



Instruksi Umum



Tulis jawaban hanya dengan pena. Gunakan kalkulator yang tak bisa diprogram.

Ujian teori ini terdiri dari **63 halaman**, tidak termasuk instruksi umum.

Pada ujian ini terdapat **9 pertanyaan**.

Anda diberikan waktu selama **5 jam** untuk mengerjakan ujian.

Anda boleh mulai bekerja setelah diberi perintah untuk **MULAI**.

Tulis semua jawaban dengan pena di dalam kotak yang telah disediakan pada **lembar jawaban (answer sheets)**. Gunakan halaman belakang lembar soal untuk corat-coret. Ingat, jawaban yang ditulis di luar kotak pada lembar jawaban tidak akan dinilai.

Tuliskan tahap-tahap perhitungan di dalam kotak pada lembar jawaban. Nilai maksimum hanya diberikan untuk jawaban yang benar dan disertai langkah-langkah pengerjaannya.

Pengawas ujian akan mengingatkan ketika waktu ujian tersisa **30 menit**.

Anda **harus BERHENTI** bekerja, ketika waktu ujian dinyatakan telah habis. Jika tidak, anda akan diberikan nilai 0.

Soal versi bahasa Inggris dari penyelenggara juga tersedia jika Anda memerlukannya untuk klarifikasi.

Anda tidak boleh meninggalkan ruang ujian tanpa izin dari pengawas. Angkat tangan jika Anda memerlukan bantuan (seperti kalkulator Anda tidak berfungsi atau ingin ke kamar kecil) dan tunggu sampai pengawas menghampiri Anda.

SEMOGA SUKSES!

Theory IChO 2020



GO-2

Indonesia (Indonesia)

Soal & Informasi Penilaian

Soal No	Judul	Nilai Total	% dari Nilai Total
1	Dua Keindahan Turki: Kucing Van dan Kucing Ankara	24	8
2	Kisah Tentang Zat Antara Reaktif	77	10
3	(±)- <i>Coerulescine</i>	51	8
4	Simetri Itu Penting!	66	10
5	Konya, Wortel, Beta-Karoten, Vitamin-A, Sistem Imun, Penglihatan	100	14
6	Termodinamika dalam Perjalanan Antarbintang	80	12
7	<i>Phthalocyanines</i>	85	12
8	Senyawa Boron dan Penyimpanan Hidrogen	58	14
9	Penentuan Kandungan Ion Logam Berat	100	12
	TOTAL	641	100

Theory IChO 2020



GO-3

Indonesia (Indonesia)

Penyusun

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Tetapan dan Persamaan

Bilangan Avogadro	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Tetapan Boltzmann	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Tetapan gas umum	$R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm LK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Kecepatan cahaya	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Tetapan Planck	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Tetapan Faraday	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Massa elektron	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Tekanan standar	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Tekanan atmosfer	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
nol derajat Celsius	273.15 K
1 pikometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometer (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Muatan elektron	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Persamaan gas ideal	$PV = nRT$

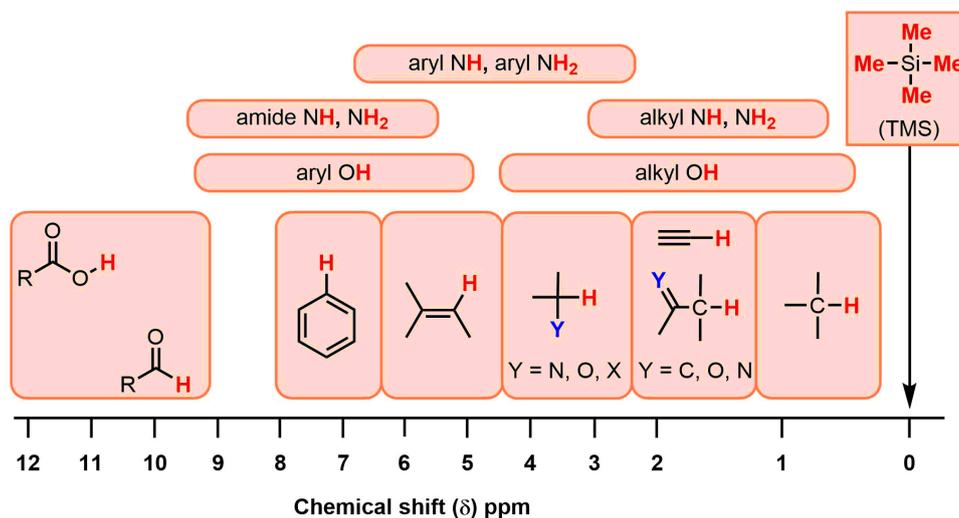


Tetapan dan Persamaan

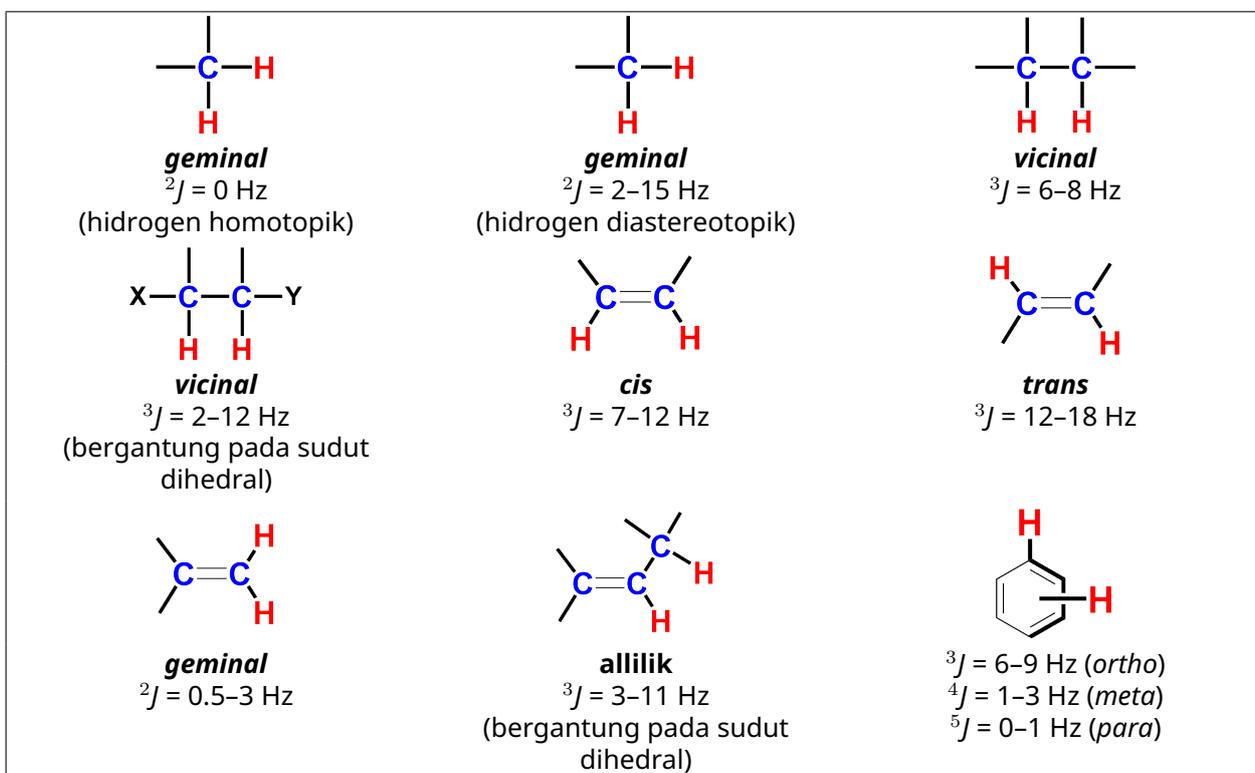
Entalpi	$H = U + PV$
Energi bebas Gibbs	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Perubahan entropi	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, dengan q_{rev} adalah kalor untuk proses reversibel
Perubahan entropi	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (untuk proses pemuaian gas ideal secara isothermal)
Persamaan Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energi foton	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Persamaan laju bentuk integral	
Reaksi orde-0	$[A] = [A]_0 - kt$
Reaksi orde-1	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Reaksi orde-2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Persamaan Arrhenius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Persamaan kurva kalibrasi linier	$y = mx + n$
Persamaan Lambert-Beer	$A = \epsilon lc$



Geseran Kimia

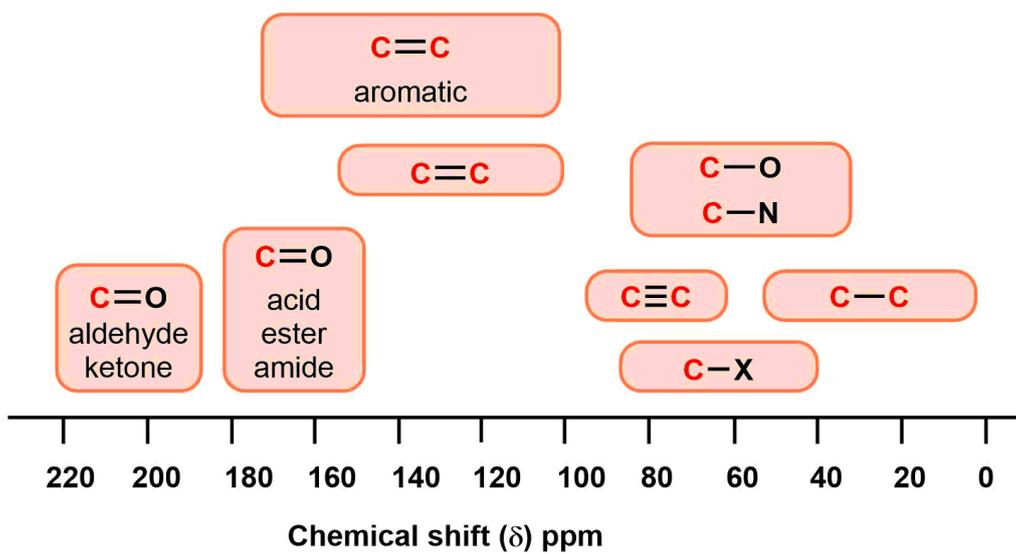


Tetapan Kupling Umum





Geseran Kimia





Tabel Frekuensi Serapan IR

Gugus Fungsi	Tipe Vibrasi	Rentang Frekuensi Absorpsi (cm^{-1})	Intensitas
Alkohol			
O-H	(ulur, ikatan-H)	3600-3200	kuat, melebar
	(ulur, bebas)	3700-3500	kuat, tajam
C-O	(ulur)	1150-1050	kuat
Alkana			
C-H	ulur	3000-2850	kuat
	tekuk	1480-1350	dapat bervariasi
Alkena			
=C-H	ulur	3100-3010	sedang
	tekuk	1000-675	kuat
C=C	ulur	1680-1620	dapat bervariasi
Alkil Halida			
C-F	ulur	1400-1000	kuat
C-Cl	ulur	800-600	kuat
C-Br	ulur	600-500	kuat
C-I	ulur	500	kuat
Alkuna			
C-H	ulur	3300	kuat, tajam
$\text{C}\equiv\text{C}$	ulur	2260-2100	bervariasi, tidak tampak pada alkuna simetris



Tabel Frekuensi Serapan IR

Amina			
N-H	ulur	3500-3300	sedang (amina primer memiliki dua pita, amina sekunder memiliki satu pita, sering sangat lemah)
C-N	ulur	1360-1080	sedang-lemah
N-H	tekuk	1600	sedang
Aromatik			
C-H	ulur	3100-3000	sedang
C=C	ulur	1600-1400	sedang-lemah, multi pita
Karbonil			
C=O	ulur	1820-1670	kuat
Asam			
C=O	ulur	1725-1700	kuat
O-H	ulur	3300-2500	kuat, sangat lebar
C-O	ulur	1320-1210	kuat
Aldehid			
C=O	ulur	1740-1720	kuat
C-H	ulur	2850-2820 & 2750-2720	sedang, dua pita
Amida			
C=O	ulur	1690-1640	kuat
N-H	ulur	3500-3100	taktersubstitusi memiliki dua pita
	tekuk	1640-1550	

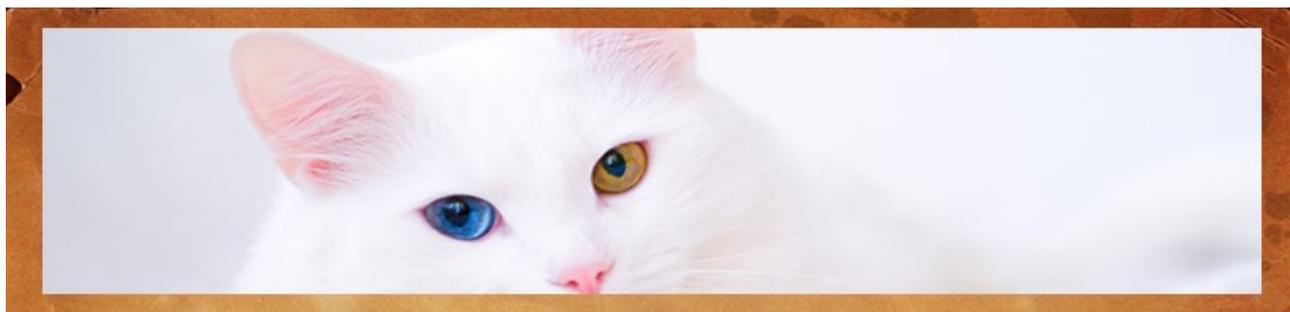


Tabel Frekuensi Serapan IR

Anhidrida			
C=O	ulur	1830-1800 & 1775-1740	dua pita
Ester			
C=O	ulur	1750-1735	kuat
C-O	ulur	1300-1000	dua pita atau lebih
Keton			
asiklik	ulur	1725-1705	kuat
siklik	ulur	cincin-3 - 1850	kuat
	ulur	cincin-4 - 1780	kuat
	ulur	cincin-5 - 1745	kuat
	ulur	cincin-6 - 1715	kuat
	ulur	cincin-7 - 1705	kuat
α, β -takjenuh	ulur	1685-1665	kuat
kunjugasi menyebabkan absorpsi/serapan bergeser ke bilangan gelombang lebih rendah			
aril keton	ulur	1700-1680	kuat
Eter			
C-O	ulur	1300-1000 (1150-1070)	kuat
Nitril			
C \equiv N	ulur	2260-2210	sedang
Nitro			
N-O	ulur	1560-1515 & 1385-1345	kuat, dua pita



Dua Keindahan Turki: Kucing Van dan Kucing Ankara



Kucing paling cantik, yaitu kucing Van, adalah kucing galur murni yang hanya hidup di lembah Danau Van. Jenis kucing endemik lainnya adalah kucing Ankara, yang disebut kucing Angora. Ciri terpenting kedua kucing tersebut adalah memiliki dua warna mata yang berbeda.

