

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 1993/94

April 1994

KOE 457 - Kimia Organik Fizik

Masa : 3 jam

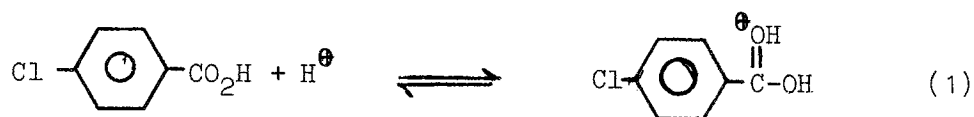
Jawab sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (6 muka surat).

1. Apabila asid p-klorobenzoik dilarutkan di dalam suatu pelarut campuran $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, dua keseimbangan yang mungkin berlaku.



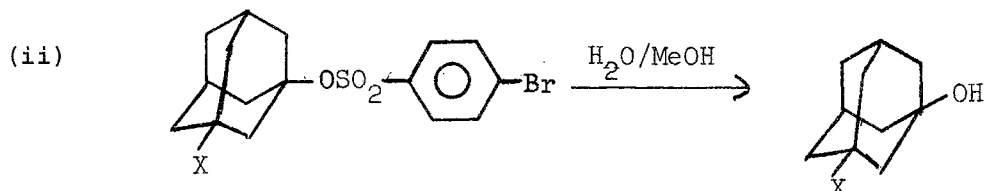
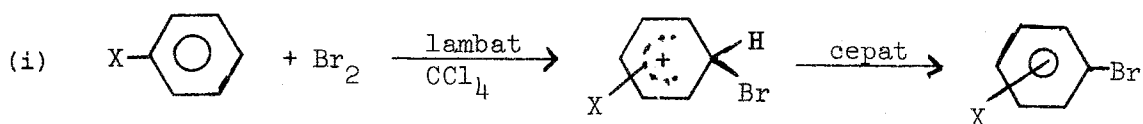
- (a) Terangkan bagaimana kamu boleh menentukan keseimbangan yang mana satu berlaku.

(6 markah)

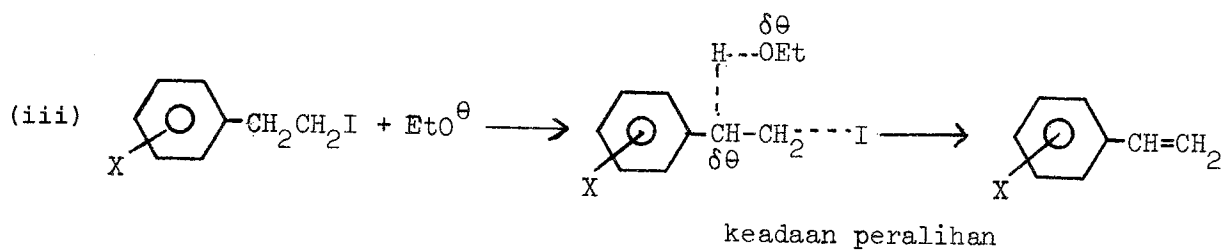
- (b) Asid *p*-klorobenzoik terproton mempunyai nilai pK_a lebih kurang -7. Terangkan bagaimana kamu boleh menentukan nilai pK_a tersebut dengan lebih jitu.

(14 markah)

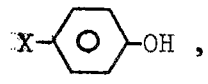
2. (a) Lakarkan secara kasar suatu plot Hammett untuk setiap tindak balas yang berikut (X adalah penukarganti yang diubah).



(KOE 457)



(12 markah)

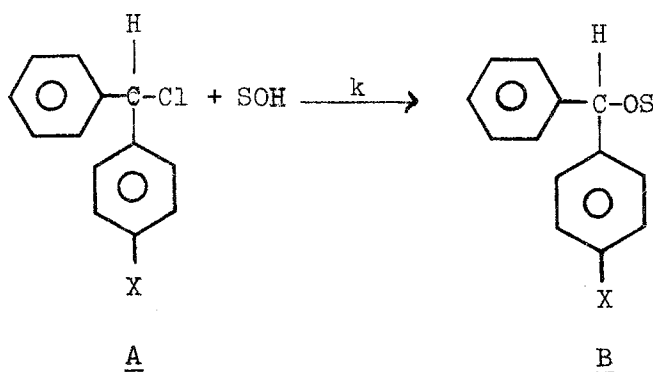
- (b) Nilai-nilai pK_a beberapa fenol, , di dalam air pada suhu 25 °C diberikan dalam jadual yang berikut.

X	H	Me	F	Cl	CN	OMe
pK_a	9.99	10.28	9.89	9.42	7.95	10.20
σ°	0	-0.14	0.15	0.34	0.71	-0.12

Buat suatu plot Hammett dengan σ° dan komen terhadap plot itu.

(8 markah)

3. Bagi tindak balas solvolisis yang berikut (SOH adalah pelarut)



- (a) Apabila $X = \text{Br}$, suatu hasil rasemik B didapati jikalau $\text{SOH} = \text{H}_2\text{O}$ tetapi hasil B itu aktif optis jikalau $\text{SOH} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Terangkan.

(8 markah)

- (b) Terangkan kesan terhadap kadar tindak balas apabila X ditukar daripada H kepada OCH_3 .

(4 markah)

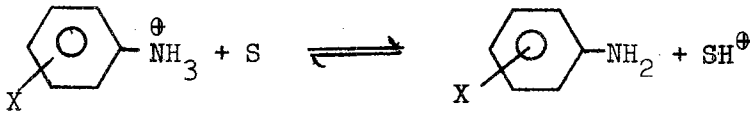
- (c) LiClO_4 ditambah kepada campuran tindak balas untuk $\text{SOH} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Lakarkan secara kasar plot k berlawanan kepekatan LiClO_4 yang ditambah. Terangkan plot kamu.

(8 markah)

4. Huraikan kegunaan (a) isotop, (b) stereokimia dan (c) persamaan Hammett dalam pengkajian mekanisme tindak balas dalam bidang kimia organik. Kamu perlu tunjukkan DUA contoh untuk setiap kes.

(20 markah)

5. (a) Bagi keseimbangan yang berikut



S = pelarut

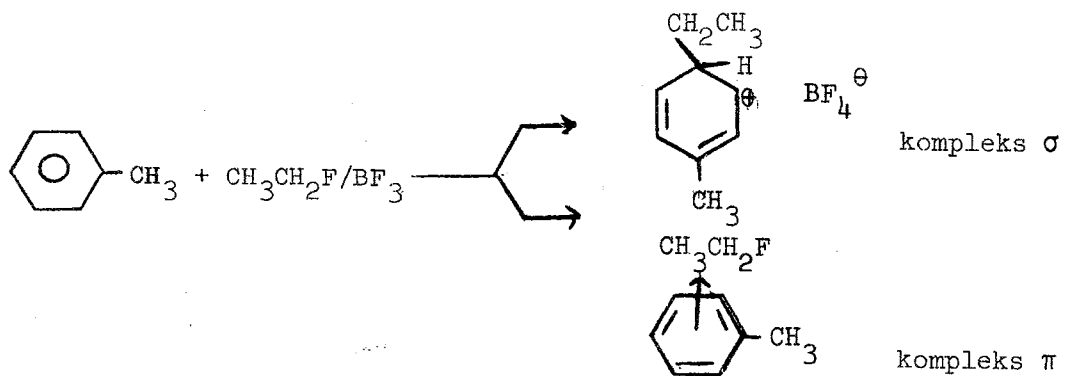
- (i) Terbitkan fungsi keasidaan H_0 . (4 markah)
- (ii) Huraikan bagaimana kamu boleh menentukan nilai H_0 bagi suatu campuran H_2SO_4/H_2O (1:1 % berat).

(8 markah)

- (b) Dua asid HA_1 dan HA_2 mempunyai nilai pK_a 0 dan -1 masing-masing. Hitungkan nilai pH setiap larutan 0.1 M HA_1 dan HA_2 di dalam air. Bolehkah kekuatan dua larutan asid tersebut dibezakan dengan sebuah pH meter yang jitunya 0.001 unit pH?

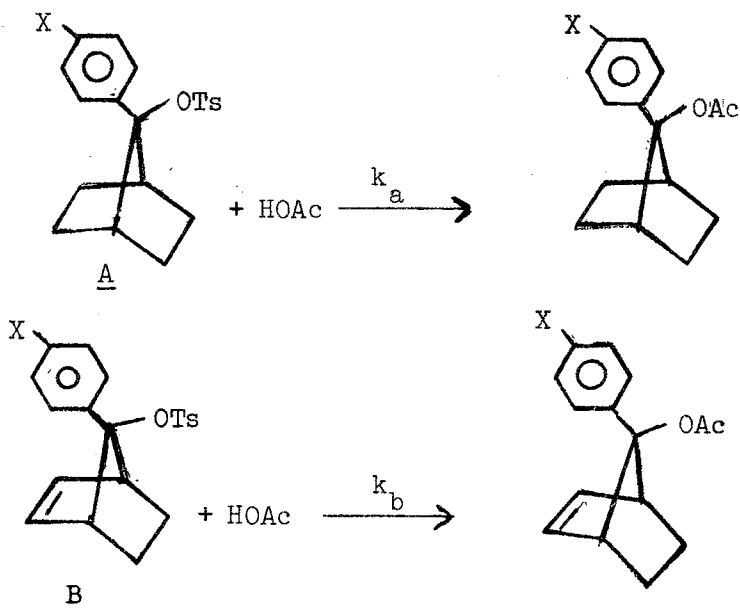
(8 markah)

6. (a) Terangkan bagaimana kamu boleh menentukan hasil mana (kompleks σ atau π) yang terbentuk dalam tindak balas yang berikut.



(10 markah)

(b) Bagi solvolisis sebatian A dan sebatian B yang berikut,



terangkan mengapa $k_a = k_b$ apabila $X = \text{OMe}$ tetapi

$k_b > k_a$ apabila $X = \text{NO}_2$.

(10 markah)

7. (a) Penukarganti dan pelarut mempengaruhi mekanisme tindak balas. Berikan SATU contoh bagi setiap kes.

(10 markah)

(b) Berikan SATU contoh untuk setiap sebutan yang berikut.

- (i) pasangan ion rapat
- (ii) kesan garam istimewa
- (iii) ion karbonium tak klasikal
- (iv) anjakan aril

(10 markah)

oooOooo