

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA
Peperiksaan Kursus Semasa Cuti Panjang
Sidang Akademik 1994/95
Jun 1995
KTA 213 Kimia Bersistem
Masa : [2 jam]

Jawab sebarang **EMPAT** soalan sahaja.

Hanya **EMPAT** Jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi **LIMA** soalan semuanya bersama lampiran Jadual Karakter (4 + 2 muka surat).

1. (a) Sebatian-sebatian halogen diborana, X_2B-BX_2 dengan X sebagai unsur fluorin atau klorin mempunyai dua konformasi yang berbeza. Struktur asas bagi sebatian X_2B-BX_2 ialah,

- (i) Lukiskan kedua-dua konformasi tersebut dan berikan kumpulan titik bagi kedua-dua struktur tersebut.
- (ii) Dengan menggunakan fungsi dasar kartes bagi setiap atom iaitu, Γ_{3n} dapatkan perwakilan takterturunkan bagi salah satu daripada konformasi tersebut.
- (iii) Bagi konformasi yang sama cirikan jalur-jalur getaran yang aktif *infra merah* dan/atau *Raman* yang diramalkan untuk ikatan B—X pada konformasi tersebut.

(18 markah)

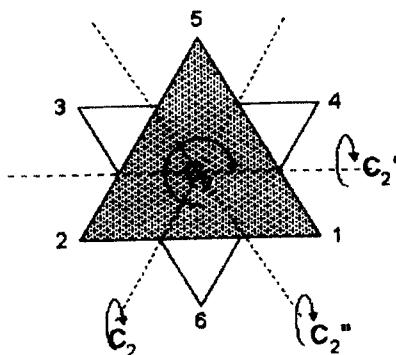
(b) Berikan penjelasan bagi kenyataan-kenyataan berikut:

- (i) Nilai afiniti proton bagi sesuatu sebatian adalah berkadar sanggeng dengan kekuatan keasidannya.
- (ii) Asid lembut tidak semestinya asid yang kuat.

(7 markah)

2. (a) Dengan menggunakan gambarajah berikut:

- (i) Isikan ruang-ruang kosong bagi proses pendaraban untuk kumpulan titik D_3 .



| D_3 | E | C_3 | C_3^2 | C_2 | C_2' | C_2'' |
|---------|---|-------|---------|--------|---------|---------|
| C_3 | | | C_3^2 | | | C_2'' |
| C_3^2 | | | | C_3 | C_2'' | |
| C_2 | | | | C_2' | E | |

(10 markah)

- (ii) Berpadukan gambarajah di atas tunjukkan bagaimana proses pendaraban $C_3 \cdot C_2' = C_2''$ diperolehi.

(5 markah)

- (b) Berikan persamaan bagi penyediaan setiap sebatian-sebatian hasil dengan menggunakan sebatian-sebatian permulaan (yang telah diberikan) bersama reagen-reagen lain.

| SEBATIAN PERMULAAN | | HASIL |
|--------------------|-----------------------------|---|
| (i) | $(\text{Cl}_2\text{PN})_3$ | $\longrightarrow ((\text{OCH}_3)_2\text{PN})_3$ |
| (ii) | $\text{Li}(\text{CH}_3)$ | $\longrightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4$ |
| (iii) | $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ | $\longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{BOC}_2\text{H}_5$ |
| (iv) | S_2Cl_2 | $\longrightarrow \text{S}_4\text{N}_4$ |

(10 markah)

3. (a) Bagi jadual karakter yang bersesuaian, dapatkan spesies simetri untuk orbital-orbital d bagi sebatian SF_6 .

(5 markah)

- (b) Lukiskan struktur-struktur bagi P_4 , P_4O_6 dan P_4O_{10} . Bincangkan tentang perubahan nombor pengoksidaan unsur fosforus, apabila ia tindak balas dengan oksigen seperti berikut:



(8 markah)

- (c) Tulis satu essei ringkas menekankan perbezaan kaedah penyediaan, struktur, sifat kimia bagi sebatian-sebatian gelang P-N dan S-N.

(12 markah)

4. Berikan penjelasan ringkas tentang kenyataan-kenyataan berikut:

- (a) Tren untuk kekuatan bes bagi sebatian-sebatian terbitan amina ialah; $(CH_3)_3N > NF_3 > NH_3$; sementara kekuatan asid untuk sebatian-sebatian boron ialah; $BH_3 > BF_3 > (CH_3)_3B$.
- (b) Kekuatan bes-bes amina di dalam fase gas dan di dalam larutan akueus menunjukkan tertib turutan yang berlawanan, iaitu, di dalam fasa gas: $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$.
- (c) Sebatian rantai S_xN_x menunjukkan keupayaan untuk berkonduksi elektron, tetapi sebatian gelang S_xN_x tidak menunjukkan sifat kekonduksian.
- (d) Pembentukkan hasil di dalam tindak balas takorganik dapat dijelaskan dengan menggunakan konsep asid bes *Lewis* atau *Bronstead*.

(25 markah)

5. (a) Lukiskan struktur satu molekul sebagai contoh bagi setiap kumpulan titik berikut.

(i) D_{5h}

(ii) C_{4v}

(iii) C_3

(iv) D_{2d}

(v) C_i

(10 markah)

- (b) AlF_3 tidak larut di dalam larutan HF, tetapi apabila NaF dimasukkan ke dalam larutan tersebut AlF_3 menjadi larut. Apabila larutan tersebut dimasukkan BF_3 mendakan AlF_3 diperolehi kembali. Jelaskan perhatian tersebut.

(10 markah)

- (c) Unsur boron dan nitrogen dapat membentuk gelang empat ahli dan gelang enam ahli. Bincangkan dengan ringkas tindak balas yang terlibat dan sifat kimia gelang-gelang tersebut.

(5 markah)

oooOOOooo

/4

THE AXIAL GROUPS

► The C_n Groups

| C_2 | E | C_2 | | |
|-------|-----|-------|------------------|---------------------|
| A | 1 | 1 | z, R_z | x^2, y^2, z^2, xy |
| B | 1 | -1 | x, y, R_x, R_y | yz, zx |

► The C_{nv} Groups

| C_{2v} | E | C_2 | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma'_v(yz)$ | |
|----------|-----|-------|----------------|-----------------|----------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x, R_y |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | y, R_x |

| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | | |
|----------|-----|--------|-------------|----------------------|-----------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | R_z | xy |
| E | 2 | -1 | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | $(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$ |

| C_{4v} | E | $2C_4$ | C_2 | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | | |
|----------|-----|--------|-------|-------------|-------------|----------------------|------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | $x^2 - y^2$ |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | xy |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | (xz, yz) |

| O_h | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_2 (= C_4^2)$ | i | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ | | |
|----------|-----|--------|--------|--------|------------------|-----|--------|--------|-------------|-------------|---------------------------------|--|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2 + z^2$ | |
| A_{2g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | |
| E_g | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | -1 | 2 | 0 | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ | |
| T_{1g} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | (R_x, R_y, R_z) | |
| T_{2g} | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | 3 | -1 | 0 | -1 | 1 | (xz, yz, xy) | |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_{2u} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | | |
| E_u | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | -2 | 0 | 1 | -2 | 0 | | |
| T_{1u} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | -1 | 0 | 1 | 1 | (x, y, z) | |
| T_{2u} | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -3 | 1 | 0 | 1 | -1 | | |

► The C_{nh} Groups

| C_{2h} | E | C_2 | i | σ_h | |
|----------|-----|-------|-----|------------|------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| B_g | 1 | -1 | 1 | -1 | R_x, R_y |
| A_u | 1 | 1 | -1 | -1 | z |
| B_u | 1 | -1 | -1 | 1 | x, y |

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | | |
|-------|-----|--------|--------|--------|-------------|---------------------------------|----------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2 + z^2$ | |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ | |
| T_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | (R_x, R_y, R_z) | (xy, xz, yz) |
| T_2 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | | |

► *D_{nh} Groups*

- 6 -

(KTA 213)

| D_{2h} | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | i | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ | | |
|----------|-----|----------|----------|----------|-----|--------------|--------------|--------------|-------|-----------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | x^2, y^2, z^2 |
| B_{1g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | xy |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | R_y | xz |
| B_{3g} | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | R_x | yz |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| B_{1u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | y | |
| B_{3u} | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | x | |

| D_{3h} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | σ_h | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | (x axis coincident with C_3) |
|----------|-----|--------|--------|------------|--------|-------------|---------------------------------|
| A'_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| A'_2 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | R_z |
| E' | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | (x, y) |
| A''_1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | |
| A''_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | z |
| E'' | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | (R_x, R_y) |
| | | | | | | | (xz, yz) |

| D_{4h} | E | $2C_4$ | C_2 | $2C'_2$ | $2C''_2$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | (x axis coincident with C'_2) |
|----------|-----|--------|-------|---------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $x^2 - y^2$ |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | xy |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | (x, y) |

| D_{5h} | E | $2C_5$ | $2C_3$ | C_2 | $3C'_2$ | $3C''_2$ | i | $2S_5$ | $2S_6$ | σ_h | $3\sigma_d$ | $3\sigma_e$ | (x axis coincident with C'_2) |
|----------|-----|--------|--------|-------|---------|----------|-----|--------|--------|------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| E_g | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) |
| E_{2g} | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | (xz, yz) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | z |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| E_{1u} | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | -2 | -1 | 1 | 2 | 0 | 0 | (x, y) |
| E_{2u} | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | -2 | 1 | 1 | -2 | 0 | 0 | |

► *The D_{nd} Groups*

| D_{2d} | E | $2S_4$ | C_2 | $2C'_2$ | $2\sigma_d$ | (x axis coincident with C'_2) |
|----------|-----|--------|-------|---------|-------------|----------------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $x^2 - y^2$ |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | xy |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ |
| | | | | | | (xz, yz) |

| D_{3d} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | i | $2S_6$ | $3\sigma_d$ | (x axis coincident with C_2) |
|----------|-----|--------|--------|-----|--------|-------------|---------------------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | R_z |
| E_g | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | (R_x, R_y) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | $(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$ |
| A_{2u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | z |
| E_u | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | (x, y) |