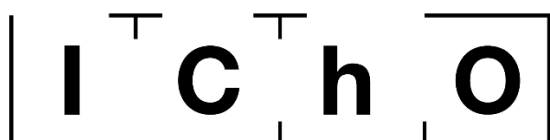


UJIAN TEORI



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Instruksi Umum

- Buklet ujian teori ini terdiri dari 60 halaman.
- Mulailah mengerjakan soal ketika perintah Start diumumkan.
- Selesaikan ujian ini selama 5 jam.
- Semua hasil dan jawaban harus ditulis dengan jelas menggunakan pena di bagian yang diperuntukkan untuk jawaban dalam berkas ujian. Jawaban di luar itu tidak akan dinilai.
- Jika perlu corat-coret, gunakanlah bagian belakang kertas ujian. Ingatlah bahwa semua yang tertulis di luar tempat untuk jawaban, tidak akan dinilai.
- Gunakanlah hanya pena dan kalkulator yang disediakan.
- Versi Bahasa Inggris dapat diminta jika diperlukan, tapi hanya untuk klarifikasi saja.
- Jika Anda perlu meninggalkan ruang ujian (untuk ke kamar kecil atau minum atau makan), angkat kartu yang sesuai. Pengawas ujian akan datang untuk mendampingi Anda.
- Untuk soal pilihan berganda: jika anda ingin mengganti jawaban, hitamkan semua kotak jawaban seluruhnyadan kemudian buat kotak-kotak kosong yang baru di sebelahnya untuk diisi jawaban yang benar.
- Pengawas akan mengumumkan peringatan saat 30 menit sebelum perintah Stop diberikan.
- Anda harus segera berhenti bekerja ketika perintah Stop diumumkan. Jika anda tidak berhenti menulis setelah $\frac{1}{2}$ menit atau lebih, maka berkas ujian teori anda tidak akan dinilai.
- Setelah perintah Stop diberikan, masukkan berkas ujian anda ke dalam amplop semula, kemudian tunggulah di kursi anda, pengawas ujian akan datang untuk merekatkan amplop di depan anda dan mengambilnya.

GOOD LUCK!

Daftar Isi

Ujian teori ini terdiri atas 9 soal terpisah sebagai berikut. Masing-masing bobot soal ditampilkan dalam tanda kurung.

Soal T1: Sumur energi tak-hingga dan butadiena	(6%)	p. 8
Soal T2: Produksi hidrogen melalui <i>water-splitting</i>	(7%)	p. 13
Soal T3: Tentang silver chloride	(5%)	p. 19
Soal T4: Dari serbuk mesiu ke penemuan iodine	(7%)	p. 24
Soal T5: Kompleks untuk pembentukan <i>nanomachines</i>	(8%)	p. 30
Soal T6: Karakterisasi blok kopolimer	(8%)	p. 39
Soal T7: Pergerakan cincin dalam [2]catenane	(6%)	p. 47
Soal T8: Identifikasi dan sintesis inositol	(6%)	p. 52
Soal T9: Sintesis levobupivacaine	(7%)	p. 57

Tetapan Fisik dan Persamaan

Dalam soal ujian ini, diasumsikan aktivitas semua spesi larutan dalam air (*aqueous*) bisa disetarakan dengan konsentrasi dalam satuan mol L⁻¹. Untuk menyederhanakan formula dan lambang, konsentrasi standar $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ dapat diabaikan.

Bilangan Avogadro:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Tetapan gas universal:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Tekanan standar:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Tekanan atmosfer:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Nol skala Celcius:

$$273.15 \text{ K}$$

Tetapan Faraday:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowatt hour:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Tetapan Planck:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Kecepatan cahaya dalam ruang hampa:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Muatan elektron elementer:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Electron-volt

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Daya listrik (*Electrical power*):

$$P = \Delta E \times I$$

Efisiensi daya (*Power efficiency*):

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

Hubungan Planck-Einstein:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Persamaan gas ideal:

$$pV = nRT$$

Energi bebas Gibbs:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Kuosien reaksi Q untuk reaksi

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Persamaan Henderson–Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Persamaan Nernst–Peterson:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

dengan Q adalah kuosien reaksi untuk reaksi-setengah reduksi

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Hukum Beer–Lambert:

$$A = \epsilon lc$$

Hukum laju bentuk terintegrasi:

- orde ke-nol:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- orde pertama:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- orde kedua:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Waktu paruh untuk proses orde pertama:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Jumlah massa molar rata-rata (*Number average molar mass*), M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Massa molar rata-rata (*Mass average molar mass*), M_w :

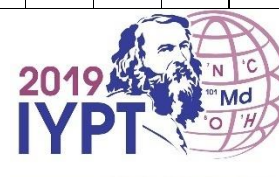
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

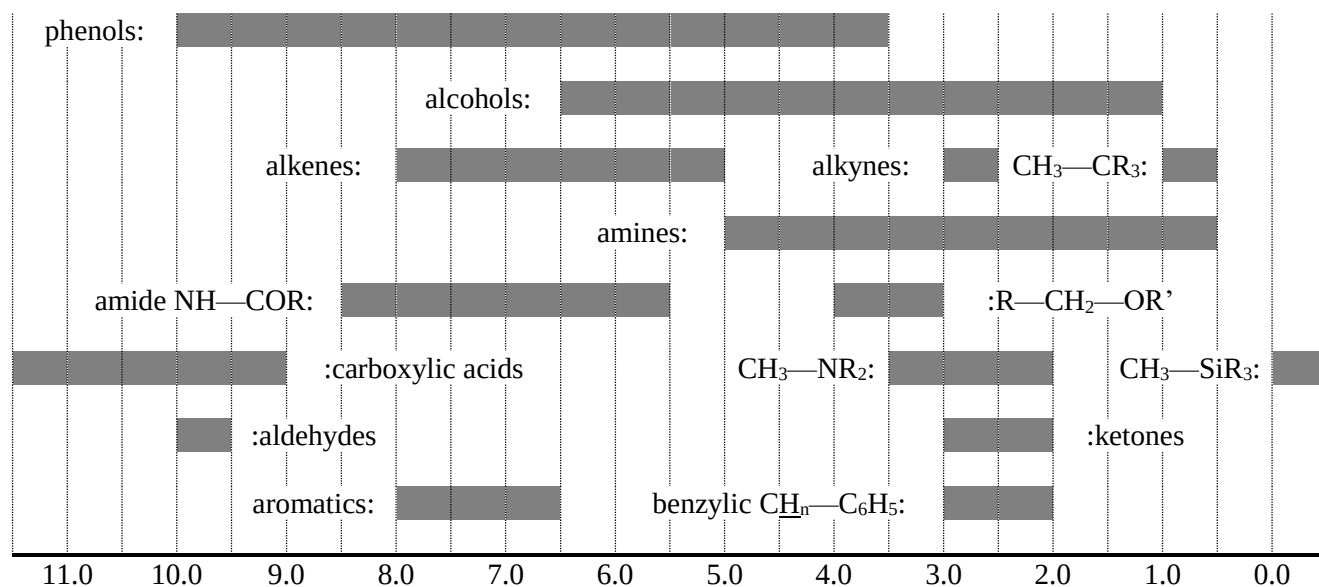
Indeks polidispersitas, I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Tabel Periodik

1																										18				
1 H 1.008		2																			13	14	15	16	17	2 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 24.31		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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3											
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	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 -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -											
																57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
																89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



^1H NMR**Geseran kimia hidrogen (dalam ppm / TMS)****Tetapan kupling H-H (dalam Hz)**

Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 Jika berotasi bebas: 6-8 <i>ax-ax</i> (sikloheksana): 8-12 <i>ax-eq or eq-eq</i> (sikloheksana): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	Jika berotasi bebas: < 0.1 Jika tidak berotasi bebas (kaku): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = ekuatorial, *ax* = aksial

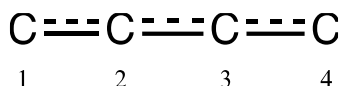
Table spektroskopi IR

Mode vibrasi	σ (cm ⁻¹)	Intensitas
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	<i>strong</i>
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	<i>strong</i>
N—H (stretching)	3500-3350	<i>strong</i>
$\equiv$ C—H (stretching)	3300	<i>strong</i>
=C—H (stretching)	3100-3000	<i>weak</i>
C—H (stretching)	2950-2840	<i>weak</i>
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	<i>weak</i>
C $\equiv$ N (stretching)	2250	<i>strong</i>
C $\equiv$ C (stretching)	2260-2100	<i>variable</i>
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	<i>strong</i>
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	<i>weak; strong</i>
ester C=O (stretching)	1750-1720	<i>strong</i>
ketone C=O (stretching)	1745-1715	<i>strong</i>
amide C=O (stretching)	1700-1500	<i>strong</i>
alkene C=C (stretching)	1680-1600	<i>weak</i>
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	<i>weak</i>
CH ₂ (bending)	1480-1440	<i>medium</i>
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	<i>medium</i>
C—O—C (stretching)	1250-1050	<i>strong</i>
C—OH (stretching)	1200-1020	<i>strong</i>
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	<i>strong</i>

Soal T1 6%	pertanyaan	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
	Poin	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Nilai												

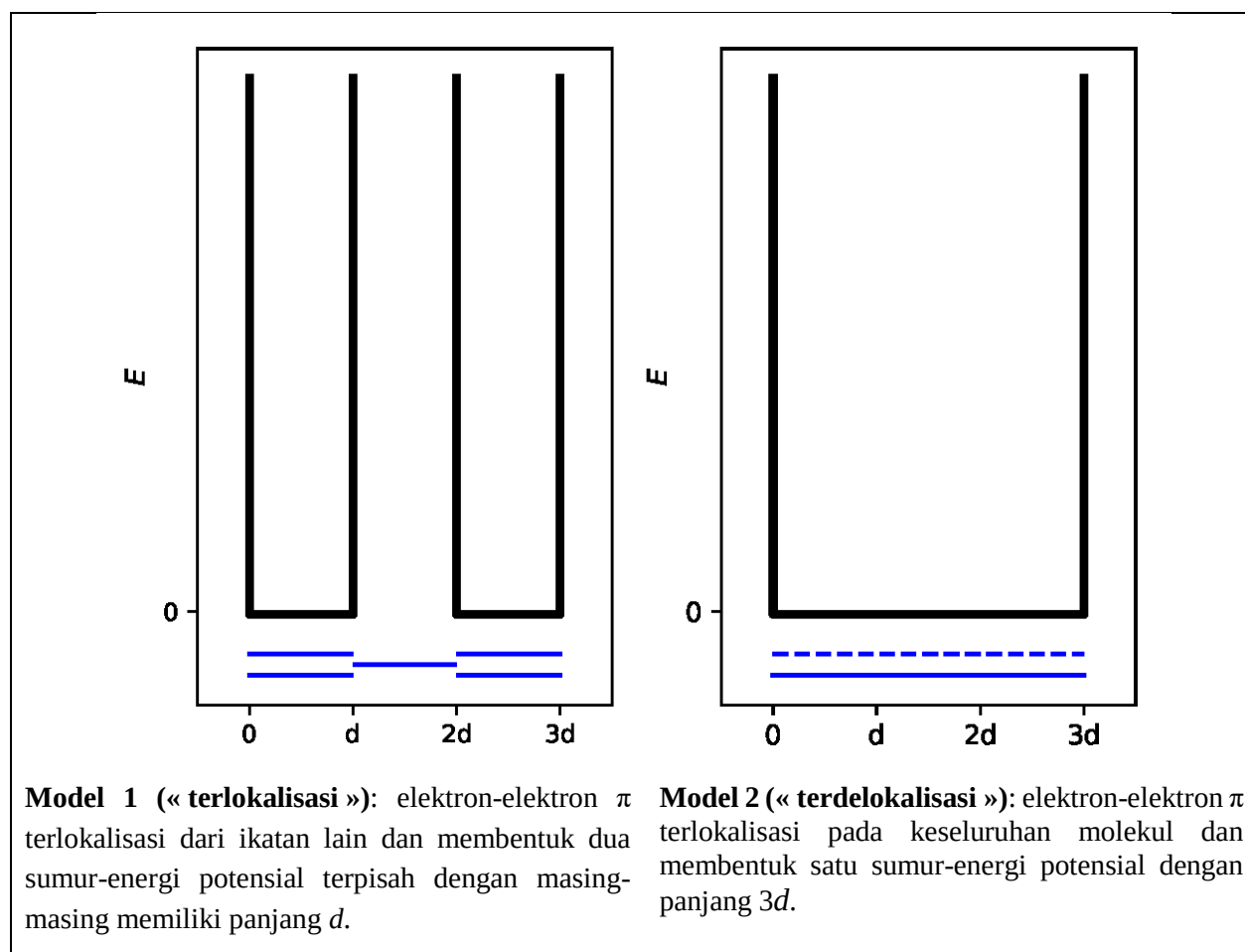
Soal T1: Sumur energi tak-hingga dan butadiena

Molekul buta-1,3-diena sering dituliskan $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, dengan ikatan tunggal dan rangkap dua berselang seling. Meskipun demikian, reaktifitasnya tidak konsisten dengan penggambaran seperti itu dan elektron π digambarkan lebih baik melalui distribusi electron π sepanjang tiga ikatan.