Van cat

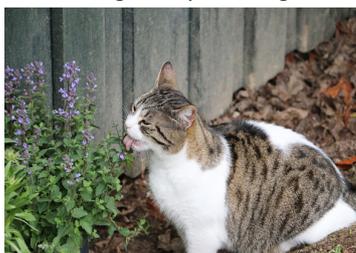


Ankara cat

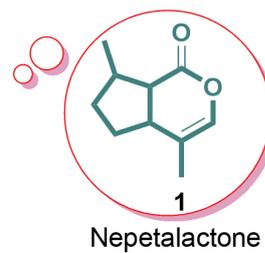
*Nepeta cataria* (catnip)

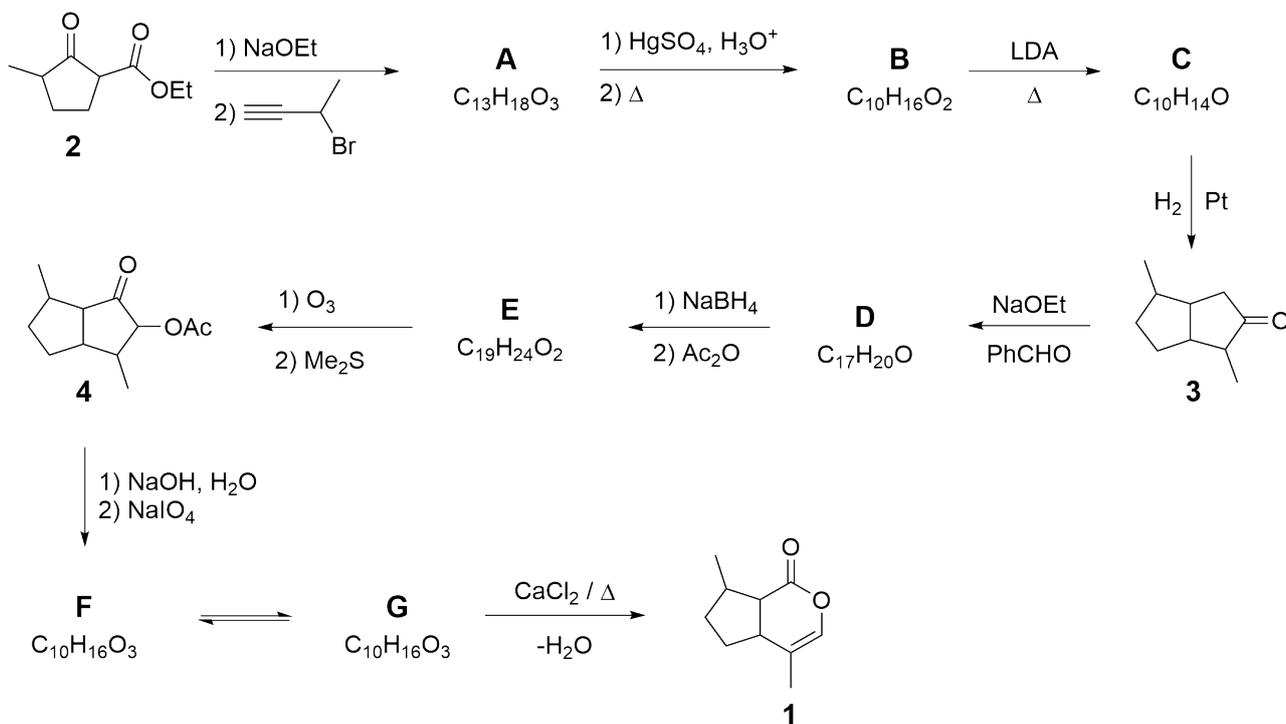
Seperti halnya manusia, kucing terkadang bisa stres dan marah. Sama seperti halnya manusia menjadi bahagia oleh adanya melatonin, stres kucing dapat dikurangi dan dibuat bahagia berkat suatu senyawa alam. *Nepetalactone* adalah senyawa organik yang diisolasi dari tanaman *catnip* (*Nepeta cataria*), yang bertindak sebagai atraktan kucing. *Nepetalactone* adalah senyawa monoterpenoid bisiklik sepuluh-karbon turunan isoprena dengan dua cincin berfusi/menyatu: siklopentana dan lakton.

Cat eating catnip in the garden



Cat's dream

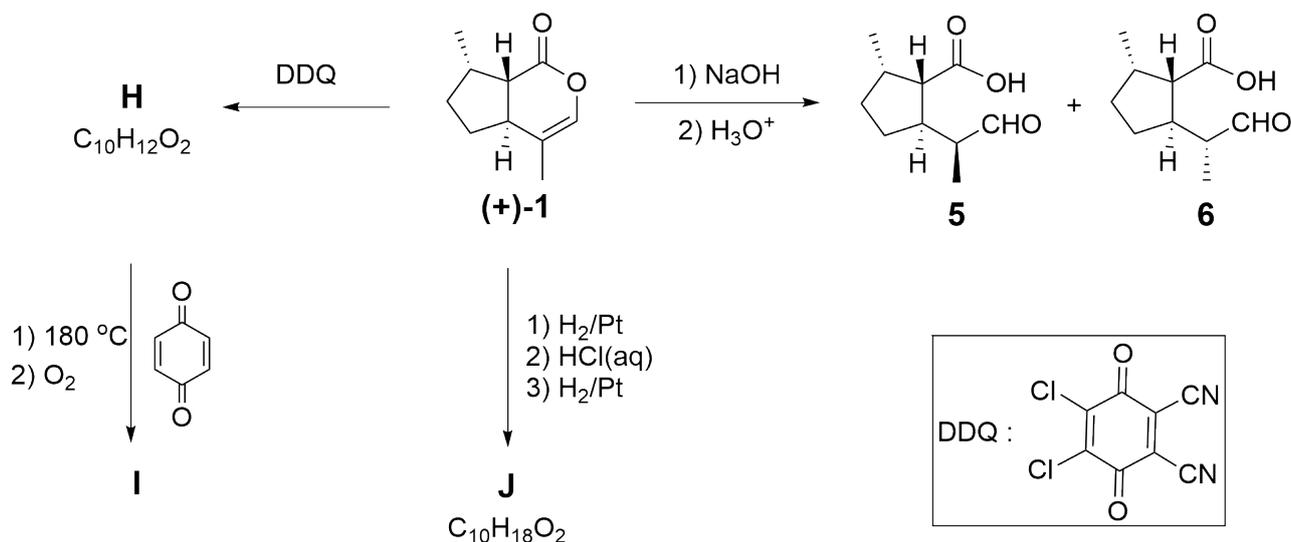


Sintesis total *nepetalactone*:

1.1 Skema di atas menunjukkan sintesis total *nepetalactone*. **Gambarkan** struktur **A - G**, tanpa detail stereokimianya. 14.0pt

Petunjuk:

- Senyawa **A** memiliki pita serapan kuat dan tajam di 3300 cm⁻¹ pada spektrum IR.
- **A**, **B**, dan **F** adalah monosiklik, sedangkan **C**, **D**, **E**, dan **G** adalah senyawa bisiklik.
- **F** memiliki satu sinyal doublet pada 9.8 ppm dalam spektrum ¹H-NMR.

Reaksi *nepetalactone*:

Skema di atas mencakup beberapa reaksi dari salah satu isomer *enantiopure nepetalactone* **1**. Tiga produk reaksi, yaitu **5**, **6**, dan **J**, digunakan sebagai penolak serangga di industri.

- 1.2** Berkaitan dengan hubungan antara **5** dan **6**, manakah di antara pernyataan-pernyataan berikut yang benar? **Ceklis** kotak di sebelah jawaban yang benar pada lembar jawaban Anda. 4.0pt

Reaksi **1** dengan DDQ menghasilkan senyawa **H** yang sangat terkonjugasi. Selain itu, reaksi termal senyawa **H** dengan *p-quinone* menghasilkan **I** yang memiliki massa molar 226.28 g/mol.

- 1.3** **Gambarkan** struktur **H**, **I**, dan **J** dengan menunjukkan stereokimianya. 6.0pt

Petunjuk:

- Selama pembentukan **I**, terjadi serangkaian reaksi perisiklik berurutan dan reaksi oksidasi (akibat adanya O_2), serta selama reaksi tersebut terbentuk juga gas yang sudah sangat dikenal.
- J** memiliki pita serapan kuat dan sangat lebar pada rentang 3300 dan 2500 cm^{-1} dalam spektrum IR.



Dua Keindahan Turki: Kucing Van dan Kucing Ankara

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



1.2 (4.0 pt)

- Enantiomer
- Diastereomer
- Identik
- Stereoisomer

1.3 (6.0 pt)

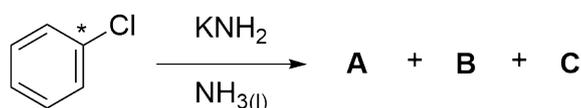
H	I
J	



Kisah Tentang Zat Antara Reaktif

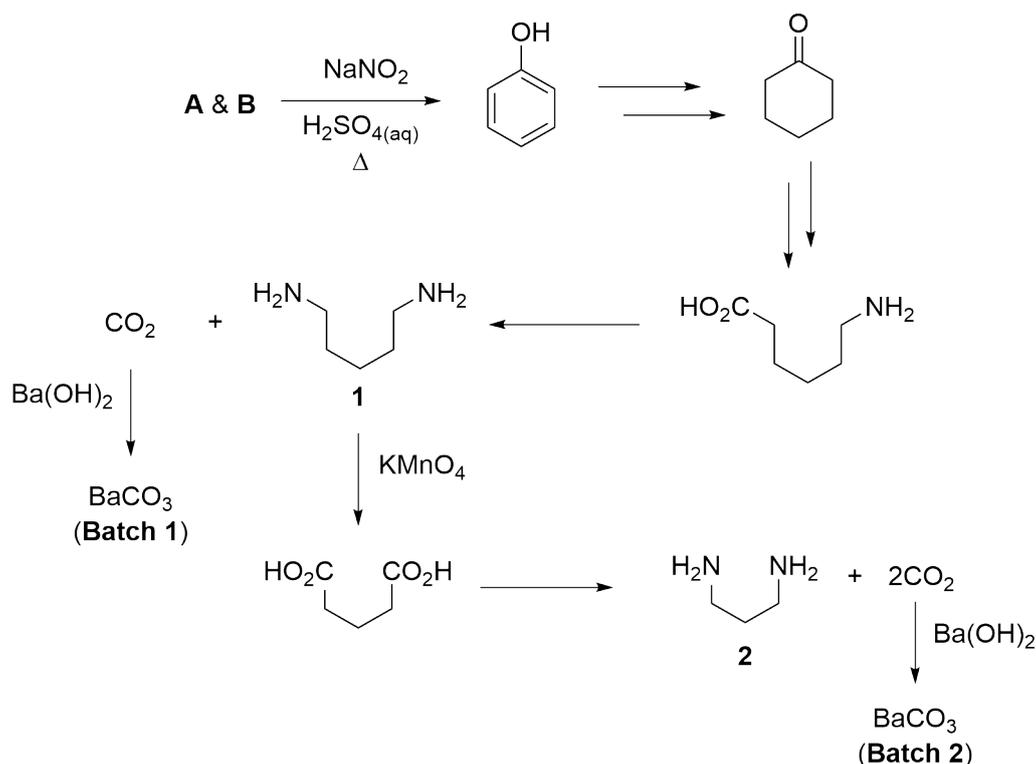
Arynes merupakan salah satu kelompok khusus zat antara yang reaktif. Bukti eksperimental pertama mengenai struktur *aryne* ditunjukkan pada tahun 1953 melalui percobaan pelabelan yang elegan oleh John D. Roberts dan rekan kerja.

Dalam salah satu percobaan tersebut, *chlorobenzene*, yang karbonnya pada posisi 1 diberi label menggunakan ^{14}C radioaktif, direaksikan dengan KNH_2 dalam NH_3 cair, sehingga menghasilkan isomer isotopik **A** dan **B** dalam jumlah yang hampir sama, beserta garam anorganik **C**. Reaksi ini berlangsung melalui pembentukan zat antara *aryne* **D**.



2.1 **Gambarkan** struktur **A**, **B** dan **D**, serta **tuliskan** rumus molekul **C**. **Tunjukkan** posisi karbon berlabel- ^{14}C dengan tanda bintang (*) di tempat yang sesuai. 7.0pt

Analisis produk berlabel- ^{14}C dilakukan melalui percobaan degradasi (karbon berlabel- ^{14}C tidak ditampilkan pada struktur). Keradioaktifan zat antara dan produk akhir diuji.





2.5 **Gambarkan** struktur **L**.

5.0pt

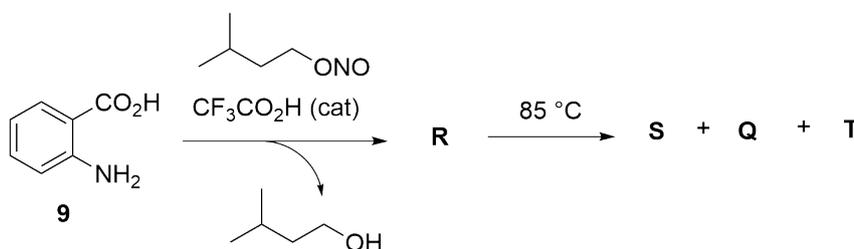
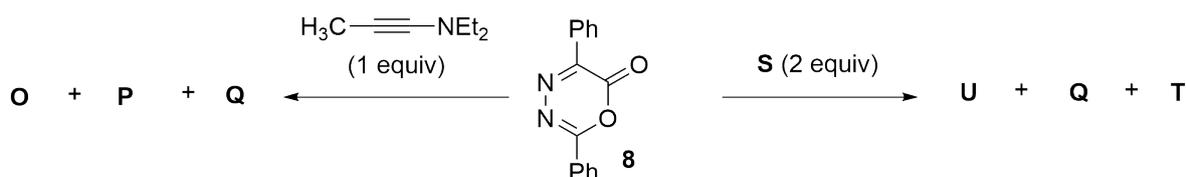
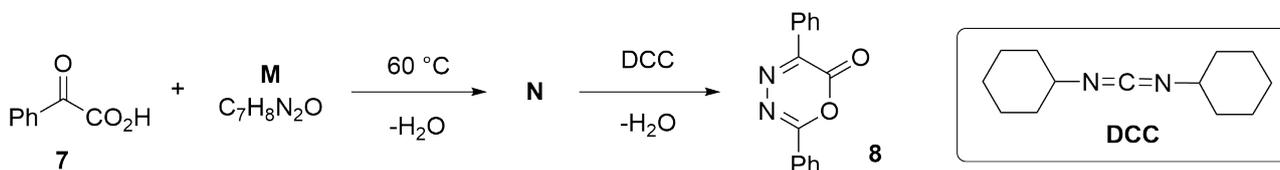
2.6 Dalam reaksi yang ditunjukkan pada pertanyaan 2.5, manakah di antara pernyataan-pernyataan dalam lembar jawaban yang dengan tepat menjelaskan fungsi CsF?

4.0pt

- Nilai pK_a HF dan β -ketoester **6** dalam *dimethyl sulfoxide* (DMSO) secara berturut-turut adalah 15 dan 14.

Turunan *Diazapyrone* **8** terbukti sebagai reaktan yang berguna untuk pembentukan berbagai kerangka struktur siklik. Pembuatannya dari *phenylglyoxylic acid* (**7**) dan penggunaannya dalam dua reaksi berbeda dijelaskan sebagai berikut.

- **Q** dan **T** adalah gas dalam kondisi biasa.
- **O** dan **P** adalah isomer konstitusional.
- **Q** tidak memiliki sinyal dalam spektrum IR-nya.
- Pemanasan 1 mol **R** pada 85 °C menghasilkan 1 mol zat antara reaktif **S**.
- Reaksi antara **8** dengan dua ekuivalen **S** menghasilkan **U**, **Q**, dan **T**.



Catatan:

equiv= ekuivalen

cat= katalis



Q2-4

Indonesia (Indonesia)

2.7 **Gambarkan** struktur **M-U**.

28.0pt

**Kisah Tentang Zat Antara Reaktif****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Dengan menganggap hanya ada A :	Dengan menganggap hanya ada B :
<input type="checkbox"/> Senyawa 1	<input type="checkbox"/> Senyawa 1
<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (<i>Batch 1</i>)	<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (<i>Batch 1</i>)
<input type="checkbox"/> Senyawa 2	<input type="checkbox"/> Senyawa 2
<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (<i>Batch 2</i>)	<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (<i>Batch 2</i>)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- F⁻ menghidrolisis gugus *trifluoromethanesulfonate* (O₃SCF₃) pada **5**.
- F⁻ menyerang gugus -SiMe₃ pada **5**.
- F⁻ bertindak sebagai basa untuk mendeptonasi **6**.
- F⁻ bertindak sebagai nukleofil dan menyerang gugus ester pada **6**.



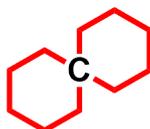
2.7 (28.0 pt)

M	N
O dan P	Q
R	S
T	U



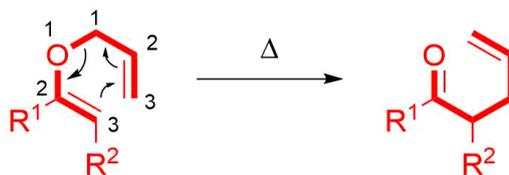
(±)-Coerulescine

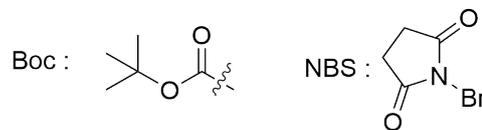
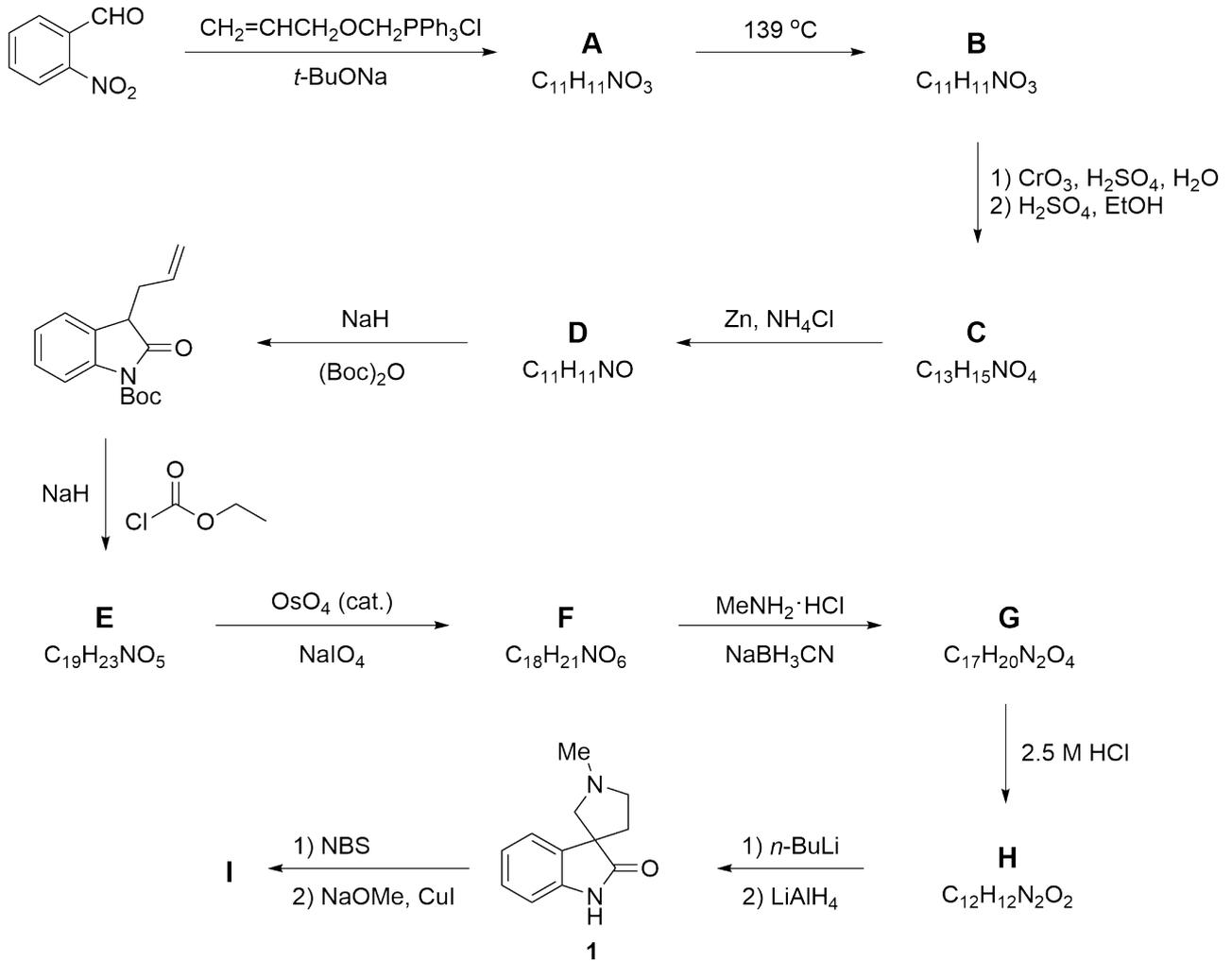
Senyawa spiro merupakan senyawa organik yang mengandung cincin yang dihubungkan oleh satu atom karbon yang sama (spiroatom) yang ditunjukkan dengan huruf tebal pada gambar di bawah. Sistem cincin spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] adalah kerangka struktur yang biasanya ditemukan dalam beberapa alkaloid sitostatik dan senyawa yang tidak alami. *Coerulescine* (**1**) dan *horsfiline* adalah anggota prototipe paling sederhana dari subfamili ini yang menunjukkan beragam aktivitas biologis dan dapat disintesis melalui rute yang ditunjukkan di bawah ini.



Penataan ulang Claisen, yang merupakan suatu penataan ulang sigmatropik-[3,3], adalah reaksi pembentukan ikatan karbon-karbon yang sangat baik, yaitu ketika suatu *allyl vinyl ether* diubah secara termal menjadi suatu karbonil tak jenuh seperti ditunjukkan pada Skema di bawah ini. Ketika senyawa **A** dipanaskan, maka akan mengalami penataan ulang Claisen menghasilkan senyawa karbonil **B**.

Khusus untuk seluruh pertanyaan di soal ini, Anda tidak perlu menggambarkan detail stereokimia pada struktur yang Anda buat.







- 3.1 **Gambarkan** struktur **A** dan **B**. 8.0pt
- **A** adalah campuran isomer *cis/trans* yang tidak dapat dipisahkan.
 - **B** memiliki serapan IR pada 1726 cm^{-1} .

- 3.2 **Gambarkan** struktur **C**, **D**, **E**, dan **F**. 16.0pt
- **D-F** memiliki struktur bisiklik.

- 3.3 **Pilih** urutan tahap reaksi yang tepat untuk transformasi **F** menjadi **G**. 4.0pt

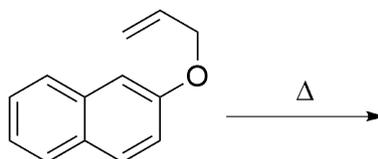
- 3.4 **Gambarkan** struktur **G** dan **H** (keduanya merupakan senyawa spiro). 8.0pt

- 3.5 **Gambarkan** struktur zat antara yang dihasilkan akibat penambahan *n*-BuLi dalam tahap **H** → **coerulescine (1)**. 5.0pt

Coerulescine (1), ketika direaksikan dengan *N*-bromosuccinimide (NBS), menghasilkan turunannya, yang kemudian saat dipanaskan dengan *sodium methoxide* disertai adanya *cuprous iodide* menghasilkan **horsfiline (I)** yang rendemennya 60%.

- 3.6 **Pilih** struktur **I** yang tepat yang konsisten dengan data $^1\text{H-NMR}$ terpilih berikut: 5.0pt
- δ : 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm.

- 3.7 Ketika turunan *allyl ether* dari 2-naphthol dipanaskan, terjadilah reaksi penataan ulang sigmatropik. **Gambarkan** struktur produk utama yang diisolasi dari reaksi ini. 5.0pt





(±)-Coeruleoscine

3.1 (8.0 pt)

A	B
----------	----------

3.2 (16.0 pt)

C	D
E	F



3.3 (4.0 pt)

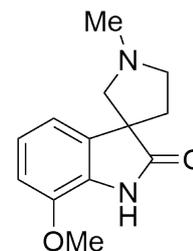
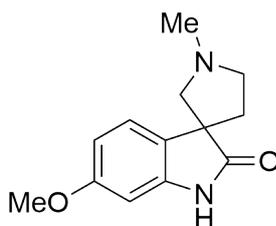
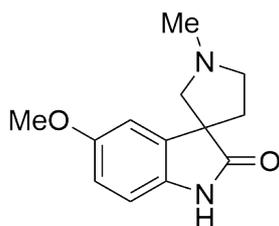
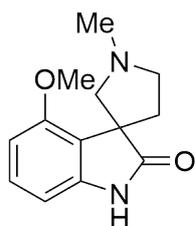
- Pembentukan imina, lalu reduksi, kemudian amidasi
- Amidasi, lalu pembentukan imina, kemudian reduksi
- Reduksi, lalu amidasi, kemudian pembentukan imina

3.4 (8.0 pt)

G

H

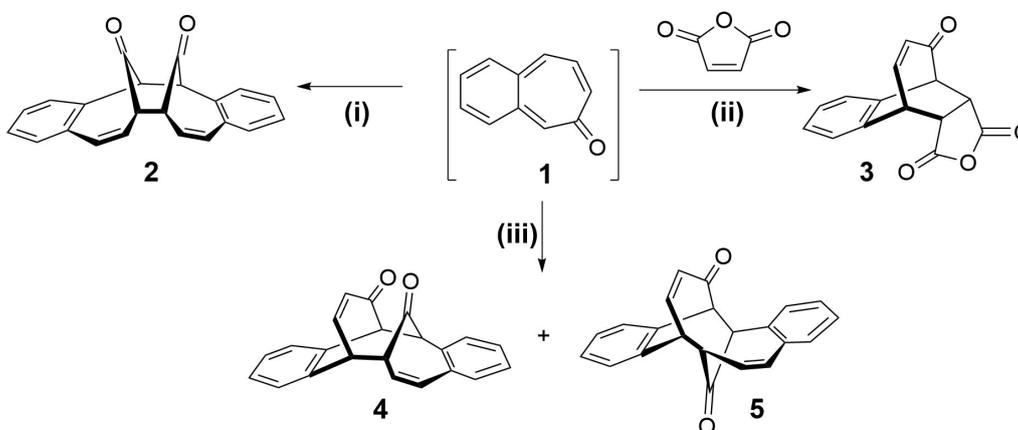
3.5 (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)**3.7** (5.0 pt)



Simetri Itu Penting!

Ada banyak reaksi dalam kimia organik yang berlangsung melalui keadaan transisi siklik dan diklasifikasikan sebagai reaksi perisiklik. Aturan Woodward–Hoffmann, yang dikembangkan oleh Robert B. Woodward dan Roald Hoffmann, digunakan untuk merasionalisasi aspek stereokimia dan energi pengaktifan reaksi perisiklik.



Aturan Woodward–Hoffmann				
Jumlah elektron	Reaksi Elektrosiklik		Sikloadisi	
	Termal (Δ)	Fotokimia ($h\nu$)	Termal (Δ)	Fotokimia ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	<i>Conrotatory</i> (con)	<i>Disrotatory</i>	Tak-disukai	Disukai
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	<i>Disrotatory</i> (dis)	<i>Conrotatory</i>	Disukai	Tak-disukai

4.1 **Isilah** pada tabel untuk reaksi (i)–(iii) atau produk 2–5:

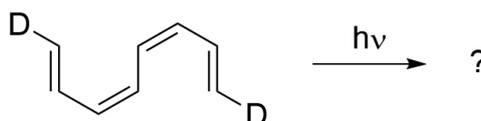
12.0pt

Ada tiga kemungkinan isomer *benzotropone*. Walaupun dua dari isomer *benzotropone* telah diisolasi, namun *3,4-benzotropone* (**1**) belum pernah diisolasi. Ketidakstabilannya disebabkan oleh struktur *o-quinoidal* pada **1** karena tidak memiliki sistem elektron *sextet* dalam cincin benzenanya.

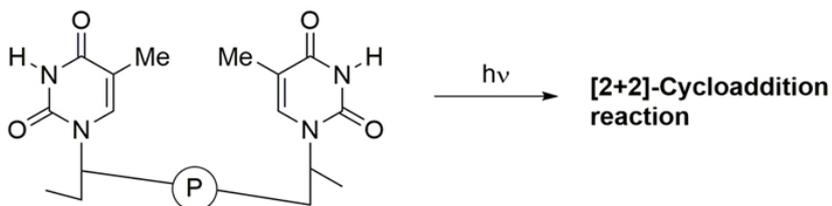
4.2 **Gambarkan** struktur isomer stabil *benzotropone* **A** (memiliki 6 sinyal dalam spektrum $^{13}\text{C-NMR}$) dan **B** (memiliki 11 sinyal dalam spektrum $^{13}\text{C-NMR}$). 6.0pt



- 4.3 Ketika *tetraene* berikut direaksikan dalam kondisi fotokimia, produk-produk yang dibolehkan secara simetri dengan tiga ukuran cincin yang berbeda dapat terbentuk berdasarkan aturan Woodward–Hoffmann. **Ceklis** jawaban yang tepat pada setiap baris dalam tabel di lembar jawaban. 6.0pt

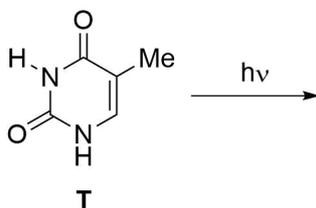


Prof. Dr. Aziz Sancar



The Nobel Prize in Chemistry 2015 dianugerahkan kepada ilmuwan Turki Aziz Sancar, ilmuwan Swedia Tomas Lindahl, dan ilmuwan Amerika Paul Modrich untuk "studi mekanistik perbaikan DNA". Basa *pyrimidine* yang ditemukan dalam DNA dapat mengalami **reaksi sikloadisi-[2+2]** secara fotokimia (lihat gambar di atas) oleh adanya sinar UV yang dapat mengenai kulit manusia, sehingga menyebabkan kerusakan pada DNA, yang pada akhirnya dapat menyebabkan kanker kulit. Penelitian Profesor Aziz Sancar berfokus pada mekanisme perbaikan DNA untuk jenis kerusakan ini.

Thymine (**T**) adalah salah satu basa nukleat yang dapat mengalami reaksi fotokimia tersebut dengan adanya sinar UV. Asumsikan terdapat larutan berisi *Thymine* bebas yang diberikan iradiasi UV.

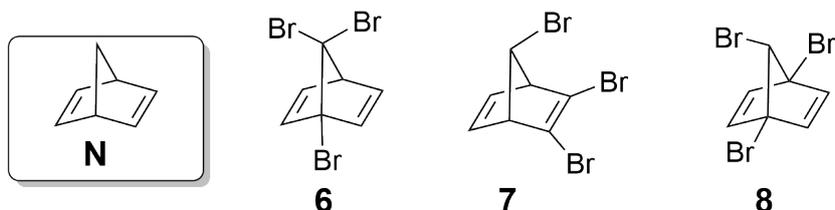


- 4.4 Dengan mempertimbangkan stereokimianya, **gambar** struktur **semua produk yang mungkin terbentuk** dari reaksi antara dua molekul *thymine* (**T**) bebas. **Lingkari** senyawa-senyawa yang kiral. Anda cukup menggambar hanya satu enantiomer dari pasangan enantiomernya. Perhatikan bahwa hanya ikatan C=C yang berpartisipasi dalam reaksi ini. 16.0pt

Beragam turunan *norbornadiene* (**N**) terhalogenasi telah dikenal dalam berbagai literatur. *Tribromo-*



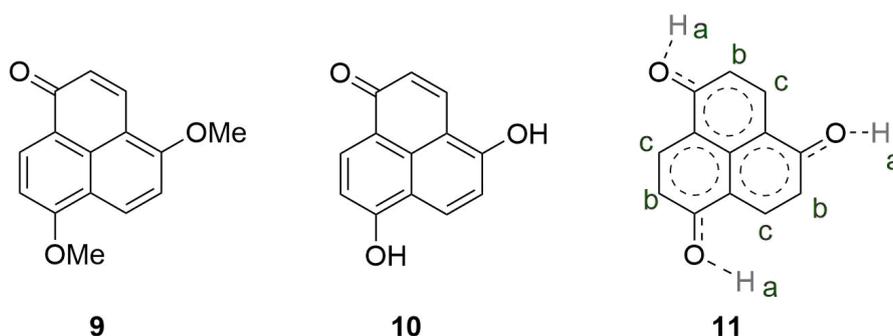
norbornadiene (C_7H_8) memiliki enam isomer akiral (meso). Tiga dari isomer tersebut (**6**, **7**, dan **8**) ditampilkan di bawah ini.



4.5 Berapa banyak sinyal yang diharapkan muncul pada spektra ^{13}C -NMR isomer **6**, **7**, dan **8**? **Isilah** dalam kotak pada lembar jawaban. 9.0pt

4.6 **Gambarkan** struktur isomer akiral (meso) *tribromo-norbornadiene* ($C_7H_5Br_3$) lainnya (**C**, **D**, dan **E**), selain **6–8**, langsung pada gambar yang diberikan dalam kotak pada lembar jawaban. 9.0pt

Spektrum NMR *ether 9* sangat rumit. Dua gugus MeO– berbeda, sebagaimana halnya semua atom hidrogen pada cincin juga berbeda. Namun, *diphenol 10* memiliki spektrum NMR yang sangat sederhana dan hanya ada tiga tipe proton (ditandai sebagai a, b, dan c). Struktur hibrida resonansi yang dapat mewakili semua struktur resonansi beserta simetrinya ditampilkan sebagai **11**.

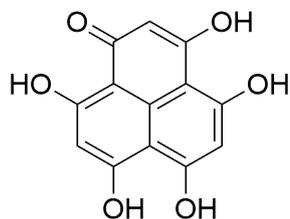


4.7 Berapa banyak sinyal yang diharapkan muncul pada spektra ^{13}C -NMR dan 1H -NMR **12** dan **13**? 8.0pt

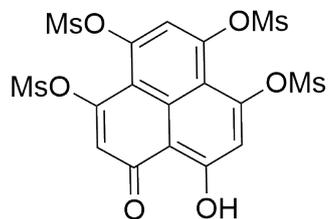


Q4-4

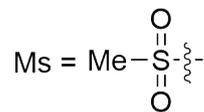
Indonesia (Indonesia)



12



13



**Simetri Itu Penting!****4.1** (12.0 pt)

Reaksi	Produk	[? + ?] sikloadisi	Δ atau $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)**A****B**

**4.3** (6.0 pt)

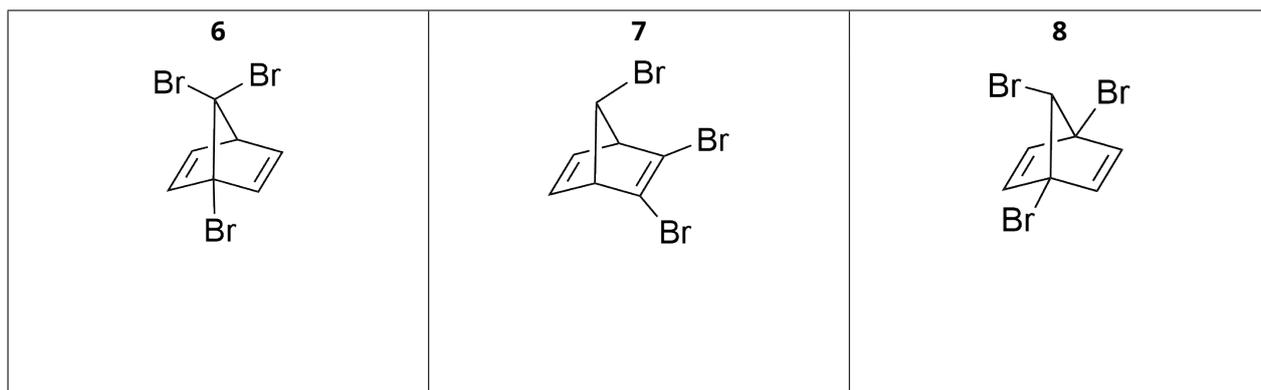
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

4.4 (16.0 pt)

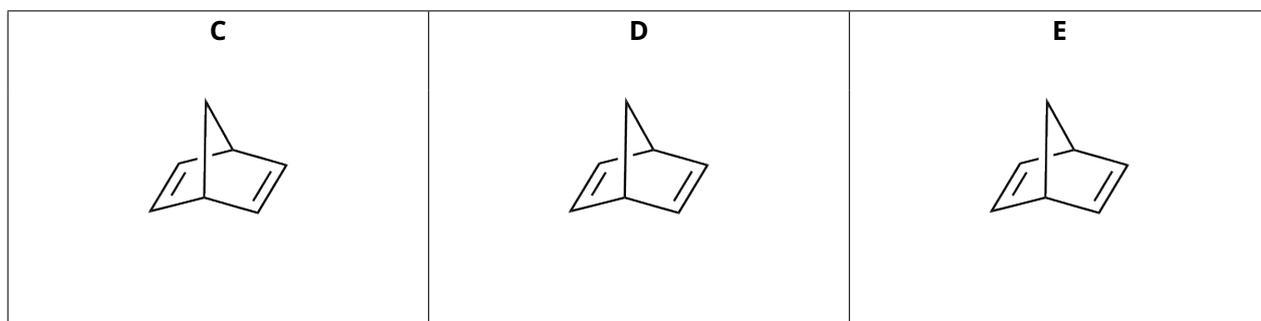
Blank area for the answer to question 4.4.



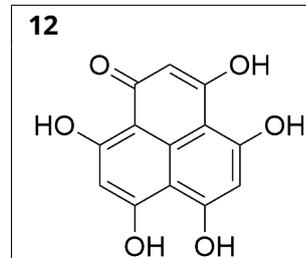
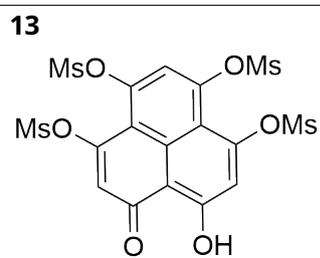
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

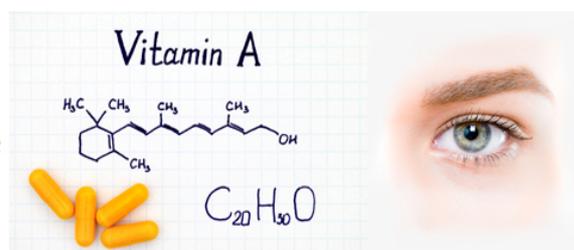


4.7 (8.0 pt)

..... sinyal dalam $^{13}\text{C-NMR}$ sinyal dalam $^1\text{H-NMR}$ Ms = MeSO_2 sinyal dalam $^{13}\text{C-NMR}$ sinyal dalam $^1\text{H-NMR}$



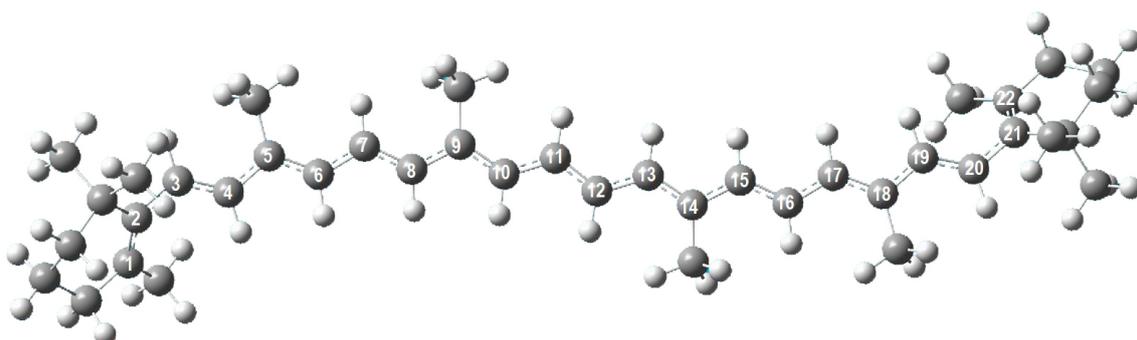
Konya, Wortel, Beta-Karoten, Vitamin-A, Sistem Imun, Penglihatan



Mevlana (Rumi) adalah seorang penganut ilmu kebatinan dan penyair Sufi yang hidup di Konya pada abad ke-13. Konya memiliki hubungan secara tidak langsung dengan kimia karena kota tersebut menyediakan 65% produksi wortel negara. Wortel merupakan sumber vitamin yang penting, yaitu vitamin A.

Wortel merupakan sumber penting β -karoten, yang memberikan warna oranye pada sayuran. Molekul ini adalah pigmen merah-oranye yang ditemukan dalam tanaman dan buah, serta merupakan karotenoid provitamin A. Senyawa tersebut dikonversi menjadi vitamin A yang diperlukan untuk pertumbuhan, perkembangan, sistem imun dan penglihatan.

β -Karoten memiliki rantai poliena panjang dengan 22 atom karbon. Senyawa tersebut merupakan sistem π -terkonjugasi, yaitu terdapat ikatan tunggal dan rangkap dua secara berseling. Panjang gelombang serapan maksimum (λ_{max}) senyawa tersebut secara eksperimen diperoleh sebesar 455 nm. Asumsikan bahwa semua ikatan antara C_1 dan C_{22} adalah ikatan terkonjugasi. Pada molekul ini terdapat 22 elektron- π (Gambar 1).



Gambar 1. Representasi bola dan pasak dari struktur β -karoten. Bola abu-abu dan bola putih masing-masing menunjukkan atom karbon dan hidrogen. Atom karbon yang dinomori merupakan bagian dari sistem π -terkonjugasi linier molekul ini.

Secara perkiraan kasar, elektron pada orbital $2p_z$ atom C, yang tegak lurus terhadap bidang molekul, diasumsikan bergerak sepanjang molekul tanpa berinteraksi dengan sesamanya. Elektron tersebut berperilaku sebagai partikel independen yang terkurung dalam molekul dan bergerak dalam satu dimensi sepanjang sumbu-x. Karakteristik elektron- π tersebut memenuhi syarat untuk diperlakukan seperti model partikel dalam kotak satu dimensi.



Fungsi gelombang dan tingkat energi terkuantisasi untuk elektron yang bergerak dalam kotak satu dimensi dengan dinding potensial tak terhingga adalah sebagai berikut:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

dengan n adalah bilangan kuantum, $n=1,2,3,4,\dots, \infty$, dan L adalah panjang kotak.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

Pada sistem dua dimensi, sesuai dengan aproksimasi partikel yang bersifat independen, fungsi gelombang dapat dirumuskan sebagai hasil perkalian fungsi gelombang satu dimensi, sedangkan energi dirumuskan sebagai jumlah dari energi sistem satu dimensi. Tingkat energi dari kotak persegi panjang dua dimensi adalah sebagai berikut:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

dengan n_x, n_y adalah bilangan kuantum yang merupakan bilangan bulat bernilai positif. L_x, L_y adalah panjang kotak pada model 2D dan bernilai positif.

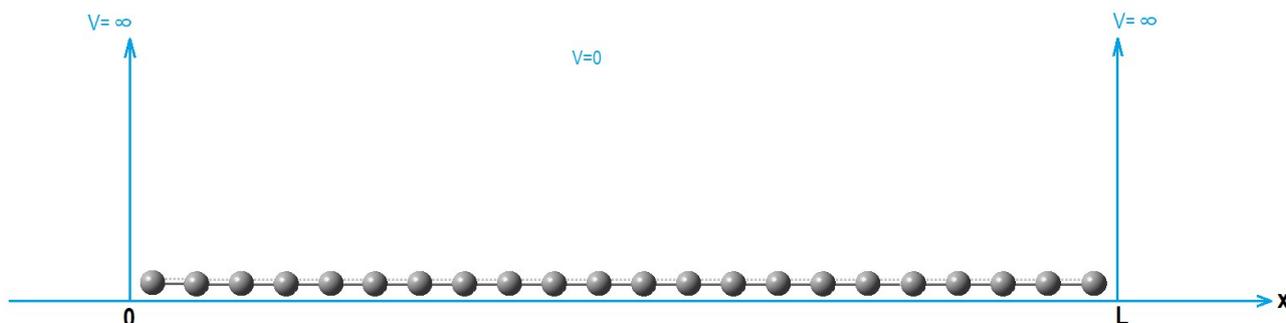
5.1 Manakah di antara dua pernyataan berikut yang benar? **Ceklis** hanya satu 13.0pt jawaban yang mengandung pernyataan yang benar pada lembar jawaban.

Molekul β -karoten berwarna oranye karena:

- i) Molekul tersebut menyerap pada daerah sinar tampak pada spektrum gelombang elektromagnetik.
- ii) Transisi HOMO \rightarrow LUMO terjadi karena absorpsi foton pada daerah IR.
- iii) Perbedaan energi antara tingkat energi ke-22 dan ke-23 sama dengan energi foton IR pada panjang gelombang sinar oranye.
- iv) Molekul tersebut menyerap cahaya hijau/biru dan memantulkan warna merah/kuning.
- v) Molekul tersebut menyerap pada daerah UV-Vis karena molekul tersebut tidak memiliki momen dipol.

Meskipun sangat tidak realistis, kita dapat mengasumsikan bahwa bagian terkonjugasi dari molekul tersebut berbentuk linier dan dapat diperlakukan dengan model partikel dalam kotak satu dimensi seperti ditunjukkan dalam Gambar 2. Dalam model ini, panjang kotak dapat diaproksimasi dengan $L=1.40 \times n_C$ (dalam Å), dengan n_C adalah jumlah atom karbon pada bagian terkonjugasi.

Gunakan informasi berikut ini untuk menjawab pertanyaan 5.2-5.6.

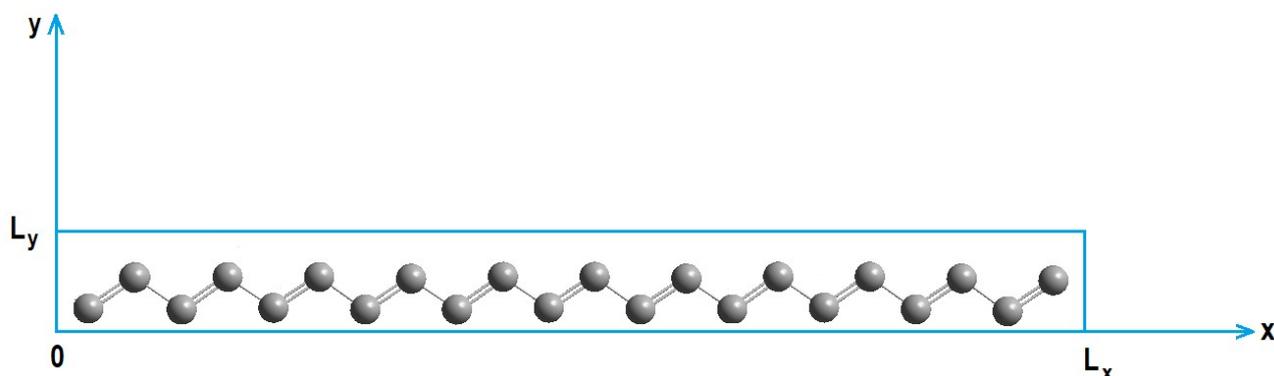


Gambar 2. Representasi skematik dari bagian terkonjugasi yang tersusun dari atom karbon pada β -karoten dalam kotak satu dimensi dengan panjang kotak L .



5.2	Hitung energi (dalam satuan J) dari dua tingkat energi terendah.	13.0pt
5.3	Gambarkan fungsi gelombang untuk dua tingkat energi terendah dengan label sumbu-x yang sesuai.	15.0pt
5.4	Sketsakan diagram tingkat energi hingga $n=4$ dengan menunjukkan skala relatif yang sesuai.	8.0pt
5.5	Hitung energi π -total (dalam J) molekul tersebut.	12.0pt
5.6	Hitung panjang gelombang (dalam nm) yang berkaitan dengan transisi dari tingkat energi tertinggi yang terisi (HOMO) ke tingkat energi terendah yang tidak terisi (LUMO).	10.0pt

Gunakan model partikel dalam kotak dua dimensi untuk menjawab pertanyaan 5.7-5.8.



Gambar 3. Skema representasi atom karbon terkonjugasi pada β -karoten dalam kotak dua dimensi.

Asumsikan bahwa bagian terkonjugasi tersusun dari atom karbon yang semuanya berada pada posisi *trans* satu sama lain. Pergerakan elektron- π dipelajari pada kotak persegi dua dimensi dengan panjang kotak $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Gambar 3).

5.7	Hitung energi (dalam J) dari tingkat energi tertinggi yang terisi (HOMO) dan energi dari tingkat energi terendah yang tidak terisi (LUMO), serta hitung pula panjang gelombang (dalam nm) yang berhubungan dengan transisi antara kedua tingkat energi tersebut.	17.0pt
5.8	Berapakah panjang L_x (dalam \AA) agar molekul β -karoten menyerap cahaya pada $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ jika panjang L_y dibuat tetap 3.0 \AA . (Asumsikan bahwa bilangan kuantum untuk HOMO dan LUMO sama dengan pertanyaan 5.7.)	12.0pt



Konya, Wortel, Beta-Karoten, Vitamin-A, Sistem Imun, Penglihatan

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> a) i dan ii | <input type="checkbox"/> b) i dan iii | <input type="checkbox"/> c) i dan iv | <input type="checkbox"/> d) i dan v |
| <input type="checkbox"/> e) ii dan iii | <input type="checkbox"/> f) ii dan iv | <input type="checkbox"/> g) ii dan v | <input type="checkbox"/> h) iii dan iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii dan v | <input type="checkbox"/> k) iv dan v | | |

5.2 (13.0 pt)

Perhitungan:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

A large empty rectangular box intended for the student's answer to question 5.4.

5.5 (12.0 pt)

A large empty rectangular box intended for the student's answer to question 5.5.



5.6 (10.0 pt)

Perhitungan:

5.7 (17.0 pt)

Perhitungan:



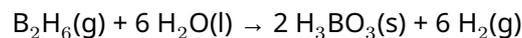
5.8 (12.0 pt)



Termodinamika dalam Perjalanan Antar Bintang

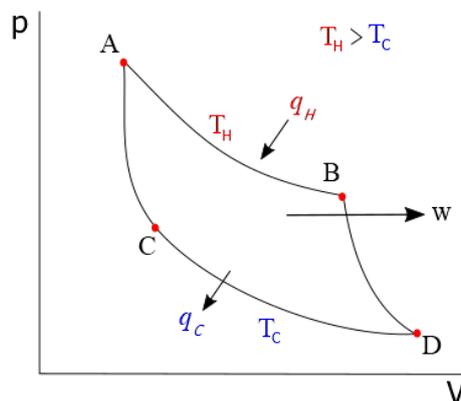
Bagian 1

Di suatu alam semesta hipotetis, sejumlah *diboran* (tidak diketahui jumlahnya) bereaksi sebagai berikut:



Asumsikan bahwa semua $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ yang diperoleh dari reaksi di atas tersublimasi pada 300 K. Energi yang diperlukan untuk proses sublimasi tersebut diperoleh dari kerja yang dilakukan oleh **satu siklus** suatu mesin kalor ideal berisi satu mol gas ideal monoatom yang mengalami siklus seperti diagram tekanan (p) - volume (V) di bawah ini:

- A → B; ekspansi isothermal reversibel dengan kalor yang diterima (q_H) sebesar 250 J pada suhu 1000 K (T_H) dari suatu sumber panas.
- B → D; ekspansi adiabatik reversibel.
- D → C; kompresi isothermal reversibel pada 300 K (T_C), melepaskan sejumlah kalor (q_C) ke suatu wadah bersuhu rendah.
- C → A; kompresi adiabatik reversibel.

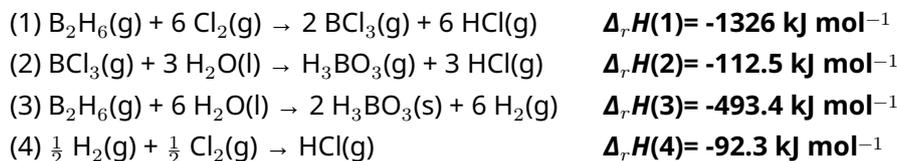


Setelah proses transfer kalor, sisa energi dilepaskan sebagai kerja (w). q_H dan q_C berhubungan dengan T_C dan T_H menurut persamaan berikut:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Efisiensi siklus di atas dapat dituliskan sebagai kerja yang dilakukan (w) dibagi dengan kalor yang diserap oleh sistem siklus (q_H).

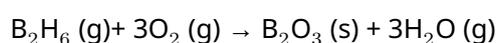
Data perubahan entalpi untuk reaksi di bawah ini pada 300 K adalah sebagai berikut.



6.1	Hitung perubahan entalpi sublimasi molar H_3BO_3 (dalam kJ mol^{-1}) pada 300 K.	5.0pt
6.2	Hitung $\Delta_r U$ (perubahan energi dalam) dalam kJ mol^{-1} pada 300 K untuk reaksi (2) dan (4) di atas (asumsikan semua spesi gas pada setiap reaksi di atas bersifat ideal).	12.0pt
6.3	Hitung total kerja ($ w $) yang dilakukan oleh mesin kalor di atas (dalam satuan J) dan hitung juga total kalor yang dilepaskan kepada wadah bersuhu rendah ($ q_C $) dalam satuan J.	6.0pt
6.4	Hitung efisiensi mesin kalor di atas.	3.0pt
6.5	Hitung perubahan entropi (ΔS) untuk proses $A \rightarrow B$ dan $D \rightarrow C$ pada mesin kalor di atas dalam satuan J K^{-1} .	6.0pt
6.6	Hitung perubahan energi bebas Gibbs (ΔG) dalam satuan J untuk proses $A \rightarrow B$ dan $D \rightarrow C$ pada mesin kalor di atas.	6.0pt
6.7	Hitung rasio tekanan pada titik A terhadap tekanan pada titik B pada siklus di atas (tekanan standar: 1 bar).	5.0pt
6.8	Hitung jumlah gas H_2 (dalam mol) yang terbentuk pada reaksi pertama yang ada di awal soal ini untuk satu siklus yang terjadi dalam mesin kalor tersebut.	3.0pt

Bagian 2

Perjalanan antar bintang dapat dilakukan menggunakan diboran sebagai bahan bakar roket. Pembakaran diboran ditunjukkan pada reaksi di bawah ini:



Eksperimen pembakaran diboran dilakukan dalam suatu wadah tertutup berukuran 100 L pada berbagai suhu, dan kondisi pada saat kesetimbangan dicatat sebagai berikut.



	8930 K	9005 K
B ₂ H ₆ (g)	0.38 mol	0.49 mol
H ₂ O(g)	0.20 mol	0.20 mol

Tekanan parsial O₂(g) dijaga tetap sebesar 1 bar pada semua kondisi. Jika diasumsikan bahwa pada alam semesta hipotetis ini; $\Delta_r S^\circ$ dan $\Delta_r H^\circ$ tidak bergantung pada suhu, entropi molar standar (S°) of B₂O₃(s) tidak bergantung pada tekanan, semua spesi gas berperilaku sebagai gas ideal, dan semua spesi tetap berada pada fasa yang sama tanpa mengalami dekomposisi baik sebelum atau sesudah reaksi pada semua suhu, maka:

6.9	Hitung K_p (tetapan kesetimbangan berdasarkan tekanan) pada 8930 K dan 9005 K.	8.0pt
6.10	Hitung $\Delta_r G^\circ$ reaksi dalam kJ mol ⁻¹ pada 8930 K and 9005 K. (Jika Anda tidak berhasil menghitung K_p , gunakan K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt
6.11	Hitung $\Delta_r G^\circ$ (dalam kJ mol ⁻¹), $\Delta_r H^\circ$ (dalam kJ mol ⁻¹), and $\Delta_r S^\circ$ (dalam J mol ⁻¹ K ⁻¹) reaksi pembakaran diboran pada 298 K. (Jika Anda tidak berhasil menghitung K_p , gunakan K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt
6.12	Tandai jawaban yang benar mengenai apakah reaksi pembakaran disukai atau tidak pada T yang tertera dalam tabel berikut pada tekanan standar (1 bar).	8.0pt
6.13	Hitung $\Delta_f H$ (kJ mol ⁻¹) dan S° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) H ₂ O(g) menggunakan data yang diberikan dalam tabel di bawah ini. ($\Delta_f H$ = entalpi pembentukan, S° = entropi standar) (Jika Anda tidak berhasil menghitung $\Delta_r H^\circ$ dan $\Delta_r S^\circ$ pembakaran, gunakan $\Delta H^\circ = 1000$ kJ mol ⁻¹ , $\Delta S^\circ = 150$ J K ⁻¹ mol ⁻¹)	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B ₂ H ₆ (g)	36.40 kJ mol ⁻¹	0.23 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
O ₂ (g)	0.00 kJ mol ⁻¹	0.16 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
B ₂ O ₃ (s)	-1273 kJ mol ⁻¹	0.05 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹



Termodinamika dalam Perjalanan Antar Bintang

6.1 (5.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:

6.2 (12.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:

6.3 (6.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:



6.4 (3.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:

6.5 (6.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:

6.6 (6.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:



6.7 (5.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:

6.8 (3.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:



6.9 (8.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:



6.10 (6.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:

6.11 (6.0 pt)

Tunjukkan perhitungan Anda:



6.12 (8.0 pt)

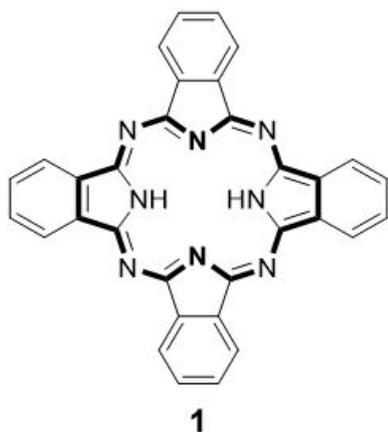
	disukai	tidak disukai
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6.13 (6.0 pt)

Show your calculation:



Phthalocyanines

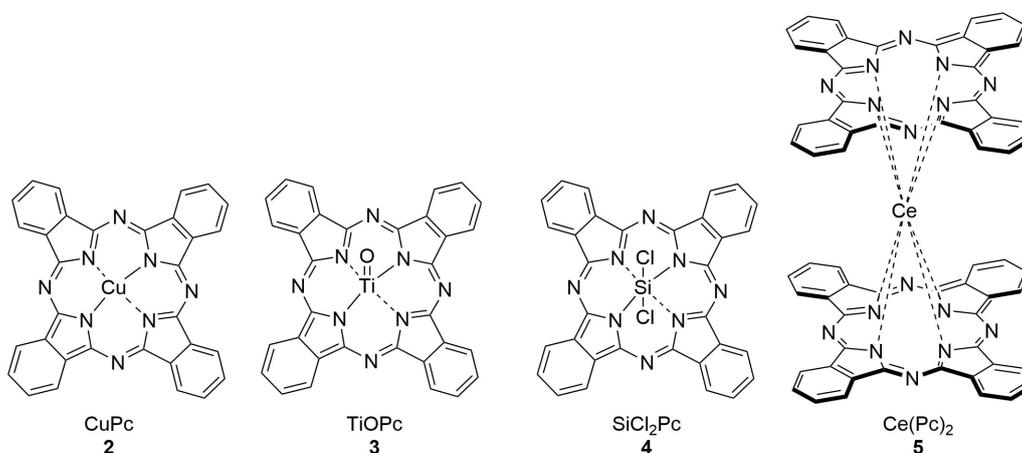


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Istilah *phthalocyanine* (Pc) awalnya berasal dari bahasa Yunani "*naphtha*", yang berarti minyak batuan, dan "*cyanine*", berarti biru tua. Peneliti Turki bernama Özer Bekaroğlu adalah pionir untuk kimia Pc di Turki.

Phthalocyanine tanpa logam (**1**, H₂Pc) adalah senyawa makrosiklik datar yang besar dengan rumus molekul (C₈H₄N₂)₄H₂.

7.1 Hitung jumlah elektron- π yang terdapat di dalam bagian bergaris tebal pada molekul H₂Pc dalam senyawa **1** di atas. 4.0pt





Pcs yang mengandung satu atau dua ion logam disebut *metallo-phthalocyanines* (MPcs) dan molekul tersebut memiliki geometri berbeda seperti ditunjukkan dalam gambar di atas.

7.2 **Lengkapi** tabel dalam lembar jawaban Anda dengan menuliskan bilangan koordinasi ion pusat pada senyawa **2-5**. 8.0pt

7.3 **Lengkapi** tabel dalam lembar jawaban Anda dengan menuliskan tingkat oksidasi masing-masing logam (Cu, Ti, dan Ce) pada senyawa **2, 3, dan 5**. 6.0pt

7.4 **Lengkapi** tabel dalam lembar jawaban Anda dengan menuliskan geometri senyawa **2-5**. 8.0pt

7.5 **Lengkapi** tabel dalam lembar jawaban Anda dengan menuliskan sifat magnetik senyawa **2-5**. 8.0pt

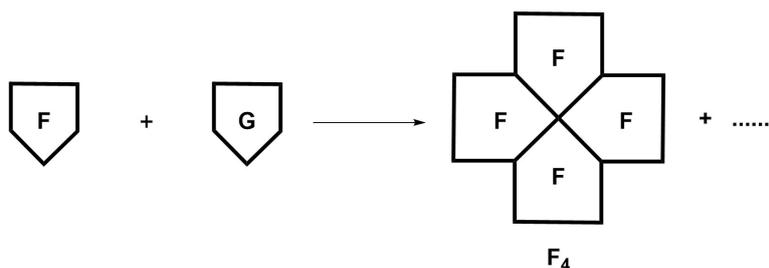
- Gunakan huruf "**p**" untuk paramagnetik dan huruf "**d**" untuk diamagnetik.

7.6 **Tuliskan** konfigurasi elektron pada tingkat dasar untuk ion silikon (Si) dalam senyawa **4**, dan **tuliskan** semua bilangan kuantum untuk elektron-elektron di 2p pada keadaan dasar. 14.0pt

Phthalocyanine tanpa logam (**1**, H_2Pc) umumnya dibuat melalui siklotramerisasi *phthalonitriles*. Selain itu, Pcs yang memiliki substituen berbeda disebut *asymmetric*, yang dapat dibuat dengan siklisasi statistik dari dua *phthalonitriles* yang berbeda. Metode ini tidak memiliki selektivitas dan produknya berupa campuran semua isomer yang mungkin ada.

7.7 **Gambarkan** produk yang mungkin terbentuk dari metode siklisasi statistik menggunakan **F** dan **G**. Jika ada stereoisomer, tuliskan dengan label *cis-* atau *trans-*. 19.0pt

- **F** dan **G** mewakili dua *phthalonitriles* simetris yang berbeda.
- Salah satu produk adalah F_4 ditunjukkan pada gambar di bawah.
- Gambarkan produk-produk lainnya yang mirip dengan formasi pada F_4 (**6**).



Pcs digunakan sebagai *photosensitizers* dalam *photodynamic therapy* (PDT) kanker karena menunjukkan



serapan kuat pada spektrum sinar tampak dan memiliki koefisien serapan molar yang besar. PDT terdiri atas tiga komponen esensial: **photosensitizer**, cahaya, dan oksigen. Ketiga komponen tersebut masing-masing tidak beracun, namun apabila ketiganya ada secara bersamaan maka dapat menginisiasi reaksi fotokimia, yang menghasilkan oksigen singlet ($^1\text{O}_2$) bersifat sitotoksik yang dapat menghancurkan sel kanker.

(multiplisitas) $^1\text{O}_2$

- Multiplisitas pada tingkat energi dinyatakan sebagai $2S+1$
- jika dua spin paralel ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, dan jika dua spin antiparalel ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 **Gambarkan** diagram orbital molekul (MO) untuk energi terendah dioksigen ($^1\text{O}_2$) pada keadaan singlet dan hitung orde ikatannya.
• Tidak ada elektron tunggal pada keadaan tersebut! 12.0pt

7.9 Jika panjang gelombang cahaya yang diperlukan untuk eksitasi oksigen triplet menjadi oksigen singlet adalah 1270 nm, **hitung** energi (dalam kJ per mol) yang diperlukan untuk proses transisi tersebut. 6.0pt



Phthalocyanines

7.1 (4.0 pt)

Jumlah elektron- π dalam H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Ion pusat	Ion tembaga	Ion Titanium	Ion Silikon	Ion Cerium
Bilangan koordinasi				

7.3 (6.0 pt)

Logam dalam senyawa	2	3	5
Tingkat oksidasi			

7.4 (8.0 pt)

Geometri	Senyawa
Oktahedral	
Prisma segi-empat	
Piramida segi-empat	
Segi-empat datar	



7.7 (19.0 pt)

Produk:



7.8 (12.0 pt)

Diagram MO:

Orde ikatan:

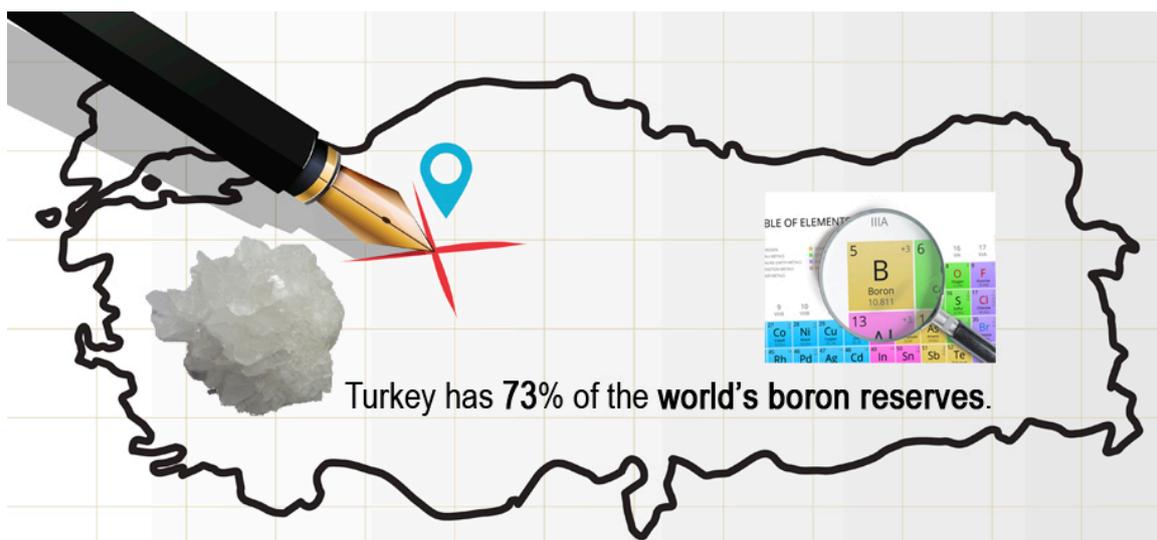
7.9 (6.0 pt)

Tunjukkan semua bukti perhitungan Anda:

Energi = kJ/mol



Senyawa Boron dan Penyimpanan Hidrogen



Natrium borohidrida (NaBH_4) dan amonia boran (BNH_6) merupakan material penyimpan hidrogen yang paling banyak dipelajari. Pada soal ini, Anda akan mendalami kimia boron dan aplikasi senyawa boron sebagai material penyimpan hidrogen.

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) adalah mineral boron yang dihasilkan oleh Perusahaan Tambang ETI di Turki. NaBH_4 dapat disintesis dari reduksi borax anhidrat dengan logam natrium di bawah gas hidrogen bertekanan tinggi dan terdapat silikon dioksida (silika) pada $700\text{ }^\circ\text{C}$, yang disebut proses Bayer. Pada proses ini, semua hidrogen tersimpan sebagai NaBH_4 . Sedangkan, amonia boran (BNH_6) dapat dihasilkan dari reaksi NaBH_4 dan amonium sulfat dalam pelarut tetrahidrofuran (THF) kering pada $40\text{ }^\circ\text{C}$ (**Petunjuk:** Sintesis BNH_6 harus dilakukan dalam lemari asam yang ventilasinya baik, karena gas yang mudah terbakar juga dihasilkan sebagai produk samping). Amonia boran adalah pasangan asam-basa Lewis, sedangkan NaBH_4 adalah senyawa ionik.

8.1 **Tuliskan** persamaan reaksi yang setara untuk sintesis NaBH_4 dari boraks anhidrat. 3.0pt

8.2 **Tuliskan** persamaan reaksi yang setara untuk sintesis amonia boran dari NaBH_4 . 3.0pt

8.3 **Gambarkan** geometri molekul ion BH_4^- dan molekul BNH_6 . 4.0pt

8.4 **Hitung** persentase massa (wt%) hidrogen dalam NaBH_4 dan dalam BNH_6 . 4.0pt

Hidrogen yang tersimpan dalam kedua senyawa tersebut dapat dilepaskan melalui reaksi hidrolisis menggunakan katalis yang sesuai pada temperatur ruang. Pada reaksi hidrolisis tersebut, 1 mol NaBH_4



dan BNH_6 masing-masing menghasilkan 4 dan 3 mol gas H_2 . Reaksi hidrolisis ini juga menghasilkan anion metaborat yang memiliki ikatan B-O.

8.5 Tuliskan persamaan reaksi yang setara untuk hidrolisis NaBH_4 dan BNH_6 . 4.0pt

Satu contoh borat paling sederhana yang stabil adalah diboron trioksida (B_2O_3) dan borat lebih tinggi seperti $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ dengan struktur siklik yang memiliki ikatan B-O juga dapat terbentuk. Karena bersifat asam, B_2O_3 bereaksi dengan air menghasilkan asam borak (H_3BO_3). Sedangkan, pada temperatur dan tekanan tinggi, reaksi B_2O_3 dengan amonia menghasilkan boron nitrida dengan struktur dua-dimensi, yang terdiri atas lembaran planar seperti grafit dengan atom B dan N berselang-seling.

8.6 Tuliskan persamaan reaksi yang setara untuk sintesis asam borak dan untuk sintesis boron nitrida. 4.0pt

8.7 Gambarkan struktur molekul ion $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, asam borak, dan satu lembaran boron nitrida dua-dimensi (**Petunjuk:** tunjukkan minimal 10 atom B pada struktur boron nitrida). 6.0pt

Selanjutnya, senyawa B-H yang disebut boran, adalah satu kelompok senyawa boron yang penting. Senyawa boran stabil yang paling sederhana adalah diboran (B_2H_6) dan beberapa boran yang lebih tinggi dapat dibuat dari pirolisis diboran. Diboran dapat disintesis dari metatesis boron halida dan reagen hidrida.

8.8 Tuliskan persamaan reaksi yang setara untuk sintesis diboran dari reaksi BF_3 dan LiBH_4 . (**Petunjuk:** reaksi ini menghasilkan dua senyawa boron) 3.0pt

8.9 Gambarkan geometri molekul diboran. (**Petunjuk:** tidak ada ikatan B-B pada molekul diboran) 2.0pt

BH_3 (boran) adalah molekul yang tidak stabil dan sangat reaktif. Sehingga tidak mungkin mengisolasi boran sebagai BH_3 pada kondisi biasa. Tetapi, boran dapat distabilkan melalui reaksinya dengan karbon monoksida untuk membentuk senyawa boran karbonil (BH_3CO), yang merupakan *adduct* dari boran. Pembentukan BH_3CO berperan penting untuk mempelajari sifat kimia boran karena *adduct* ini menunjukkan adanya molekul boran.

8.10 Gambarkan struktur Lewis BH_3CO dan tuliskan muatan formalnya. 3.0pt

8.11 Manakah pernyataan berikut yang terjadi pada ikatan C–O ketika BH_3 and CO membentuk ikatan? **Ceklis** kotak pada lembar jawaban untuk pernyataan yang benar. 2.0pt

Borazin terdiri atas cincin yang memiliki ikatan tunggal dan ikatan rangkap B–N dan atom hidrogen yang terikat pada atom B dan N. Borazin memiliki rumus molekul $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ dan isostruktural dengan benzen. Borazin dapat disintesis melalui dua tahap reaksi, yaitu reaksi amonium klorida dan boron triklorida menghasilkan turunan borazin yang tersubstitusi 3 atom klor secara simetris ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$), dan dilanjutkan dengan reduksi $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ dengan LiBH_4 dalam THF.



8.12 **Tuliskan** persamaan reaksi yang setara untuk sintesis borazin yang diawali dengan amonium klorida dalam THF (tetrahidrofuran). (**Petunjuk:** THF dapat menstabilkan salah satu produk reaksi dengan membentuk adduct asam-basa Lewis). 4.0pt

8.13 **Gambarkan** struktur molekul borazin dan turunan borazin yang tersubstitusi 3 atom klor secara simetris. 4.0pt

Katalis adalah senyawa yang mempercepat laju reaksi yang terjadi melalui jalur yang energinya lebih rendah. Keaktifan katalitik dinyatakan sebagai *turnover frequency* (TOF), yang dihitung dari jumlah mol produk dibagi jumlah mol katalis aktif dan waktu (TOF = mol produk / (mol katalis x waktu)). Hidrolisis BNH_6 dilakukan dalam 10.0 mL air menggunakan 100.0 mM BNH_6 dan 5.0 mg katalis CuPt/C (nanopartikel alloy CuPt pada padatan pendukung karbon black yang mengandung 8.2 wt% atom Pt). Reaksi ini menghasilkan 67.2 mL gas hidrogen dalam 5 menit.

8.14 Asumsikan reaksi tersebut dilakukan pada kondisi standar (1 atm dan 273.15 K), **hitung** TOF (min^{-1}) katalis CuPt/C dalam hidrolisis BNH_6 , berdasarkan volume gas hidrogen yang dihasilkan dan **hanya atom Pt sebagai katalis aktif**. 4.0pt

Berdasarkan analisis kristal $\text{alloy Cu}_x\text{Pt}_y$ hasil sintesis (subskrip x dan y menyatakan persentase mol atom dalam struktur alloy), diketahui bahwa atom Pt membentuk kisi kristal fcc. Di dalam $\text{alloy Cu}_x\text{Pt}_y$, atom Pt pada bagian muka kubus fcc digantikan oleh atom Cu. Berdasarkan informasi ini, jawablah pertanyaan berikut.

8.15 **Tentukan** komposisi $\text{alloy Cu}_x\text{Pt}_y$ tersebut dengan menghitung nilai x and y . 2.0pt

8.16 **Gambarkan** unit sel dari $\text{alloy Cu}_x\text{Pt}_y$ tersebut, nyatakan posisi atom Pt dan Cu dalam unit sel yang Anda gambar. 2.0pt

8.17 Alloy lainnya memiliki komposisi Cu_2Pt_1 . Asumsikan alloy ini juga memiliki kisi kristal fcc dengan panjang sisi 380 pm, tetapi posisi atom Cu and Pt terdistribusi secara acak. **Hitung** rapat massa $\text{alloy Cu}_2\text{Pt}_1$ dalam g/cm^3 . 4.0pt



Senyawa Boron dan Penyimpanan Hidrogen

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

--

8.6 (4.0 pt)

--

8.7 (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	Asam borat	Boron nitrida



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- Ikatan C-O menjadi lebih panjang karena terjadi π -back donation dari BH_3 ke CO.
- Ikatan C-O menjadi lebih panjang karena CO mendonorkan elektron π -bonding ke BH_3 .
- tidak berubah atau hanya sedikit berubah karena CO mendonorkan sebagian besar elektron non-bonding nya ke BH_3
- Ikatan C-O menjadi lebih pendek karena CO mendonorkan elektron π^* anti-bonding ke BH_3 .

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

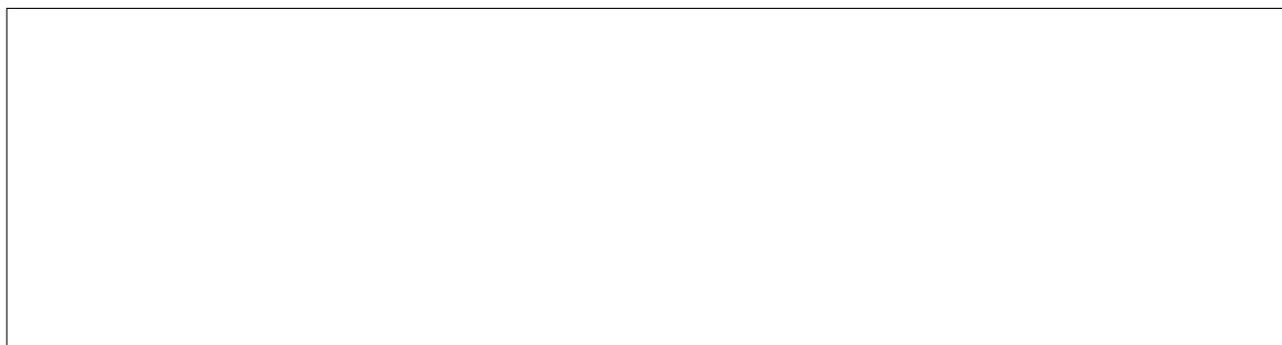
8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6

Indonesia (Indonesia)





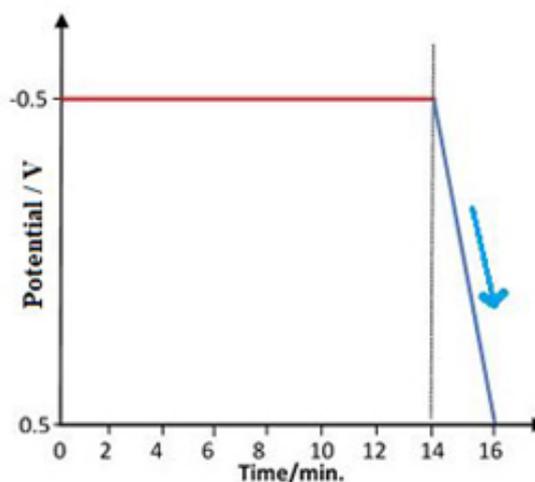
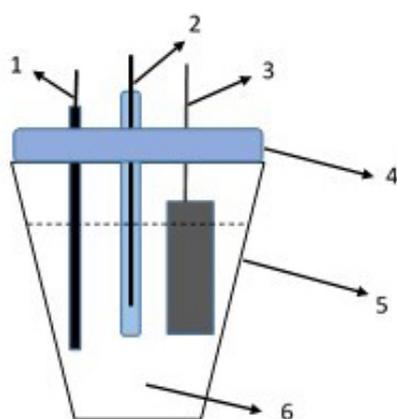
Penentuan Kandungan Ion Logam Berat

Untuk menentukan kandungan ion logam berat dalam suatu penampungan air limbah pabrik dilakukan langkah-langkah analisis pada 298 K sebagai berikut:

Langkah 1) Sebanyak 10-mL sampel air limbah masing-masing diambil dari lima daerah berbeda dalam penampungan air limbah pabrik. Kelima sampel tersebut digabungkan dalam satu gelas kimia berukuran 100-mL, diaduk selama 5 menit menggunakan pengaduk magnet.

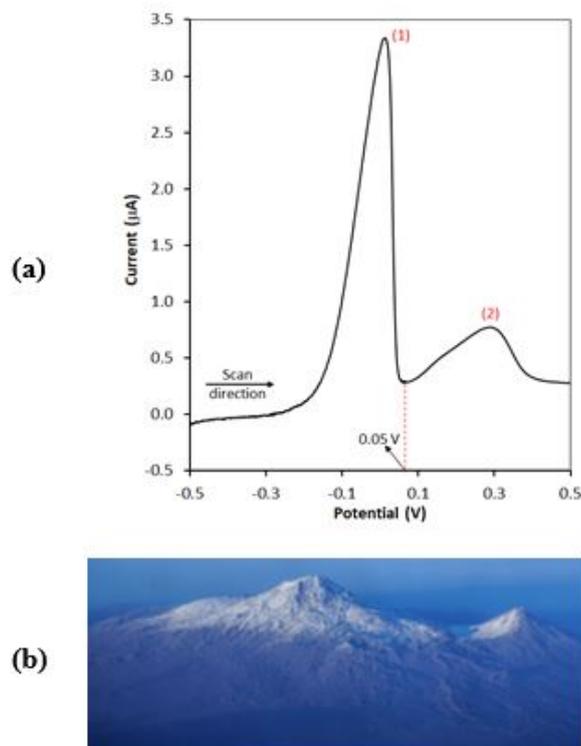
Langkah 2) Sebanyak 10-mL larutan sampel diambil dari gelas kimia tersebut, dan ditambahkan 142 mg Na_2SO_4 sambil diaduk, kemudian dimasukkan ke dalam sel elektrokimia yang dilengkapi dengan tiga elektroda seperti terlihat pada Gambar 1a. Dalam sel elektrokimia ini, kawat Pt, Ag/AgCl (3 M KCl), dan Pt foil masing-masing berfungsi sebagai elektroda kerja, elektroda pembanding dan counter elektroda.

Langkah 3) semua elektroda tersebut dihubungkan dengan potentiostat dan diterapkan potensial konstan sebesar -0.50 V terhadap Ag/AgCl selama 14 menit seperti terlihat pada Gambar 1b yang ditunjukkan sebagai garis horizontal. Diasumsikan bahwa 14 menit itu cukup untuk berlangsungnya reaksi elektrokimia secara sempurna.



Gambar 1. a) Desain sel elektrokimia; 1) Elektroda kerja (kawat Pt), 2) elektroda pembanding (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) counter elektroda (Pt foil), 4) tutup sel, 5) sel elektrokimia, 6) 10-mL larutan sampel. **b)** Perubahan potensial elektroda kerja sebagai fungsi waktu. sumbu -y : potential/V terhadap Ag/AgCl, sumbu-x: waktu/menit.

Langkah 4) Semua elektroda dibilas dengan akuades, dimasukkan ke dalam sel elektrokimia lain yang juga berisi 10-mL larutan H_2SO_4 0.1 M, kemudian potensial di-scan antara -0.50 sampai $+0.50$ V seperti terlihat pada Gambar 1b (garis miring ke bawah dalam waktu 2 menit). Data arus terhadap potensial untuk langkah ini diperlihatkan pada Gambar 2a, yang tampak indah seperti pemandangan *Mount Ararat* (*Ağrı Dağı*), gunung tertinggi di Turki (Gambar 2b).

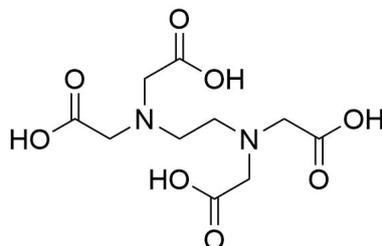


Gambar 2. a) *Scan* potensial elektroda kerja sebagai fungsi arus dalam larutan 0.1 M H_2SO_4 setelah dibiarkan konstan pada potensial -0.50 V dalam 10-mL of sampel air limbah seperti terlihat pada Gambar 1b (garis horizontal). sumbu- y: arus/ μA , sumbu-x: potensial/V terhadap Ag/AgCl, b) Pemandangan puncak *Great Ararat* dan *Little Ararat*.

Langkah 5) Sebanyak 10-mL larutan sampel air limbah yang disiapkan pada *langkah 1* diambil lagi dan diproses seperti dijelaskan pada *langkah 2 dan 3*. Ketiga elektroda dibilas dengan akuades dan dimasukkan ke dalam 10-mL larutan H_2SO_4 0,1M. Kemudian potensial elektroda kerja dipertahankan konstan pada $+0.05$ V selama 14 menit. Diasumsikan bahwa 14 menit cukup untuk reaksi-reaksi elektrokimia berlangsung sempurna.

Langkah 6) Setelah *langkah 5* selesai, larutan dalam sel elektrokimia tersebut diuapkan dalam oven pada 150 °C sampai diperoleh padatan kering.

Langkah 7) 5-mL larutan asam etilenediaminetetraasetat (EDTA, H_4Y) (Gambar 3) ditambahkan ke dalam padatan yang diperoleh pada langkah 6 dan campuran ini dikocok sampai semua larut. Diketahui 1-mL larutan EDTA ekuivalen dengan 3.85 mg/mL BaCO_3 . Kemudian, pH larutan dibuat menjadi 10.0. Kelebihan EDTA dititrasi dengan larutan standar $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.0010 M, dan sebanyak 95.60 mL larutan standar $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ digunakan untuk mencapai titik akhir titrasi.



Gambar 3. Struktur kimia EDTA ().

- Dalam air yang dijenuhkan dengan H_2S , konsentrasi kesetimbangan $[\text{H}_2\text{S}]$ adalah 0.1 M.
- $K_{sp}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reaksi	E° / V (pada 298 K)
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23

9.1 Proses apa yang terjadi pada masing-masing puncak 1 dan puncak 2 dalam Gambar 2a? Beri tanda **ceklis** di dalam kotak untuk jawaban yang paling tepat di lembar jawab. 5.0pt

9.2 Pernyataan mana yang paling tepat jika pada langkah 1 potensial yang diaplikasikan adalah -1.2 V , bukan -0.5 V , sesuai garis horizontal dalam Gambar 1b? Beri tanda **ceklis** di dalam kotak untuk jawaban paling tepat di lembar jawaban. 5.0pt

9.3 **Hitung** laju *scan* untuk data yang ditampilkan dalam Gambar 2a dalam satuan mV/s pada 298 K. 8.0pt

Potensial sel berikut diukur sebesar 0.437 V.

$\text{Pt}, \text{H}_2 (0.92 \text{ bar}) | \text{HCl} (1.50 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{AgCl}(\text{sat}) | \text{Ag}$

9.4 **Hitung** nilai potensial elektroda standar (V) dari setengah sel $\text{AgCl}(\text{s}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ pada 298 K. 16.0pt
Catatan: Tunjukkan semua bukti perhitungan anda.



- | | | |
|------------|--|--------|
| 9.5 | Pernyataan mana yang paling tepat untuk menunjukkan tujuan utama analisis pada langkah 5 ? Beri tanda ceklis di dalam kotak jawaban yang paling tepat dalam lembar jawaban. | 5.0pt |
| 9.6 | Tuliskan persamaan ionik bersih (netto) untuk reaksi pengompleksan dan persamaan reaksi pada titrasi balik yang terjadi pada <i>langkah 7</i> di lembar jawaban. | 6.0pt |
| 9.7 | Hitung konsentrasi Ni^{2+} dalam air limbah pabrik yang dinyatakan dalam satuan mg/L
<i>Catatan:</i> Tunjukkan semua tahap perhitungan anda. | 25.0pt |
| 9.8 | Hitung nilai pH minimum saat mulai terjadi pengendapan ion Ni^{2+} dalam larutan yang diperoleh pada <i>langkah 5</i> dengan mengalirkan gas H_2S ke dalam larutan sampai jenuh. Jika anda tidak dapat menjawab pertanyaan 9.7 , gunakan <i>sampel</i> Ni^{2+} 20 mg/L untuk menjawab pertanyaan ini.
<i>Catatan:</i> Tunjukkan semua tahap perhitungan anda. | 30.0pt |



Penentuan Kandungan Ion Logam Berat

9.1 (5.0 pt)

- Puncak 1: reduksi elektrokimia Ni / Puncak 2: reduksi elektrokimia Cu
- Puncak 1: reduksi elektrokimia Cu / Puncak 2: reduksi elektrokimia Ni
- Puncak 1: reduksi elektrokimia Ni / Puncak 2: oksidasi elektrokimia Cu
- Puncak 1: oksidasi elektrokimia Ni / Puncak 2: oksidasi elektrokimia Cu
- Puncak 1: oksidasi elektrokimia Cu / Puncak 2: oksidasi elektrokimia Ni

9.2 (5.0 pt)

- Tak ada yang dilepaskan
- Dilepaskan gas NO₂
- Dilepaskan gas Nitrogen
- Dilepaskan gas Oksigen
- Dilepaskan gas Hidrogen

9.3 (8.0 pt)

Tuliskan semua perhitungan Anda:

Laju scan = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Tuliskan semua perhitungan Anda:

Potensial elektroda standar = V

9.5 (5.0 pt)

- Modifikasi kawat Pt dengan film *alloy* Ni-Cu
- Modifikasi kawat Pt dengan film Ni
- Pelucutan elektrokimia (*electrochemical stripping*) Cu dan Ni dari elektroda kawat Pt termodifikasi-Cu-Ni ke dalam larutan
- Pelucutan elektrokimia (*electrochemical stripping*) Cu dari elektroda kawat Pt termodifikasi-Cu-Ni ke dalam larutan
- Pelucutan elektrokimia (*electrochemical stripping*) Ni from dari elektroda kawat Pt termodifikasi-Cu-Ni ke dalam larutan

9.6 (6.0 pt)

Pengompleksan:

Titrasi balik:



A9-3

Indonesia (Indonesia)



9.7 (25.0 pt)

Tuliskan semua perhitungan Anda:

Konsentrasi Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Tuliskan semua perhitungan Anda:

Nilai pH minimum: