

40<sup>th</sup> International  
Chemistry Olympiad

Soal Teori

**17 Juli 2008**  
**Budapest, Hungary**

# Instruksi

- Tuliskan nama dan kode anda pada setiap halaman.
- Anda memiliki 5 jam untuk mengerjakan soal. Mulailah hanya ketika diberikan perintah *START*.
- Gunakanlah hanya pena dan kalkulator yang disediakan.
- Semua hasil harus dituliskan dalam kotak yang tersedia. Semua yang dituliskan selain dalam kotak tersebut tidak akan dinilai. Gunakan bagian belakang kertas jika perlu untuk corat-coret.
- Tuliskan perhitungan yang relevan di dalam kotak yang tersedia jika diperlukan. Jika anda hanya menuliskan hasil akhir yang benar untuk soal yang rumit, maka anda tidak akan mendapatkan nilai.
- Ketika anda selesai menjawab semua soal ujian, anda harus menyimpan berkas ujian di dalam amplop yang tersedia. Jangan merekatkan amplop tersebut.
- Anda harus segera menghentikan pekerjaan anda ketika perintah *STOP* diberikan. Jika anda menunda perintah ini hingga 3 menit, maka ujian anda akan dibatalkan (gugur).
- Jangan meninggalkan kursi anda sebelum diizinkan oleh pengawas.
- Lembar ujian ini terdiri atas 26 halaman.
- Versi Bahasa Inggris yang resmi untuk ujian ini dapat diminta hanya apabila diperlukan untuk klarifikasi.

# Tetapan dan Rumus

Tetapan Avogadro:  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$       Persamaan gas Ideal:  $pV = nRT$

Tetapan Gas:  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$       Energi Gibbs:  $G = H - TS$

Tetapan Faraday:  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$        $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$

Tetapan Planck:  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$       Persamaan Nernst:  $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Kecepatan cahaya:  $c = 3,000 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$       Energi foton:  $E = \frac{hc}{\lambda}$

Skala nol derajat Celsius:  $273,15 \text{ K}$       Hukum Lambert-Beer:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

Pada perhitungan tetapan kesetimbangan, semua konsentrasi dianggap sebagai konsentrasi standard, yaitu 1 M. Anggap semua gas bersifat ideal dalam semua soal ujian.

Tabel Periodik dengan massa atom relatif

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

**Soal 1****6% dari nilai total**

1a	1b	1c	1d	Soal 1
4	2	8	8	22

Label pada suatu botol yang berisi larutan asam encer rusak, hanya konsentrasi asam saja yang terbaca. Pengukuran konsentrasi ion hidrogen dengan pH meter menunjukkan nilai konsentrasi sama dengan yang tertera pada label.

- a) Tuliskan rumus kimia empat asam yang mungkin ada dalam larutan tersebut jika setelah pengenceran sepuluh kali, terjadi perubahan pH sebesar 1 unit.

--	--	--	--

- b) Mungkinkah larutan tersebut adalah asam sulfat encer?

Asam sulfat:  $pK_{a2} = 1,99$

Ya  Tidak

Jika Ya, hitunglah pH nya (atau coba perkirakan) dan tunjukkan pekerjaan anda.

<p>pH:</p>
------------

Nama:

Kode: INA-

c) Mungkinkah larutan tersebut adalah asam asetat?

Asam asetat:  $pK_a = 4,76$

Ya  Tidak

Jika Ya, hitunglah pH nya (atau perkirakanlah) dan tunjukkan pekerjaan anda.

pH:

Nama:

Kode: INA-

- d) Mungkinkah larutan tersebut mengandung EDTA (*ethylene diamino tetraacetic acid*)? Anda dapat menggunakan pendekatan yang masuk akal.

EDTA:  $pK_{a1} = 1,70$   $pK_{a2} = 2,60$   $pK_{a3} = 6,30$   $pK_{a4} = 10,60$

Ya  Tidak

Jika Ya, hitunglah konsentrasinya.

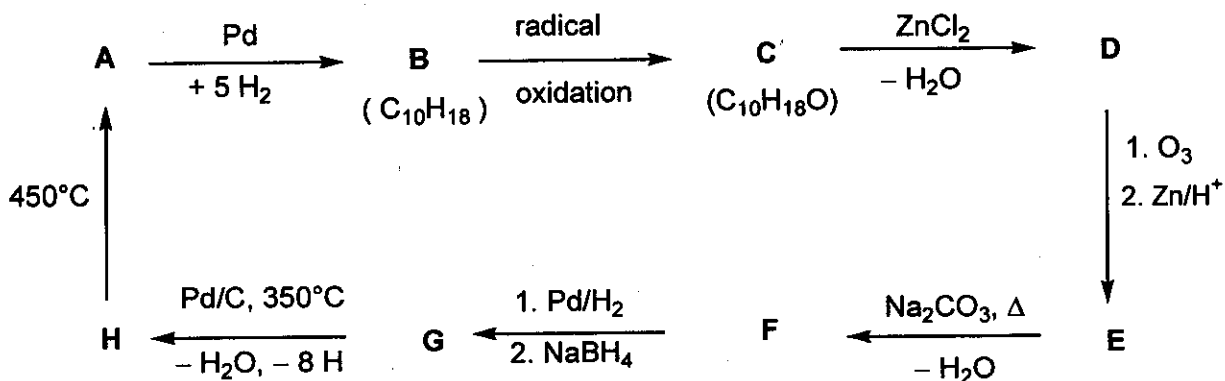
CEDTA:

## Soal 2

7% dari nilai total

Soal 2
18

Tentukan struktur senyawa A-H (stereokimianya tidak diperlukan), berdasarkan informasi yang diberikan pada skema reaksi berikut:



Petunjuk:

- A adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang sudah sangat lazim dikenal.
- Larutan C dalam heksana bereaksi dengan logam natrium (akan terbentuk gas yang dapat teramati), tetapi C tidak bereaksi dengan asam kromat.
- Spektroskopi  $^{13}\text{C}$  NMR menunjukkan bahwa senyawa D dan E hanya memiliki dua jenis gugus  $\text{CH}_2$ .
- Ketika larutan E dipanaskan dengan natrium karbonat, suatu senyawa-antara (*intermediet*) yang tak stabil akan terbentuk pertama kali, kemudian senyawa tersebut mengalami proses dehidrasi dan menghasilkan senyawa F.