Sistem ini dapat dijadikan sebagai model sebuah kotak 1D (*i.e.* sumur energi tak hingga) dimana elektron bebas bergerak. Energi sebuah elektron dalam sumur energi tak hingga dengan panjang L adalah: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, dimana n adalah bilangan bulan positif **non-zero**.

1. Dalam soal ini dibahas dua model yang berbeda. **Buat sketsa** paling sedikit tiga tingkat energi terendah E_n **untuk setiap model** pada gambar yang sesuai, perhatikan bagaimana tingkat energi relatif berbeda di dalam dan diantara dua model tersebut.



2. **Tempatkan** elektron-elektron π untuk **Model 1** dalam diagram di atas dan **nyatakan** energi total sistem π pada model 1, sebagai fungsi h , m_e dan d .

$$E(1) =$$

3. **Tempatkan** elektron-elektron π untuk **Model 2** pada diagram tersebut dan **nyatakan** energi total sistem π pada model 2, sebagai fungsi h , m_e dan d .

$$E(2) =$$

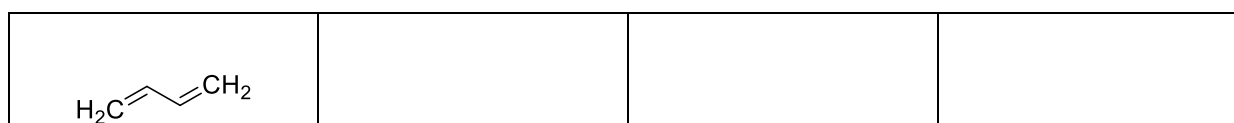
Energi konjugasi adalah energi total dari sistem π aktual dikurangi jumlah energi-energi molekul etilena yang melibatkan jumlah elektron yang sama.

4. **Nyatakan** energi konjugasi ΔE_c dari butadiena, sebagai fungsi h , m_e dan d .

$$\Delta E_c =$$

Model 1 and 2 terlalu sederhana. Sebuah model baru dijelaskan sebagai berikut.

5. **Gambarkan** tiga struktur resonansi lain dari butadiena menggunakan notasi Lewis.



Perhitungkan ukuran atom-atom karbon, model 2 sekarang dimodifikasi menjadi model 3, seperti berikut:

- panjang baru dari sumur energi adalah L dan terlokalisasi antara absis 0 dan L ;
- atom-atom karbon terlokalisasi pada absis $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ dan $7L/8$.

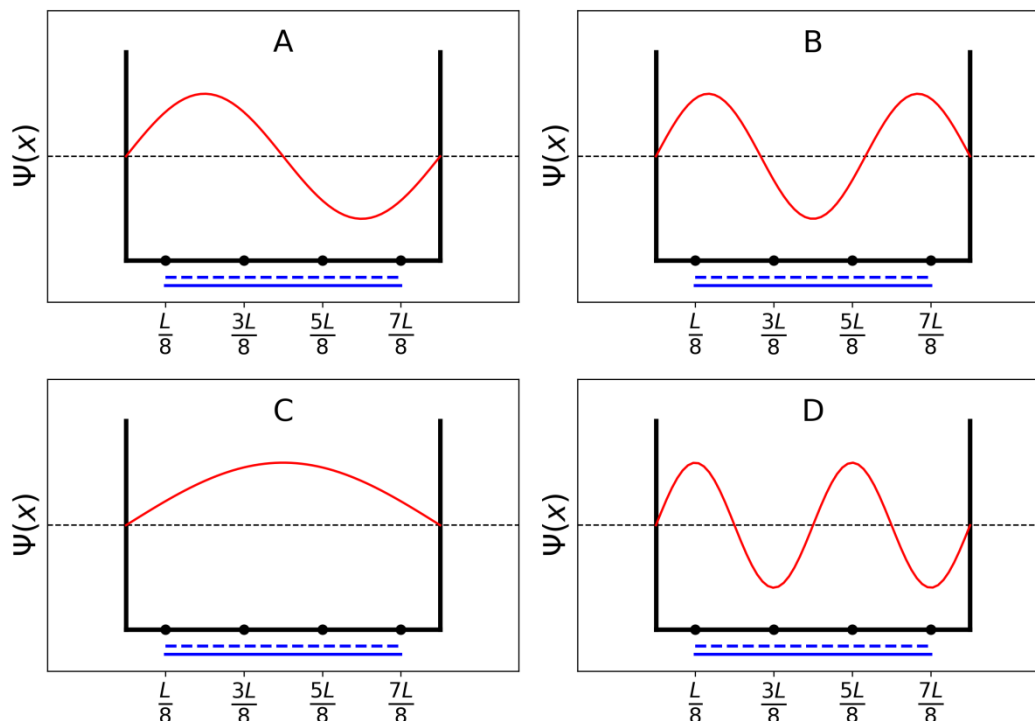
Untuk setiap tingkat n , fungsi gelombang π adalah:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Dan kerapatan elektron π untuk sistem dengan elektron π sebanyak N adalah:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Empat fungsi gelombang π , yang sesuai dengan orbital molekul dari sistem π , digambarkan seperti dibawah ini (**secara tak berurutan**).



6. **Urutkan** energi ke-empat fungsi gelombang π (E_A , E_B , E_C dan E_D) dari yang terkecil.

$< \quad < \quad <$

7. **Tuliskan** label-label (A, B, C atau D) dari orbital-orbital yang terisi penuh dengan elektron pada butadiena.

8. Pada model 3, **tuliskan** nilai-nilai fungsi gelombang π ψ_n untuk tingkat energi terisi elektron pada posisi 0, $L/4$ dan $L/2$, untuk $n = 1$ dan $n = 2$, sebagai fungsi dari L .

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

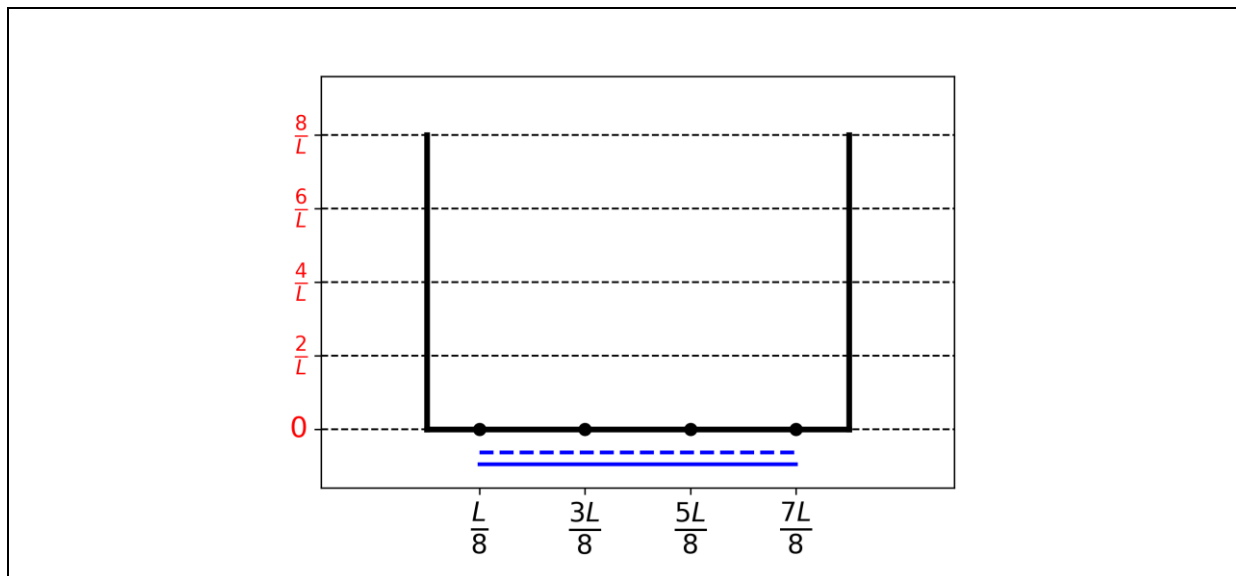
9. Pada model 3, **Tuliskan** nilai kerapatan elektron π pada posisi 0, $L/4$ dan $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Gambarkan** kerapatan elektron π antara 0 dan L .



11. **Urutkan** panjang ikatan CC berikut (B1, B2, ..., B5) dengan meningkatnya panjang ikatan, gunakan simbol = atau <:

- B1: C1C2 pada molekul butadiena
- B2 : C2C3 pada molekul butadiena
- B3 : C3C4 pada molekul butadiena
- B4 : CC pada molekul etana
- B5 : CC pada molekul etena

Soal	Pertanyaan	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2	Poin	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Nilai											

Soal T2: Produksi hidrogen melalui *water-splitting*

Data:

Senyawa	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Molekul hidrogen (H₂) dapat digunakan sebagai energi alternatif menggantikan bahan bakar fosil yang mengemisikan gas karbon dioksida. Karena itu, penurunan biaya dan dampak lingkungan produksinya merupakan tantangan besar. Pada bidang ini, *water-splitting* menjadi kandidat teknologi yang menjanjikan.

1. **Tuliskan** persamaan reaksi setara untuk reaksi *liquid water-splitting* menggunakan koefisien stoikiometri 1 untuk air.

2. Hanya dengan menggunakan data termodinamika yang tersedia, **jelaskan secara numerik** apakah reaksi ini dapat terjadi pada 298 K secara termodinamika.

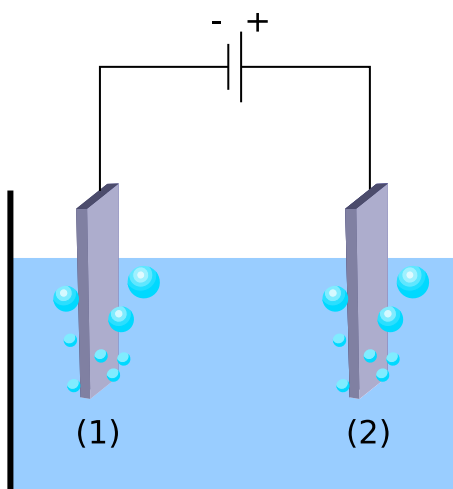
Perhitungan:

Apakah reaksi terjadi secara termodinamika?

☐ Ya

☐ Tidak

Water-splitting dapat dilakukan secara elektrokimia menggunakan dua elektroda dalam suasana asam, terhubung dengan generator (Gambar 1). Gelembung gas terbentuk pada kedua elektroda.



Gambar. 1 – sel elektrokimia water-splitting.

3. **Tuliskan** reaksi setara setengah sel elektrokimia yang terjadi pada setiap elektroda.

pada elektroda (1):

pada elektroda (2):

4. Hanya menggunakan data termodinamika yang tersedia (atau pertanyaan 2), **tentukan** kondisi yang tepat pada tegangan kerja antara elektroda-elektroda, $\Delta E_{\text{applied}}$, jika dibandingkan terhadap nilai ΔE_{th} (yang harus anda hitung) agar proses dapat berlangsung secara termodinamika pada 298 K, diketahui semua reaktan dan produk ada dalam keadaan standar. **Ceklis** kondisi yang benar dan **tuliskan** nilai potensial teoritis secara numerik dengan 3 angka desimal.

Uraian perhitungan:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ V (tuliskan hasil dengan 3 angka desimal)
- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$
- Jika Anda tidak dapat menghitung ΔE_{th} , gunakan nilai 1.200 V untuk menjawab soal berikutnya.*

Secara eksperimen, tegangan lebih tinggi dibutuhkan untuk mengamati proses *water splitting*. Untuk katoda Pt, tegangan minimum yang dibutuhkan untuk mengamati *water splitting*, ΔE_{min} , tergantung dari anoda, seperti yang ditampilkan pada tabel di bawah ini:

Anoda	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Perbedaan antara $\Delta E_{\min}$ dan ΔE_{th} untuk menanggulangi kehilangan energi pada sel elektrokimia.

5. **Tuliskan** persamaan efisiensi daya sel elektrokimia η_{elec} (fraksi daya yang digunakan untuk *water-splitting*) sebagai fungsi dari ΔE_{th} dan $\Delta E_{\min}$. Asumsikan bahwa nilai arus identik I , **hitunglah** efisiensi daya elektrolisis air ketika katoda Pt dan anoda Fe_2O_3 digunakan. **Pilih** anoda yang paling efisien.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

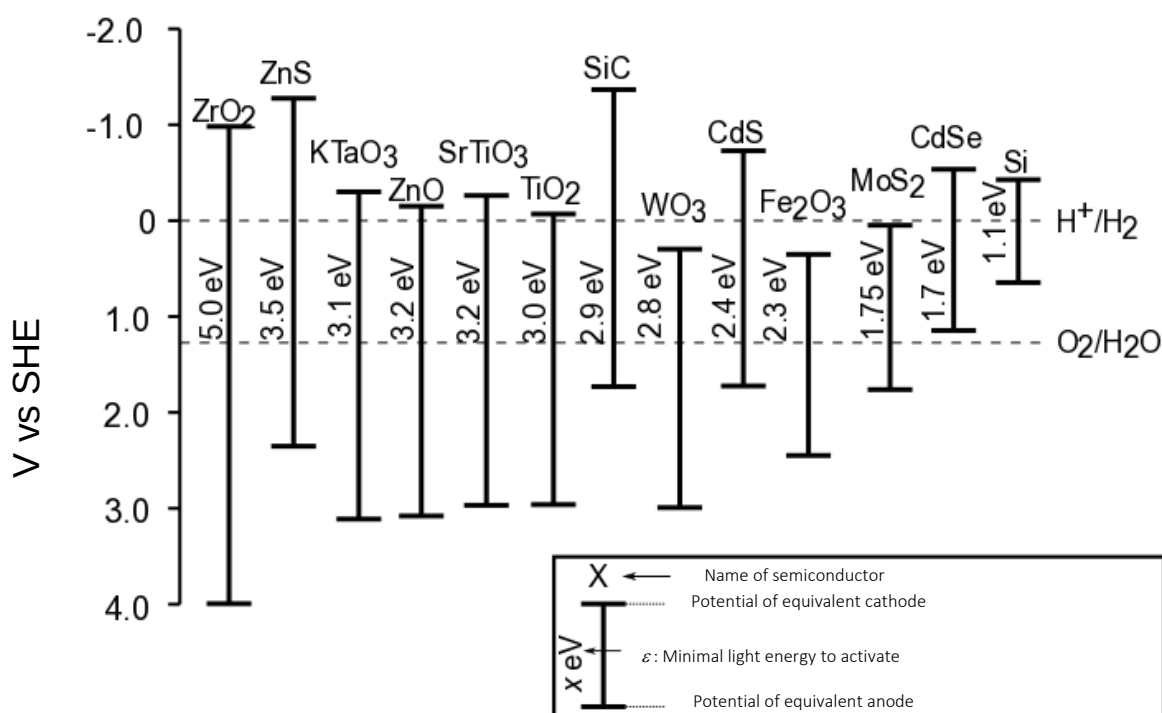
Efisiensi daya ketika elektroda-elektroda Pt dan Fe_2O_3 digunakan:

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

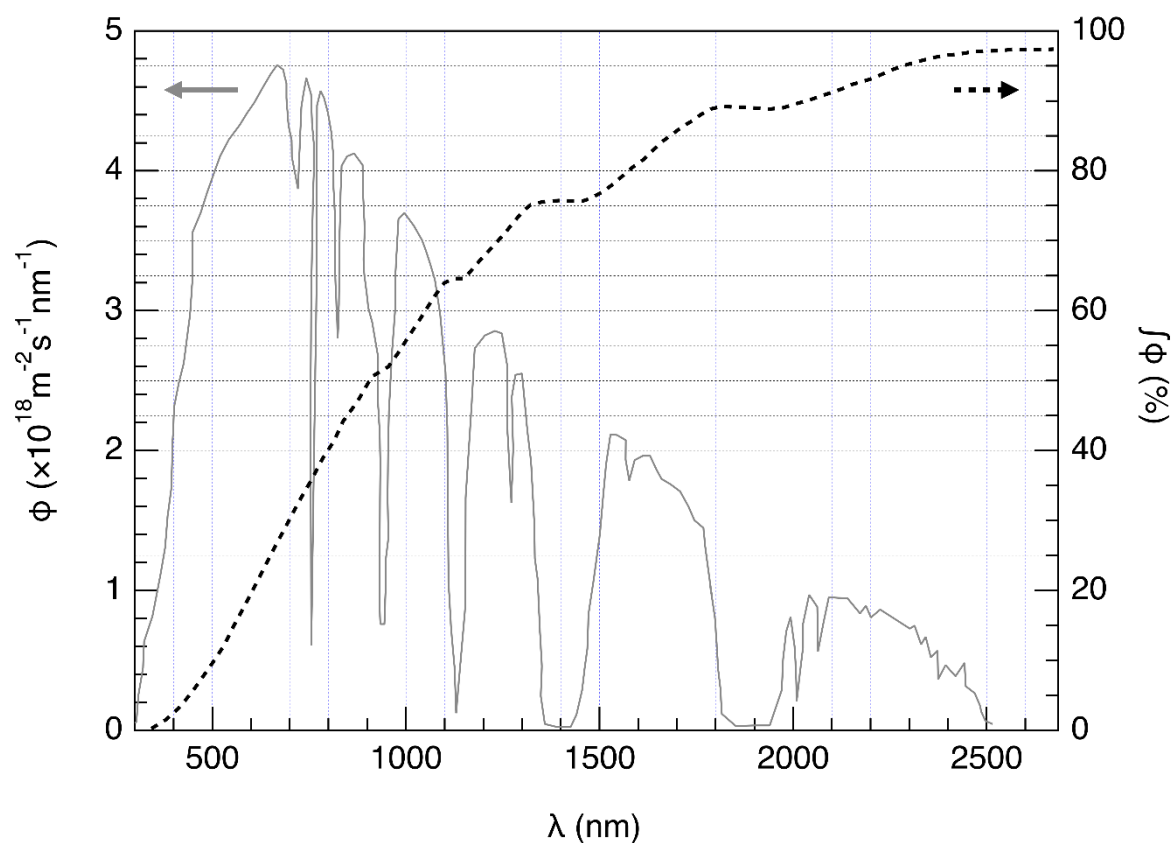
Anoda yang paling efisien:

Jika Anda tidak dapat menghitung η_{elec} , Nilai $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ bisa digunakan untuk menyelesaikan soal berikutnya.

Salah satu alternatif untuk elektrolisis air adalah *water splitting* melalui fotokatalis secara langsung. Proses ini menggunakan semi-konduktor yang diaktifkan dengan penyerapan cahaya.



Gambar 2 – Kondisi aktivasi dan potensial elektroda ekuivalen dari berbagai semikonduktor. Garis putus-putus adalah potensial oksidasi dan reduksi dari air. SHE = Standard Hydrogen Electrode



Gambar 3 – sumbu kiri: distribusi spektral dari flux foton cahaya ϕ . Flux foton adalah jumlah foton per satuan luas per satuan waktu ketika mengenai semikonduktor. Sumbu kanan dan garis putus-putus: Flux foton kumulatif (i.e. fraksi flux foton dengan panjang gelombang lebih kecil).

6. **Hitung** fraksi fluks foton cahaya yang dapat mengaktifkan semikonduktor berikut : TiO_2 , CdS , Si .
Nyatakan secara eksplisit persamaan dan satuan yang digunakan untuk perhitungan.

Penjelasan / Perhitungan:

--

	Perkiraan Fraksi
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Aktivasi dari semikonduktor tersebut menghasilkan sebuah modifikasi potensial permukaan, sehingga bisa dilihat sebagai dua elektroda dengan potensial berbeda.

7. Menggunakan data pada Gambar 2, **Pilih** semi-konduktor (bisa lebih dari satu), yang ketika teraktivasi foton dapat berperan ganda sebagai anoda dan katoda untuk proses *water-splitting*.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Tuliskan** semikonduktor yang dapat digunakan sebagai katoda dan anoda, yang paling efisien untuk *water-splitting* setelah dikenakan cahaya.

--

Pelepasan gas H₂ dan O₂ ketika semikonduktor disinari oleh cahaya matahari buatan pada $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan p_{atm} telah dipelajari. Dengan daya cahaya datang $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ dan luas permukaan fotoelektroda $S = 16\text{ mm}^2$, menghasilkan gas H₂(g) $V = 0.37\text{ cm}^3$ diukur setelah $\Delta t = 1\text{ jam}$ reaksi.

9. **Hitunglah** efisiensi daya η_{direct} pada konversi tersebut.

Perhitungan:

--

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \quad \quad \%$$

Jika Anda tidak dapat menghitung η_{direct} , nilai $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ dapat digunakan untuk menjawab soal berikutnya.

Ada dua mode yang dapat dibandingkan untuk mengubah energi matahari menjadi hidrogen: fotokatalisis langsung, dan foto-elektrolisis tak langsung menggabungkan panel fotovoltaik dengan sebuah elektroliser. Efisiensi panel fotovoltaik di pasaran sekitar $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Bandingkan** efisiensi-efisiensi daya pada dua mode tersebut, η_{direct} dan η_{indirect} , menggunakan Fe_2O_3 dan elektroda Pt untuk elektrolisis.

Perhitungan:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Soal T3 5%	Pertanyaan	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
	Poin	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Nilai													

Soal T3: Tentang silver chloride

Data pada 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Tetapan pembentukan kompleks } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Potensial reduksi terhadap elektroda hidrogen standar:

$$\text{Potensial reduksi standar } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Potensial reduksi hasil pengukuran } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (dalam air laut)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Bagian A: Pernyataan yang dikutip dari pelajaran kimia Louis Joseph Gay-Lussac

Pernyataan berikut dikutip dari pelajaran kimia yang diberikan oleh Louis Joseph Gay-Lussac (French chemist and physicist, 1778–1850) mengenai sifat-sifat khas silver chloride.

Pernyataan A: “Saya akan bicara mengenai silver chloride, padatan putih seperti susu. Padatan tersebut dengan mudah dapat diperoleh dengan mencampurkan hydrochloric acid ke dalam larutan aqueous silver nitrate.”

Pernyataan B: “Garam ini tidak memiliki rasa karena ia tidak larut.”

Pernyataan C: “Senyawa ini tidak larut sempurna dalam alcohol dan bahkan dalam asam-asam, kecuali dalam hydrochloric acid pekat ia segera larut.”

Pernyataan D: “Tetapi, silver chloride sangat mudah larut dalam larutan aqueous ammonia.”

Pernyataan E: “Kemudian, kita dapat membuat silver chloride muncul kembali dengan penambahan suatu asam yang akan bereaksi dengan ammonia.”

Pernyataan F: “Jika anda menggunakan mangkuk yang terbuat dari silver untuk menguapkan air laut bergaram, anda akan mendapatkan sodium chloride tak murni, bercampur dengan padatan putih seperti susu.”

1. **Pernyataan A:** Tuliskan persamaan reaksi setara untuk sintesis AgCl(s) .

2. **Pernyataan B:** Hitung kelarutan s untuk AgCl(s) dalam air pada 298 K dalam mol L^{-1} .

Perhitungan:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Pernyataan C:** Dalam larutan ion klorida yang sangat pekat, terbentuk kompleks dengan perbandingan stoikiometri 1:2. Pada sumbu kualitatif berikut (dengan pCl meningkat dari kiri ke kanan), **tuliskan** pada setiap domain berikut spesi utama yang mengandung silver (atau yang eksis berwujud padatan). Batas nilai pCl tidak penting.



Pernyataan D: Ketika ammonia ditambahkan ke silver chloride, pasti terbentuk suatu kompleks dengan stoichiometry n .

4. **Tuliskan** persamaan reaksi setara untuk pembentukan kompleks $[Ag(NH_3)_n]^+$ dari silver chloride dan **hitunglah** nilai tetapan kesetimbangan tersebut.

Persamaan reaksi:

Perhitungan:

$$K =$$

Jika anda tidak berhasil menghitung K , gunakan nilai berikut untuk menyelesaikan soal selanjutnya: $K = 10^{-3}$

5. Ammonia ditambahkan ke 0.1 mol silver chloride dalam 1 L air sampai gumpalan terakhir dari padatan tersebut larut. Pada keadaan ini, $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **Hitung** stoikiometri kompleks dengan mengabaikan efek pengenceran.

Perhitungan:

$$n =$$

6. **Tuliskan** persamaan reaksi setara yang sesuai dengan **pernyataan E**.

7. Asumsikan bahwa air laut bersifat sedikit basa dan kaya dengan dioxygen, dan pada kondisi tersebut logam silver dapat mereduksi dioxygen, **tuliskan** persamaan reaksi setara yang menunjukkan pembentukan padatan putih seperti yang tertera pada **pernyataan F**. Koefisien stoikiometri 1 harus dipilih untuk dioxygen. **Hitung** tetapan kesetimbangan reaksi tersebut pada 298 K.

Persamaan reaksi:

Perhitungan:

$K =$

Part B: Metode Mohr

Metode Mohr berdasarkan pada titrasi kolorimetri untuk Cl^- oleh Ag^+ dengan adanya potassium chromate (2K^+ , CrO_4^{2-}). Tiga tetes ($\sim 0.5 \text{ mL}$) larutan K_2CrO_4 dengan konsentrasi $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ditambahkan ke dalam $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ larutan sodium chloride yang konsentrasinya belum diketahui, C_{Cl} . Larutan ini dititrasi dengan larutan silver nitrate (Ag^+ , NO_3^-) dengan konsentrasi $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, yang segera membentuk padatan **A**. Suatu padatan merah (solid **B**) terbentuk pada saat $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$.

8. **Tuliskan** dua persamaan reaksi setara yang terjadi selama eksperimen tersebut. **Hitung** masing-masing tetapan kesetimbangannya.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Identifikasikan** kedua padatan tersebut

Padatan **A**:

Padatan **B**:

10. **Hitung** konsentrasi ion klorida yang belum diketahui C_{Cl} dalam larutan sodium chloride.

Perhitungan:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Jika anda tidak berhasil menghitung C_{Cl} , nilai $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ dapat digunakan untuk menyelesaikan soal selanjutnya.

11. **Hitung** volume minimum $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ saat $\text{AgCl}(\text{s})$ mengendap.

Perhitungan:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Hitung** konsentrasi residu ion klorida $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ ketika silver chromate mulai mengendap. **Buktikan** bahwa CrO_4^{2-} adalah indikator yang baik untuk menentukan titik akhir titrasi dengan membandingkan nilai-nilai konsentrasi tersebut.

Uraian perhitungan:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \quad \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} adalah indikator yang baik untuk menentukan titik akhir titrasi karena:

Soal T4 7%	Pertanyaan	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
	Poin	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Nilai									

Soal T4: Dari serbuk mesiu ke penemuan iodine

Pada abad ke-19, pengusaha Perancis B. Courtois merupakan ahli dalam memproduksi garam nitrat **A** ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$), yang digunakan untuk serbuk mesiu. Awalnya **A** diimpor dari Asia, selanjutnya diproduksi dari garam nitrate **B** ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$) menggunakan reaksi pertukaran dengan senyawa **C**, yang diperoleh dari algae.

1. **Tuliskan** rumus kimia garam nitrate **A** dan **B**, diketahui keduanya berupa garam anhidrat dari logam alkali atau alkali tanah ($\mathbf{M_A}$ dan $\mathbf{M_B}$). Salah satu garam nitrat mengandung tidak lebih dari 1 w% pengotor non-metallik sedangkan yang satu lagi mengandung pengotor sebanyak 9 ± 3 w%. Kadar logam $\mathbf{M_A}$ dan $\mathbf{M_B}$ dalam sampel tersebut berturut-turut adalah 38.4 w% dan 22.4 w%. **Buktikan** jawaban anda dengan perhitungan.

A:

dan **B:**

Untuk mendapatkan **A**, sebanyak 262.2 g padatan senyawa **C** ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung 442.8 g **B**. **B** diketahui ada dalam jumlah berlebihan. Hasilnya, 190.0 g endapan putih **D** terbentuk dan dipisahkan dengan penyaringan. Filtratnya diuapkan, dan diperoleh campuran padatan **E** yang kemudian dipanaskan sampai diperoleh massa sampel yang konstan (mengandung hanya nitrites, NO_2^-). Produk gas yang terbentuk hanya dioxygen: 60.48 L pada 0 °C dan 1 atm (dioxygen dapat dianggap sebagai gas ideal).

2. **Hitung** komposisi (dalam w%) dari campuran **E** dengan menganggap bahwa itu hanya senyawa **A** and **B** dan tidak ada pengotor lain, dan **C** berada dalam keadaan anhidrat murni.

w% A :	w% B :
---------------	---------------

3. **Tentukan** rumus senyawa **C** dan **D** dan **tuliskan** persamaan reaksi setara antara **B** dan **C**.

--

C:dan **D:**Reaksi antara **B** dan **C**:

Pada 1811, ketika bekerja dengan debu algae, Courtois mengamati bahwa wadah copper lebih cepat rusak dari biasanya. Ketika ia mempelajari fenomena tersebut, kucingnya masuk ke laboratorium dan menumpahkan larutan asam sulfat pekat pada debu algae kering: secara instan muncul uap violet dari wadah (**1**, asam sulfat pekat adalah oksidator); iodine (I_2) baru saja ditemukan! Iodine adalah penyebab

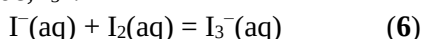
korosi pada copper (2). Tetapi, karena aplikasi medis dari iodine, Courtois membuka perusahaan baru untuk produksi iodine dari reaksi algae dengan chlorine (3).

Sekarang, iodine dibuat dari beberapa set reaktan (NO_3^- , I^- , H^+) (4) atau (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

4. **Tuliskan** persamaan reaksi setara untuk reaksi 1–5.

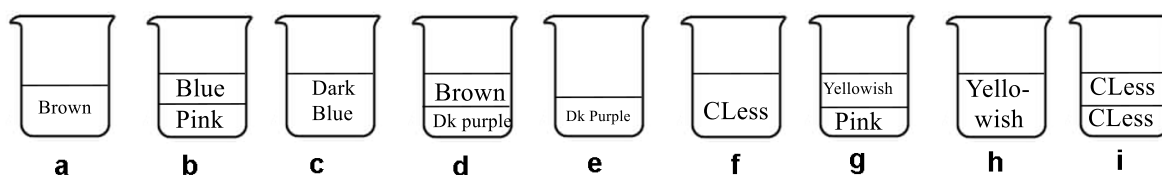
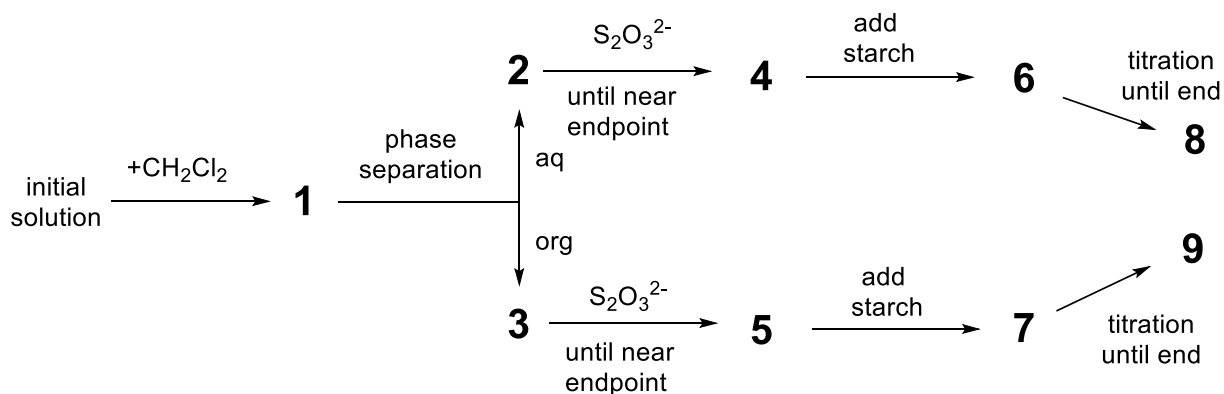
1
2
3
4
5

Kelarutan iodine dalam air sangat rendah tetapi meningkat dengan cepat ketika ditambahkan ion iodide. Keduanya membentuk ion triiodide, I_3^- :



Kesetimbangan (6) dapat dipelajari dari ekstraksi I_2 dengan menggunakan dichloromethane. Sesungguhnya, I^- dan I_3^- tidak larut dalam pelarut organik tetapi I_2 larut, saat ekstraksi konsentrasinya 15 kali lebih besar dalam dichloromethane daripada dalam air.

Eksperimen berikut telah dilakukan: Untuk membuat larutan awal (*initial solution*), sedikit padatan iodine dilarutkan dalam 50.0 mL larutan aqueous potassium iodide (0.1112 g). kemudian ke dalam larutan ini ditambahkan 50.0 mL dichloromethane, dan campuran ini dikocok kuat-kuat sampai terjadi kesetimbangan. Setelah kedua fasa dipisahkan, masing-masing fasa dititrisi dengan larutan standar aqueous sodium thiosulphate pentahydrate (14.9080 g dalam 1.000 L larutan) dengan adanya kanji, pemakaian larutan standar untuk fasa organik adalah 16.20 mL dan untuk fasa aqueous adalah 8.00 mL. Secara skematik, proses eksperimen tsb digambarkan sebagai berikut:



CLess = coulourless Dk = dark

5. **Tuliskan** pengamatan fasa dan warna yang cocok antara setiap langkah pada skema (1-9) dengan nomor gambar (a-i)

Langkah	gambar
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Tuliskan** dua persamaan reaksi setara yang mungkin dalam fasa aqueous selama titrasi yang melibatkan masing-masing spesi iodine dengan sodium thiosulphate.

7. **Hitung** massa iodine yang digunakan untuk membuat larutan awal (*initial solution*).

$m(\text{I}_2) =$

g

8. **Hitung** tetapan kesetimbangan K° untuk reaksi kesetimbangan (6).

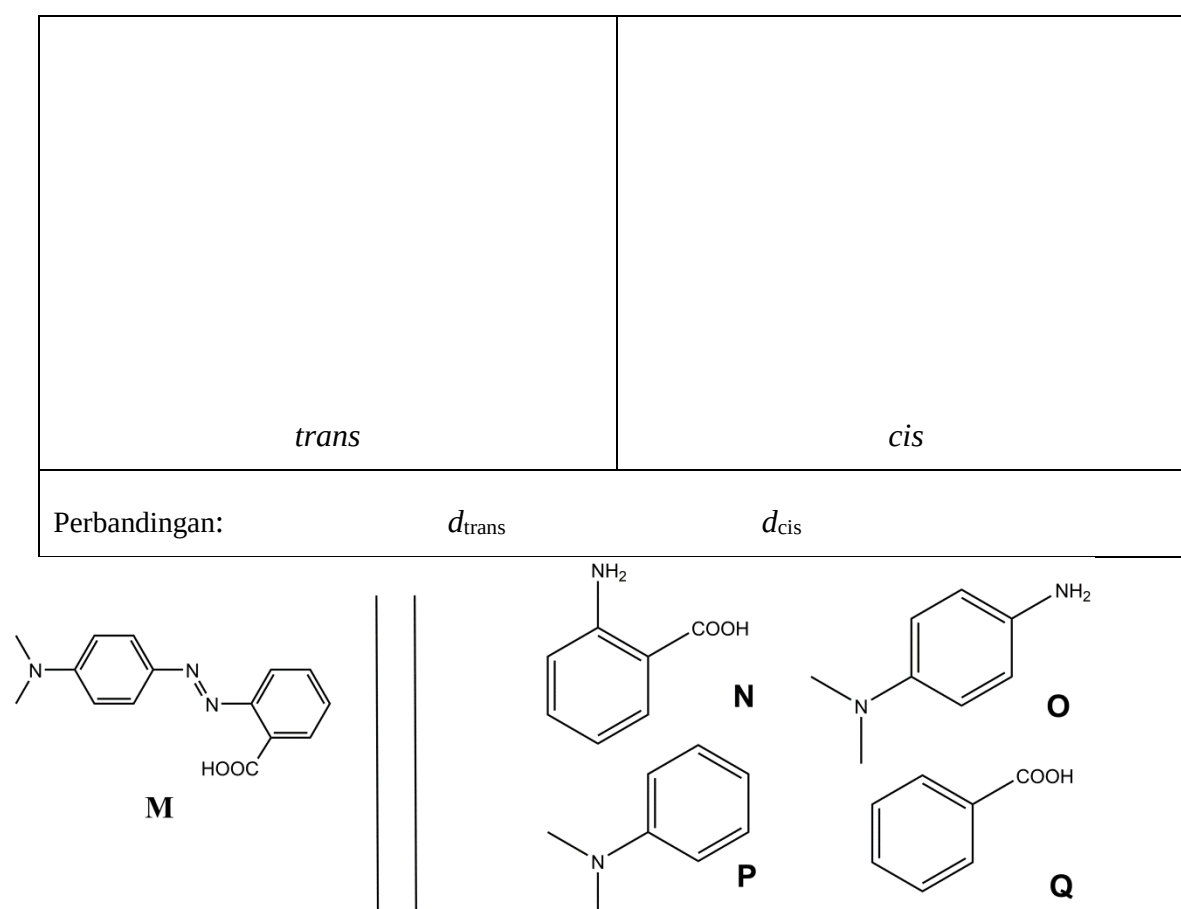
$$K^\circ =$$

Soal T5 8%	Pertanyaan	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
	Poin	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Nilai													

Soal T5: Kompleks Azobenzena – β -cyclodextrin untuk pembentukan *nanomachine*

Nanomachine adalah perakitan molekuler yang memungkinkan transformasi dari suatu sumber energi menjadi mesin berukuran nano untuk aplikasi seperti sebagai penghantar obat (*drug delivery*). Banyak *nanomachine* memanfaatkan isomerisasi senyawa azo ($R-N=N-R'$) melalui penyinaran.

1. **Gambarkan** stereoisomer azobenzene ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) dan **gambarkan** sebuah garis lurus di antara dua atom karbon yang jaraknya terjauh dalam setiap struktur stereoisomer. **Bandingkan** kedua jarak tersebut (d_{trans} dan d_{cis}).



Gambar 1 – reaktan-reaktan yang mungkin untuk sintesis **M**.

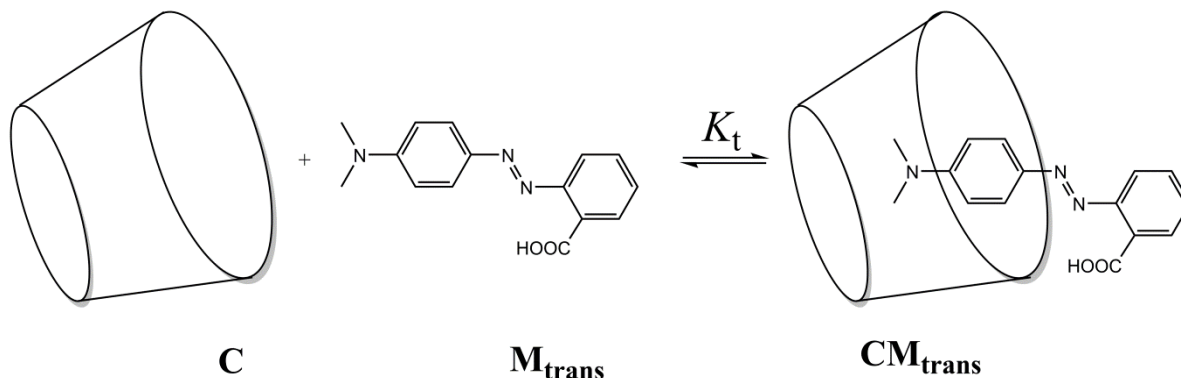
2. **M** dapat disintesis dalam dua tahap dari reaktan sederhana (Gambar 1). **Pilih** diantara reaktan-reaktan yang diusulkan (**N** sampai **Q**) yang dapat menghasilkan **M** dengan regioselektivitas paling tinggi. Sodium nitrite ($NaNO_2$) dalam larutan asam hidroklorida dingin digunakan sebagai reagen untuk tahap pertama sintesis.

Reaktan-reaktan:

dan

Penentuan tetapan asosiasi K_t

β -cyclodextrin (**C**, Gambar 2) adalah sebuah heptamer siklik dari glukosa, yang dapat membentuk kompleks inklusi dengan senyawa azo. Pada soal 3 sampai 6 di bawah ini, nilai tetapan asosiasi K_t dapat ditentukan secara spektroskopi sesuai dengan pembentukan kompleks inklusi CM_{trans} seperti ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar. 2 – Pembentukan kompleks inklusi CM_{trans} .

Beberapa larutan disiapkan dari campuran **C** dan M_{trans} dengan proporsi yang berbeda untuk mencapai konsentrasi awal $[\text{C}]_0$ dan $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Buatlah $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ identik untuk semua larutan, tetapi $[\text{C}]_0$ bervariasi. Kemudian, pada panjang gelombang tertentu, ada perbedaan absorbansi ΔA antara absorbansi masing-masing larutan dengan absorbansi larutan M_{trans} . Koefisien absorpsifitas molar dari CM_{trans} dan M_{trans} , berturut-turut adalah $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ dan $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$. L adalah panjang lintasan sinar melalui sampel. Absorbansi **C** (ϵ_{C}) dapat diabaikan.

3. **Buktikan** bahwa $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ dan **nyatakan** nilai α dalam persamaan tersebut.

Uraian perhitungan:

$$\alpha =$$

4. **Buktikan** bahwa, ketika **C** ada dalam keadaan sangat berlebihan terhadap M_{trans} (i.e. $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{trans}}]_0$), konsentrasi **C** bisa dianggap konstan, $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$.

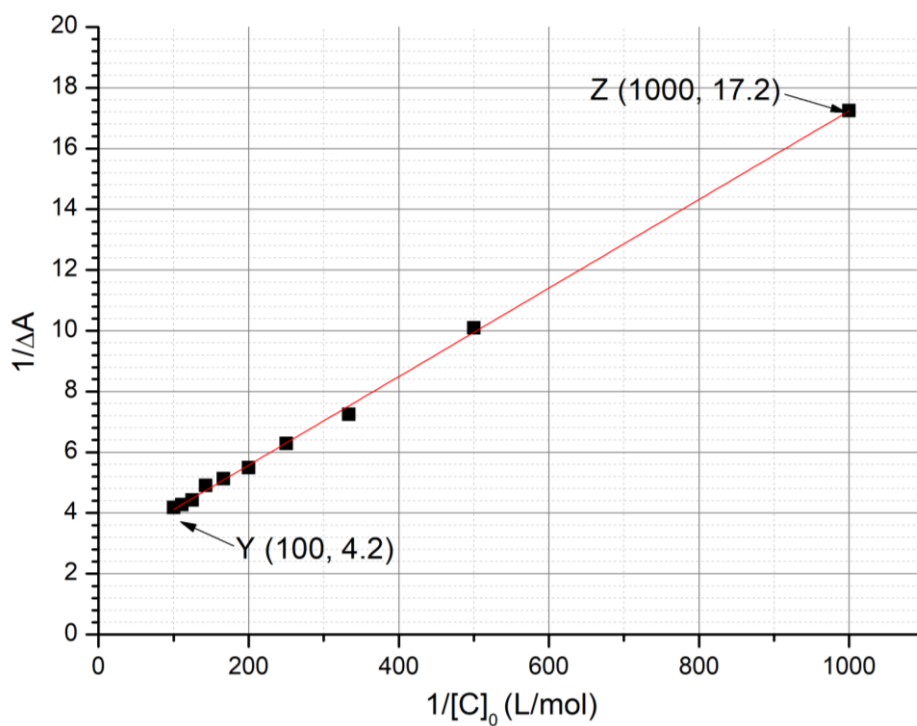
Uraian perhitungan:

5. **Buktikan** bahwa, ketika C jauh lebih besar terhadap M_{trans} (i.e. $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ dan **uraikan** persamaan β menggunakan berbagai tetapan dan konsentrasi awal.

Uraian perhitungan:

$$\beta =$$

6. **Tentukan** K_t menggunakan kurva percobaan berikut (Gambar 3).



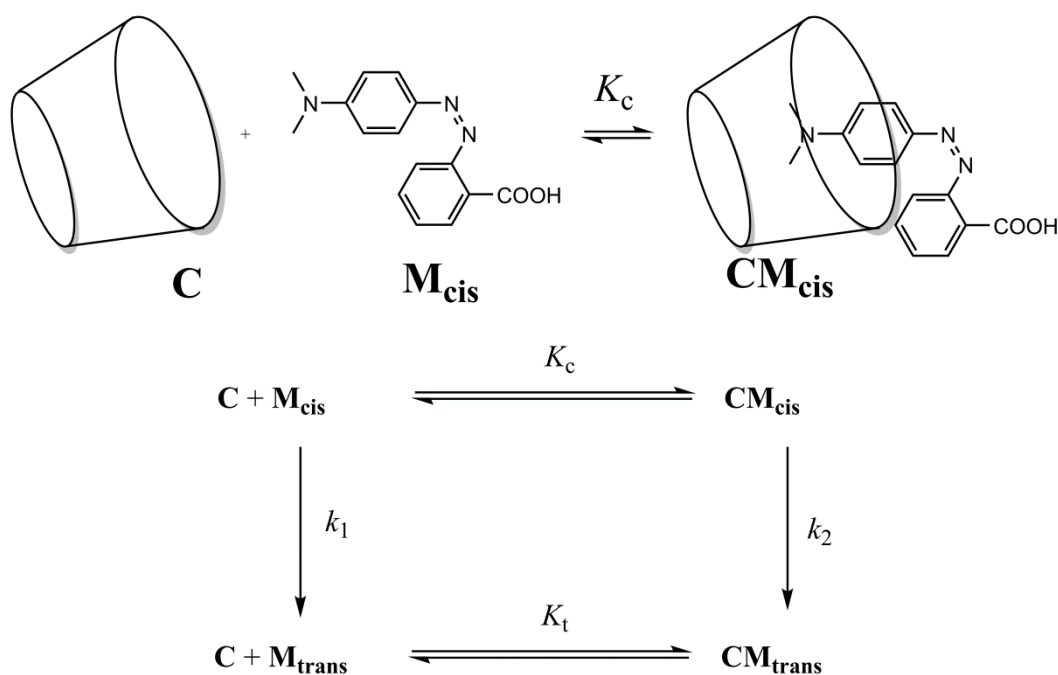
Gambar 3 – Plot $1/\Delta A$ sebagai fungsi $1/[C]_0$.

Perhitungan:

$$K_t =$$

Penentuan tetapan asosiasi K_c

Pada soal 7 sampai 9, tetapan asosiasi K_c kompleks CM_{cis} dapat ditentukan dari studi kinetika, yang sesuai dengan pembentukan kompleks inklusi dengan M_{cis} . Sebuah sampel mengandung hanya M_{trans} diiradiasi, sehingga menghasilkan M_{cis} yang diketahui jumlahnya, $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (yang bebas ataupun dalam kompleks inklusi) kemudian mengalami isomerisasi secara termal menjadi M_{trans} . Tanpa adanya **C**, isomerisasi mengikuti kinetika orde pertama dengan tetapan laju k_1 . Semua kesetimbangan kompleksasi lebih cepat dari proses isomerisasi. Skema kinetika terkait percobaan ini ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 4 – Skema kinetika untuk isomerisasi M_{cis} dengan kehadiran **C**.

Laju r menunjukkan hilangnya total M_{cis} (yang bebas dan terkomplekskan) yang didefinisikan sebagai

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

secara percobaan, r mengikuti hukum kinetika orde pertama dengan tetapan laju k_{obs} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Turunkan persamaan** $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [C]}{1 + K_c [C]}$ dan **nyatakan** nilai γ dan δ dalam tetapan yang sudah diketahui.

