

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA
Peperiksaan Semester Pertama

Sidang 1987/88

KFA 372/3 - Kimia Fizik II

KFP 372/3 - Kimia Fizik II

Tarikh: 6 November 1987

Masa: 9.00 pagi - 12.00 t/hari
(3 jam)

Jawab LIMA soalan, TIGA dari Bahagian A dan DUA dari Bahagian B.

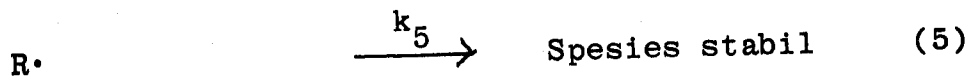
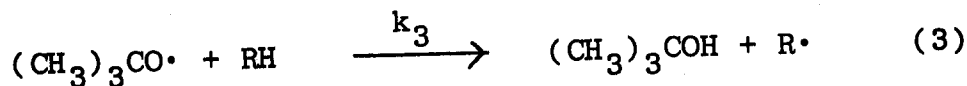
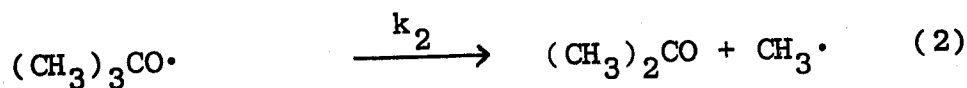
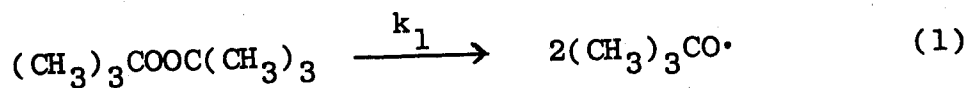
Jawab tiap-tiap soalan dalam muka surat yang baru.

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

Bahagian A

Jawab TIGA soalan.

1. Penceraian t-butyl peroksida di dalam pelarut RH dicadangkan berlaku mengikut mekanisme berikut:



- (a) Dari mekanisme tersebut, berikan contoh-contoh bagi tindakbalas berturut-turut dan tindakbalas selari.

(10 markah)

- (b) Nyatakan eksperimen-eksperimen atau langkah-langkah yang perlu diambil untuk membuktikan mekanisme tersebut.

(30 markah)

.../2

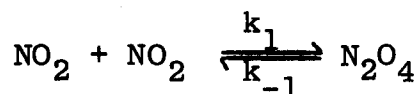
- (c) Terbitkan ungkapan kadar bagi penghabisgunaan $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$, dan pembentukan $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_4 dan $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

(40 markah)

- (d) Apabila tindakbalas itu dilakukan di dalam t-butil benzena sebagai pelarut, pemalar kadar bagi penghabisgunaan $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ialah 1.1×10^{16} eksp $(-159 \text{ kJ mol}^{-1}/\text{RT}) \text{ s}^{-1}$ dan nisbah mol t-butil alkohol/aseton ialah 0.75/1.25, kirakan nilai-nilai k_2 dan k_3 [RH] pada 100°C .

(20 markah)

2. Tindakbalas berikut



boleh dikajikan oleh kaedah kekenduran. Terbitkan hubungan di antara masa kekenduran dengan pemalar-pemalar kadar k_1 dan k_{-1} .

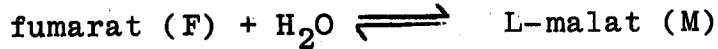
(60 markah)

Dalam suatu eksperimen kekenduran, $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ digunakan. N_2O_4 itu dibenarkan mencapai keadaan keseimbangan dengan NO_2 pada suatu suhu tetap, T. Suhu sistem itu dinaikkan ke 25°C dalam masa nanosaat. Masa kekenduran pada suhu 25°C bagi sistem itu ialah $3 \times 10^{-7} \text{ s}$. Pemalar keseimbangan, K, bagi tindakbalas tersebut ialah 5×10^4 pada suhu itu. Kirakan k_1 dan k_{-1} .

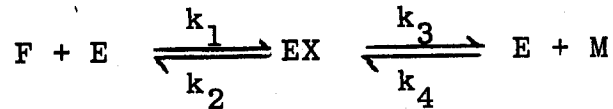
(40 markah)

3. Jawab samaada (a) atau (b)

(a) Bagi tindakbalas yang dimangkinkan oleh enzim fumarase (E)



Mekanismenya dicadangkan berikut:



Jika kepekatan enzim yang kecil digunakan, tunjukkan bahawa

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{(V_F/K_F) [F] - (V_M/K_M) [M]}{1 + [F]/K_F + [M]/K_M}$$

Di persamaan ini,

$$V_F = k_3 [E]_0 \quad K_F = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

$$V_M = k_2 [E]_0 \quad K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_4}$$

(100 markah)

ATAU

(b) Bincangkan permangkinkan enzim termasuk ciri-ciri tindakbalas enzim, dasar bagi kecekapan enzim sebagai mangkin, mekanisme tindakbalas enzim, pengaruh pH dan suhu dan ciri-ciri lain yang difikirkan penting.

(100 markah)

.../4

4. Terbitkan pemalar kadar bagi tindakbalas penggabungan dwimolekul bagi dua atom berdasarkan teori keadaan peralihan pada suhu T . Jisim setiap atom ialah m , jarak di antara atom dalam kompleks yang diaktifkan ialah σ dan tenaga pengaktifan ialah sifar.

Tunjukkan pemalar kadar yang diperolehi itu sama dengan pemalar kadar yang diterbitkan berdasarkan teori pelanggaran.

(100 markah)

Bahagian B

Jawab DUA soalan sahaja.

5. (a) Nyatakan ciri-ciri untuk mengenali samaada pempolimeran sebagai pempolimeran tangga atau pempolimeran rantai.

(30 markah)

- (b) Tunjukkan secara ringkas hubungan di antara berat molekul polimer dengan sifat-sifat mekaniknya.

(20 markah)

- (c) Bincangkan kemungkinan pengsiklikan dalam pempolimeran di antara $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ dengan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, (m mempunyai nilai-nilai dari 1 ke 9).

Di peringkat manakah dalam tindakbalas ini pengsiklikan dapat terjadi? Terangkan faktor-faktor yang menentukan samaada pembentukan polimer gelangan atau polimer linear adalah sebagai tindakbalas yang lebih utama.

(50 markah)

.../5

6. (a) Tuliskan suatu set tindakbalas pempolimeran radikal bebas untuk setiap peringkat iaitu pemulaan, perambatan, pemindahan rantai dan pengakhiran bagi pempolimeran vinil asetat yang prosesnya dimulakan secara fotolisis. Jika karbon tetraklorida ditambahkan ke sistem, huraikan kesan dari pemindahan rantai ke atas komposisi polimer dan purata berat molekulnya?

(50 markah)

- (b) Stirena dengan kepekatan $6.2 \text{ mol } \ell^{-1}$ dalam suatu pelarut benzena bersama dengan suatu pemula peroksida kepekatan $3.2 \text{ g } \ell^{-1}$ mengalami pempolimeran dengan kadar $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1} \text{ s}^{-1}$. Polimer yang dihasilkan mempunyai purata bilangan berat molekul, $\bar{M}_n = 200,000$. Hitunglah kadar pempolimeran dan purata-bilangan berat molekul yang diperolehi dari stirena $5.5 \text{ mol } \ell^{-1}$ dan peroksida $4.5 \text{ g } \ell^{-1}$.

Anggapkan bahawa kecekapan pemulaan adalah sama bagi kedua-dua proses dan pengakhiran seluruhnya dengan cara perpaduan.

(50 markah)

7. (a) Bincangkan prinsip-prinsip yang menjadi asas bagi penentuan purata-kelikatan berat molekul suatu polimer dari pengukuran kelikatan larutan. Berikan julat berat molekul yang boleh didapati dari kaedah ini.

(50 markah)

(b) Kelikatan relatif suatu larutan polimer yang mengandung 1.00 g polimer dalam 100 cm³ adalah 2.80. Satu larutan lain mempunyai kepekatan setengah daripadanya memberikan kelikatan relatif 1.80.

- (i) Hitunglah kelikatan intrinsik.
- (ii) Dengan kaedah geraf dari data di atas akan menghasilkan satu garis lurus, hitunglah nilai kelikatan intrinsik.
- (iii) Jika nilai pemalar K dan a dalam persamaan Mark-Houwink masing-masing ialah 5.00×10^{-4} dan 0.60, hitunglah berat molekul polimer tersebut.

(50 markah)

ooo0ooo

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Pusat Pengajian Sains Kimia

Pemalar Asas dalam Kimia Fizik

<u>Simbol</u>	<u>Keterangan</u>	<u>Nilai</u>
N_A	Nombor Avogadro	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
F	Pemalar Faraday	96,500 C mol ⁻¹ , atau coulomb per mol, elektron
e	Cas elektron	4.80×10^{-10} esu 1.60×10^{-19} C atau coulomb
m_e	Jisim elektron	9.11×10^{-28} g 9.11×10^{-31} kg
m_p	Jisim proton	1.67×10^{-24} g 1.67×10^{-27} kg
h	Pemalar Planck	6.626×10^{-27} erg s 6.626×10^{-34} J s
c	Halaju cahaya	3.0×10^{10} cm s ⁻¹ 3.0×10^8 m s ⁻¹
R	Pemalar gas	8.314×10^7 erg K ⁻¹ mol ⁻¹ 8.314 J K ⁻¹ mol ⁻¹ 0.082 l atm K ⁻¹ mol ⁻¹ 1.987 cal K ⁻¹ mol ⁻¹
k	Pemalar Boltzmann	1.380×10^{-16} erg K ⁻¹ molekul ⁻¹ 1.380×10^{-23} J K ⁻¹ molekul ⁻¹
B		981 cm s ⁻² 9.81 m s ⁻²
1 atm		76 cmHg 1.013×10^6 dyn cm ⁻² $101,325$ N m ⁻²
$2.303 \frac{RT}{F}$		0.0591 V, atau volt, pada 25 °C

Berat Atom yang Berguna

H = 1.0	C = 12.0	I = 126.9	Fe = 55.8	As = 74.9
Br = 79.9	Cl = 35.5	Ag = 107.9	Pb = 207.0	
Na = 23.0	K = 39.1	N = 14.0	Cu = 63.5	
O = 16.0	S = 32.0	P = 31.0	Ca = 40.1	