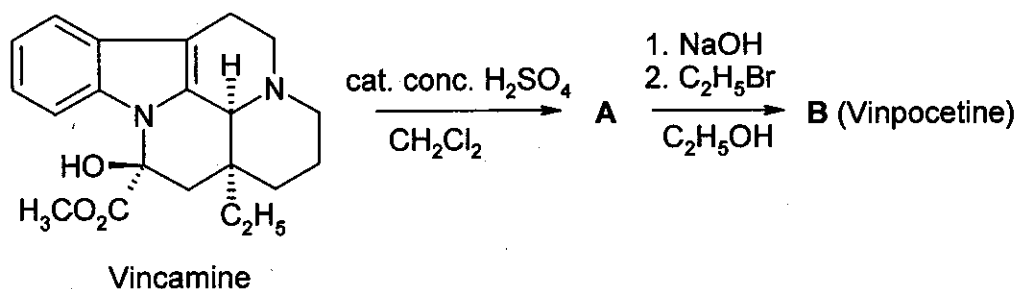
A	B	C	D
H	G	F	E

## Soal 3

6% dari nilai total

3a	3b	3c	Soal 3
4	8	2	14

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®), adalah salah satu jenis obat-obatan asli Hungaria yang paling laku dijual. Pembuatan obat ini menggunakan prekursor alami, yaitu (+)-vincamine ( $C_{21}H_{26}N_2O_3$ ), yang diisolasi dari tanaman anggur, *vinca minor*. Transformasi (+)-vincamine menjadi vinpocetine melalui dua tahap sebagai berikut:



Semua senyawa (A - F) merupakan senyawa enansiomer murni.

- Komposisi elementer senyawa A adalah: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- B memiliki 3 stereoisomer yang lain.

a) Usulkan struktur senyawa-antara (*intermediet*) A dan vinpocetine (B).

A	B
---	---

Studi metabolisme obat-obatan selalu menghasilkan suatu bagian penting dalam dokumentasinya. Ada empat senyawa metabolit utama yang masing-masing dapat terbentuk dari senyawa vinpocetine (B): senyawa C dan D terbentuk dari reaksi hidrolisis atau reaksi hidrasi, sedangkan senyawa E dan F merupakan produk dari reaksi oksidasi.



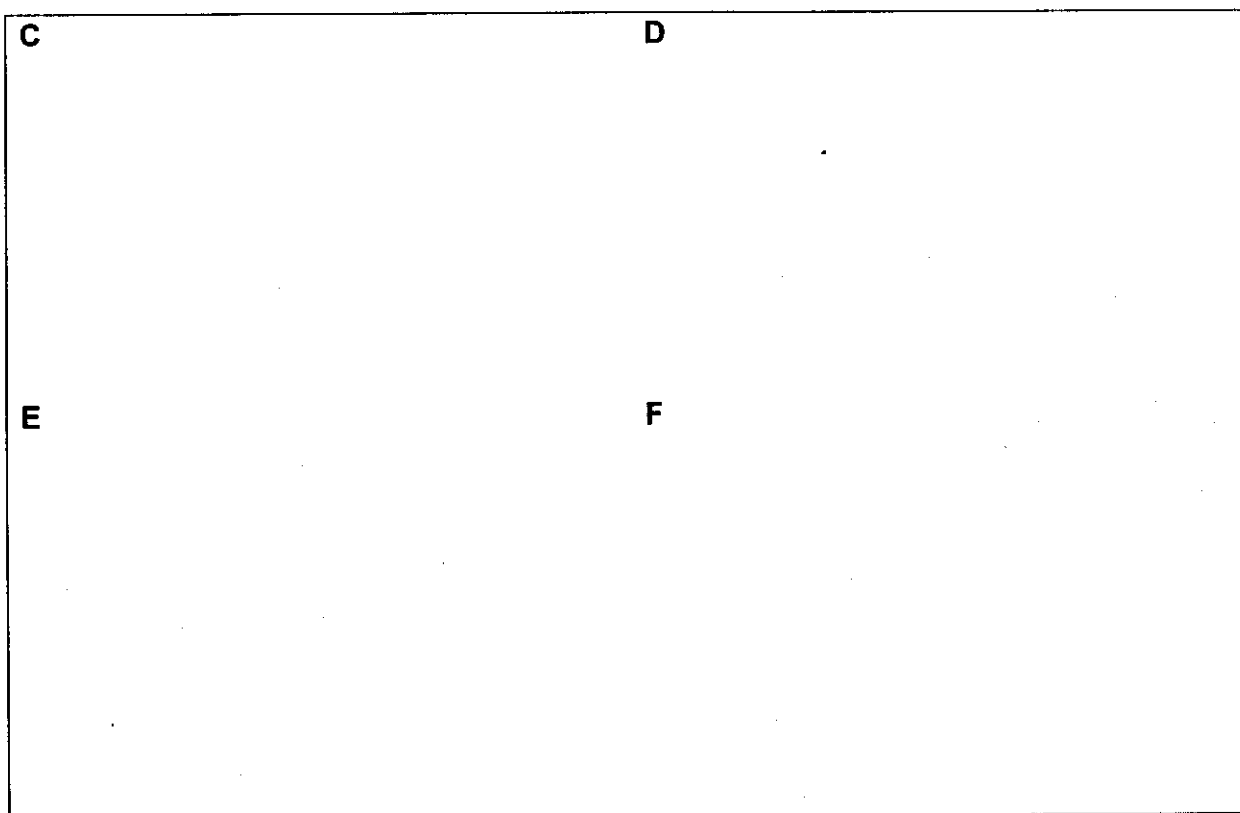
Nama:

Kode: INA-

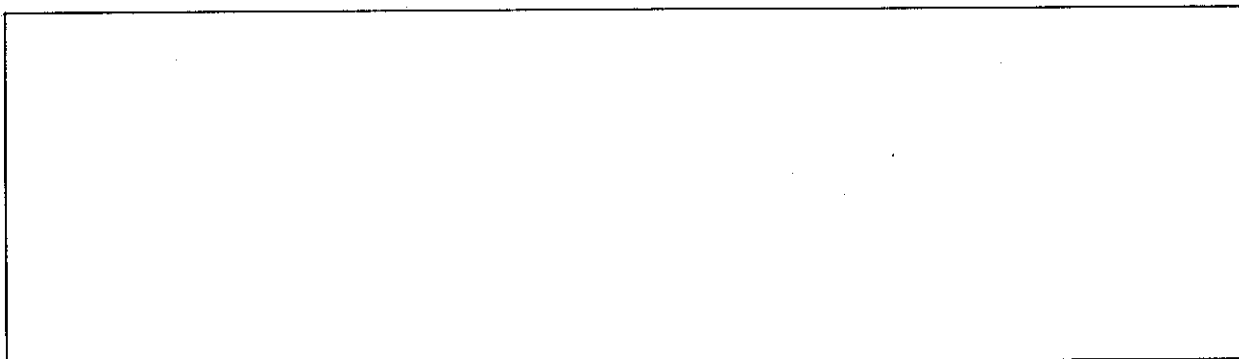
Petunjuk:

- Urutan keasaman senyawa metabolit, mulai dari yang paling asam, adalah sebagai berikut: **C** >> **E** >> **D**. Senyawa **F** tidak memiliki hidrogen yang bersifat asam.
- Senyawa **C** dan **E** masing-masing memiliki 3 stereoisomer yang lain, sedangkan senyawa **D** dan **F** masing-masing memiliki 7 stereoisomer yang lain.
- Senyawa **F** adalah senyawa *zwitterion* pentasiklik, dan memiliki data analisis unsur yang sama dengan senyawa **E**: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Pembentukan senyawa **E** dari **B** mengikuti jalur reaksi elektrofilik.
- Pembentukan senyawa **D** dari **B** bersifat regio- dan stereoselektif.

b) Usulkan **satu struktur yang mungkin** untuk tiap senyawa metabolit **C**, **D**, **E** dan **F**!



c) Gambarkan hanya satu struktur resonansi senyawa **B**, yang menjelaskan pembentukan senyawa **D** secara regioselektif, yang tidak memberikan alternatif untuk pembentukan regioisomer lainnya.



## Soal 4

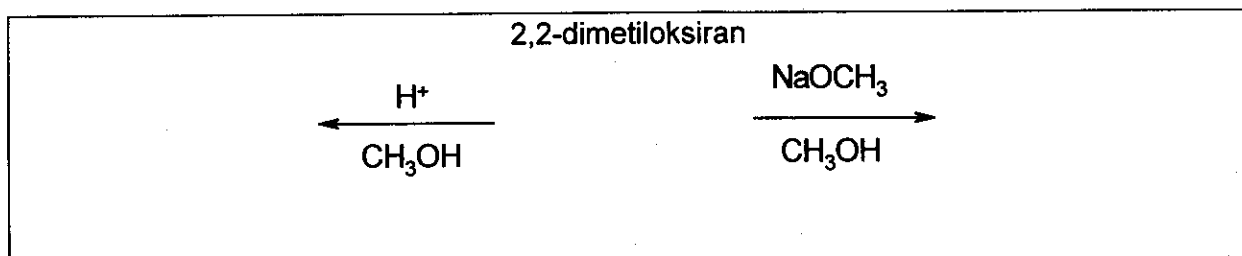
6% dari nilai total

4a	4b	4c	4d	4e	Soal 4
6	2	6	8	6	28

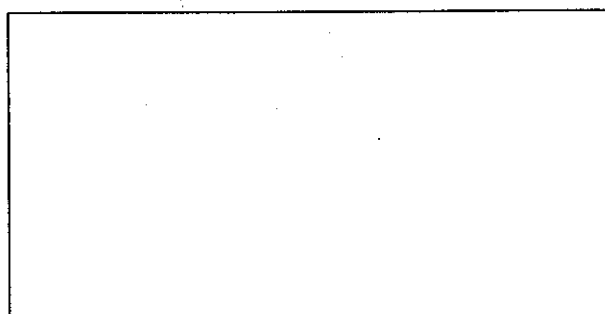
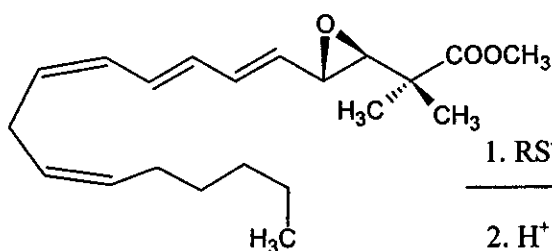
Rute transformasi utama senyawa oksiran (epoksida) adalah reaksi pembukaan cincin. Reaksi ini dapat berlangsung melalui berbagai cara. Dengan katalisis asam, reaksi pembukaan cincin berlangsung melalui spesi kation (mirip ion karbenium). Untuk senyawa oksiran tersubstitusi, arah pembukaan cincin (posisi terjadinya pemutusan ikatan C–O) bergantung pada kestabilan senyawa *intermediet* ion karbenium. Semakin stabil *intermediet* ion karbeniumnya, maka proses pemutusan ikatan pada posisi tersebut semakin mudah terjadi. Ion karbenium yang terbuka (dengan struktur yang planar) hanya terbentuk apabila strukturnya tersier, benzilik atau alilik. Dengan katalisis basa, pemutusan ikatan C–O lebih banyak terjadi pada ikatan yang kurang tersubstitusi atau strukturnya tidak ruah. Perhatikan stereokimia setiap senyawa dalam semua soal. Untuk menggambarkan stereokimia, gunakanlah hanya lambang ikatan berikut:

◄      .....      ——— , bukan lambang yang lain.

- a) Gambarkan struktur reaktan dan produk utamanya, jika 2,2-dimetil-oksiran (1,2-epoksi-2-metilpropana) bereaksi dengan metanol pada suhu rendah, dikatalisis oleh:
- asam sulfat; atau
  - $\text{NaOCH}_3$ .



- b) Gambarkan struktur produk utama ketika terjadi pembukaan cincin epoksida pada senyawa turunan leukotriena berikut oleh adanya serangan spesi tiolat ( $\text{RS}^-$ ).

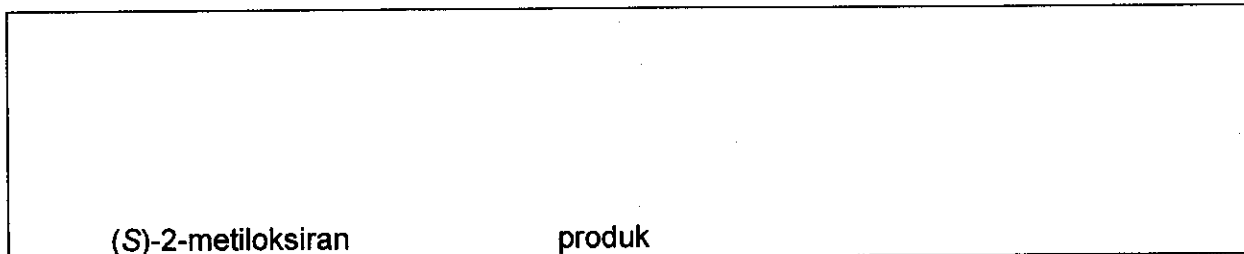


Aluminosilikat berpori yang **bersifat asam** dapat mengkatalisis reaksi transformasi alkil oksiran. Selain reaksi pembukaan cincin, reaksi pembentukan dimer siklik merupakan jalur reaksi utama yang produk utamanya adalah senyawa turunan 1,4-dioksan (senyawa cincin lingkar-enam jenuh dengan dua oksigen pada posisi 1,4).

Nama:

Kode: INA-

- c) Gambarkan semua struktur senyawa turunan 1,4-dioksan yang dapat terbentuk jika reaktannya adalah (S)-2-metiloksan atau (S)-1,2-epoksiopropana. Gambarkan pula struktur reaktannya.



- d) Gambarkan semua struktur senyawa 1,4-dioksan tersubstitusi yang dapat terbentuk jika reaktannya adalah (R)-1,2-epoksi-2-metilbutana atau (R)-2-etil-2-metiloksan. Gambarkan pula struktur reaktannya.

(R)-1,2-epoksi-2-metilbutana:

Produk:

- e) Gambarkan semua struktur 1,4-dioksan tersubstitusi yang terbentuk jika reaktannya adalah senyawa rasemat 1,2-epoksi-2-metilbutana atau 2-etil-2-metiloksan.

## Soal 5

7% dari nilai total

5a	5b	Soal 5
67	33	100

Zat **A** dan **B** adalah padatan kristal berwarna putih. Kedua zat tersebut sangat larut dalam air dan dapat dipanaskan hingga 200 °C tanpa mengalami perubahan, tetapi keduanya terdekomposisi pada suhu yang lebih tinggi. Jika sebanyak 20,00 g **A** dilarutkan dalam air (larutannya sedikit basa,  $\text{pH} \approx 8,5-9$ ), kemudian larutan ini ditambahkan ke dalam larutan 11,52 g **B** dalam air (larutan ini sedikit asam,  $\text{pH} \approx 4,5-5$ ), maka terbentuklah endapan putih **C**. Setelah proses penyaringan, pencucian dan pengeringan diperoleh **C** sebanyak 20,35 g. Filtrat dari proses penyaringan tadi bersifat netral dan akan menghasilkan warna coklat ketika direaksikan dengan larutan KI yang diasamkan. Ketika filtrat dipanaskan, akan menguap tanpa menghasilkan residu.

Padatan putih **D** dapat dibuat dengan cara memanaskan **A** tanpa ada udara. Reaksi eksoterm antara **D** dengan air menghasilkan larutan tak berwarna. Larutan ini, jika dibiarkan di dalam wadah terbuka di udara, maka perlahan-lahan akan terbentuk endapan putih **E** dan air. Jika padatan **D** dibiarkan terbuka di udara pada suhu kamar, lama kelamaan juga akan berubah menjadi **E**. Tetapi, pembakaran **D** di udara pada 500 °C menghasilkan zat yang berbeda, yaitu padatan **F** berwarna putih. Padatan **F** ini sukar larut dalam air dan memiliki massa hanya 85,8% dari massa **E** yang terbentuk dari sejumlah **D** yang sama. Senyawa **F** menghasilkan warna coklat ketika direaksikan dengan larutan KI dalam suasana asam.

Senyawa **E** dapat diubah kembali menjadi **D** melalui pemanasan di atas 1400 °C. Reaksi **B** dan **D** dalam air membentuk endapan **C** disertai dengan produk berbau khas.

- a) Tuliskan rumus kimia zat A - F

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

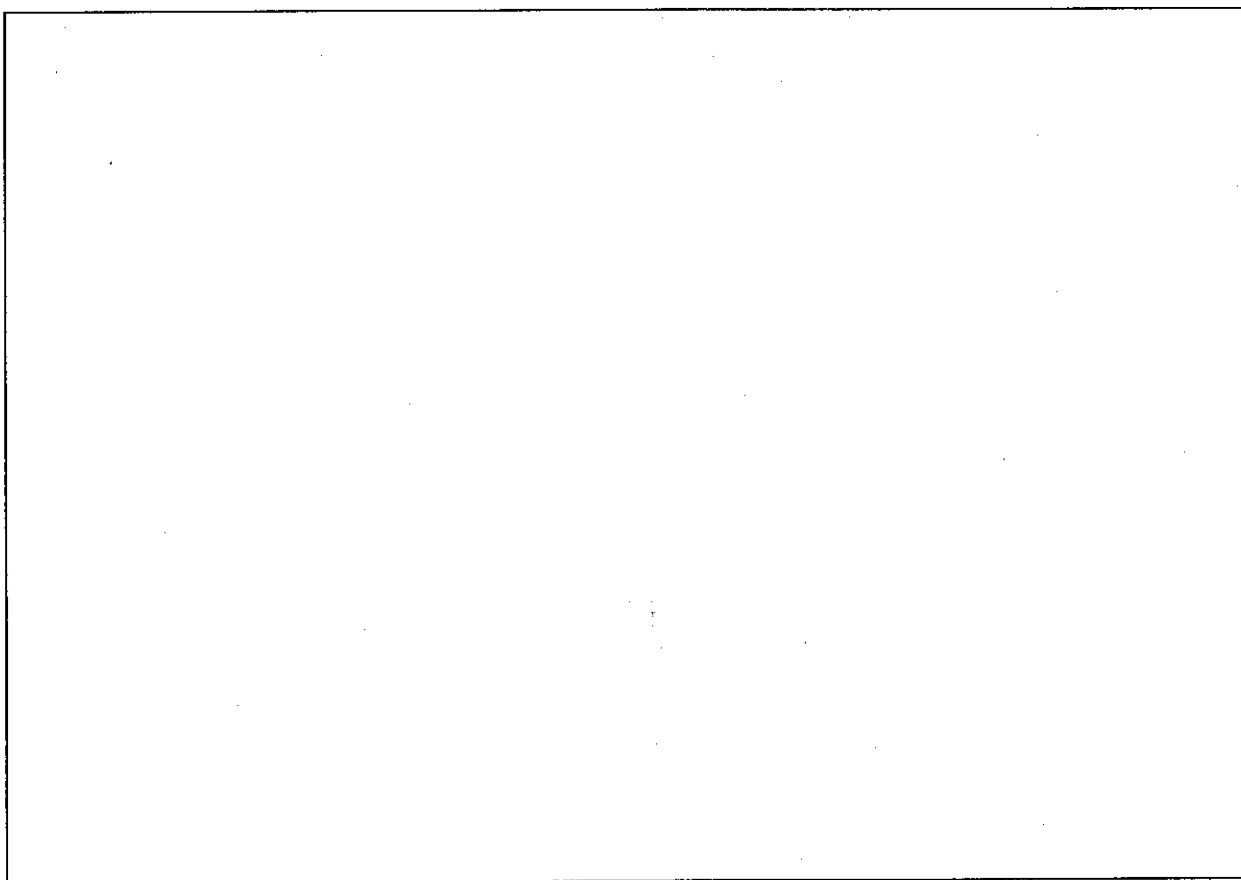
- b) Tuliskan persamaan reaksi setara untuk semua reaksi yang disebutkan dalam teks di atas. (persamaan reaksi dekomposisi termal **B** tidak diperlukan.)

Persamaan reaksi:

Nama:

Kode: INA-

---



## Soal 6

7% dari nilai total

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Soal 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Suatu endapan padat berwarna kehijauan dapat diamati ketika gas klor dimasukkan dalam air mendekati titik bekunya. Dengan cara yang sama, gas metana atau gas mulia juga dapat menghasilkan endapan. Material tersebut sangat menarik karena molekul besar yang dikenal dengan nama *methane-hydrates* ada di alam (Jumlahnya sebanding dengan deposit gas alam lainnya).

Semua endapan memiliki struktur yang saling berkaitan. Tepat di atas titik bekunya, molekul air membentuk struktur berikatan hidrogen. Molekul-molekul gas dapat menstabilkan kerangka struktur ini dengan cara mengisi rongga-rongga yang cukup besar membentuk *clathrates*.

Kristal *clathrates* klor dan metana memiliki struktur yang sama. Karakteristik utama kedua kristal tersebut adalah bentuk dodecahedra yang terdiri dari 20 molekul air. Dodecahedra ini dianggap sebagai bola, dan bola-bola ini membentuk satu sel unit dengan susunan kubus berpusat badan. Pada setiap muka kubus tersebut terdapat tambahan molekul air yang menghubungkan dodecahedra-dodecahedra tersebut. Jadi pada setiap muka kubus terdapat tambahan dua molekul air. Panjang rusuk kubus tersebut adalah 1,182 nm.

Pada struktur kubus berpusat badan tersebut ada dua tipe rongga: **A** adalah rongga internal (di bagian dalam) dodecahedra, yang berukuran lebih kecil dari pada rongga **B** (eksternal). Rongga eksternal **B** terletak di antara bola-bola dodecahedra. Pada satu sel unit terdapat 6 rongga **B**.

- a) Berapa banyak A dalam satu sel unit kubus berpusat badan tersebut ?

- b) Berapa banyak molekul air yang menyusun satu sel unit kubus tersebut?

- c) Jika semua rongga masing-masing terisi satu molekul gas, Berapa rasio/perbandingan jumlah air terhadap jumlah molekul gas tersebut?

- d) *Methane-hydrate* yang terbentuk pada temperatur 0-10 °C memiliki struktur seperti pada c). Berapa kerapatan *clathrate* tersebut?

Nama:

Kode: INA-

Kerapatan:

- e) Kerapatan *chlorine-hydrate* adalah  $1,26 \text{ g/cm}^3$ . Berapa rasio/perbandingan jumlah air terhadap molekul gas klor dalam Kristal?

Rasio:

Rongga mana yang dapat diisi oleh gas klor pada Kristal *chlorine-hydrate* yang sempurna? Beri tanda pada jawaban berikut:

- Sebagian A       Sebagian B       Semua A       Semua B

Radius kovalen merefleksikan radius atom ketika berikatan secara kovalen. Radius van der Waals atau non-ikatan menggambarkan ukuran atom ketika tidak berikatan secara kovalen. Molekul dimodelkan sebagai Bola Keras.

Atom	Radius kovalen (pm)	Radius van der Waals (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Nama:

Kode: INA-

- f) Berdasarkan model dan data radius kovalen serta van der Waals di atas, perkirakan batas atas dan bawah radius rata-rata kedua rongga. Tunjukkan alasan anda.

$\langle r(\text{A}) \rangle$ $\langle r(\text{B}) \rangle$
---

Perhatikan proses-proses berikut:



- g) Tanda apakah yang paling tepat untuk besaran molar energetika berikut yang sesuai dengan arah reaksi tertulis di atas pada 4 °C? Tandai dengan -, 0 atau +.

	Tanda
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	



**Soal 7****8% dari nilai total**

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Soal 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Ion ditionat ( $S_2O_6^{2-}$ ) adalah ion anorganik yang agak inert. Ion ini dapat dibuat dengan cara mengalirkan gas belerang-dioksida terus menerus ke dalam air dingin sambil dimasukkan mangan dioksida sedikit demi sedikit. Pada keadaan ini terbentuk ion ditionat dan ion sulfat.

- a) Tuliskan persamaan reaksi setara untuk pembentukan kedua ion tersebut.

Setelah reaksi berlangsung sempurna,  $Ba(OH)_2$  ditambahkan pada campuran tersebut sampai ion sulfat terendapkan semuanya. Setelah itu ditambahkan  $Na_2CO_3$ .

- b) Tuliskan persamaan reaksi setara yang terkait dengan penambahan  $Na_2CO_3$ .

Selanjutnya natrium ditionat dikristalkan dengan cara menguapkan pelarutnya. Kristal yang terbentuk dilarutkan dalam air dan ketika ditambahkan larutan  $BaCl_2$  tidak menghasilkan endapan. Ketika padatan natrium ditionat dipanaskan pada  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , terjadi kehilangan massa sebanyak 14,88 %. Padatan putih yang terbentuk dari proses tersebut dapat larut dalam air dan tidak menghasilkan endapan ketika ditambahkan larutan  $BaCl_2$ . Ketika padatan putih tadi dipanaskan pada  $300\text{ }^\circ\text{C}$  untuk beberapa jam, terjadi kehilangan massa sebanyak 41,34 %. Padatan yang dihasilkan juga berwarna putih, larut dalam air dan menghasilkan endapan ketika direaksikan dengan larutan  $BaCl_2$ .

- c) Tuliskan rumus kimia dari Kristal yang dibuat di atas dan tuliskan persamaan reaksi setara untuk kedua proses yang terjadi selama pemanasan.

Rumus kimia:

Persamaan reaksi ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Persamaan reaksi ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Nama:

Kode: INA-

Walaupun secara termodinamika ion ditionat merupakan reduktor, ia tidak bereaksi dengan oksidator dalam larutan pada temperatur ruang. Tetapi pada 75 °C, ia dapat teroksidasi dalam larutan asam. Suatu percobaan kinetika dilakukan dengan menggunakan brom sebagai oksidator.

d) Tuliskan persamaan reaksi setara untuk reaksi brom dengan ion ditionat.

Laju awal ( $v_0$ ) reaksi ditentukan berdasarkan serangkaian percobaan pada 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$v_0$ (nmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

e) Tentukan orde reaksi terhadap  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}^+$  dan  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , persamaan laju reaksi, dan nilai tetapan laju beserta satuannya.

Orde reaksi terhadap  $\text{Br}_2$ :

terhadap  $\text{H}^+$ :

terhadap  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ :

Persamaan laju secara eksperimental:

$k$ :

Nama:

Kode: INA-

Dengan percobaan yang serupa, klor, ion bromat, hidrogen peroksida dan ion kromat sudah digunakan sebagai oksidator pada 75 °C. Persamaan laju untuk proses tersebut analog dengan yang diamati untuk brom, satuan tetapan laju untuk semua reaksi sama dan nilainya sebagai berikut:  $2,53 \times 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2,60 \times 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2,56 \times 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), dan  $2,54 \times 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Percobaan juga dilakukan dengan larutan natrium ditionat dalam asam tanpa oksidator. Ketika diamati dengan spektrofotometer UV, perlahan-lahan teramati suatu pita serapan baru pada 275 nm. Walaupun ion hidrogen sulfat adalah produk reaksi yang dapat dideteksi, namun ia tidak menyerap cahaya di atas 200 nm.

- f) Tuliskan rumus kimia spesi terbanyak yang menyebabkan pita serapan baru dan tuliskan persamaan reaksi setara yang terjadi tanpa oksidator.

Spesi:

Reaksi:

Suatu percobaan dilakukan untuk mengamati serapan pada 275 nm dengan konsentrasi awal:  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$ , dan temperatur 75 °C. Suatu kurva kinetika mirip reaksi orde pertama diperoleh dengan waktu paro 10 jam 45 menit.

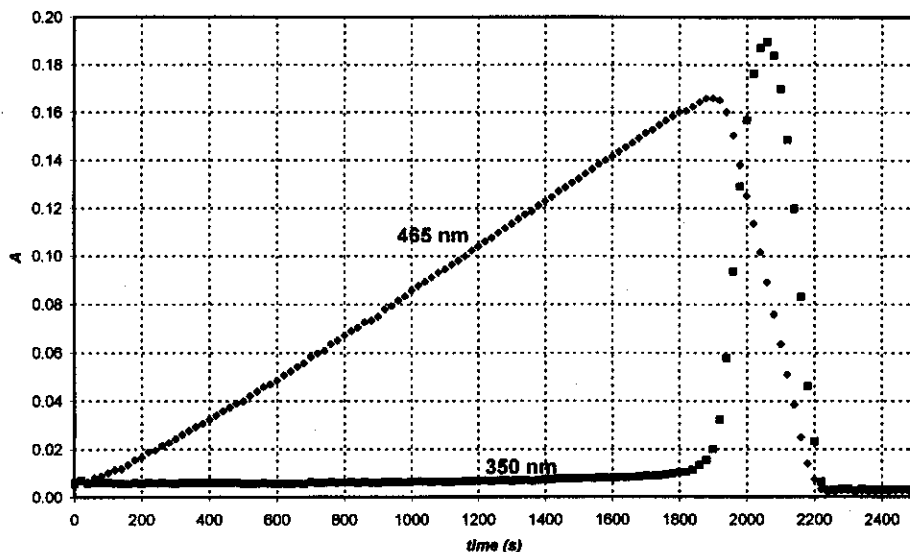
- g) Hitung tetapan laju reaksi lengkap dengan satuannya.

k:

Usulkan persamaan reaksi setara untuk tahap penentu laju pada reaksi yang menggunakan suatu oksidator.

Tahap penentu laju:

Dalam percobaan yang sama, ketika ion periodat (yang ada dalam larutan air sebagai  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$ ) digunakan sebagai oksidator untuk ion ditionat, terdapat dua kurva kinetika pada grafik dengan dua panjang gelombang berbeda, yang terdeteksi pada 75 °C. Konsentrasi awal  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$ . Pada 465 nm, hanya  $\text{I}_2$  menyerap dan koefisien serapan molarnya  $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Pada 350 nm, hanya  $\text{I}_3^-$  menyerap dan koefisien serapan molarnya adalah  $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Panjang sel optik = 0,874 cm.



h) Tuliskan persamaan reaksi setara untuk reaksi yang terjadi pada daerah di mana terjadi peningkatan serapan pada 465 nm, dan di daerah di mana terjadi penurunan serapan pada 465 nm.

Peningkatan:

Penurunan:

Hitung waktu untuk serapan maksimum yang diharapkan dari kurva kinetika yang diukur pada 465 nm, tunjukkan perhitungan anda.

$t_{max}$ :

Perkirakan rasio kemiringan yang diharapkan dari daerah peningkatan dan penurunan pada kurva kinetika yang diukur pada 465 nm

Rasio kemiringan:

## Soal 8

7 % dari nilai total

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Soal 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Siswi Z sangat cerdas, tugas akhirnya mengukur kompleksasi dari semua ion lantanida(III) dengan ligan pengkompleks baru. Suatu hari, ia memonitor serapan UV-vis Ce(III) dengan suatu ligan pengkompleks yang buruk menggunakan suatu spektrofotometer. Ia mencatat bahwa sesudah 12 jam percobaan, di dalam sel tertutup tersebut terbentuk gelembung-gelembung gas. Setelah memahami bahwa ligan bukanlah sumber pembentukan gelembung gas, kemudian ia melanjutkan percobaannya dengan larutan CeCl<sub>3</sub> yang diasamkan. Ternyata pembentukan gelembung gas tidak pernah terjadi bila ia membiarkan larutan tetap ada dalam spektrofotometer tanpa proses iluminasi. Berikutnya, Siswi Z menggunakan tabung kuarsa kecil, tempat mencelupkan elektroda selektif ion klorida, juga dapat menarik sampel untuk pengukuran iluminasi spektrofotometri secara teratur. Ia melakukan kalibrasi elektroda selektif ion klorida menggunakan dua larutan NaCl dengan konsentrasi berbeda dan diperoleh hasil berikut:

C <sub>NaCl</sub> (M)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Buatlah rumus umum untuk menghitung konsentrasi ion klorida dari suatu sampel tak-dikenal berdasarkan pembacaan potensial elektroda (E).

[Cl<sup>-</sup>] =

Siswi Z juga menentukan koefisien serapan molar untuk Ce<sup>3+</sup> ( $\epsilon = 35,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) pada 295 nm, sekaligus Ce<sup>4+</sup> ( $\epsilon = 3967 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) untuk digunakan bila perlu.

- b) Buatlah rumus umum untuk menghitung konsentrasi Ce<sup>3+</sup> dari pembacaan absorbansi (A) pada 295 nm diukur pada larutan yang mengandung CeCl<sub>3</sub> (panjang kuvet: 1,000 cm).

[Ce<sup>3+</sup>] =

Siswi Z membuat larutan yang mengandung 0,0100 M CeCl<sub>3</sub> dan 0,1050 M HCl, ia memulai percobaan, menghidupkan lampu kuarsa. HCl tidak menyerap pada 295 nm.

- c) Berapa besar pembacaan serapan awal dan potensial yang diharapkan?

A<sub>295nm</sub> =

E =

Nama:

Kode: INA-

Pada awalnya, Siswi Z secara hati-hati mengumpulkan gelembung gas yang teramat pada uraian di atas ke dalam larutan metil *orange* (indikator asam-basa dan redoks) yang telah dinetralkan. Walaupun ia melihat gelembung gas masuk ke dalam larutan, ternyata warna larutan sama sekali tidak berubah atau memucat, bahkan sesudah didiamkan sehari.

- d) Tuliskan rumus kimia dua gas yang mengandung unsur sama seperti pada sampel yang diiluminasi, tetapi bukan produk percobaan ini.

Selama melakukan percobaan kuantitatif, ia mencatat serapan dan potensial secara teratur. Ketidakpastian pengukuran spektrofotometri adalah  $\pm 0,002$  dan akurasi/ketepatan pengukuran potensial adalah  $\pm 0,3$  mV.

Waktu (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
$E$ (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Perkirakan laju rata-rata perubahan konsentrasi  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , dan  $\text{H}^+$ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

Pada hari berikutnya, siswi Z menggunakan berkas sinar monokromatik (254 nm) dengan intensitas 0,0500 W. Ia melewati sinar ini melalui fotoreaktor kuarsa yang panjangnya 5 cm dan diisi sama seperti larutan  $\text{CeCl}_3$  asam yang digunakan sebelumnya. Ia mengukur koefisien serapan molar untuk  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 2400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) pada 254 nm.

- f) Berapa persentase sinar yang diserap pada percobaan ini?

Peralatan fotoreaktor di atas dilengkapi dengan tabung pengering yang dapat menghilangkan sisa uap air dan selanjutnya gas yang terbentuk dari proses iluminasi dialirkan ke wadah tertutup yang volumenya  $68 \text{ cm}^3$ . Wadah itu dilengkapi dengan pembakar dan manometer ketepatan-tinggi. Mula-mula wadah diisi dengan argon kering pada tekanan 102165 Pa, kemudian ia menghidupkan lampu fotoreaktor. Dalam waktu 18,00 jam, tekanan gas menjadi 114075 Pa. Temperatur peralatan adalah  $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nama:

Kode: INA-

g) Perkirakan berapa banyak mol gas yang terkumpul dalam wadah tersebut.

$n_{\text{gas}}$ :

Pada tahap ini, Siswi Z mematikan lampu dan menekan tombol pembakar. Ketika wadah didinginkan kembali ke temperatur awal, tekanan akhir menjadi 104740 Pa.

Usulkan semua rumus kimia gas-gas hasil iluminasi yang terkumpul dalam wadah, dan tuliskan persamaan reaksi setara untuk reaksi iluminasi tersebut.

Gas-gas:

Reaksi:

h) Berapa tekanan akhir setelah pembakaran bila seandainya sebelum pembakaran wadah diisi oleh gas-gas hasil iluminasi selama 24 jam?

$p =$

i) Perkirakan yield kuantum dari proses yang berlangsung dalam larutan Ce(III).

Yield kuantum:

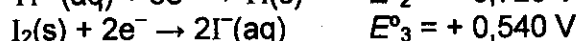
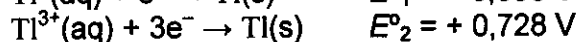
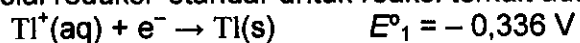
## Soal 9

6 % dari nilai total

9a	9b	9c	9d	Soal 9
12	21	15	9	57

Thallium mempunyai dua bilangan oksidasi yang berbeda:  $Tl^+$  dan  $Tl^{3+}$ . Dalam larutan air, ion iodida dapat berkombinasi dengan iodium membentuk ion tri-iodida ( $I_3^-$ ),

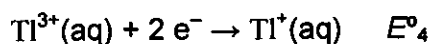
Potensial reduksi standar untuk reaksi terkait adalah:



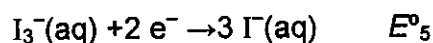
Tetapan kesetimbangan untuk reaksi  $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$  adalah  $K_1 = 0,459$ .

Gunakan  $T = 25^\circ\text{C}$  untuk semua soal ini.

a) Hitunglah potensial reduksi untuk reaksi berikut:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Tuliskan semua kemungkinan teoritis rumus empiris untuk semua senyawa netral yang mengandung satu ion thallium dan sejumlah tertentu ion iodida dan/atau tri-iodida sebagai anion-anion.

Diantara rumus empiris di atas, terdapat dua senyawa berbeda yang memiliki rumus empiris yang sama. Tuliskan rumus empiris tersebut dan jelaskan.



Nama:

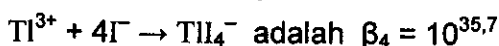
Kode: INA-

Berdasarkan potensial reduksi standar, manakah diantara dua isomer yang dijelaskan di atas yang lebih stabil pada kondisi standar? Tuliskan persamaan reaksi kimia untuk isomerisasi dari isomer thallium iodida lainnya.

Yang lebih stabil:

Isomerisasi:

Pembentukan kompleks dapat menggeser reaksi kesetimbangan ini. Tetapan pembentukan kompleks keseluruhan untuk reaksi:



- c) Tuliskan reaksi yang berlangsung ketika larutan isomer thallium iodida yang lebih stabil ditambahkan KI berlebih. Hitunglah tetapan kesetimbangan untuk reaksi ini.

Reaksi:

$K_2$ :

Bila larutan isomer yang lebih stabil tersebut direaksikan dengan suatu basa kuat, terbentuk endapan hitam. Sesudah kandungan air dari senyawa hitam tersebut dihilangkan, ternyata material yang tersisa mengandung 89,5% massa thallium.

- d) Tuliskan rumus empiris senyawa ini, tunjukkan perhitungan anda. Tuliskan persamaan reaksi setara untuk pembentukannya.

Nama:

Kode: INA-

Rumus empiris:

Persamaan Reaksi: