 3.0pt

8.2 จงเขียน สมการเคมีที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ammonia borane จาก NaBH_4 3.0pt

8.3 จงวาด รูปร่างโมเลกุลเชิงเรขาคณิต (molecular geometry) ของไอออน BH_4^- และโมเลกุล BNH_6 4.0pt



8.4 จงคำนวณ ปริมาณไฮโดรเจนของสารประกอบ NaBH_4 และ BNH_6 ในหน่วยร้อยละ- 4.0pt
โดยมวล (wt%)

ไฮโดรเจนที่ถูกกักเก็บอยู่ในสารประกอบทั้งสองตัวดังกล่าวจะถูกปลดปล่อยได้โดยปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ณ อุณหภูมิห้อง เมื่อเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) พบว่าแก๊ส H_2 จะถูกปลดปล่อยจำนวน 4 และ 3 โมล ออกมาจากปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยตัวน้ำ (hydrolysis) ของ NaBH_4 และ BNH_6 จำนวน 1 โมล ตามลำดับ พร้อมด้วยการเกิด metaborate anion ที่มีพันธะ B-O

8.5 จงเขียน สมการเคมีที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) ทั้งสองปฏิกิริยาของ NaBH_4 และ BNH_6 4.0pt

สารประกอบ borate ชนิดหนึ่งที่มีความเสถียรและมีขนาดเล็กที่สุด คือ diboron trioxide (B_2O_3) ส่วน borate ที่มีขนาดใหญ่ ยกตัวอย่างเช่น $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ ที่มีโครงสร้างเป็นวงและมีพันธะ B-O ก็สามารถเกิดขึ้นได้ และเนื่องจาก B_2O_3 มีสมบัติเป็นกรด จึงสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็น boric acid H_3BO_3 ได้ง่าย ในขณะที่ปฏิกิริยาระหว่าง B_2O_3 กับแอมโมเนียที่อุณหภูมิและความดันสูงจะทำให้เกิด boron nitride ที่มีโครงสร้างสองมิติ (two-dimensional boron nitride) ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นคล้ายกราฟไฟต์ โดยมีอะตอม B และ N สลับกันไปมา

8.6 จงเขียน สมการเคมีที่ดุลแล้วทั้งสองปฏิกิริยาการสังเคราะห์ของทั้ง boric acid และ boron nitride 4.0pt

8.7 จงวาด โครงสร้างโมเลกุลของไอออน $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, boric acid, และแผ่นเดี่ยวของ boron nitride ที่มีโครงสร้างสองมิติ (single two-dimensional boron nitride sheet) หมายเหตุ 6.0pt
ต้องแสดงอะตอม B อย่างน้อย 10 อะตอมในโครงสร้างของ boron nitride

นอกจากนี้สารประกอบ B-H ที่เรียกว่า borane ถือเป็นสารประกอบโบรอนที่สำคัญ สารประกอบ borane ที่เสถียรและมีขนาดเล็กที่สุดคือ diborane (B_2H_6) ยิ่งไปกว่านั้น borane ที่มีขนาดใหญ่หลายชนิดนั้นก็สามารถเตรียมได้โดยปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยความร้อน (pyrolysis) ของ diborane โดยที่ diborane สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการแทนที่สองต่อ (metathesis) ของ boron halide กับสารที่ให้ hydride

8.8 จงเขียน สมการเคมีที่ดุลแล้วของการสังเคราะห์ diborane จากปฏิกิริยาระหว่าง BF_3 และ LiBH_4 หมายเหตุ ผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดเป็นสารประกอบโบรอน 3.0pt

8.9 จงวาด รูปร่างโมเลกุลเชิงเรขาคณิต (molecular geometry) ของโมเลกุล diborane 2.0pt
หมายเหตุ ไม่มีพันธะ B-B ในโมเลกุล

BH_3 (borane) เป็นโมเลกุลที่ไม่เสถียรและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงไม่สามารถแยก BH_3 ออกมาได้ในสภาวะทั่วไป แต่อย่างไรก็ตาม borane สามารถทำให้มีความเสถียรได้โดยการนำมาทำปฏิกิริยากับ carbon monoxide ให้เกิดเป็นสารประกอบ borane carbonyl (BH_3CO) ที่เป็น adduct ของ borane การเตรียม BH_3CO มีบทบาทสำคัญในการศึกษาสมบัติทางเคมีของ borane ซึ่งถือเป็นการแสดงถึงการมีอยู่ของโมเลกุล borane



8.10 จงเขียน โครงสร้างลิวอิสของโมเลกุล BH_3CO โดยแสดงประจุฟอร์มัล (formal charge) 3.0pt

8.11 ข้อความที่ระบุในกระดานคำตอบในข้อใดที่อธิบายพันธะ C-O ของโมเลกุล CO ได้อย่างถูกต้อง เมื่อเกิดการสร้างพันธะระหว่าง BH_3 และ CO 2.0pt
กากบาทเลือก ในกล่องหน้าคำตอบที่ถูกต้อง

บอราซีน (borazine) ประกอบด้วยพันธะเดียวกับพันธะคู่ของหน่วย B-N ที่ต่อกันเป็นวงและอะตอมไฮโดรเจนจะไปเกาะอยู่กับอะตอมดังกล่าว โดยสารประกอบนี้มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ และมีโครงสร้างเหมือนเบนซีน (isostructure) บอราซีนถูกสังเคราะห์ได้โดยใช้กระบวนการสองขั้นตอน (two-step procedure) ที่ประกอบด้วยการสังเคราะห์อนุพันธ์ของบอราซีนที่มีคลอรีนสามอะตอมเป็นหมู่แทนที่และมีโครงสร้างสมมาตร (symmetrically trisubstituted chlorine derivatives, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) จากปฏิกิริยาระหว่าง ammonium chloride และ boron trichloride จากนั้นทำปฏิกิริยา reduction ของ $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ ด้วย LiBH_4 ใน THF

8.12 จงเขียน สมการเคมีที่ดุลแล้วของการสังเคราะห์บอราซีนสองขั้นตอน โดยเริ่มต้นจาก ammonium chloride ใน THF (tetrahydrofuran) (หมายเหตุ: THF จะไปเกิดผลิตภัณฑ์ adduct คู่กรด-เบสลิวอิส (Lewis acid-base adduct) กับผลิตภัณฑ์ 1 ตัวในปฏิกิริยา) 4.0pt

8.13 จงวาด โครงสร้างเชิงโมเลกุลของบอราซีนและอนุพันธ์ของบอราซีนที่มีคลอรีนสามอะตอมเป็นหมู่แทนที่และมีโครงสร้างสมมาตร (symmetrically trisubstituted chlorine derivatives, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) 4.0pt

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารเคมีที่เร่งอัตราการปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดผ่านกลไกที่มีพลังงานต่ำกว่า โดยทั่วไปความสามารถเร่งปฏิกิริยาเคมี (catalytic activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดูได้จากค่า turnover frequency (TOF) ซึ่งคำนวณได้จากจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์หารด้วยจำนวนโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลา ($\text{TOF} = \frac{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์}}{\text{จำนวนโมลของตัวเร่งปฏิกิริยา} \times \text{เวลา}}$) ปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยน้ำ (hydrolysis) ของ BNH_6 จะกระทำได้ในน้ำปริมาตร 10.0 mL โดยใช้ BNH_6 เข้มข้น 100.0 mM และตัวเร่ง CuPt/C จำนวน 5.0 mg (โลหะผสมของอนุภาค CuPt ที่มีขนาดในระดับนาโนจะถูกพอง (support) บนคาร์บอนแบล็ก (carbon black) โดยมีอะตอม Pt อยู่ 8.2 wt%) โดยจะได้แก๊สไฮโดรเจนปริมาตร 67.25 mL ภายในเวลา 5 นาที

8.14 สมมติว่าปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะมาตรฐาน (1 atm และ 273.15 K) **จงคำนวณค่า** TOF (min^{-1}) ของตัวเร่ง CuPt/C **โดยเทียบกับอะตอม Pt เท่านั้น** สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยน้ำ (hydrolysis) ของ BNH_6 โดยพิจารณาจากปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น 4.0pt

จากผลการวิเคราะห์ผลึกของโลหะผสม Cu_xPt_y ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้อย่างละเอียด (ตัวห้อยแสดงถึงเปอร์เซ็นต์โดยโมลของอะตอมในโครงสร้างโลหะผสม) พบว่าอะตอม Pt จะมีหน่วยเซลล์เป็น face centered cubic (fcc) และอะตอม Pt บนหน้า (face) ของหน่วยเซลล์ fcc จะถูกแทนที่ด้วยอะตอม Cu เพื่อเกิดเป็นโลหะผสม Cu_xPt_y ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้น จงตอบคำถามต่อไปนี้



Q8-4

Thai (Thailand)

8.15 จงแสดง องค์ประกอบของโลหะผสมที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน โดยหาค่า x และ y ในองค์ประกอบโลหะผสม Cu_xPt_y 2.0pt

8.16 จงวาดรูป หน่วยเซลล์ของผลึกโลหะผสม Cu_xPt_y ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน โดยแสดงตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์ 2.0pt

8.17 โลหะผสมอีกชนิดหนึ่งมีองค์ประกอบเป็น Cu_2Pt_1 สมมติว่าโลหะชนิดนี้มีหน่วยเซลล์เป็น fcc โดยมีความยาวขอบ 380 pm แต่อะตอม Cu และ Pt จะกระจายตัวแบบสุ่มในหน่วยเซลล์ จงคำนวณความหนาแน่นของโลหะผสมในหน่วย g/cm^3 4.0pt



Boron Compounds and Hydrogen Storage

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Boric acid	Boron nitride



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- ☐ พันธะ C-O ยาวขึ้น เพราะเกิด π -back donation จาก BH_3 ไปยัง CO
- ☐ พันธะ C-O ยาวขึ้น เพราะ CO ให้อิเล็กตรอนใน π -bonding แก่ BH_3
- ☐ พันธะ C-O ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เพราะ CO ให้อิเล็กตรอนใน non-bonding แก่ BH_3
- ☐ พันธะ C-O สั้นลง เพราะ CO ให้อิเล็กตรอนใน π^* anti-bonding แก่ BH_3

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6
Thai (Thailand)





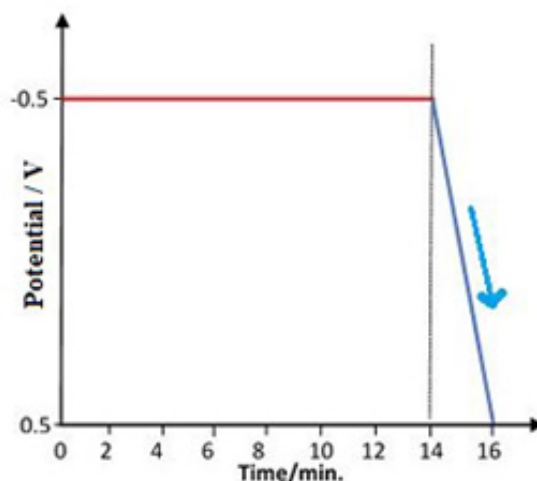
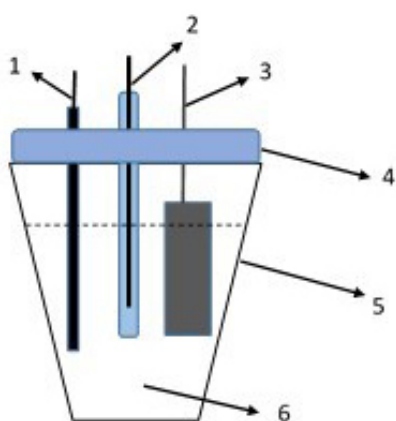
การหาปริมาณของไอออนโลหะหนัก

การหาปริมาณของไอออนโลหะหนักในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมสามารถทำได้โดยกระบวนการดังแสดงด้านล่างที่อุณหภูมิ 298 K

ขั้นที่ 1 ตัวอย่างขนาด 10 มิลลิลิตรจากแหล่งปนเปื้อนน้ำเสีย 5 แห่ง มาผสมรวมกันในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นคน-กวนสารละลายทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 5 นาทีด้วย magnetic stirrer

ขั้นที่ 2 ตึงตัวอย่างขนาด 10 มิลลิลิตรมาจากบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตรข้างต้น จากนั้นเติม Na_2SO_4 จำนวน 142 มิลลิกรัมลงในสารละลายพร้อมทั้งกวนสารละลาย หลังจากนั้นจึงทำการถ่ายสารละลายทั้งหมดลงในเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิด 3 ขั้วดังแสดงในรูปที่ 1a. โดยใช้แท่งโลหะ Pt เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน Ag/AgCl (3 M KCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และ Pt foil เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย

ขั้นที่ 3 ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ถูกต่อเข้ากับเครื่อง potentiostat โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ ที่ -0.50 V vs Ag/AgCl เป็นเวลา 14 นาทีตามเส้นแนวนาน ดังแสดงในรูป 1b โดยเวลาที่ใช้ 14 นาทีถูกประเมินว่าเป็นเวลาที่เพียงพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีเสร็จสมบูรณ์

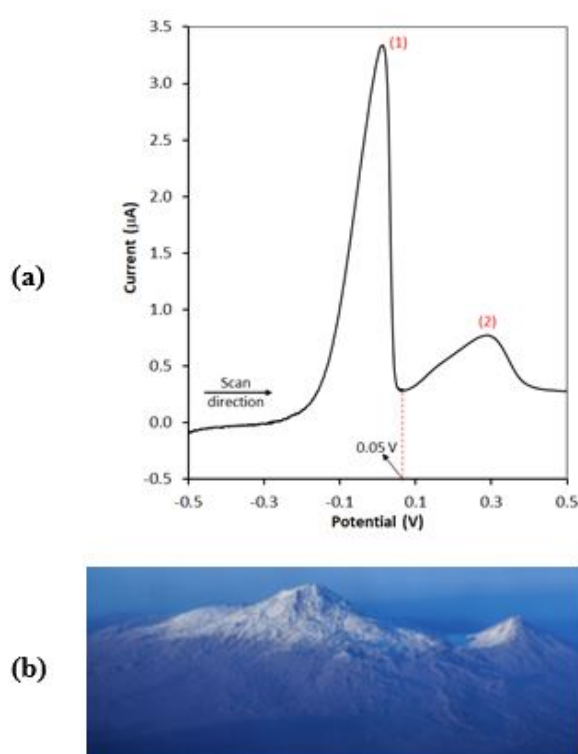


รูปที่ 1 a) ลักษณะเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิด 3 ขั้ว โดยที่ 1) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (โลหะ Pt), 2) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Ag/AgCl, 3 M KCl), 3) ขั้วไฟฟ้าช่วย (Pt foil), 4) ฝาปิด, 5) เซลล์ไฟฟ้าเคมี, 6) สารละลายตัวอย่างขนาด 10 มิลลิลิตร

รูปที่ 1 b) กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าทำงานที่เวลาต่างกัน โดยที่แกน y คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V vs Ag/AgCl) และ แกน x คือ เวลา (นาที)



ขั้นที่ 4 จากนั้นทำการล้างขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ด้วยน้ำกลั่น เสร็จแล้วนำขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ไปแช่ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีอีกอันหนึ่งซึ่งบรรจุด้วยสารละลาย 10 มิลลิลิตรของ 0.1 M H_2SO_4 หลังจากนั้นจะทำการกวาดความต่างศักย์ (scan) จาก -0.50 V ไปยัง +0.50 V ตามแนวเส้นเอียง ดังแสดงในรูป 1b เป็นเวลา 2 นาที ลักษณะของกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างศักย์ในขั้นนี้จะถูกแสดงในรูป 2a โดยกราฟในรูป 2a ดังกล่าวมีลักษณะคล้ายกับ Mount Ararat (Ağrı Dağı) ซึ่งเป็นยอดเขาที่สูงที่สุดในตุรกี (รูป 2b)



รูปที่ 2 a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานในสารละลาย 0.1 M H_2SO_4 หลังให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ -0.50 V ในสารละลายตัวอย่างน้ำเสียขนาด 10 มิลลิลิตร ดังแสดงในรูป 1b (เส้นขนาน) โดยที่แกน y คือ ค่ากระแสไฟฟ้า (μA) และแกน x คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า (V vs Ag/AgCl)

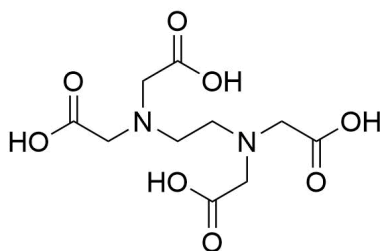
รูปที่ 2 b) ลักษณะของยอดเขา Ararat

ขั้นที่ 5 ตัวอย่างจำนวน 10 มิลลิลิตรอีกชุดหนึ่งที่ถูกเตรียมใน ขั้นที่ 1 จากนั้นทำการทดลองตาม ขั้นที่ 2 และ ขั้นที่ 3 ตามลำดับ หลังจากนั้นขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 จะถูกล้างด้วยน้ำกลั่นและแช่ในสารละลายขนาด 10 มิลลิลิตรของ 0.1 M H_2SO_4 จากนั้นให้ความต่างศักย์ที่ +0.05V เป็นเวลา 14 นาที โดยเวลาที่ใช้ 14 นาทีถูกประเมินว่าเป็นเวลาที่เพียงพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีเสร็จสมบูรณ์

ขั้นที่ 6 หลังจาก ขั้นที่ 5 เสร็จสิ้น สารละลายทั้งหมดในเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะถูกอบที่อุณหภูมิ 150 °C จนกระทั่งได้ของแข็งที่แห้ง



ขั้นที่ 7 เติมสารละลายมาตรฐาน ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, H_4Y) (รูปที่ 3) ขนาด 5 มิลลิตรลงในของแข็งที่ได้ใน ขั้นที่ 6 (ถ้ากำหนดให้ว่า 1 มิลลิตรของสารละลายมาตรฐาน EDTA ทำปฏิกิริยาอย่างสมมูลกับ 3.85 mg/mL $BaCO_3$) เขย่าให้ของแข็งทั้งหมดละลายและปรับ pH ให้เป็น 10.0 สารละลาย EDTA ที่เหลือถูกกำจัดโดยการไทเทรตย้อนกลับ (back titration) ด้วยสารละลายมาตรฐาน 0.0010 M ของ $Ni(NO_3)_2$ พบว่าต้องใช้ $Ni(NO_3)_2$ จำนวน 95.60 มิลลิตรจึงจะถึงจุดยุติ



รูปที่ 3 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของ EDTA (H_4Y).

ถ้ากำหนดให้

- สารละลายอิ่มตัวของ H_2S ในน้ำ มีความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล $[H_2S]$ เท่ากับ 0.1 M

- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$

- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(HS^-) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reaction	E° / V (at 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1	พิกัดที่ 1 และ 2 ในรูปที่ 2a คืออะไร กากบาทเลือก ในกล่องหน้าคำตอบที่ถูกต้อง	5.0pt
9.2	กระบวนการใดที่น่าจะเกิดขึ้น ถ้าเปลี่ยนความต่างศักย์ที่ให้จาก -0.5V เป็น -1.2 V ในขั้นที่ 1 (เส้นแนวขวางดังแสดงในรูปที่ 1b) กากบาทเลือก ในกล่องหน้าคำตอบที่ถูกต้อง	5.0pt
9.3	คำนวณ หาค่าอัตราการกวาดความต่างศักย์ (scan rate) ในรูปที่ 2a ในหน่วย mV/s ที่อุณหภูมิ 298 K	8.0pt



ถ้ากำหนดให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีอย่างย่อด้านล่างนี้มีค่าเป็น 0.437 V

$\text{Pt}, \text{H}_2 (0.92 \text{ bar}) | \text{HCl} (1.50 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{AgCl} (\text{sat}) | \text{Ag}$

9.4	จงคำนวณ หาค่าศักย์ไฟฟ้าในหน่วย (V) ของครึ่งปฏิกิริยา $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ที่อุณหภูมิ 298 K หมายเหตุ : นักเรียนจะต้องแสดงวิธีคิดโดยละเอียด	16.0pt
9.5	ข้อความใดต่อไปนี้แสดงถึงจุดประสงค์หลักของการทดลองขั้นที่ 5 กากบาทเลือก ในกล่องหน้าคำตอบที่ถูกต้อง	5.0pt
9.6	เขียน สมการไอออนิกสุทธิ (net ionic equations) ของการเกิดสารเชิงซ้อนและการไทเทรตย้อนกลับ ขั้นที่ 7 ลงในกระดาษคำตอบ	6.0pt
9.7	คำนวณ หาปริมาณของความเข้มข้นของ Ni^{2+} ไอออนในหน่วย mg/L ในตัวอย่างน้ำเสีย หมายเหตุ : นักเรียนจะต้องแสดงวิธีคิดโดยละเอียด	25.0pt
9.8	คำนวณ หาค่า pH ที่ต่ำที่สุดเพื่อที่ทำให้ Ni^{2+} เริ่มเกิดการตะกอน ในสารละลายที่ได้ในขั้นที่ 5 โดยการเติมแก๊ส H_2S ลงไปในสารละลายจนกระทั่งอิ่มตัว ถ้านักเรียนไม่สามารถหาความเข้มข้นของ Ni^{2+} ในข้อ 9.7 ได้ ให้ใช้ค่าความเข้มข้น 20 mg/L ของ Ni^{2+} ในตัวอย่าง ในการคำนวณข้อนี้ หมายเหตุ : นักเรียนจะต้องแสดงวิธีคิดโดยละเอียด	30.0pt



การหาปริมาณของไอออนโลหะหนัก

9.1 (5.0 pt)

- ☐ พิคที่ 1: พิครีดักชันของ Ni (electrochemical reduction of Ni)
พิคที่ 2: พิครีดักชันของ Cu (electrochemical reduction of Cu)
- ☐ พิคที่ 1: พิครีดักชันของ Cu (electrochemical reduction of Cu)
พิคที่ 2: พิครีดักชันของ Ni (electrochemical reduction of Ni)
- ☐ พิคที่ 1: พิครีดักชันของ Ni (electrochemical reduction of Ni)
พิคที่ 2: พิคออกซิเดชันของ Cu (electrochemical oxidation of Cu)
- ☐ พิคที่ 1: พิคออกซิเดชันของ Ni (electrochemical oxidation of Ni)
พิคที่ 2: พิคออกซิเดชันของ Cu (electrochemical oxidation of Cu)
- ☐ พิคที่ 1: พิคออกซิเดชันของ Cu (electrochemical oxidation of Cu)
พิคที่ 2: พิคออกซิเดชันของ Ni (electrochemical oxidation of Ni)

9.2 (5.0 pt)

- ☐ การเกิดแก๊ส NO (NO evolution)
- ☐ การเกิดแก๊ส NO₂ (NO₂ evolution)
- ☐ การเกิดแก๊ส N₂ (N₂ evolution)
- ☐ การเกิดแก๊ส O₂ (O₂ evolution)
- ☐ การเกิดแก๊ส H₂ (H₂ evolution)

9.3 (8.0 pt)



แสดงวิธีคำนวณให้ชัดเจน

อัตราการกวาดความต่างศักย์ (scan rate) = mV/s



9.4 (16.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณให้ชัดเจน

ค่าศักย์ไฟฟ้า (Standard electrode potential) = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ การปรุงแต่งลวด Pt ด้วยฟิล์มโลหะผสม Ni-Cu
(Modification of Pt wire with Ni-Cu alloy film)
- ☐ การปรุงแต่งลวด Pt ด้วยฟิล์มโลหะ Ni
(Modification of Pt wire with Ni film)
- ☐ การลอกออกด้วยเคมีไฟฟ้าของทั้ง Cu และ Ni ลงในสารละลาย จากลวด Pt ที่ปรับปรุงด้วย Cu-Ni
(Electrochemical stripping of both Cu and Ni from Cu-Ni-modified Pt wire to the solution)
- ☐ การลอกออกด้วยเคมีไฟฟ้าของ Cu ลงในสารละลาย จากลวด Pt ที่ปรับปรุงด้วย Cu-Ni
(Electrochemical stripping of Cu from Cu-Ni-modified Pt wire to the solution)
- ☐ การลอกออกด้วยเคมีไฟฟ้าของ Ni ลงในสารละลาย จากลวด Pt ที่ปรับปรุงด้วย Cu-Ni
(Electrochemical stripping of Ni from Cu-Ni-modified Pt wire to the solution)



9.6 (6.0 pt)

สมการการเกิดสารเชิงซ้อน (Complexation):

สมการการไทเทรตย้อนกลับ (Back titration):



9.7 (25.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณให้ชัดเจน

ความเข้มข้นของ Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

แสดงวิธีคำนวณให้ชัดเจน

ค่า pH ต่ำที่สุดที่ควรใช้: