

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama  
Sidang Akademik 2005/2006

November 2005

**KFE 331 – Tajuk-Tajuk Kini Dalam Kimia Fizik**

Masa: 3 jam

---

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi LIMA muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

Anda perlu menjawab SEMUA soalan daripada Bahagian A dan sebarang TIGA soalan daripada Bahagian B.

Jawab LIMA soalan sahaja. Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

**BAHAGIAN A**

Jawab SEMUA soalan.

1. (a) Nyatakan dua kaedah pengoptimuman geometri yang selalu digunakan. Tanpa menggunakan ekspresi matematik, perihalkan dan nyatakan kelebihan dan kekurangan kedua-dua kaedah tersebut. (8 markah)
  - (b) Apakah yang dimaksudkan dengan tenaga korelasi? Kaedah manakah yang mengambilkira kesan ini. (2 markah)
  - (c) Kirakan bilangan fungsi basis bagi siklopropana dengan menggunakan set basis 3-21G. (2 markah)
  - (d) Dengan memilih teknik yang bersesuaian, tuliskan langkah-langkah asas yang terlibat untuk menjalankan pengiraan atau simulasi yang melibatkan kaedah (i) mekanik kuantum dan (ii) mekanik molekul. (8 markah)
2. (a) Berikan persamaan tenaga bagi kaedah mekanik molekul dalam simulasi melibatkan makromolekul dan terangkan setiap ungkapan tenaga dan prinsip yang terlibat. (6 markah)
  - (b) Berikan DUA contoh aplikasi bagi kaedah mekanik molekul yang sesuai dan DUA contoh yang tidak sesuai. Nyatakan alasan anda. (5 markah)
  - (c) Dengan menggunakan penskelan piawai bagi prosedur Hartree Fock, anggarkan tempoh masa pengiraan untuk sikloheksana berbanding siklopropana. (4 markah)
  - (d) Tenaga orbital molekul Hückel bagi fulvena, sejenis isotop bagi benzena, adalah dalam susunan menaik iaitu -2.115, -1.00, -0.61, 0.254, 1.618 dan 1.1861 dalam unit  $|\beta|$ . Sementara tenaga orbital molekul bagi benzena adalah -2.00, -1.00, -1.00, 1.00, 1.00 dan 2.00 dalam unit yang sama.  
  
Berdasarkan data di atas, anggarkan tenaga bagi fulvena berbanding benzena dan nyatakan struktur manakah yang lebih stabil. Diberi  $\beta = -18$  kcal mol<sup>-1</sup>. (5 markah)

...3/-

**BAHAGIAN B**

Jawab TIGA soalan sahaja.

3. (a) Terangkan bagaimanakah suhu peralihan kaca terjadi pada suatu molekul polimer. Penerangan anda mestilah merujuk kepada pergerakan molekul polimer apabila suatu polimer dilebur dan disejukkan semula. (6 markah)
- (b) Dengan menggunakan prinsip isipadu bebas, bincangkan bagaimanakah faktor-faktor berikut mempengaruhi suhu peralihan kaca bagi suatu polimer.
- (i) berat molekul,
  - (ii) cabangan
  - (iii) rangkai silang
- (6 markah)
- (c) Suatu model mengandungi dua unsur iaitu spring yang mempunyai modulus,  $E = 2 \times 10^9 \text{ N m}^{-2}$  dan daspot dengan kelikatan,  $\eta = 5 \times 10^{13} \text{ N s m}^{-2}$  disusun secara bersiri. Kirakan
- (i) masa pengenduran bagi model ini,
  - (ii) tegasan pada masa pengenduran sekiranya model ini diberi terikan sebanyak 5 %,
  - (iii) modulus tegasan pengenduran pada masa pengenduran (i),
  - (iv) tegasan pada model selepas 12 jam, sekiranya satu spring yang mempunyai modulus,  $E = 8 \times 10^6 \text{ N m}^{-2}$  ditambah selari dengan model ini dan terikan diberikan sebanyak 10 % .
- (8 markah)
4. (a) Terangkan bagaimanakah pembelauan sinar-X boleh digunakan untuk mengenalpasti terbentuknya hablur di dalam sampel polimer. (5 markah)
- (b) Terangkan bagaimana dan kenapa molekul polimer menghablur. Penerangan anda mestilah merujuk kepada kesan termodinamik suatu polimer yang dileburkan dan disejukkan. (10 markah)

- (c) Sampel leburan homopolimer telah dihablurkan dengan suhu penghabluran,  $T_c$ , di antara 270 ke 330 K. Dengan menggunakan alat kalorimeter Pengimbasan Pembezaan, suhu lebur,  $T_m$ , bagi homopolimer tersebut diperoleh seperti yang ditunjukkan dalam jadual berikut;

$T_c/K$	270.0	280.0	290.0	300.0	310.0	320.0	330.0
$T_m/K$	290.0	296.5	302.5	309.0	315.0	321.0	327.5

Tentukan suhu lebur keseimbangan bagi homopolimer ini.

(5 markah)

5. (a) Berikan TIGA jenis monomer yang dapat dipolimerkan melalui pempolimeran radikal bebas dan lukiskan struktur kimia monomer tersebut.

(6 markah)

- (b) Pempolimeran radikal bebas daripada monomer melibatkan langkah-langkah pemulaan, perambatan dan penamatan. Jika diandaikan bahawa penamatan hanya berlaku dengan disproposinasi dan pemindahan rantai, tunjukkan persamaan darjah pempolimeran, DP, dapat diberikan sebagai ;

$$DP = \frac{k_p[M]}{k_t[HX] + 2(k_i k_t)^{1/2} [I]^{1/2}}$$

dengan  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  dan  $k_f$  masing-masing ialah pemalar pemulaan, perambatan, penamatan dan pemindahan rantai dan  $[M]$ ,  $[HX]$  dan  $[I]$  masing-masing ialah kepekatan monomer, agen pemindahan dan pemula. (Nyatakan semua andaian yang dibuat dalam pembuktian ini).

(7 markah)

- (c) Etilena dengan kepekatan  $200 \text{ g cm}^{-3}$  di dalam toluena telah dipolimerkan dengan menggunakan AIBN sebagai pemula dengan kepekatan  $1.64 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$  pada suhu  $60^\circ\text{C}$ . Kirakan kadar pempolimeran bagi polietilena yang dihasilkan dengan andaian tindak balas pemindahan rantai TIDAK berlaku.

Diberi pemalar kadar bagi langkah pemulaan adalah  $8.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , perambatan adalah  $2.67 \times 10^2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dan penamatan adalah  $7.3 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

(7 markah)

...5/-

6. (a) Suhu peralihan kaca suatu polimer yang diukur secara dinamik pada frekuensi 5 Hz ialah  $-55^{\circ}\text{C}$ . Tanpa sebarang maklumat lain, anggarkan suhu peralihan kaca bagi polimer ini jika frekuensi ditingkatkan kepada 40 kHz.  
(4 markah)
- (b) Sekiranya suhu peralihan kaca pada polimer di bahagian 6(a) mempunyai tenaga pengaktifan ketara  $220 \text{ kJ mol}^{-1}$ , kirakan suhu peralihan kaca pada frekuensi 40 kHz.  
(4 markah)
- (c) Terbitkan satu persamaan, kelikatan suatu bendalir Newtonian berdasarkan alat "viskometer kon dan plat". Nyatakan semua andaian yang digunakan.  
(12 markah)
7. (a) Terangkan maksud bendalir Newtonian dan bendalir bukan Newtonian bagi suatu polimer.  
(6 markah)
- (b) Satu acuan pada alat pengacuanan penyuntikan mempunyai dua rongga yang perlu dipenuhi serentak oleh polimer. Setiap rongga disambungkan dengan saluran pembawa untuk mengalirkan polimer dari pengisi ke rongga. Sekiranya data seperti berikut diberikan, kirakan jejari relatif kedua-dua saluran pembawa pada alat ini.
- Isipadu rongga A adalah 2 kali isipadu rongga B.  
Panjang saluran pembawa ke rongga A adalah 1.5 kali lebih panjang daripada saluran pembawa ke rongga B.  
Pencirian rheologi untuk bendalir polimer ini dapat dimodelkan menggunakan hukum-kuasa dan indeks hukum-kuasa adalah 0.37.  
Pengaliran yang berlaku di dalam rongga diabaikan.
- (14 markah)