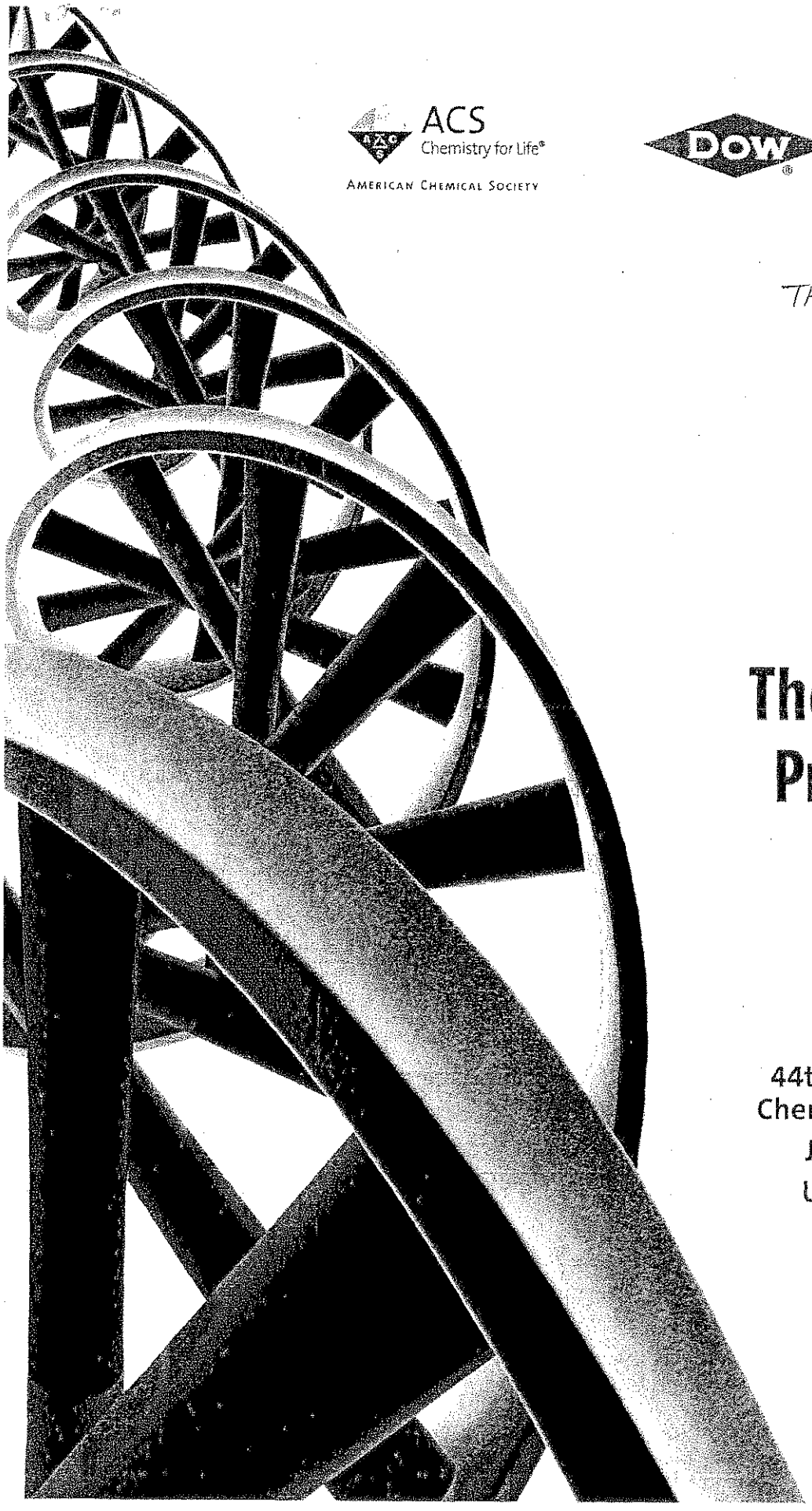


ACS Chemistry for Life®

American Chemical Society

DOW

University of Maryland

THA

Washington, D.C. • USA

IChO 44

2012 International Chemistry Olympiad

Theoretical Problems

44th International Chemistry Olympiad

July 26, 2012

United States of America

Name: **Code: THA**

คำสั่ง

- เขียนชื่อและรหัสนักเรียนให้ครบทุกหน้า
- ข้อสอบฉบับนี้มี 8 ข้อ เมื่อรวมตารางธาตุแล้วมีทั้งหมด **49** หน้า
- นักเรียนมีเวลา 5 ชั่วโมงในการทำข้อสอบ **เริ่ม**ทำข้อสอบต่อเมื่อได้รับสัญญาณ **START** เท่านั้น
- ใช้เฉพาะปากกาและเครื่องคิดเลขที่เตรียมไว้ให้เท่านั้น
- เขียนคำตอบในช่องว่างให้ถูกต้อง หากเขียนที่อื่นจะไม่ตรวจให้ นักเรียนสามารถทดที่ด้านหลังของข้อสอบได้
- แสดงการคำนวณในช่องว่างเมื่อจำเป็น คำตอบที่ถูกต้องจะได้คะแนนเต็มต่อเมื่อมีการแสดงวิธีทำ
- เมื่อทำข้อสอบเสร็จ นำข้อสอบใส่ในซองให้เรียบร้อย โดยไม่ต้องปิดผนึกซอง
- นักเรียนต้อง**หยุด**ทำข้อสอบเมื่อได้รับสัญญาณ **STOP**
- ห้ามลุกออกจากที่นั่งก่อนขออนุญาตผู้คุมสอบ
- นักเรียนสามารถขอข้อสอบภาษาอังกฤษได้เพื่อความกระจ่าง

Name: **Code: THA**

ค่าคงที่, สูตร และสมการต่าง ๆ

เลขอาโวกาโดร Avogadro's constant, $N_A = 6.0221 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

ค่าคงที่ Botlzmann Boltzmann constant, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$

ค่าคงที่แก๊ส Universal gas constant, $R = 8.3145\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 0.08205\ atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

ความเร็วแสง Speed of light, $c = 2.9979 \times 10^{8}\ m \cdot s^{-1}$

ค่าคงที่ของ Planck Planck's constant, $h = 6.6261 \times 10^{-34}\ J \cdot s$

มวลอิเล็กตรอน Mass of electron, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31}\ kg$

ความดันมาตรฐาน Standard pressure, $P = 1\ bar = 10^{5}\ Pa$

ความดันบรรยากาศ $P_{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\ Pa = 760\ mmHg = 760\ Torr$

อุณหภูมิศูนย์องศาเซลเซียส Zero of the Celsius scale, 273.15 K

1 นาโนเมตร (nm) 1 nanometer (*nm*) = 10^{-9} m

1 พิโคเมตร (pm) 1 picometer (*pm*) = 10^{-12} m

สมการวงกลม Equation of a circle, $x^2 + y^2 = r^2$

พื้นที่วงกลม Area of a circle, πr^2

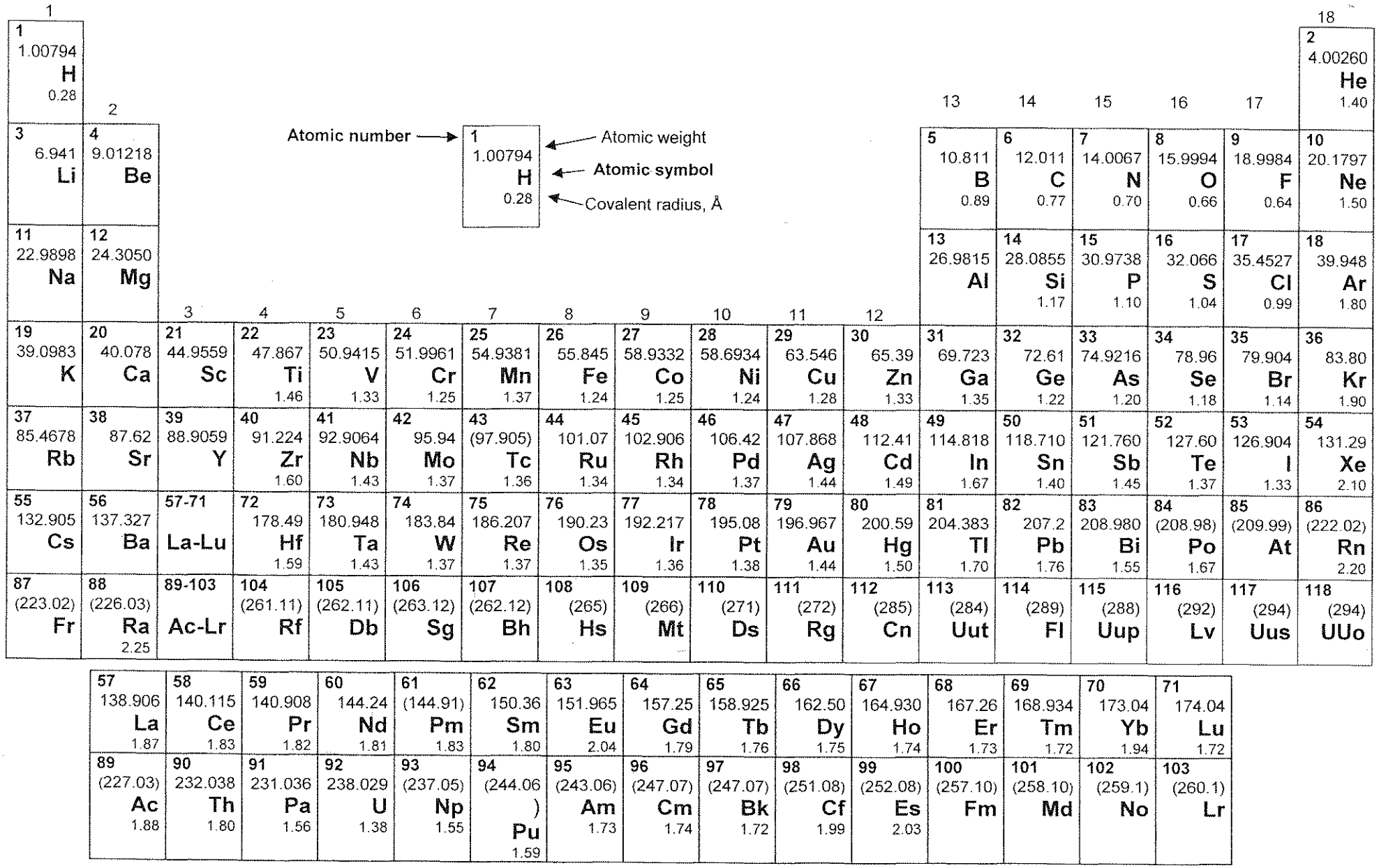
เส้นรอบวงวงกลม Perimeter of a circle, $2\pi r$

ปริมาตรทรงกลม Volume of a sphere, $4\pi r^3/3$

พื้นที่ผิวทรงกลม Area of a sphere, $4\pi r^2$

กฎการเลี้ยวเบนของแบร็กก์ Bragg's Law of Diffraction: $\sin\theta = n\lambda/2d$

Name: **Code: THA**



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1.00794 **H** 0.28																	2 4.00260 **He** 1.40
2	3 6.941 **Li**	4 9.01218 **Be**											5 10.811 **B** 0.89	6 12.011 **C** 0.77	7 14.0067 **N** 0.70	8 15.9994 **O** 0.66	9 18.9984 **F** 0.64	10 20.1797 **Ne** 1.50
3	11 22.9898 **Na**	12 24.3050 **Mg**											13 26.9815 **Al**	14 28.0855 **Si** 1.17	15 30.9738 **P** 1.10	16 32.066 **S** 1.04	17 35.4527 **Cl** 0.99	18 39.948 **Ar** 1.80
4	19 39.0983 **K**	20 40.078 **Ca**	21 44.9559 **Sc**	22 47.867 **Ti** 1.46	23 50.9415 **V** 1.33	24 51.9961 **Cr** 1.25	25 54.9381 **Mn** 1.37	26 55.845 **Fe** 1.24	27 58.9332 **Co** 1.25	28 58.6934 **Ni** 1.24	29 63.546 **Cu** 1.28	30 65.39 **Zn** 1.33	31 69.723 **Ga** 1.35	32 72.61 **Ge** 1.22	33 74.9216 **As** 1.20	34 78.96 **Se** 1.18	35 79.904 **Br** 1.14	36 83.80 **Kr** 1.90
5	37 85.4678 **Rb**	38 87.62 **Sr**	39 88.9059 **Y**	40 91.224 **Zr** 1.60	41 92.9064 **Nb** 1.43	42 95.94 **Mo** 1.37	43 (97.905) **Tc** 1.36	44 101.07 **Ru** 1.34	45 102.906 **Rh** 1.34	46 106.42 **Pd** 1.37	47 107.868 **Ag** 1.44	48 112.41 **Cd** 1.49	49 114.818 **In** 1.67	50 118.710 **Sn** 1.40	51 121.760 **Sb** 1.45	52 127.60 **Te** 1.37	53 126.904 **I** 1.33	54 131.29 **Xe** 2.10
6	55 132.905 **Cs**	56 137.327 **Ba**	57-71 **La-Lu**	72 178.49 **Hf** 1.59	73 180.948 **Ta** 1.43	74 183.84 **W** 1.37	75 186.207 **Re** 1.37	76 190.23 **Os** 1.35	77 192.217 **Ir** 1.36	78 195.08 **Pt** 1.38	79 196.967 **Au** 1.44	80 200.59 **Hg** 1.50	81 204.383 **Tl** 1.70	82 207.2 **Pb** 1.76	83 208.980 **Bi** 1.55	84 (208.98) **Po** 1.67	85 (209.99) **At**	86 (222.02) **Rn** 2.20
7	87 (223.02) **Fr**	88 (226.03) **Ra** 2.25	89-103 **Ac-Lr**	104 (261.11) **Rf**	105 (262.11) **Db**	106 (263.12) **Sg**	107 (262.12) **Bh**	108 (265) **Hs**	109 (266) **Mt**	110 (271) **Ds**	111 (272) **Rg**	112 (285) **Cn**	113 (284) **Uut**	114 (289) **Fl**	115 (288) **Uup**	116 (292) **Lv**	117 (294) **Uus**	118 (294) **UUo**

57 138.906 **La** 1.87	58 140.115 **Ce** 1.83	59 140.908 **Pr** 1.82	60 144.24 **Nd** 1.81	61 (144.91) **Pm** 1.83	62 150.36 **Sm** 1.80	63 151.965 **Eu** 2.04	64 157.25 **Gd** 1.79	65 158.925 **Tb** 1.76	66 162.50 **Dy** 1.75	67 164.930 **Ho** 1.74	68 167.26 **Er** 1.73	69 168.934 **Tm** 1.72	70 173.04 **Yb** 1.94	71 174.04 **Lu** 1.72
89 (227.03) **Ac** 1.88	90 232.038 **Th** 1.80	91 231.036 **Pa** 1.56	92 238.029 **U** 1.38	93 (237.05) **Np** 1.55	94 (244.06) **Pu** 1.59	95 (243.06) **Am** 1.73	96 (247.07) **Cm** 1.74	97 (247.07) **Bk** 1.72	98 (251.08) **Cf** 1.99	99 (252.08) **Es** 2.03	100 (257.10) **Fm**	101 (258.10) **Md**	102 (259.1) **No**	103 (260.1) **Lr**

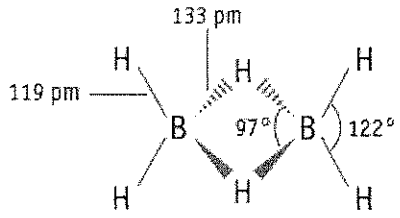
Name: **Code: THA**

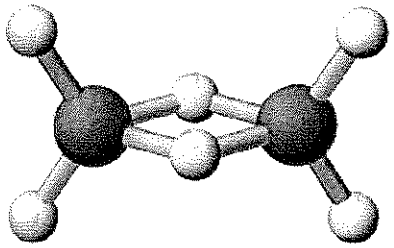
ข้อ 1 **7.5% ของคะแนนทั้งหมด**

a–i	a–ii	a-iii	B	c	ข้อ 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

a. โบรอนไฮไดรด์และสารประกอบอื่น ๆ ของโบรอน

Alfred Stock (1876-1946) เป็นผู้เริ่มศึกษาเคมีของโบรอนไฮไดรด์ ปัจจุบันเรารู้จักสารประกอบโบรอนไฮไดรด์ที่เป็นกลางมากกว่า 20 ชนิด มีสูตรทั่วไปว่า B_xH_y โดยตัวที่เล็กที่สุดคือ B_2H_6 (ไดบอเรน)





i. จงใช้ข้อมูลข้างล่างนี้ในการหา**สูตรโมเลกุล**ของสารประกอบโบรอนไฮไดรด์สองชนิด **A** และ **B**

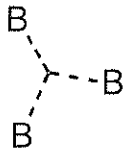
สาร	สถานะ (25 °C, 1 bar)	ร้อยละโดยมวลของโบรอนในสารประกอบ	มวลโมเลกุล (g/mol)
A	Liquid	83.1	65.1
B	Solid	88.5	122.2

A = _____ **B** = _____

ii. William Lipscomb ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี พ.ศ. 2519 จากผลงานด้าน "การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบโบรอนไฮไดรด์ซึ่งตอบคำถามสำคัญเกี่ยวกับทฤษฎีพันธะเคมี" โดย Lipscomb พบว่า *ในสารประกอบโบรอนไฮไดรด์ทุกชนิด โบรอนแต่ละอะตอมตัวจะเกิด normal 2-electron bond กับไฮโดรเจนอะตอมอย่างน้อยหนึ่งตัว (พันธะ B-H)* และพันธะในลักษณะอื่นๆ อีกหลายแบบ เขาได้พัฒนาวิธีการอธิบายโครงสร้างของสารจำพวกบอเรนในลักษณะของ styx number โดยที่:

s คือจำนวน B–H–B bridge ในโมเลกุล

t คือจำนวน 3-center BBB bond ในโมเลกุล



y คือจำนวน พันธะ B–B ในโมเลกุล

x คือจำนวน BH_2 group ในโมเลกุล

ถ้า *styx* number ของ B_2H_6 คือ 2002 แล้ว จงเสนอโครงสร้างของสารเตตระบอเรน B_4H_{10} ที่มี *styx* number เท่ากับ 4012

iii. สารประกอบของโบรอนชนิดหนึ่งประกอบไปด้วยธาตุโบรอน คาร์บอน คลอรีน และออกซิเจน (B_4CCl_6O) ข้อมูลทางสเปกตรัมแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลนี้มีอะตอมโบรอนอยู่สองชนิดที่มีการสร้างพันธะเป็นเททระฮีดรอนและสามเหลี่ยมแบนราบในอัตราส่วน 1:3 ตามลำดับ นอกจากนี้ สเปกตรัมยังสอดคล้องกับพันธะสามของ CO ถ้าสูตรโมเลกุลของสารดังกล่าวคือ B_4CCl_6O แล้ว ให้วาดโครงสร้างของโมเลกุลนี้

โครงสร้าง:

b. เทอร์โมเคมีของสารประกอบโบรอน

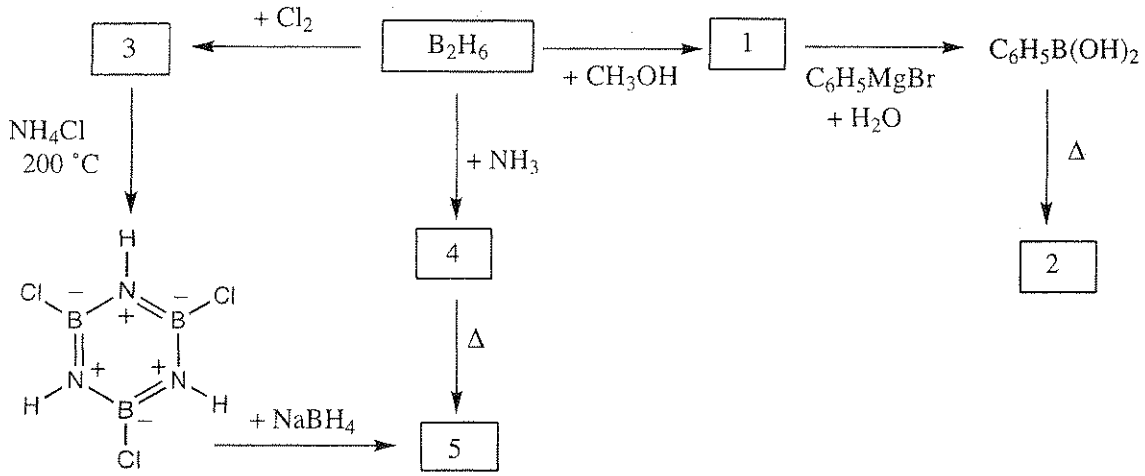
จงหาค่าพลังงานการสลายพันธะเดี่ยว B-B ในสารประกอบ $B_2Cl_4(g)$ โดยใช้ข้อมูลต่อไปนี้:

พันธะ	พลังงานการสลายพันธะ (kJ/mol)
B–Cl	443
Cl–Cl	242

สารประกอบ	$\Delta_f H°$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	–403
$B_2Cl_4(g)$	–489

c. เคมีของไดบอเรน

ให้วาดโครงสร้างของสารประกอบหมายเลขต่างๆ ในแผนภาพข้างล่าง โดยที่สารประกอบแต่ละตัวมีโบรอนเป็นองค์ประกอบ



หมายเหตุ:

a. จุดเดือดของสารประกอบหมายเลข 5 เท่ากับ 55 °C

b. ใส่รีเอเจนต์ในทุกขั้นตอนในปริมาณมากเกินพอ

c. การลดลงของจุดเยือกแข็งของสารละลายของสารประกอบหมายเลข 2 หนัก 0.312 g ในเบนซีน 25.0 g มีค่าเท่ากับ 0.205 °C ให้ค่าคงที่ของการลดลงของจุดเยือกแข็งของเบนซีนเป็น 5.12 °C/molal

Name: **Code: THA**

หมายเลขสาร	สูตรโครงสร้าง
1	
2	
3	
4	
5	

ข้อ 2 **7.8% ของคะแนนทั้งหมด**

a–i	a–ii	b-i	b-ii	c	ข้อ 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

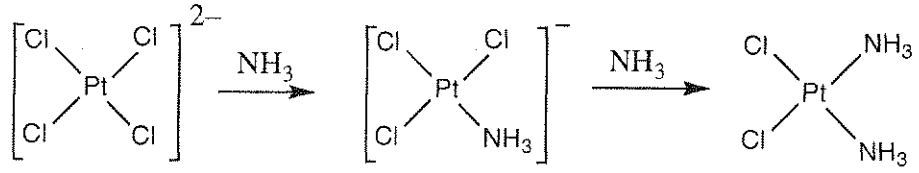
สารประกอบของ Pt (II), การเกิดไอโซเมอร์ และผลของลิแกนด์ในตำแหน่งแทรนส์ (*Trans* Effect)

Pt และธาตุหมู่ 10 อื่นๆ มักสร้างสารเชิงซ้อนที่มีรูปร่างแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ และมีการศึกษากลไกของปฏิกิริยาของสารเหล่านี้อย่างแพร่หลาย พบว่าปฏิกิริยาการแทนที่ของสารจำพวกนี้เกิดแบบ retention of stereochemistry

เป็นที่ทราบกันอีกว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการแทนที่ลิแกนด์ X ด้วยลิแกนด์ Y ขึ้นอยู่กับชนิดของลิแกนด์ที่อยู่ตรงข้าม (*trans*) กับ X ซึ่งในที่นี้คือลิแกนด์ T เราเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ***trans effect*** โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาแทนที่จะลดลงจากซ้ายไปขวาตามชนิดของลิแกนด์ T ข้างล่างนี้

$$CN^- > H^- > NO_2^-, I^- > Br^-, Cl^- > \text{pyridine}, NH_3, OH^-, H_2O$$

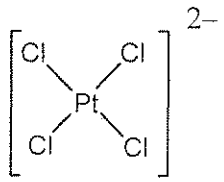
การเตรียมสารประกอบ *cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ และ *trans*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ จะเกี่ยวข้องกับ *trans* effect โดยไอโซเมอร์แบบ *cis* หรือ cisplatin ที่ใช้เป็นยาเคมีบำบัดสำหรับผู้ป่วยโรคมะเร็ง นั้นเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง K_2PtCl_4 กับแอมโมเนีย



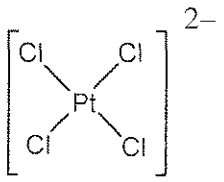
i. จงวาด stereoisomer ทั้งหมดที่เป็นไปได้ สำหรับสารประกอบที่มีรูปร่างสี่เหลี่ยมแบนราบของ Pt(II) ที่มีสูตรเป็น $Pt(py)(NH_3)BrCl$ เมื่อ py คือ pyridine (C_5H_5N)

ii. จงเขียนแผนผังและสาร intermediate เพื่อแสดงการสังเคราะห์ $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]^-$ ทั้งสองไอโซเมอร์ในสารละลายเอเควียส โดยใช้รีเอเจนต์ต่อไปนี้: $PtCl_4^{2-}$, NH_3, และ NO_2^- ปฏิกิริยาเหล่านี้ถูกควบคุมทาง kinetics โดย *trans* effect

cis-isomer:



trans-isomer:



b. การศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแทนที่ของสารเชิงซ้อนที่มีรูปร่างแบบสี่เหลี่ยมแบนราบ

ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ X ด้วยลิแกนด์ Y ในสารเชิงซ้อนสี่เหลี่ยมแบนราบ

$$ML_3X + Y \rightarrow ML_3Y + X$$

สามารถเกิดได้ด้วยกลไกแบบใดแบบหนึ่งหรือทั้งสองแบบต่อไปนี้:

• *การแทนที่โดยตรง* (Direct substitution): ลิแกนด์ Y จะเข้าไปสร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางและเกิดสารเชิงซ้อนที่มีห้าแขน หลังจากนั้นลิแกนด์ X จะหลุดอย่างอย่างรวดเร็วได้ผลิตภัณฑ์ ML_3Y

$$ML_3X \xrightarrow[**]{+Y} [ML_3XY] \xrightarrow{-X} ML_3Y$$

** = เป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) และมีค่าคงที่อัตราเท่ากับ k_Y

• *การแทนที่โดยใช้ตัวทำละลายช่วย* (*Solvent-assisted substitution*): โมเลกุลตัวทำละลาย S เข้าไปสร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางเกิดเป็น ML_3XS แล้ว X หลุด ได้ ML_3S หลังจากนั้น Y เข้าไปแทนที่ S อย่างรวดเร็วและเกิดเป็น ML_3Y

$$ML_3X \xrightarrow[**]{+S} [ML_3XS] \xrightarrow{-X} [ML_3S] \xrightarrow[-S]{+Y} ML_3Y$$

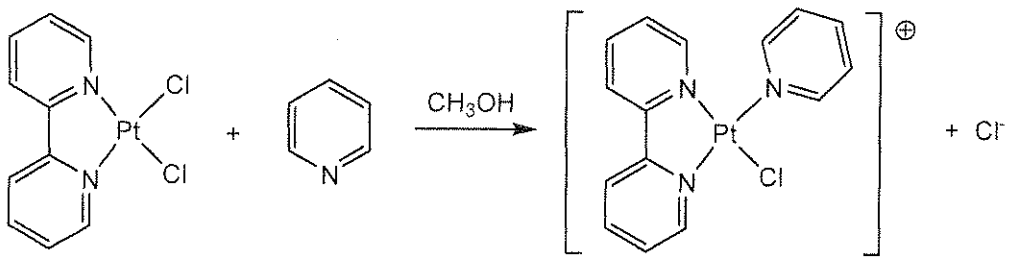
** = เป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) และมีค่าคงที่อัตราเท่ากับ k_S

ดังนั้น กฎอัตรารวมสามารถเขียนได้เป็น

$$\text{Rate} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

ถ้า [Y] >> $[ML_3X]$ จะได้ว่า Rate = $k_{obs}[ML_3X]$

ค่าของ k_S และ k_Y ขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นและสารละลายที่ใช้ ตัวอย่างเช่นการนำ pyridine (C_5H_5N) ไปแทนที่ลิแกนด์ Cl^- ในสารเชิงซ้อน Pt(II), ML_2X_2 ที่มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมแบนราบ (แผนผังกลไกด้านบนสำหรับ ML_3X สามารถนำมาใช้อธิบาย ML_2X_2 ได้เช่นเดียวกัน)



ใช้ข้อมูลในตารางข้างล่างนี้สำหรับปฏิกิริยาที่ 25 °C ในเมทานอล

เมื่อความเข้มข้นของ pyridine >> ความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนแพลทินัม

ความเข้มข้นของ pyridine (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

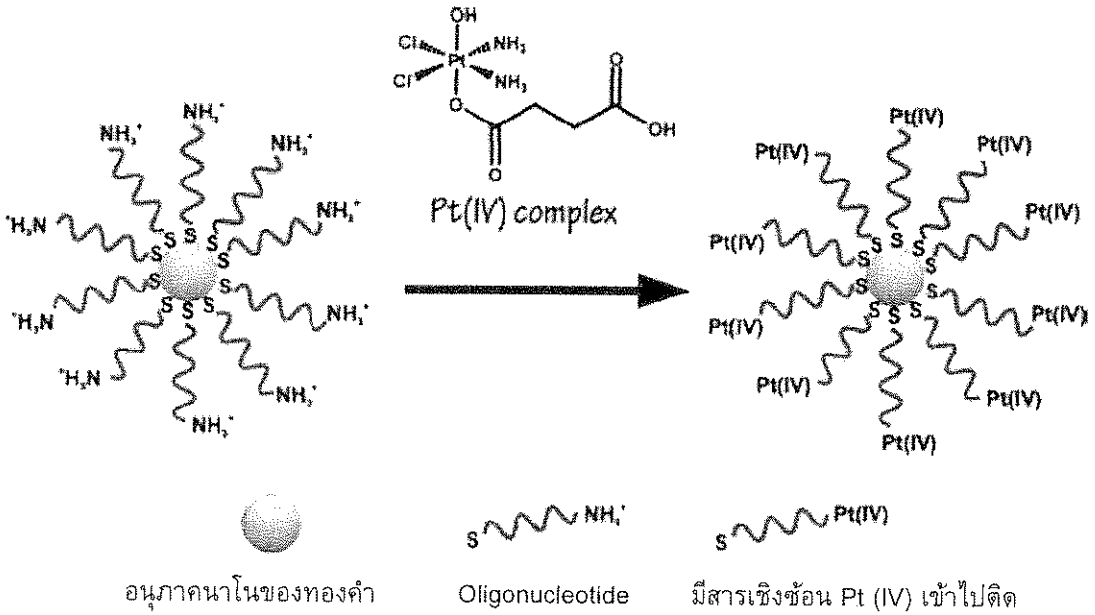
i. จงคำนวณค่าของ k_S และ k_Y และระบุหน่วยให้ถูกต้อง ในการคำนวณ นักเรียนอาจใช้กราฟหรือไม่ใช้ก็ได้

ii. เมื่อความเข้มข้นของ pyridine เท่ากับ 0.10 mol/L ข้อความใดถูกต้อง (ให้ทำเครื่องหมายถูกหน้าข้อ)

	สารผลิตภัณฑ์ที่มี pyridine จะเกิดผ่านกลไกการแทนที่โดยใช้สารละลายช่วย (k_S)
	สารผลิตภัณฑ์ที่มี pyridine จะเกิดผ่านกลไกการแทนที่โดยตรง (k_Y)
	ผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดผ่านสองกลไกในปริมาณพอๆ กัน
	ไม่สามารถสรุปเกี่ยวกับปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากสองกลไกได้

c. สารเคมีบำบัด

ศาสตราจารย์ Lippard และคณะจากสถาบัน MIT พยายามพัฒนา cisplatin ให้มีความจำเพาะกับเซลล์มะเร็งมากขึ้นโดยการติดสารเชิงซ้อน Pt(IV) กับ oligonucleotide ที่เกาะอยู่กับอนุภาคนาโนของทองคำ (gold nanoparticles)



จากการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนของทองคำหนึ่งอนุภาคที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 13 nm จะมี oligonucleotide จำนวน 90 กลุ่มติดเข้าไป และ 98% ของ oligonucleotide เหล่านี้มีสารเชิงซ้อน Pt(IV) ติดอยู่ สมมติให้ vessel ที่จะรักษาเซลล์ด้วยยามีสารละลายอนุภาคนาโน Pt(IV) ปริมาตร 1.0 mL และความเข้มข้นของ Pt เท่ากับ 1.0×10^{-6} M **จงคำนวณมวลของ Pt และ Au ที่ใช้ในการทดลองนี้** (ความหนาแน่นของ Au คือ 19.3 g/cm^3)

มวลของ Pt

มวลของ Au

Name: **Code: THA**

ข้อ 3 **7.5 % ของคะแนนทั้งหมด**

a	b	c-i	c-ii	ข้อ 3	
4	12	6	12	34	7.5%

ไทโอโมลิบเดตไอออนหลายชนิด (Thiomolybdate ions) ได้มาจากโมลิบเดตไอออน, MoO_4^{2-}, โดยการแทนที่อะตอมออกซิเจนด้วยอะตอมซัลเฟอร์ ในธรรมชาติ จะพบไทโอโมลิบเดตไอออนในแหล่งต่างๆ เช่น บริเวณน้ำลึกของทะเลดำ ที่ซึ่งการรีดิวซ์ซัลเฟอร์ด้วยกระบวนการทางชีวภาพจะผลิต H_2S ออกมา การเปลี่ยนจากโมลิบเดตไปเป็นไทโอโมลิบเดต ทำให้ปริมาณ Mo ที่ละลายในน้ำทะเลลดลงอย่างรวดเร็วเพราะเกิดการตกตะกอน ทั้งมหาสมุทรจะขาดแคลนธาตุ Mo ซึ่งสำคัญต่อการดำรงชีวิต

สมดุลต่อไปนี้ควบคุมความเข้มข้นสัมพัทธ์ (relative concentrations) ของไอออนโมลิบเดตและไทโอโมลิบเดตชนิดต่างๆ ในสารละลายเจือจางในน้ำ (dilute aqueous solution)

$$MoS_4^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoOS_3^{2-} + H_2S(aq) \qquad K_1 = 1.3\times10^{-5}$$

$$MoOS_3^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoO_2S_2^{2-} + H_2S(aq) \qquad K_2 = 1.0\times10^{-5}$$

$$MoO_2S_2^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoO_3S^{2-} + H_2S(aq) \qquad K_3 = 1.6\times10^{-5}$$

$$MoO_3S^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + H_2S(aq) \qquad K_4 = 6.5\times10^{-6}$$

a. หากในสารละลายที่เข้าสู่สมดุลแล้ว มีความเข้มข้น MoO_4^{2-} เท่ากับ 1×10^{-7} M และมีความเข้มข้น $H_2S(aq)$ เท่ากับ 1×10^{-6} M จงหาความเข้มข้นของ MoS_4^{2-}

สารละลายที่มี $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ และ MoS_4^{2-} จะให้ peak ของการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้ที่ 395 และ 468 nm ไอออนชนิดอื่นนอกเหนือจากนี้ รวมไปถึง H_2S ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ โดยค่า molar absorptivity (ε) ที่ความยาวคลื่นทั้งสอง เป็นดังนี้:

	ε ที่ 468 nm L mol^{-1} cm^{-1}	ε ที่ 395 nm L mol^{-1} cm^{-1}
MoS_4^{2-}	11870	120
$MoOS_3^{2-}$	0	9030
$MoO_2S_2^{2-}$	0	3230

b. สารละลายหนึ่ง*ยังไม่*เข้าสู่สมดุล และมีทั้ง MoS_4^{2-}, $MoOS_3^{2-}$ และ $MoO_2S_2^{2-}$ แต่ไม่มีไอออนชนิดอื่นที่มี Mo อีกแล้ว สารละลายนี้มีความเข้มข้นของ Mo ทุกชนิดรวมกันได้ 6.0×10^{-6} M เมื่อใช้ absorption cell ขนาด 10.0 cm ในการวัดค่าการดูดกลืนแสง ได้ค่า absorbance ของสารละลายที่ 468 nm เท่ากับ 0.365 และค่าการดูดกลืนแสงที่ 395 nm เท่ากับ 0.213 จงคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนลบที่มี Mo ทั้งสามชนิดในสารละลายผสมนี้

$MoO_2S_2^{2-}$: _____

$MoOS_3^{2-}$: _____

MoS_4^{2-}: _____

c. สารละลายหนึ่งซึ่งแต่เดิมมีเพียง MoS_4^{2-} อยู่ 2.0×10^{-7} M เกิดการไฮโดรไลซิสในระบบปิด และสารผลิตภัณฑ์ H_2S ถูกกักเก็บสะสมไว้จนกระทั่งเข้าสู่สมดุล จงคำนวณหาความเข้มข้นสุดท้าย ณ ที่สมดุลของ $H_2S(aq)$ และความเข้มข้นของไอออนลบอีกห้าไอออนที่มี Mo อยู่ด้วย (ซึ่งได้แก่ MoO_4^{2-}, MoO_3S^{2-}, $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ และ MoS_4^{2-}) ในกรณีนี้ไม่ต้องคำนึงถึงการแตกตัวของ H_2S ให้ HS^- ซึ่งอาจเกิดขึ้นได้ที่ค่า pH บางค่า *(นักเรียนจะได้รับคะแนนหนึ่งในสามส่วนหากเขียนสมการที่แตกต่างกัน 6 สมการที่ใช้แก้ปัญหาข้อนี้ได้ และจะได้รับคะแนนอีกสองในสามส่วนสำหรับการคำนวณหาความเข้มข้นได้ถูกต้อง)*

i. เขียนสมการที่แตกต่างกัน 6 สมการที่แสดงระบบนี้

ii. คำนวณหาความเข้มข้นทั้งหกค่า โดยใช้การประมาณที่สมเหตุสมผล ตอบโดยมีเลขนัยสำคัญสองตำแหน่ง

H_2S _____ MoO_4^{2-} _____ MoO_3S^{2-} _____

$MoO_2S_2^{2-}$ _____ $MoOS_3^{2-}$ _____ MoS_4^{2-} _____

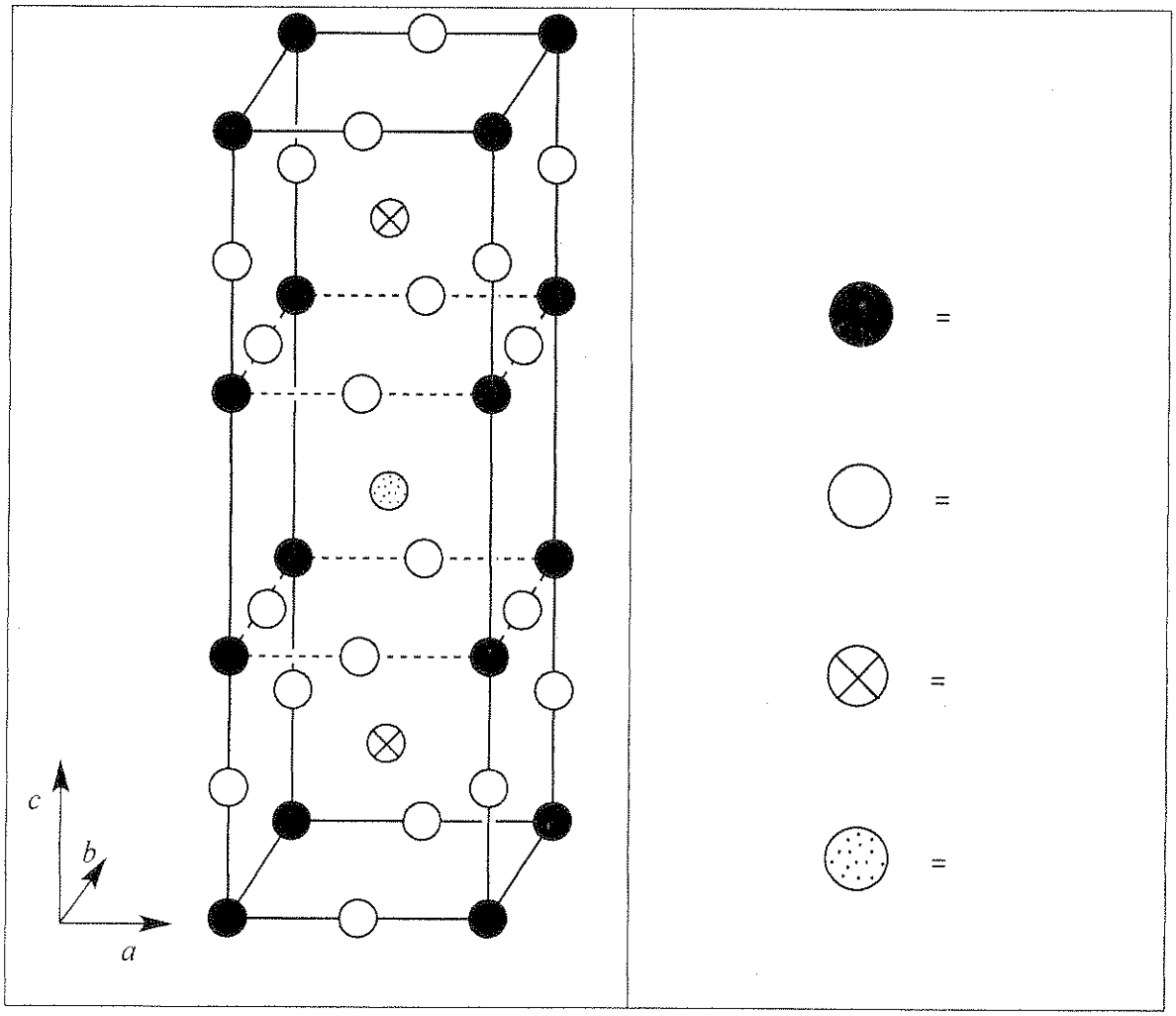
Name: Code: THA

ข้อ 4 7.8% ของคะแนนทั้งหมด

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	ข้อ 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

ในช่วงคริสต์ทศวรรษที่ 1980 ได้มีการค้นพบวัสดุจำพวกเซรามิกที่มีคุณสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวด (superconductivity) ที่อุณหภูมิสูงถึง 90 K วัสดุดังกล่าวประกอบไปด้วยธาตุอิตเทรียม แบเรียม ทองแดง และออกซิเจน หรือเรียกว่า "YBCO" ซึ่งมีองค์ประกอบในอุดมคติคือ $YBa_2Cu_3O_7$ แต่สำหรับองค์ประกอบจริงของวัสดุนี้แตกต่างกันออกไป ซึ่งเขียนเป็นสูตรได้ว่า $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ เมื่อ $0 < \delta < 0.5$

a. ภาพข้างล่างแสดงหนึ่งยูนิตเซลล์ของผลึก YBCO ในอุดมคติ จงระบุว่าวงกลมต่างๆ แสดงธาตุใดบ้างในโครงสร้าง



โครงสร้างที่แท้จริงของผลึกมีลักษณะเป็น orthorhombic ($a \neq b \neq c$) แต่เราอาจประมาณเป็น tetragonal ($a \approx b \approx c/3$) ได้

b. นำตัวอย่างหนึ่งของ YBCO ซึ่งมี $\delta = 0.25$ ไปวัดด้วยเครื่อง X-ray diffraction โดยใช้การฉายรังสี Cu Kα (λ = 154.2 pm) และได้พีคของการเลี้ยวเบนที่มีมุมต่ำที่สุด (lowest-angle diffraction peak) ที่ $2\theta = 7.450°$ สมมติให้ $a = b = (c/3)$ จงคำนวณหาค่าของ a และ c

$a =$

$c =$

c. จงประมาณความหนาแน่นของตัวอย่าง YBCO นี้ ที่มี $\delta = 0.25$ ในหน่วย g cm^{-3} ถ้านักเรียนไม่สามารถคำนวณค่าของ a และ c จากข้อที่แล้ว (ข้อ b) ได้ อนุญาตให้ใช้ a = 500 pm และ c = 1500 pm

ความหนาแน่น =

d. เมื่อละลาย YBCO ในสารละลาย 1.0 M aqueous HCl พบว่า เกิดฟองแก๊สขึ้น (ระบุได้ว่าเป็นออกซิเจนด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี) หลังจากต้มให้เดือดเป็นเวลา 10 นาทีเพื่อกำจัดแก๊ส นำสารละลายไปทำปฏิกิริยากับ KI ที่มากเกินพอ สารละลายจะเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาลเหลือง หลังจากนั้น เราสามารถนำละลายนี้ไปไทเทรตกับสารละลายไทโอซัลเฟตจนถึงจุดยุติโดยใช้น้ำแป้ง แต่หากละลาย YBCO โดยตรง ลงไปในสารละลายที่มีทั้ง KI และ HCl เข้มข้น อย่างละ 1.0 M อยู่ก่อนแล้ว ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar จะพบว่า สารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเหลืองโดยที่ไม่มีฟองแก๊สเกิดขึ้น

i. จงเขียนและดุลสมการไอออนิกเพื่อแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อละลายของแข็ง $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ในสารละลาย aqueous HCl และทำให้เกิดแก๊ส O_2 ขึ้น

ii. จงเขียนและดุลสมการไอออนิกสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อนำสารละลายจากข้อ (i) ไปทำปฏิกิริยากับ KI ที่มากเกินพอในสภาวะกรด หลังจากที่กำจัดออกซิเจนหมดแล้ว

iii. จงเขียนและดุลสมการไอออนิกสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อนำสารละลายที่ได้จากข้อ (ii) ไปไทเทรตกับสารละลายไทโอซัลเฟต ($S_2O_3^{2-}$)

iv. จงเขียนและดุลสมการไอออนิกที่เกิดขึ้นเมื่อละลายของแข็ง $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ในสารละลาย aqueous HCl ที่มี KI มากเกินพออยู่ก่อนแล้ว ภายใต้บรรยากาศของแก๊ส Ar

e. เตรียมตัวอย่างของ YBCO สองตัวอย่างที่มีลักษณะเหมือนกันทุกประการและไม่ทราบค่าของ δ ที่ถูกต้อง นำตัวอย่างที่หนึ่งไปละลายใน 1.0 M aqueous HCl ปริมาตร 5.0 mL จะให้ O_2 ออกมา หลังจากต้มไล่แก๊ส ทำให้เย็น และเติมสารละลาย 0.7 M KI ปริมาตร 10 mL ลงไปภายใต้ Ar พบว่าเมื่อนำไปไทเทรตโดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ จะต้องใช้ไทโอซัลเฟตปริมาณ 1.542×10^{-4} mol จึงจะถึงจุดยุติ นำตัวอย่างที่สองของ YBCO ไปละลายโดยตรงในสารละลายปริมาตร 7 mL ซึ่งประกอบด้วย 1.0 M KI และ 0.7 M HCl ภายใต้บรรยากาศของ Ar หลังจากนั้น นำไปไทเทรตโดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ พบว่าที่จุดยุติ ต้องใช้ไทโอซัลเฟตปริมาณ 1.696×10^{-4} mol

i. จงคำนวณหาปริมาณของทองแดงในแต่ละตัวอย่างของ YBCO ในหน่วยโมล

ii. จงคำนวณค่าของ δ ในตัวอย่าง YBCO เหล่านี้

$\delta =$

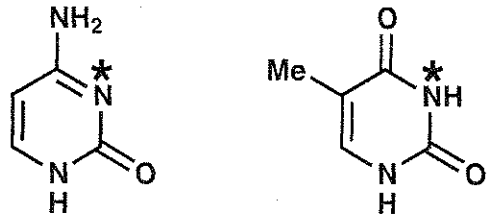
ข้อ 5 **7.0 % ของคะแนนทั้งหมด**

a-i	a-ii	b	C	d	e	f	ข้อ 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

กรดดีออกซีไรโบนิวคลีอิก (DNA) เป็นหนึ่งในโมเลกุลที่สำคัญต่อการดำรงชีวิต สำหรับคำถามนี้นักเรียนจะพิจารณาการดัดแปลงโครงสร้างของโมเลกุล DNA ด้วยกระบวนการทางธรรมชาติและกระบวนการที่มนุษย์คิดค้นขึ้น

a. พิจารณาเบสจำพวกพีริมิดีน (pyrimidine) ได้แก่ ไซโทซีน (cytosine, **C**) และไธมีน (thymine, **T**) พบว่าหนึ่งในโมเลกุลนี้จะมีตำแหน่ง N-3 (ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย *) ที่เป็นนิวคลิโอไฟล์ที่พบได้ทั่วไปในปฏิกิริยา single strand DNA alkylation ในขณะที่ตำแหน่ง N-3 ของอีกโมเลกุลหนึ่งจะไม่มีสมบัติดังกล่าว

i. เลือก (วงกลม) ว่าเบส **C** หรือ **T** มีตำแหน่ง **N-3** ที่เป็นนิวคลีโอไฟล์มากกว่า



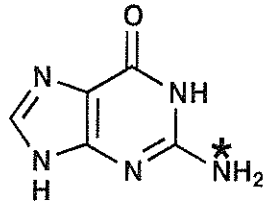
C T

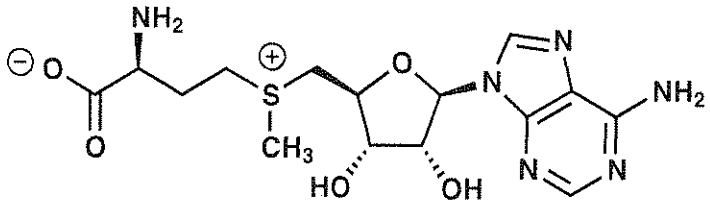
(i)	**C**	**T**

ii. จงวาดโครงสร้างเรโซแนนซ์เพิ่มเติมอีกสองโครงสร้างจากโมเลกุลที่นักเรียนเลือกในข้อที่แล้วเพื่อแสดงให้เห็นว่าคำตอบในข้อที่แล้วถูกต้อง หากมีประจุฟอร์มาล (formal charge) ที่ไม่เป็นศูนย์ ให้เขียนประจุบนอะตอมในโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่นักเรียนวาด

(ii)

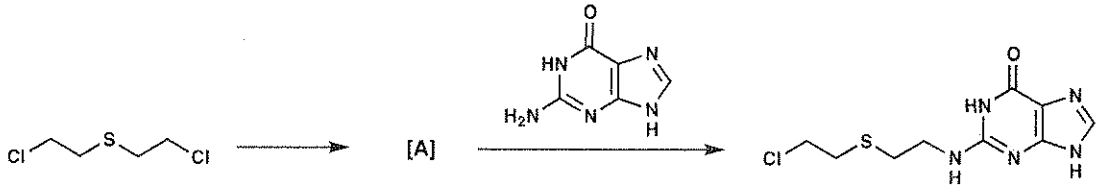
b. การดัดแปลงโมเลกุล DNA ที่พบเห็นได้ทั่วไปในธรรมชาติคือกระบวนการติดเมทิล (methylation) ลงบนตำแหน่ง * ของกัวนีน (G) ด้วยสาร *S*-adenosyl methionine (SAM) จง<u>วาด</u>โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งสองชนิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกัวนีน และ SAM





G SAM

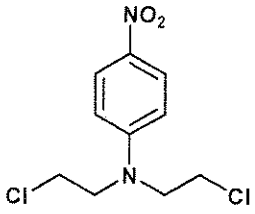
c. มัสตาร์ดแก๊ส (mustard gas) เป็นสารแรกๆ ที่มนุษย์สังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้ทำปฏิกิริยาติดหมู่แอลคิล (akylation) ลงบน DNA



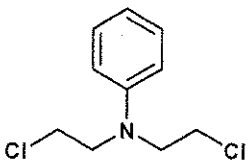
มัสตาร์ดแก๊สจะทำปฏิกิริยาภายในโมเลกุลของตัวมันเอง (intramolecular) เกิดเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) **A** ซึ่งสามารถติดหมู่แอลคิล (alkylate) ลงบน DNA ได้โดยตรง จนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์กรดนิวคลีอิกตามสมการข้างบน จง<u>วาด</u>โครงสร้างของสารมัธยันตร์ **A**

d. สารจำพวก nitrogen mustard ก็ทำปฏิกิริยาในลักษณะเดียวกันกับมัสตาร์ดแก๊สที่มีซัลเฟอร์ในข้อ **c** ความว่องไว (reactivity) ในการทำปฏิกิริยาของสารประกอบเหล่านี้ขึ้นอยู่กับหมู่แทนที่ที่แตกต่างบนอะตอมของไนโตรเจน โดยความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของ nitrogen mustard จะสูงขึ้นเมื่อไนโตรเจนอะตอมกลางเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดีขึ้น จง**<u>เลือก</u>**โมเลกุลที่ว่องไว (reactive) มากที่สุด และเลือกโมเลกุลที่ reactive น้อยที่สุดจากสารประกอบ nitrogen mustard ข้างล่างนี้

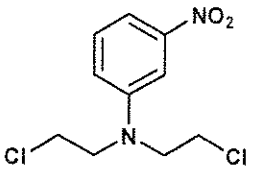
i.



I



II

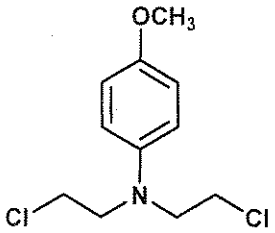


III

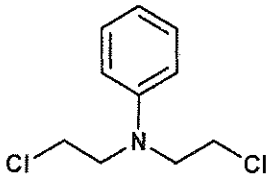
Reactive มากที่สุด:

Reactive น้อยที่สุด:

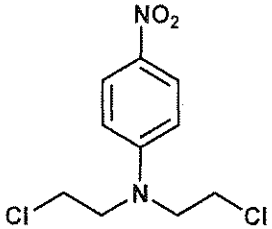
ii.



I



II

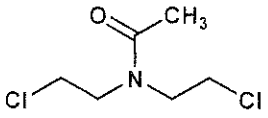


III

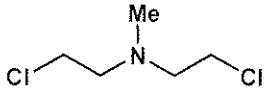
Reactive มากที่สุด:

Reactive น้อยที่สุด:

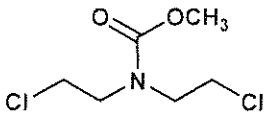
iii.



I



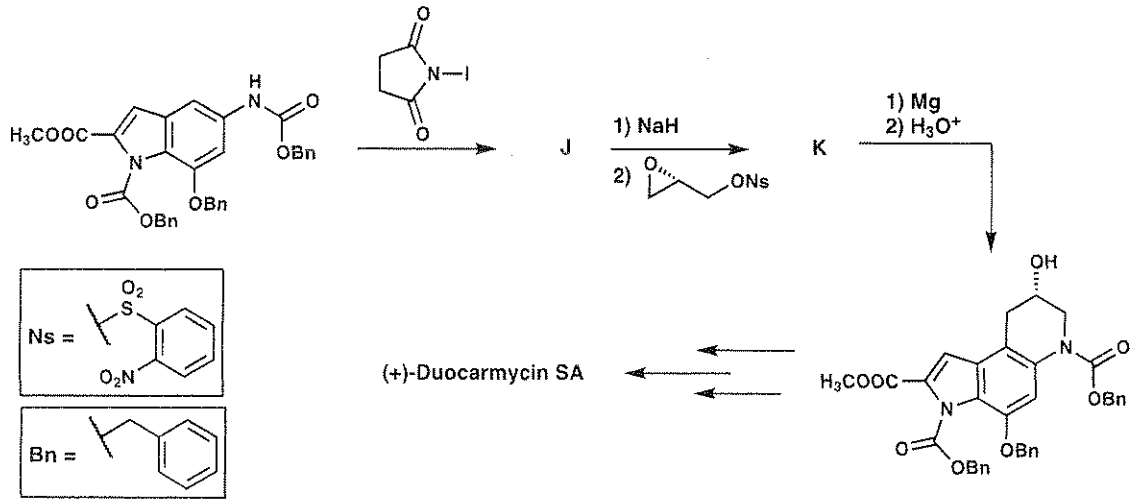
II



III

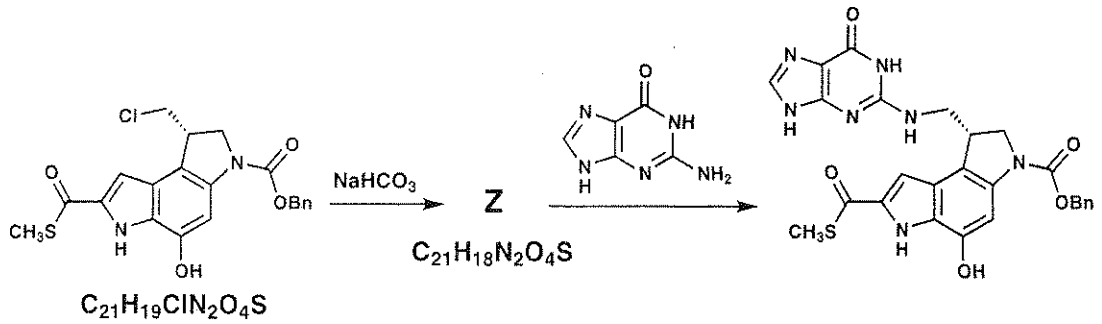
Reactive มากที่สุด:
Reactive น้อยที่สุด:

e. ผลิตภัณฑ์ธรรมชาติบางจำพวกสามารถทำหน้าที่ติดหมู่แอลคิลลงบน DNA ได้ ซึ่งมีศักยภาพในการรักษาโรคมะเร็งเพราะมีผลยับยั้งการเจริญเติบโตของเนื้องอก สารจำพวกหนึ่งที่มีคุณสมบัติดังกล่าวคือ *duocarmycin* แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์แบบอสมมาตร (asymmetric total synthesis) ไว้ด้านล่าง จง<u>วาด</u>โครงสร้างของสารประกอบ **J** และ **K** ซึ่งเสถียรพอที่จะแยกออกมาได้



J	K

f. ได้มีการสังเคราะห์โมเลกุลอื่นที่เกี่ยวข้องเพื่อศึกษาว่า duocarmycin ทำงานอย่างไร ดังในตัวอย่างสารไทโอเอสเทอร์ที่แสดงไว้ด้านล่าง จง<u>วาด</u>โครงสร้างของสารมัธยันตร์ **Z** ที่ reactive

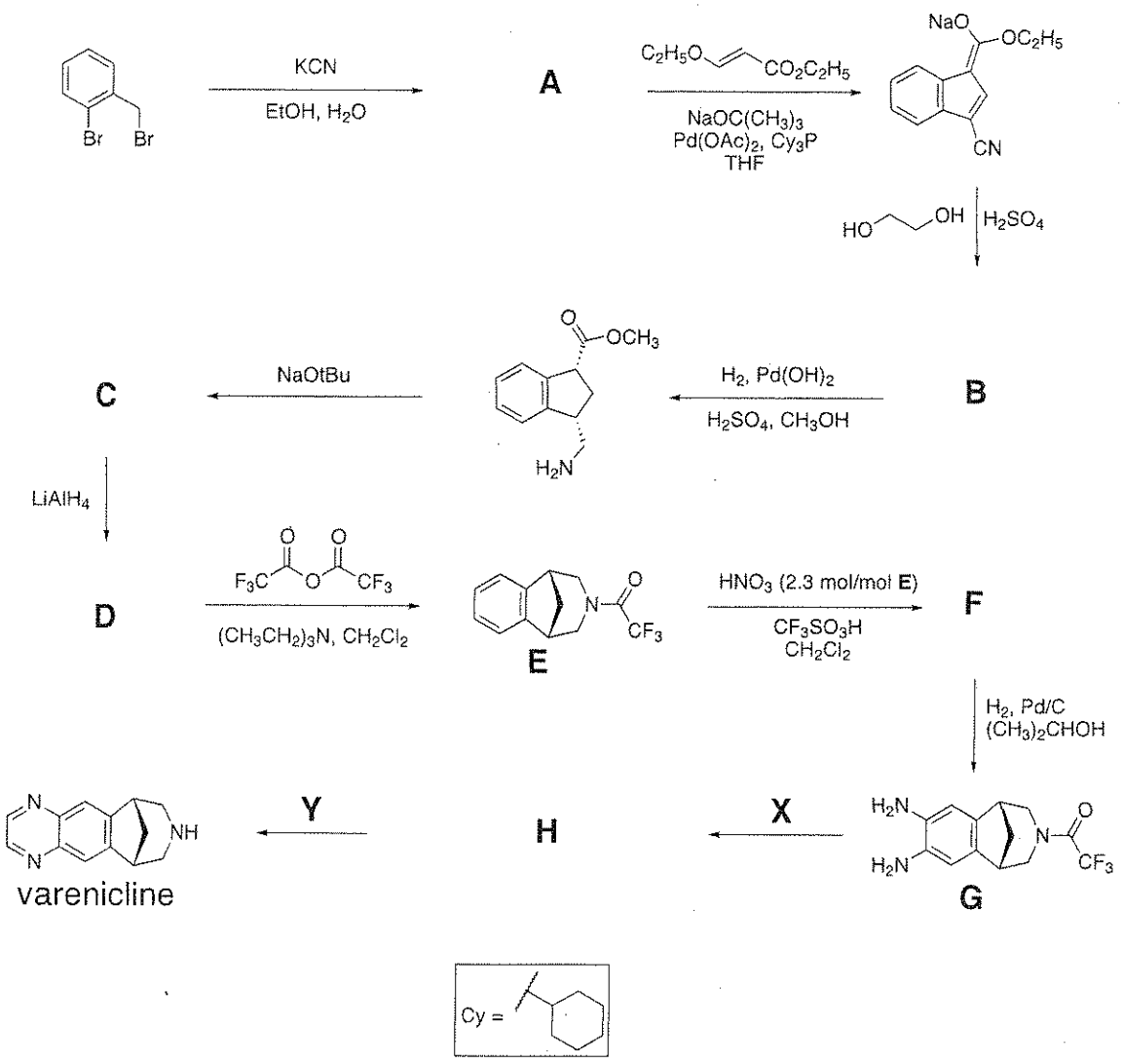


Name: **Code: THA**

ข้อ 6 **6.6 % ของคะแนนทั้งหมด**

a	b	c	d	ข้อ 6	
2	4	6	8	20	**6.6%**

Varenicline เป็นสารที่ช่วยรักษาโรคในช่องปากสำหรับผู้เสพติดบุหรี่ สามารถสังเคราะห์ผ่านกระบวนการข้างล่างนี้ สารทุกชนิด (**A-H**) ไม่มีประจุและเสถียรพอที่จะแยกออกมาได้



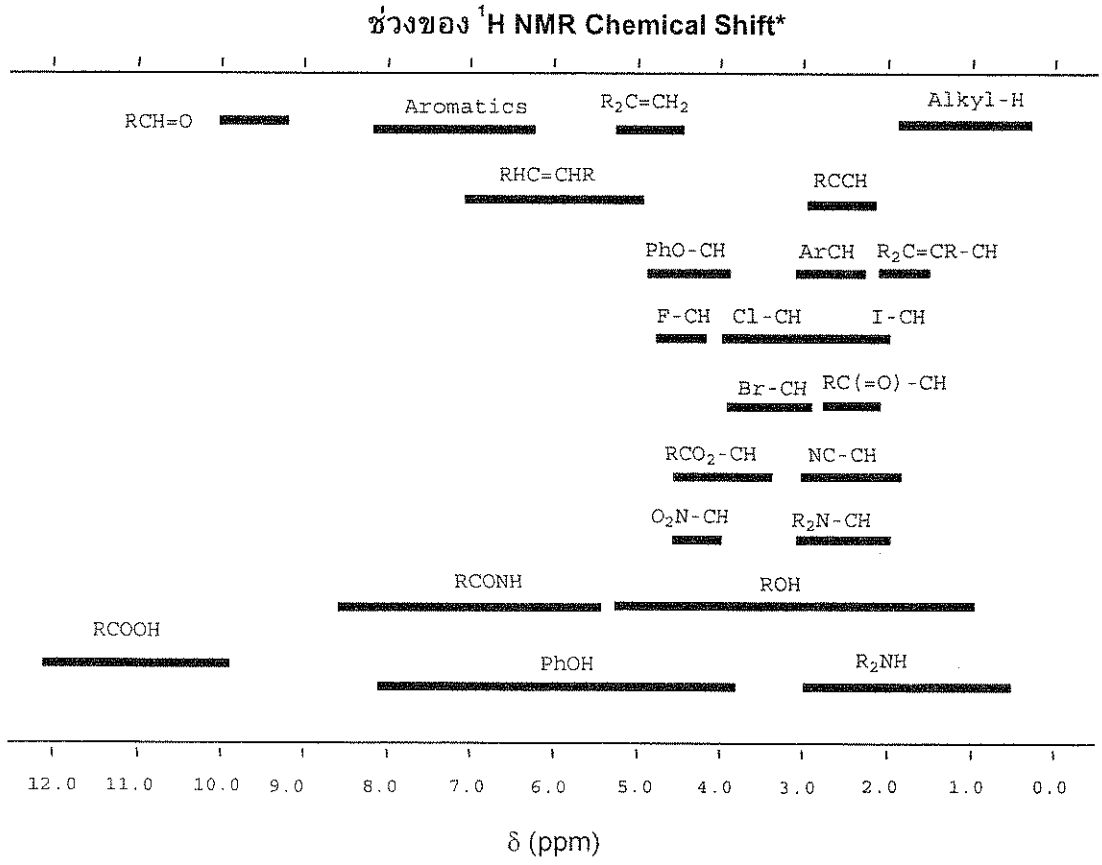
a. จงเสนอโครงสร้างของสาร A

A

b. จงเสนอโครงสร้างของสาร **B** ที่สอดคล้องกับข้อมูลทาง ^{1}H-NMR ดังนี้:

δ 7.75 (singlet, 1H), 7.74 (doublet, 1H, J = 7.9 Hz), 7.50 (doublet, 1H, J = 7.1 Hz), 7.22 (multiplet, 2 nonequivalent H), 4.97 (triplet, 2H, J = 7.8 Hz), 4.85 (triplet, 2H, J = 7.8 Hz)

B



c. จงเสนอโครงสร้างของสาร **C**, **D** และ **F**

C	**D**
F	

d. จงเสนอโครงสร้างของรีเอเจนต์ **X** และ **Y** ที่ใช้เปลี่ยนสาร **G** ไปเป็น varenicline พร้อมทั้งแสดงโครงสร้างของสารมัธยันตร์ **H** ที่เสถียรพอที่จะแยกออกมาได้

X	**Y**
H	

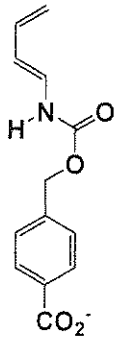
ข้อ 7 7.5 % ของคะแนนทั้งหมด

a	b	c	d	e	f	ข้อ 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

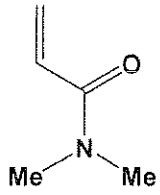
เอนไซม์สังเคราะห์ชนิดหนึ่งได้รับการออกแบบให้สามารถจับสารตั้งต้นสองชนิดข้างล่างนี้ (diene และ dienophile) และใช้เร่งปฏิกิริยา Diels-Alder ระหว่างสารสองชนิดนี้

a. หากนำสารตั้งต้นสองชนิดนี้มาทำปฏิกิริยา Diels-Alder กันโดยไม่มีเอนไซม์อยู่ด้วย จะสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้ทั้งหมดแปดชนิด

i. จงเลือกวาดผลิตภัณฑ์สองชนิดที่เกิดขึ้นได้ **ชนิดใดก็ได้ที่**เป็น **regioisomer** กัน ลงในกรอบทั้งสองข้างล่าง โดยใช้เส้นทึบ (——) และเส้นประ (·····) เพื่อแสดงสเตอริโอเคมีของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด ให้ใช้สัญลักษณ์ **R** และ **R′** ตามรูปล่างเพื่อแสดงหมู่แทนที่ที่ไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาโดยตรง

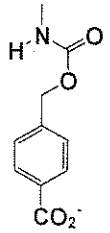


diene

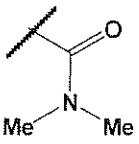


dienophile

R



R'

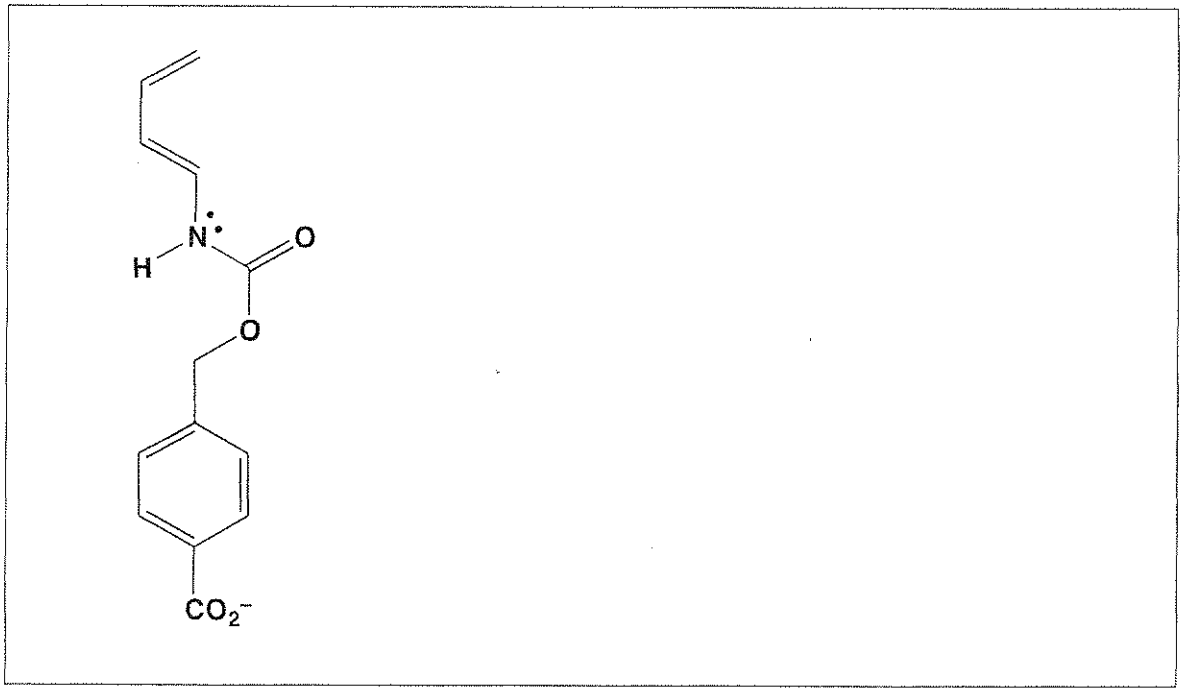


ii. จงเลือกวาดผลิตภัณฑ์สองชนิดที่เกิดขึ้นได้ **ชนิดใดก็ได้ที่**เป็น **enantiomer** กันลงในกรอบทั้งสองข้างล่าง โดยใช้เส้นทึบ (—) และเส้นประ (·····) เพื่อแสดงสเตอริโอเคมีของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด ให้ใช้ **R** และ **R′** เหมือนในข้อ (i)

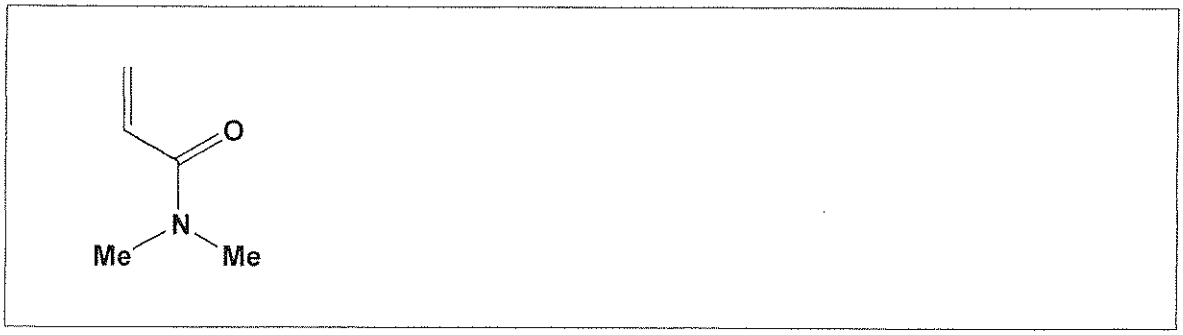
iii. จงเลือกวาดผลิตภัณฑ์สองชนิดที่เกิดขึ้นได้ **ชนิดใดก็ได้ที่**เป็น **diastereomer** กันลงในกรอบทั้งสองข้างล่าง โดยใช้เส้นทึบ (—) และเส้นประ (·····) เพื่อแสดงสเตอริโอเคมีของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด ให้ใช้ **R** และ **R′** เหมือนในข้อ (i)

b. อัตราเร็วและ regioselectivity ของปฏิกิริยา Diels-Alder ขึ้นอยู่กับความเข้ากันในเชิงความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electronic complementarity) ของสารตั้งต้นทั้งสอง นักเรียนสามารถดูโครงสร้างเต็มของ diene และ dienophile จากข้อ **a** ได้ข้างล่าง

i. จงวงกลมล้อมรอบคาร์บอนของ diene ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงเป็นพิเศษ ซึ่งทำให้โมเลกุลนี้ให้อิเล็กตรอนได้ดี จงวาดโครงสร้างเรโซแนนซ์ของโมเลกุล diene นี้เพิ่มอีกโครงสร้างหนึ่งเพื่อแสดงให้เห็นว่าคำตอบของนักเรียนที่ได้วงกลมไว้นั้นถูกต้อง นอกจากนี้ ให้ระบุประจุฟอร์มาล (formal charge) ที่ไม่เป็นกลางบนอะตอมในโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่วาดเพิ่มขึ้นมา



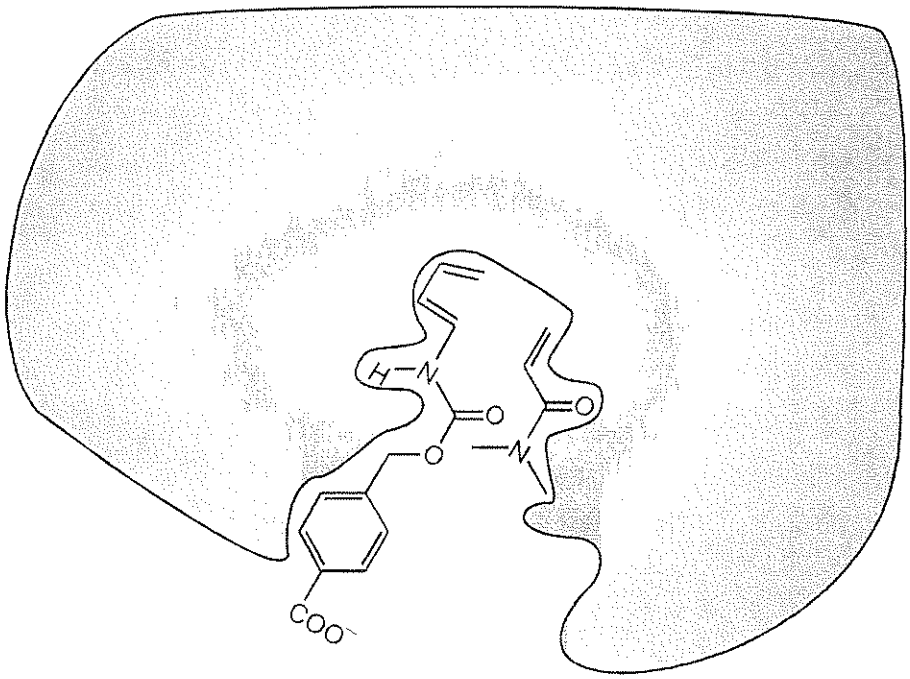
ii. จงวงกลมล้อมรอบคาร์บอนของ dienophile ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนต่ำเป็นพิเศษ ซึ่งทำให้โมเลกุลนี้รับอิเล็กตรอนได้ดี นอกจากนี้ จงวาดโครงสร้างเรโซแนนซ์ของโมเลกุล dienophile นี้เพิ่มอีกโครงสร้างหนึ่งเพื่อแสดงให้เห็นว่าคำตอบของนักเรียนที่ได้วงกลมไว้นั้นถูกต้อง นอกจากนี้ ให้ระบุประจุฟอร์มาล (formal charge) ที่ไม่เป็นกลางบนอะตอมในโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่วาดเพิ่มขึ้นมา



iii. สืบเนื่องจากคำตอบในข้อ (**i**) และ (**ii**) จงทำนาย regiochemistry ของปฏิกิริยา Diels-Alder แบบไม่ใช้ตัวเร่ง โดยใช้ diene และ dienophile ข้างต้น โดยให้เขียน major product นักเรียนไม่จำเป็นต้องเขียน สเตอริโอเคมีของผลิตภัณฑ์ที่วาด

c. รูปข้างล่างนี้แสดงให้เห็นว่าเอนไซม์จับโมเลกุลสารตั้งต้นของปฏิกิริยา Diels-Alder ไว้อย่างไรก่อนจะเข้าสู่ transition state ของการเกิดผลิตภัณฑ์ในตำแหน่งที่แอกทีฟ (active site) ของเอนไซม์สังเคราะห์ บริเวณสีเทาแสดงถึงภาพตัดขวาง (cross-section) ของเอนไซม์ เมื่อทั้งสองโมเลกุลถูกจับที่บริเวณ active site นั้น dienophile จะอยู่**ใต้**ระนาบของภาพตัดขวาง ในขณะที่ diene อยู่**เหนือ**ระนาบของภาคตัดขวาง ดังแสดง

จงวาดโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่ใช้เอนไซม์เร่งและแสดงสเตอริโอเคมีของผลิตภัณฑ์ให้ชัดเจน นักเรียนอาจใช้สัญลักษณ์ **R** และ **R′** ตามข้อ a



d. พิจารณาข้อความต่อไปนี้เกี่ยวกับเอนไซม์ (ทั้งสังเคราะห์และธรรมชาติ) ในแต่ละข้อความ จงเลือกว่าข้อความนั้นๆ ถูก (True) หรือ ผิด (False) โดยวงกลมล้อมรอบคำนั้นๆ

i. เอนไซม์จะจับยึดกับ transition state ได้ดีกว่า กับสารตั้งต้น หรือ กับผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา

True **False**

ii. เอนไซม์ทำให้ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเปลี่ยนไป โดยค่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์

True **False**

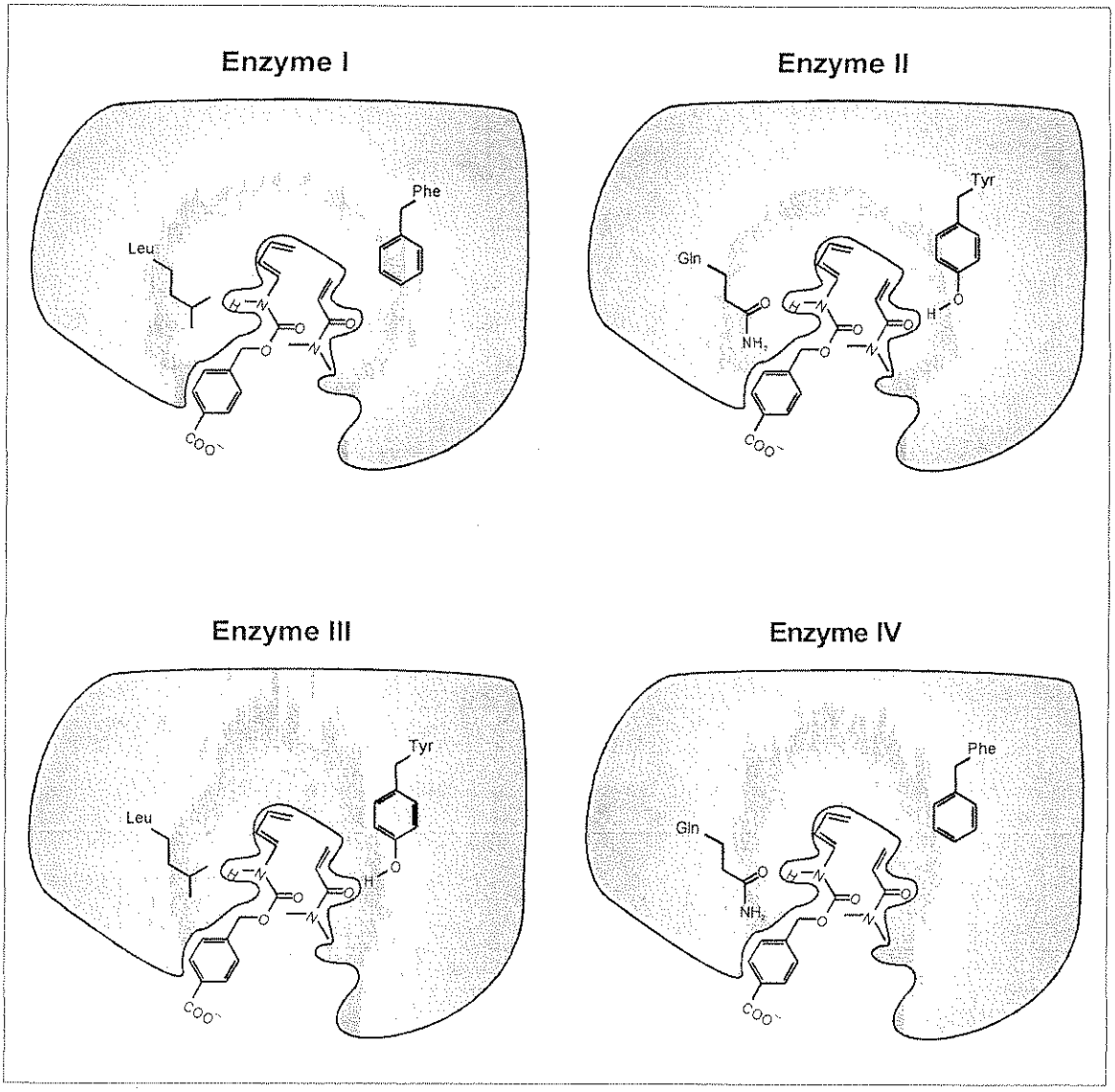
iii. การใช้เอนไซม์เร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มเอนโทรปีของการกระตุ้นของปฏิกิริยา (entropy of the activation of the reaction) เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีการเร่ง

True **False**

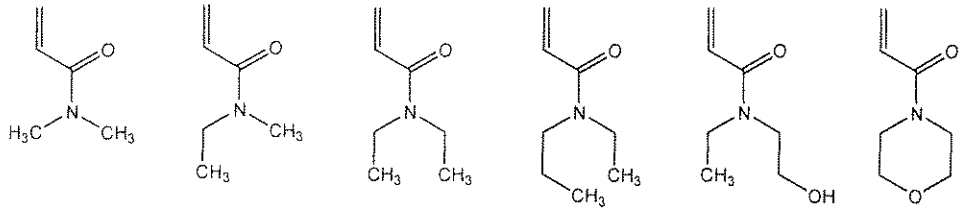
e. ได้มีการเตรียมเอนไซม์โดยผ่านการดัดแปลงให้มีลักษณะการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (ชื่อว่า enzyme I, II, III และ IV ตามรูปด้านล่าง) รูปนี้แสดงส่วนของกรดอะมิโนสองเรซิดิว (residue) ที่แตกต่างกันในเอนไซม์ชนิดต่างๆ ให้สมมติว่าหมู่ฟังก์ชันส่วนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาของเอนไซม์อยู่ในบริเวณใกล้เคียงกับหมู่ฟังก์ชันของสารตั้งต้นที่มาจับคู่กันขณะที่สารตั้งต้นกลายเป็น transition state บริเวณ active site ของเอนไซม์

จงเลือกเอนไซม์เพียงชนิดหนึ่งจากสี่ชนิดนี้ ที่สามารถทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder เพิ่มขึ้นมากที่สุดเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีการเร่ง

Enzyme #



f. จากการทดสอบความจำเพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น (substrate specificity) ของเอนไซม์สังเคราะห์ **V** และ **VI** โดยใช้ dienophile หมายเลข **1** ถึง **6** ดังนี้

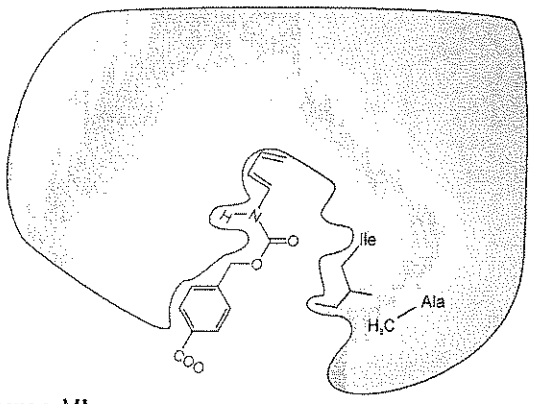


1 **2** **3** **4** **5** **6**

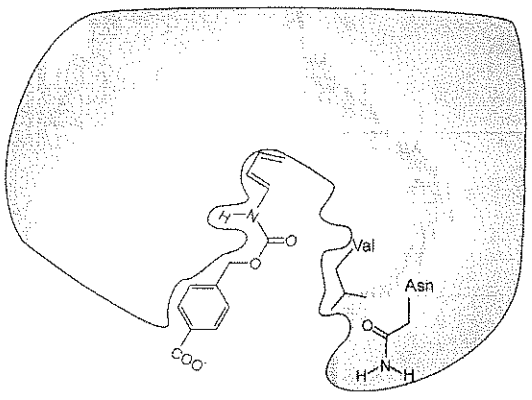
พบว่า Dienophile หมายเลข **1** ทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วที่สุดในปฏิกิริยาที่เร่งด้วยเอนไซม์สังเคราะห์ **enzyme V** (ดูข้างล่าง) ในขณะที่เอนไซม์สังเคราะห์ **enzyme VI** จะเร่งปฏิกิริยาได้เร็วที่สุดเมื่อใช้ dienophile หมายเลขอื่น จงเลือกว่า dienophile หมายเลขใดจะทำปฏิกิริยา Diels-Alder ได้รวดเร็วที่สุดเมื่อเร่งด้วย **enzyme VI**

Dienophile #

Enzyme V



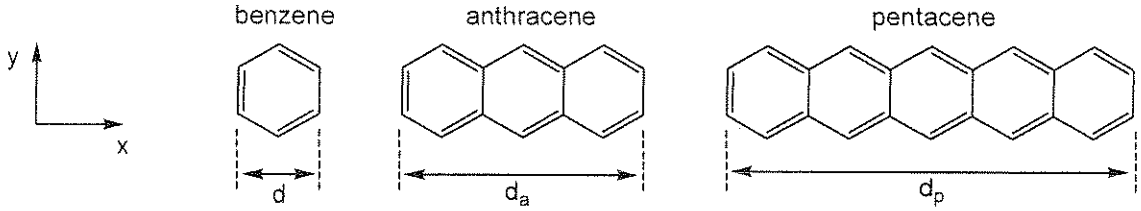
Enzyme VI



ข้อ 8 8.3% ของคะแนนรวมทั้งหมด

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	ข้อ 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

สารแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนหลายวง (Polycylic aromatic hydrocarbons หรือเรียกว่า PAHs) สร้างมลภาวะทางอากาศ แต่เป็นองค์ประกอบสำคัญในไดโอดเปล่งแสงชนิดอินทรีย์และมวลสารระหว่างดาว สำหรับคำถามนี้ นักเรียนจะศึกษา PAHs ชนิดเส้นตรง กล่าวคือ สารที่แนวตั้งมีเบนซีนเพียงหนึ่งวง แต่แนวนอนมีความยาวที่แตกต่างกันออกไป เช่น benzene, anthracene และ pentacene ตามภาพด้านล่าง สมบัติในเชิงฟิสิกส์และเคมีของสารเหล่านี้ขึ้นอยู่กับระดับความสามารถในการเคลื่อนที่ของกลุ่มหมอกของ π อิเล็กตรอนภายในโมเลกุล (delocalization)



a. ให้ความยาวแนวนอนของ benzene คือ d = 240 pm จงใช้ข้อมูลนี้ในการประมาณความยาวในแนวนอนตามแกน x ของสาร anthracene และ pentacene อย่างคร่าวๆ ตามลำดับ (หา d_a และ d_p)

สำหรับ

For anthracene, d_a =

สำหรับ

For pentacene, d_p =

b. เพื่อความง่ายให้สมมติว่า benzene ถูกบรรจุในรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส ในโมเดลนี้สามารถคิดว่า conjugated π electron ของ PAHs เป็นอนุภาคอิสระในกล่องสี่เหลี่ยมผืนผ้าสองมิติบนระนาบ x-y

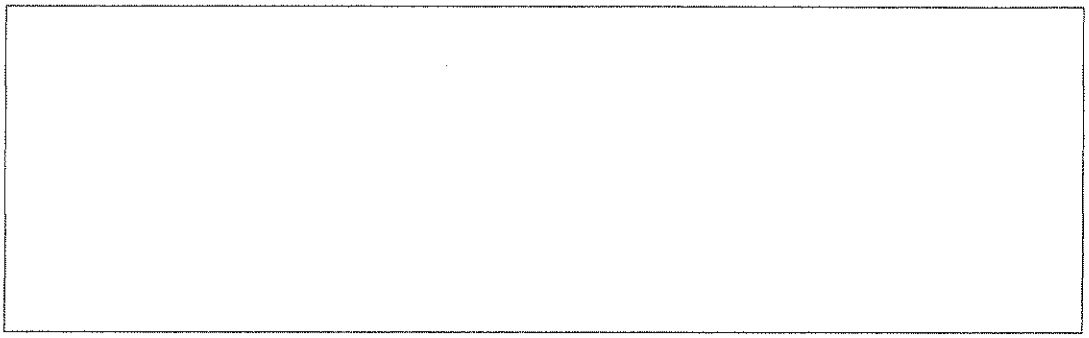
สำหรับอิเล็กตรอนในกล่องสองมิติบนระนาบ x-y ดังกล่าว ระดับพลังงานที่ถูกควอนไทซ์ (quantized energy state) ของอิเล็กตรอนสามารถเขียนได้ดังนี้

$$E = \left(\frac{n_x^{\,2}}{L_x^{\,2}} + \frac{n_y^{\,2}}{L_y^{\,2}} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

จากสมการนี้ n_x และ n_y คือ เลขควอนตัมสำหรับระดับพลังงาน และเป็นจำนวนเต็มได้ตั้งแต่ 1 ถึง ∞ ส่วน h คือค่าคงที่ของ Planck, m_e คือมวลอิเล็กตรอน และ L_x และ L_y คือความยาวด้านต่างๆ (dimensions) ของกล่อง

สำหรับคำถามนี้ให้คิดว่า π อิเล็กตรอนของ PAHs เป็นอนุภาคในกล่องสองมิติ ซึ่งในกรณีนี้ เลขควอนตัม n_x และ n_y **เป็นอิสระต่อกัน** (independent)

i. สำหรับคำถามนี้ ให้สมมติว่าหนึ่งหน่วยย่อยที่เป็นวง benzene แต่ละวงจะมีความยาวด้านเท่ากับ d ทั้งตามแกน x และแกน y จงหาสูตรทั่วไปของระดับพลังงานของสาร PAHs ประเภทเส้นตรงชนิดต่างๆ โดยให้ใช้เลขควอนตัม n_x และ n_y, ความยาว d, ให้ใช้สัญลักษณ์ w แทนจำนวนวงที่ติดกันตามแนวนอน รวมทั้งติดค่าคงที่ h และ m_e ไว้



ii. พิจารณาแผนผังระดับพลังงาน (energy level diagram) สำหรับสาร pentacene ข้างล่างนี้ ซึ่งแสดงระดับพลังงานในเชิงเปรียบเทียบกัน พร้อมทั้งแสดงเลขควอนตัม n_x และ n_y สำหรับทุกระดับพลังงานที่มีอิเล็กตรอนอยู่ (occupied) รวมไปถึงระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ (lowest unoccupied) สำหรับอิเล็กตรอนที่มีสปินตรงข้ามกันจะเขียนด้วยลูกศรชี้ขึ้นและชี้ลง มีการระบุระดับพลังงานด้วยคู่ของเลขควอนตัมในรูปแบบ (n_x; n_y)

Pentacene:

<u> </u> (3; 2)
<u>↑↓</u> (9; 1)
<u>↑↓</u> (2; 2)
<u>↑↓</u> (1; 2)
<u>↑↓</u> (8; 1)
<u>↑↓</u> (7; 1)
<u>↑↓</u> (6; 1)
<u>↑↓</u> (5; 1)
<u>↑↓</u> (4; 1)
<u>↑↓</u> (3; 1)
<u>↑↓</u> (2; 1)
<u>↑↓</u> (1; 1)

ข้างล่างนี้คือแผนผังระดับพลังงานของ anthracene สังเกตว่าบางระดับพลังงานมีพลังงานเท่ากันได้ จงเติมลูกศรชี้ขึ้นและชี้ลงเพื่อแทนจำนวนที่ถูกต้องของ π อิเล็กตรอนใน anthracene หลังจากนั้นให้เติมเลขควอนตัม n_x, n_y ลงในช่องว่างในวงเล็บโดยนักเรียนต้องหาเลขควอนตัมที่ถูกต้องมาใส่ โดยเติมเลขควอนตัมเหล่านี้สำหรับทุกระดับพลังงานที่มีอิเล็กตรอนอยู่ และระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ (อาจมีมากกว่าหนึ่งได้)

Anthracene:

__(__; __)

__(__; __) __(__; __)

__(__; __)

__(__; __)

__(__; __)

__(__; __)

__(__; __)

__(__; __)

iii. จงใช้โมเดลนี้สร้างแผนผังระดับพลังงานสำหรับ benzene และเติมอิเล็กตรอนลงในระดับพลังงานต่างๆ ให้ถูกต้อง ให้วาดระดับพลังงานไปจนถึงระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ (lowest unoccupied) และต้องวาดชั้นนี้ด้วย ระบุเลขควอนตัม n_x, n_y ที่สอดคล้องให้ถูกต้อง อย่าสรุปเอาเองว่าระดับพลังงานที่ใช้โมเดล particle-in-a-box ในกรณีนี้จะต้องให้ระดับพลังงานที่มีลักษณะเหมือนโมเดลอื่นๆ

iv. โดยปกติแล้ว ความไว (reactivity) ของ PAHs จะแปรผกผันกับช่องว่างระดับพลังงาน (energy gap, ΔE) ระหว่างระดับพลังงานสูงสุดที่มี π อิเล็กตรอนอยู่ (highest energy level occupied) กับระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ (lowest unoccupied) จงคำนวณช่องว่างระดับพลังงาน ΔE ในหน่วยจูล ระหว่างระดับพลังงาน highest occupied กับ lowest unoccupied สำหรับสาร benzene, anthracene และ pentacene โดยใช้คำตอบที่คิดได้จากข้อ ii) และ iii) สำหรับ anthracene หรือ benzene ตามลำดับ ในกรณีที่คิดหาคำตอบในข้อดังกล่าวไม่ได้ นักเรียนอาจใช้ค่า (2, 2) สำหรับ highest occupied และ (3, 2) สำหรับ lowest unoccupied ของทั้งสองสาร (ค่าเหล่านี้อาจไม่ใช่ค่าที่แท้จริง)

ΔE สำหรับ benzene:

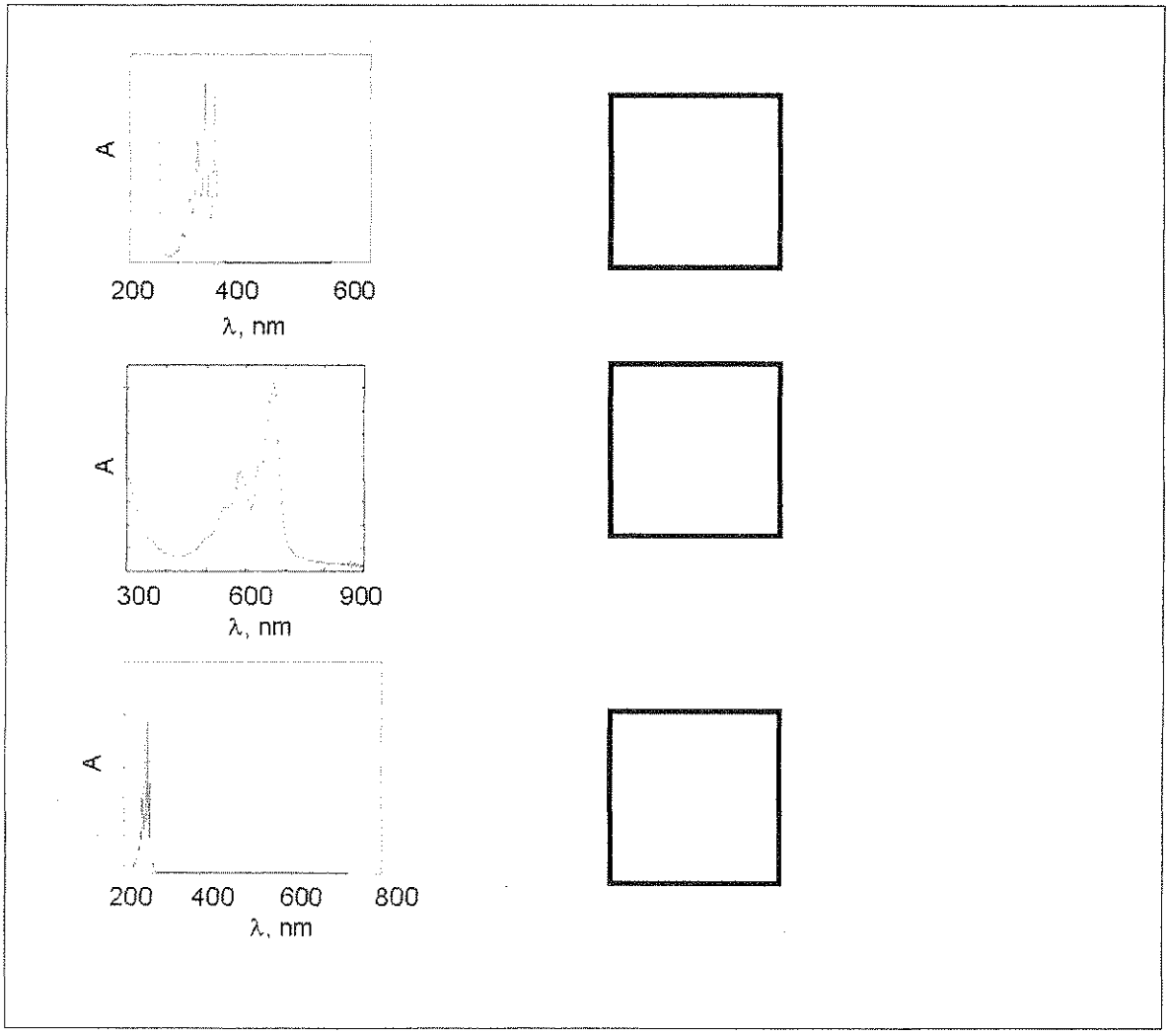
ΔE สำหรับ anthracene:

ΔE สำหรับ pentacene:

จงเรียงลำดับ benzene (**B**), anthracene (**A**), and pentacene (**P**) จาก reactive น้อยที่สุด ไปถึง reactive มากที่สุด โดยนำอักษรย่อไปใส่ในกรอบด้านล่าง

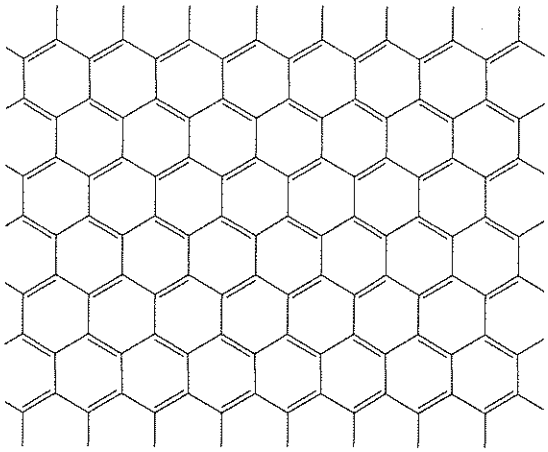
reactive น้อยที่สุด----------> reactive มากที่สุด

v. ข้างล่างนี้คือข้อมูล electronic absorption spectra (molar absorptivity vs. wavelength) ของ benzene (**B**), anthracene (**A**), และ pentacene (**P**) อาศัยความเข้าใจเกี่ยวกับ particle-in-a-box ในเชิงเปรียบเทียบ จงระบุว่าโมเลกุลเหล่านี้สอดคล้องกับสเปกตรัมใด โดยให้เขียนตัวอักษรย่อในกล่องทางด้านขวา



c. กราฟีน (Graphene) คือแผ่นของคาร์บอนที่มีอะตอมคาร์บอนเรียงกันในสองมิติในลักษณะเดียวกับรังผึ้ง เราอาจคิดว่ากราฟีนเป็น PAHs ที่มีความยาวเป็นอนันต์ในสองมิติ Andrei Geim และ Konstantin Novoselov ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี พ.ศ. 2553 สำหรับงานวิจัยที่โด่งดังเกี่ยวกับกราฟีน

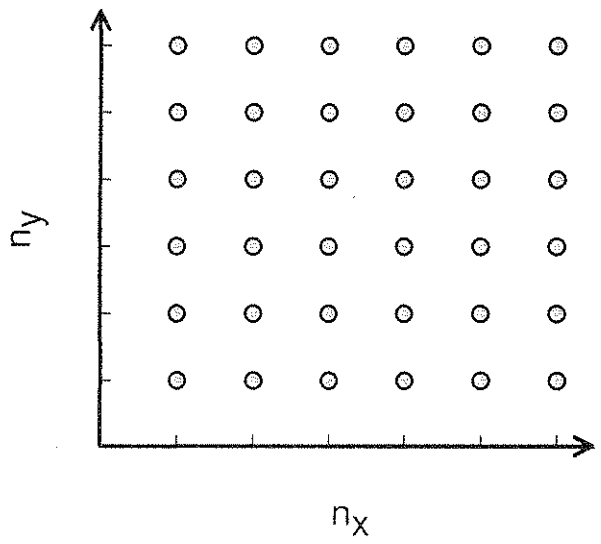
จงพิจารณาแผ่นกราฟีนที่มีความยาว L_x=25 nm และ L_y=25 nm รูปข้างล่างเป็นเพียงส่วนหนึ่งของแผ่นกราฟีนนี้



i. หากรูปหกเหลี่ยมด้านเท่าหนึ่งรูปซึ่งมีคาร์บอน 6 อะตอมมีพื้นที่ประมาณ 52400 pm^2 จงคำนวณจำนวน π อิเล็กตรอนในแผ่นกราฟีนขนาด 25 nm × 25 nm ไม่ต้องคำนึงถึงอิเล็กตรอนบริเวณขอบแผ่น (อิเล็กตรอนที่ไม่อยู่ในหกเหลี่ยมที่เป็นวงสมบูรณ์)

ii. เราสามารถคิดว่า π อิเล็กตรอนในแผ่นกราฟีนเปรียบเสมือนอิเล็กตรอนอิสระในกล่องสองมิติ

ในระบบที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมาก ระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ (highest occupied) จะไม่ได้มีเพียงระดับเดียว แต่จะมี state จำนวนมากที่มีระดับพลังงานเกือบจะเท่ากัน ซึ่งระดับพลังงานที่สูงกว่าระดับพลังงานเหล่านี้จะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ ระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ (highest occupied states) หลายๆ อันรวมกันจะเรียกว่า Fermi level ในกรณีของกราฟีน Fermi level ประกอบไปด้วยคู่อันดับของเลขควอนตัม n_x n_y ที่แตกต่างกันหลายชุดมารวมกัน จงคำนวณพลังงานของ Fermi level ของแผ่นกราฟีนจัตุรัสขนาด 25 nm × 25 nm เทียบกับระดับพลังงานต่ำสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ (lowest filled) แต่ในกรณีนี้ ให้ระดับพลังงานชั้น lowest filled เป็น 0 ได้ เพราะถึงแม้ค่าที่แท้จริงจะไม่ใช่ 0 แต่ก็มีค่าน้อยมาก ในการแก้ปัญหาข้อนี้ นักเรียนอาจใช้กราฟในการแสดงเซตของคู่อันดับ (n_x,n_y) ในระนาบสองมิติ (ดูรูปข้างล่าง) หลังจากนั้น ให้พิจารณาว่าคู่อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเติมลงในระดับพลังงานต่างๆ อย่างไร สำหรับจำนวนอิเล็กตรอนที่มีในแผ่นกราฟีนให้ใช้ตัวเลขจาก part (i) หรือให้ใช้เลข 1000 แทนก็ได้ (แต่อาจไม่ใช่ค่าที่แท้จริง)



iii. การนำไฟฟ้าของวัสดุเฉกเช่นกราฟีนจะแปรผกผันกับช่องว่างระดับพลังงานระหว่าง lowest unoccupied และ highest occupied จงวิเคราะห์และใช้ความเข้าใจเกี่ยวกับ π อิเล็กตรอนใน PAHs และกราฟีน ในการทำนายว่า การนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิคงที่ของแผ่นกราฟีนรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 25 nm × 25 nm มีค่าน้อยกว่า, เท่ากับ หรือ มากกว่า ค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นกราฟีนจัตุรัสขนาด 1 m × 1m (ซึ่งเป็นขนาดที่ใหญ่ที่สุดที่มีในปัจจุบัน) ให้วงกลมรอบคำตอบที่ถูกต้อง

น้อยกว่า (less)	เท่ากับ (equal)	มากกว่า (greater)