Penurunan persamaan:

$$\gamma =$$

dan

$$\delta =$$

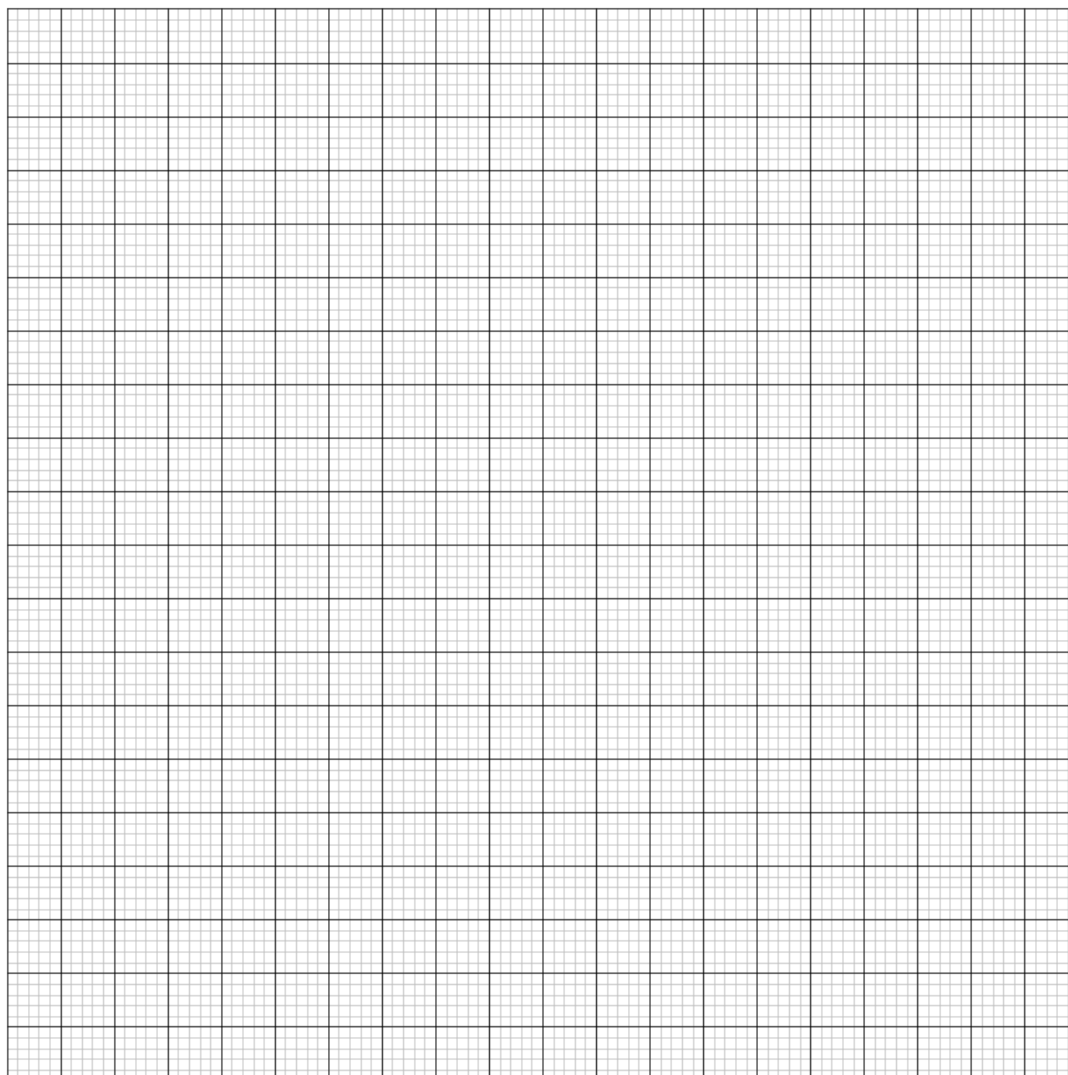
8. **Pilihlah** pada kondisi apa, waktu paruh $t_{1/2}$ terhadap k_{obs} dapat dinyatakan sebagai $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$ diketahui bahwa $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. Buktikan jawaban Anda secara matematika.

- ☐ isomerisasi sangat lambat dari M_{cis} terhadap cyclodextrin
☐ isomerisasi sangat lambat dari M_{cis} bebas
☐ CM_{cis} sangat satbil
☐ CM_{trans} sangat satbil

Uraian:

9. Asumsikan kondisi pada soal 8 sudah benar, **Hitung** K_c melalui regresi linier dari data di bawah ini. Anda dapat menggunakan kalkulator atau membuat grafik.

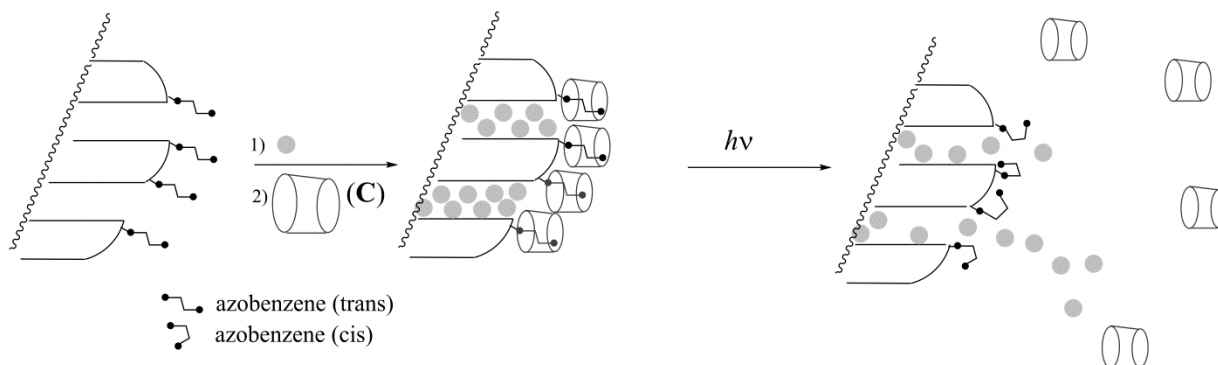
$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Persamaan regresi linier:

$$K_c =$$

Pembentukan nanomachine



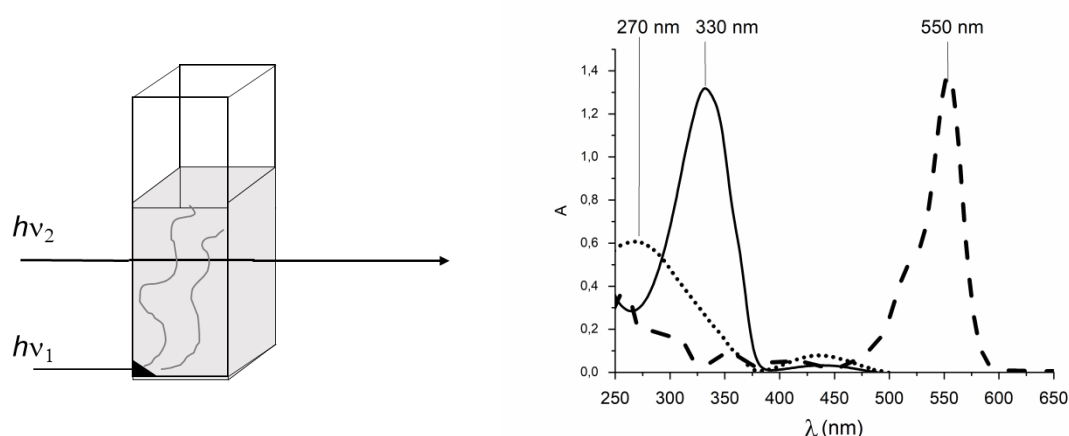
Gambar 5 – pemisahan kompleks inklusi azobenzene–cyclodextrin yang dipengaruhi oleh isomerisasi terpicu cahaya, sehingga memudahkan pengantaran zat warna (bulatan abu-abu).

Senyawa azobenzena lain ($K_c \ll K_t$), diawali dengan bentuk *trans*, secara kovalen terancangkok pada silika (Gambar 5). Pori-pori silika terisi dengan sebuah zat warna (rhodamine B, bulatan abu-abu pada Gambar 5). Dengan penambahan C, terbentuk kompleks inklusi, yang menghalangi pori-pori dan mencegah pelepasan zat warna.

10. **Pilih** kondisi yang paling cocok (hanya satu pilihan) sehingga pori-pori pada awalnya terhalangi dengan kehadiran C, dan zat warna dapat dbebaskan setelah penyinaran.

- ☐ $K_t \gg 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ dan $K_c \ll 1$
- ☐ $K_t / K_c \ll 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ dan $K_c \gg 1$
- ☐ $K_c \ll 1$

Bubuk azobenzene-silica yang mengandung zat warna ditempatkan di pojok bawah dalam kuvet (Gambar 6) sehingga bubuk tersebut tidak bergerak ke dalam larutan. Bubuk tersebut disinari pada panjang gelombang λ_1 untuk memicu pelepasan zat warna dari pori-pori (Gambar 5). Untuk memonitor pelepasan ini dilakukan pengukuran absorbansi larutan pada panjang gelombang λ_2 menggunakan spektroskopi absorbansi.



Gambar 6 – Kiri: setup percobaan yang digunakan untuk memonitor pelepasan zat warna; kanan: spektra absorpsi trans-azobenzene (garis utuh), cis-azobenzene (garis titik-titik) dan rhodamine B (garis putus-putus).

11. **Tentukan** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Tentukan** λ_2 .

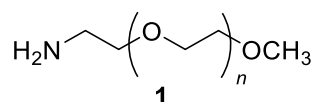
$\lambda_2 =$ nm

Soal	Pertanyaan	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6 8%	Poin	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Nilai										

Soal T6: Karakterisasi blok-kopolimer

Blok-kopolimer, yang dibuat dengan cara mengikatkan polimer yang berbeda (blok), memiliki sifat-sifat unik, di antaranya adalah kemampuan untuk menyusun-diri (*self-assemble*). Dalam soal ini dipelajari sintesis dan karakterisasi makromolekul tersebut.

Studi blok pertama



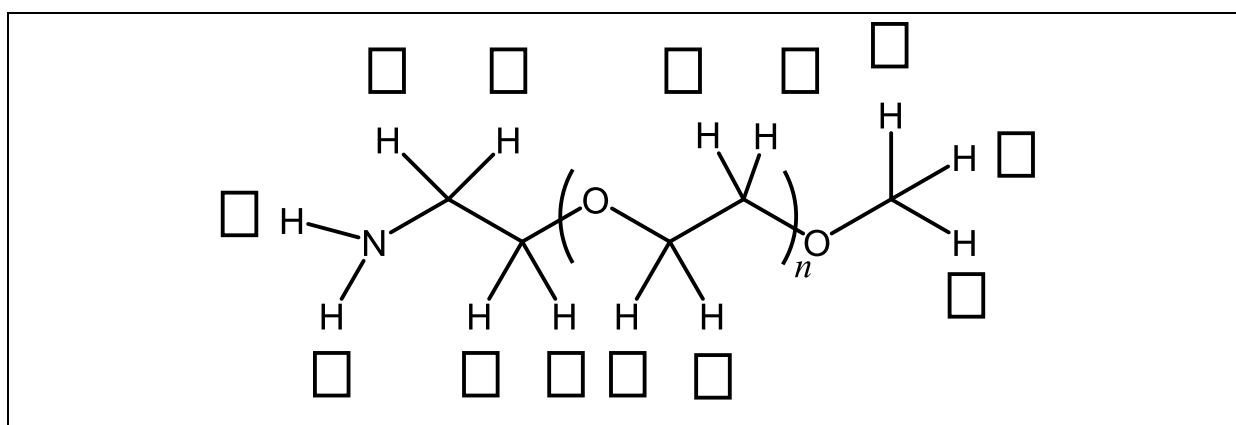
Pada bagian pertama ini, kita akan mempelajari homopolimer **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol) yang larut dalam air.

Spektrum ^1H NMR senyawa **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) memunculkan sinyal-sinyal berikut:

Indeks	δ (ppm)	Luas Puncak
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Tabel 1, *ketika terdapat D_2O , sinyal pada 2.7 ppm menjadi hilang.

- Cocokkan** sinyal-sinyal ^1H NMR (a, b, c, d) dari Tabel 1 dengan setiap proton yang bersesuaian dengan menuliskannya pada kotak-kotak berikut.



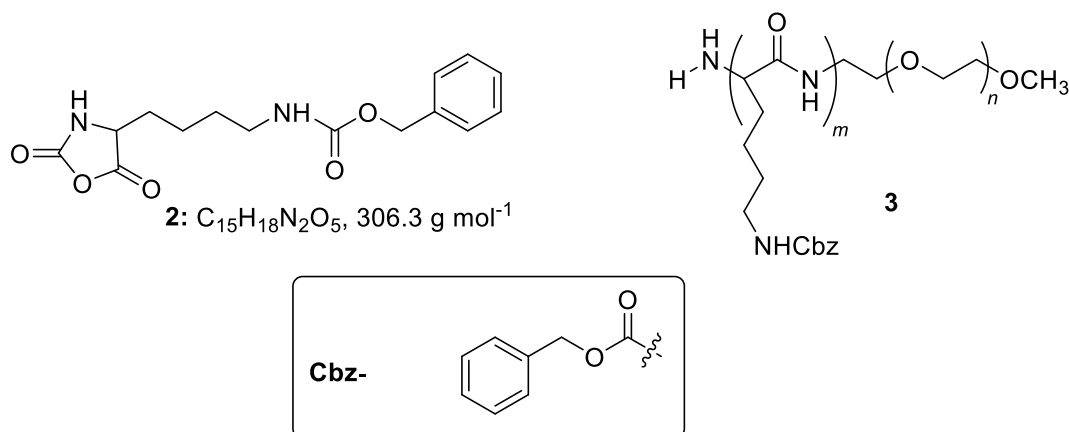
- Tuliskan** persamaan yang menyatakan hubungan antara derajat polimerisasi rata-rata n sebagai fungsi dari luas puncak NMR untuk $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ dari unit ulangnya dan luas puncak NMR untuk A_{OCH_3} dari gugus metil ujung. **Hitung** n .

$$n =$$

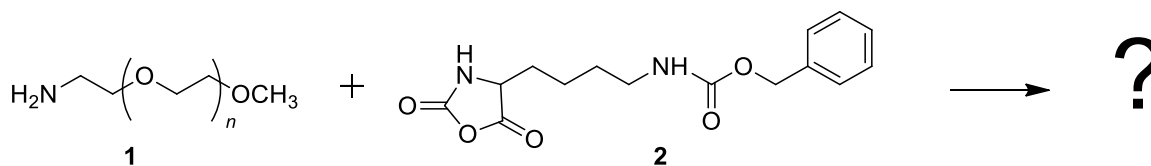
Jika anda tidak dapat menghitung nilai n , anda dapat menggunakan nilai $n = 100$ untuk menjawab soal-soal berikutnya.

Studi diblok-kopolimer

Sintesis blok kedua dari kopolimer dilakukan melalui reaksi antara senyawa **1** dengan **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride). Reaksi tersebut menghasilkan blok-kopolimer **3**.

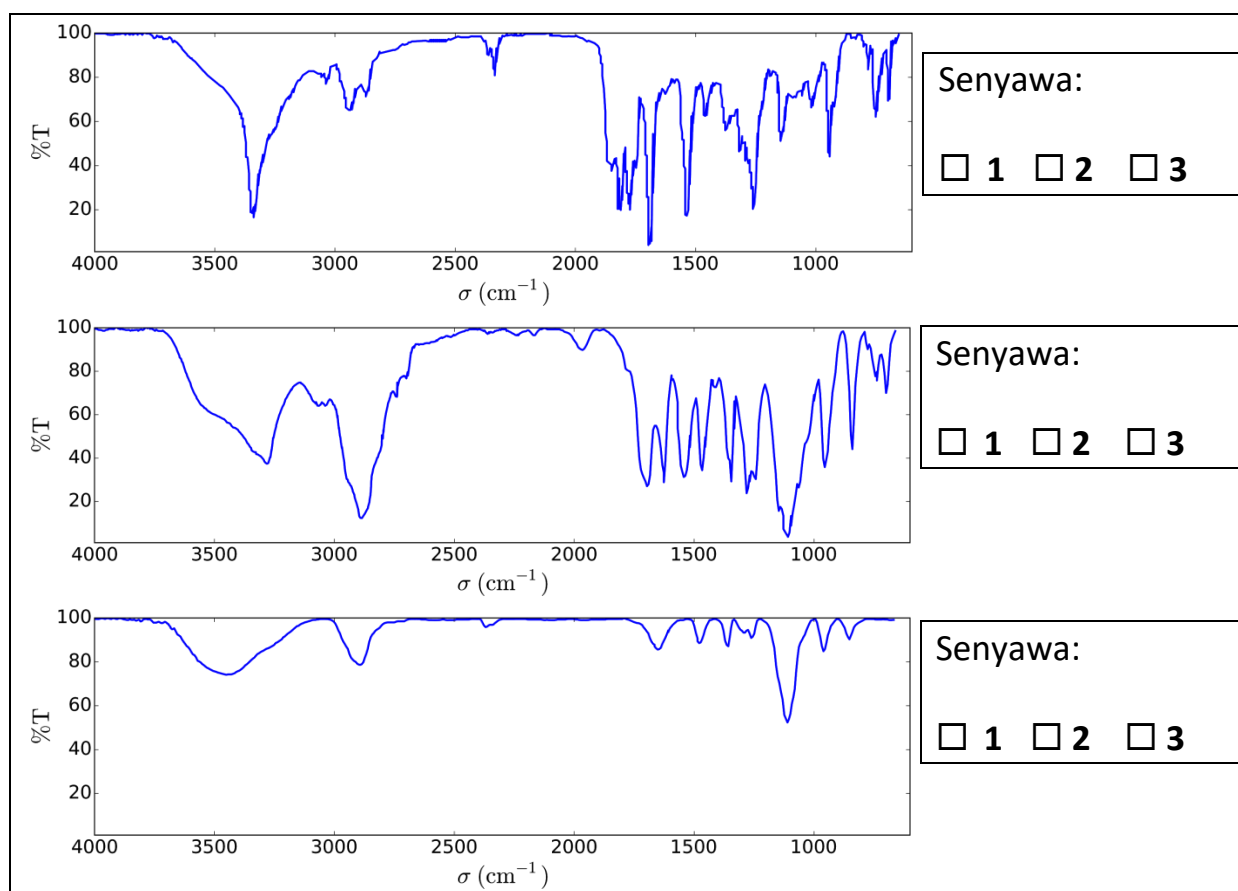


3. **Gambarkan** intermediat (zat-antara) reaksi yang terbentuk pada tahap pertama dari reaksi adisi **1** terhadap **2**. Mekanisme tahap kedua menghasilkan suatu molekul gas, **G**, **gambarkan** strukturnya.

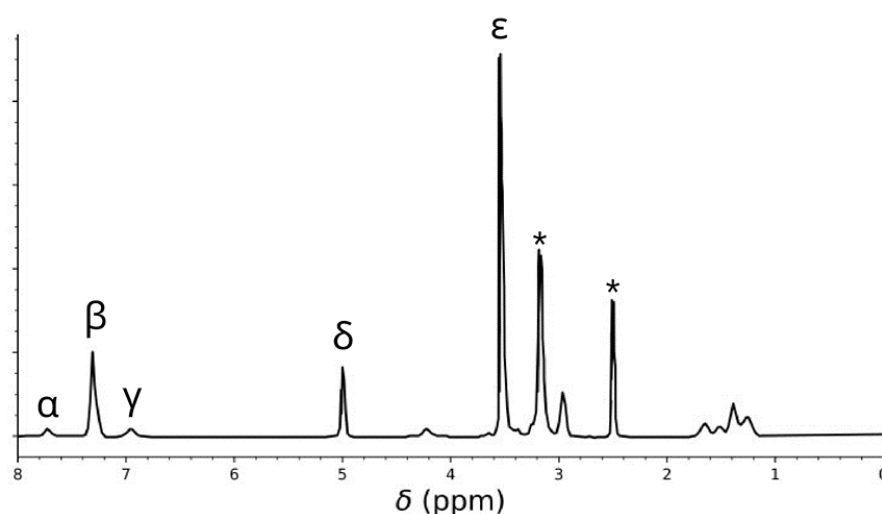


G:

4. Pengukuran Infrared (IR) dilakukan untuk mengkarakterisasi senyawa. **Cocokkan** tiga spectra IR berikut dengan senyawa **1**, **2** dan **3** dengan cara memberi tanda silang pada kotak yang tersedia.



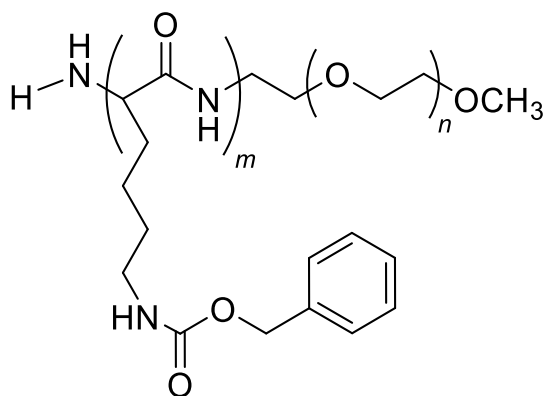
5. Spektrum ^1H NMR kopolimer **3** (dalam $\text{DMSO}-d_6$, pada 60°C , 500 MHz) ditampilkan pada Gambar 1. Dengan menggunakan beberapa atau semua sinyal NMR, yang luas puncaknya tercantum pada Tabel 2, **hitung** jumlah massa molar rata-rata M_n , menggunakan nilai n dari pertanyaan 2. Untuk membantu perhitungan anda, **lingkari** pada gugus atau kumpulan atom-atom yang anda gunakan untuk menghitung pada gambar di bawah, dan **tuliskan** lambang (α , β ...) yang bersesuaian di sekitar gugus-gugus yang dilingkari tersebut.



Tabel 2

Puncak	Luas
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

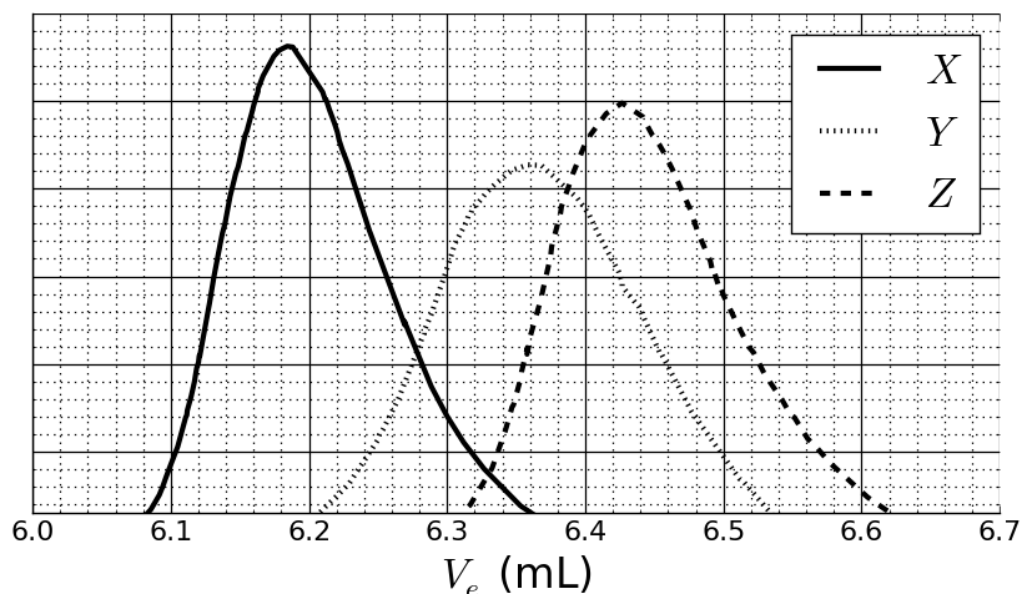
Gambar. 1 – sinyal yang diberi tanda * merupakan pelarut dan air..



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Tuliskan jawaban anda dengan dua desimal.

Reaksi antara **1** dengan **2** menghasilkan kopolimer **3a** setelah 20 jam, **3b** setelah 25 jam dan **3c** setelah 30 jam pada 40 °C. Hasil dari percobaan *size-exclusion chromatography* (SEC) ditampilkan pada Gambar 2.



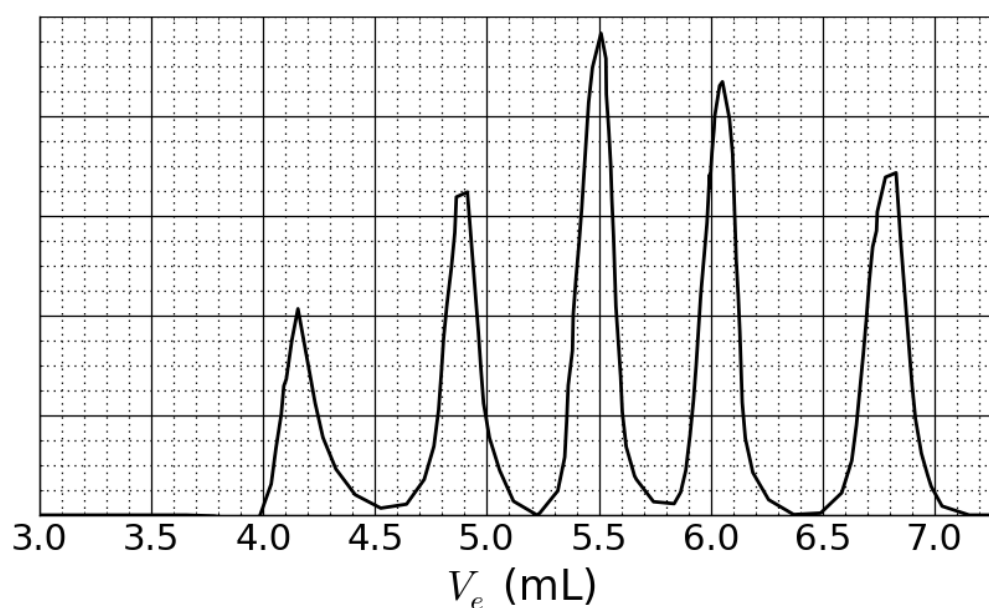
Gambar. 2 – Kromatogram SEC **3a**, **3b** dan **3c** sebagai fungsi dari volume elusi, V_e .

6. **Cocokkan** sinyal-sinyal pada Gambar 2 dengan kopolimer **3a**, **3b** dan **3c**.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Untuk melakukan kalibrasi kromatogram, suatu campuran polimer standar yang sudah diketahui massanya (3, 30, 130, 700 dan 7000 kg mol⁻¹) telah dipelajari (Gambar 3).

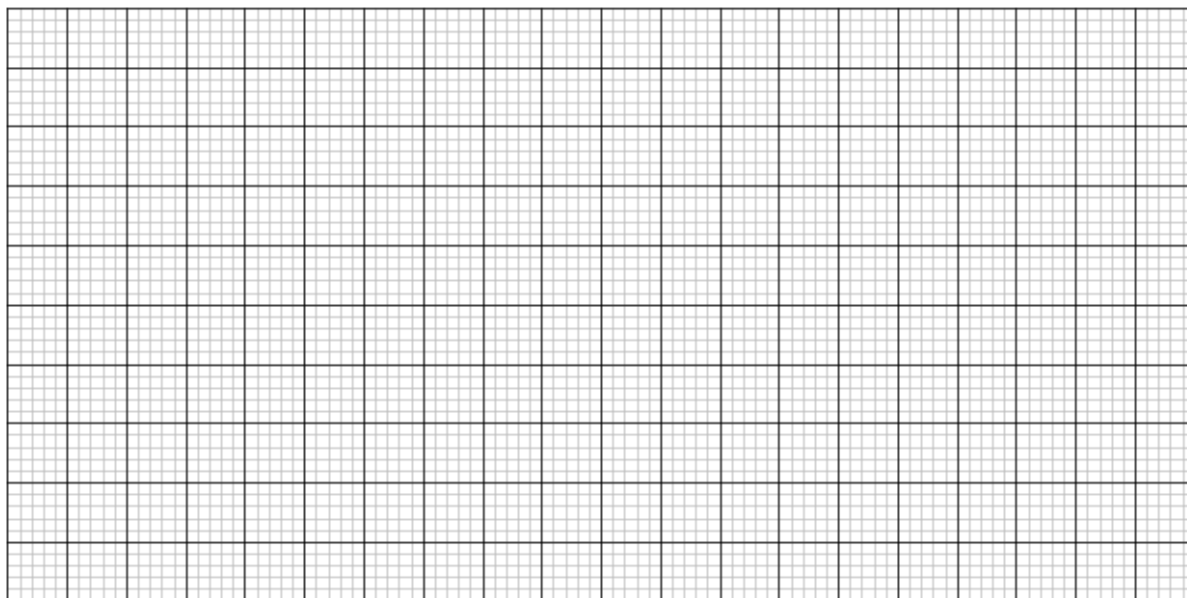
Nilai $\log$ value dari massa molar merupakan fungsi linier dari volume elusi, V_e .



Gambar 3 – Kromatogram SEC dari campuran standar.

7. Berdasarkan kurva SEC pada Gambar 2 dan 3, **tentukan** nilai V_e polimer yang bersesuaian dengan kurva X dan gunakan nilai tersebut untuk **memperkirakan** derajat polimerisasi m dari blok yang kedua. **Detailkan** perhitungan anda; anda boleh menggunakan kalkulator atau menggambar grafik.

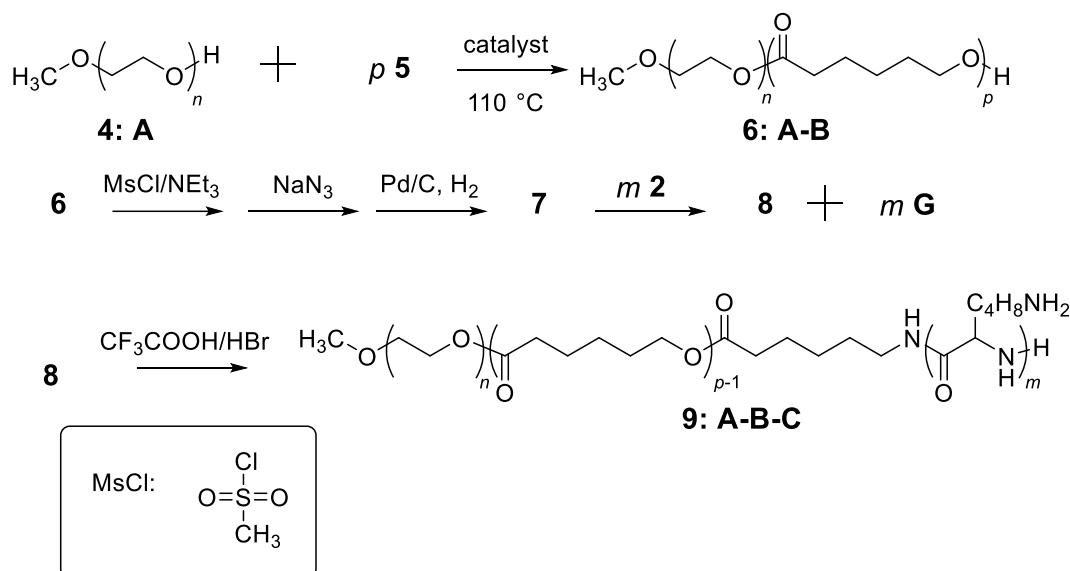
$V_e =$ mL



$m =$

Sintesis Triblok kopolimer

Untuk aplikasi biologi, yang melibatkan pembentukan misel, suatu triblok kopolimer **9** dapat disintesis melalui penyisipan suatu blok tengah, **B**, dengan menggunakan monomer **5**.



8. **Gambarkan** struktur **5**, **7** dan **8**.

5 (tidak ada produk lainnya selain **6:A-B** yang diperoleh)

7 (suatu gas terbentuk pada tahap terakhir)

8

9. Blok kopolimer yang bersifat amfifilik, seperti **9: A-B-C**, dapat digunakan untuk aplikasi medis, karena dapat menyusun-diri membentuk suatu misel dalam air (pH = 7), sehingga dapat digunakan sebagai penghantar obat. **Tentukan** salah satu sifat untuk setiap kopolimer dengan memberi tanda silang pada kotak berikut. **Gambarkan** suatu sketsa misel yang terbentuk dari hanya 4 rantai polimer pada kotak yang tersedia.

A: ☐ hidrofobik ☐ hidrofilik

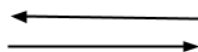
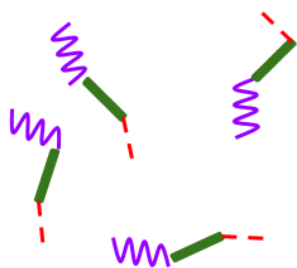
B: ☐ hidrofobik ☐ hidrofilik

C: ☐ hidrofobik ☐ hidrofilik

A 

B 

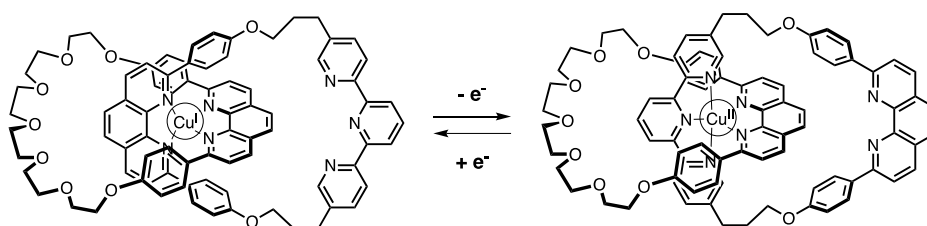
C 



Soal T7: Pergerakan cincin dalam suatu [2]catenane

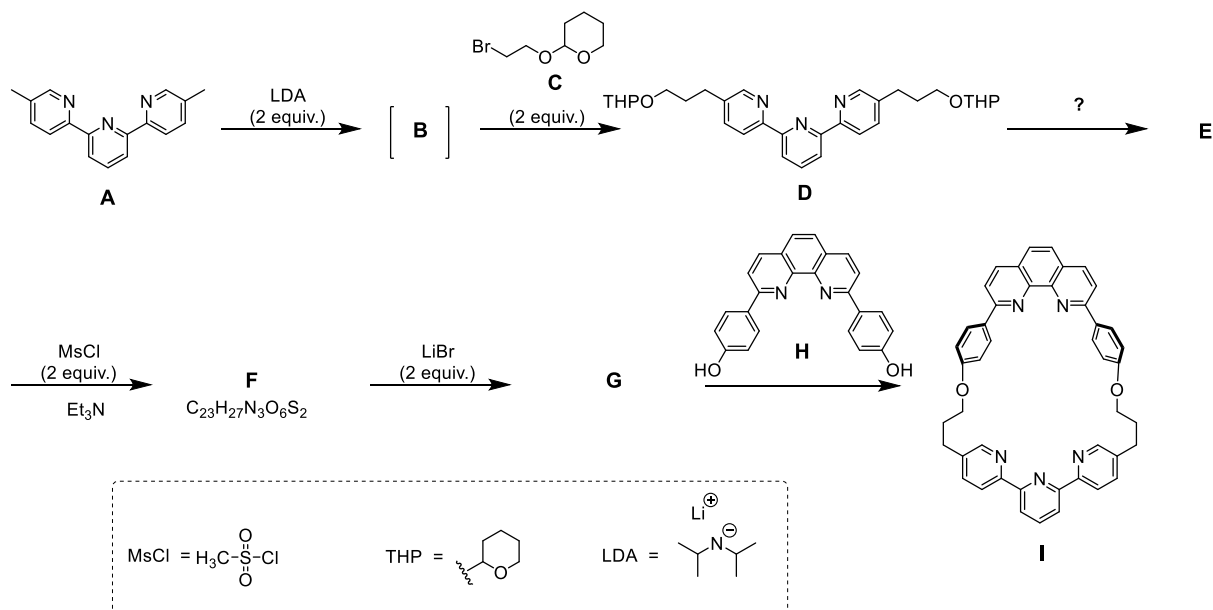
Soal T7 6%	Pertanyaan	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
	Poin	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Nilai												

Pada tahun 2016, Nobel Prize in Chemistry diberikan kepada J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart dan B. L. Feringa "for the design and synthesis of molecular machines". Salah satu contohnya adalah [2]catenane, suatu molekul yang terdiri dari dua cincin yang saling mengait. Dalam sistem ini, salah satu makrosiklik mengandung suatu ligan tunggal phenanthroline (bidentat) dan makrosiklik kedua mengandung dua ligan: satu phenanthroline dan satu terpyridine (tridentat). Ion tembaga berkoordinasi dengan satu ligan dari masing-masing makrosiklik. Dalam sistem tersebut diperoleh dua konfigurasi (Gambar 1) yang bergantung pada bilangan oksidasi tembaga (+I atau +II),.



Gambar 1 – Multi-stabilitas cincin dalam [2]catenane.

Sintesis makrosiklik diuraikan sebagai berikut:



1. **Gambarkan** struktur **B**.

B

2. **Gambarkan** struktur **E**, **F** dan **G**.

E

F

G

3. Di antara kondisi-kondisi reaksi berikut, **Pilihlah** satu atau beberapa kondisi yang dapat menghasilkan **E** dari **D**:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. Dalam strategi sintesis, MsCl digunakan untuk menghasilkan:

- ☐ Suatu gugus pergi
- ☐ Suatu gugus pelindung
- ☐ Suatu gugus pendeaktivasi
- ☐ Suatu gugus pengarah

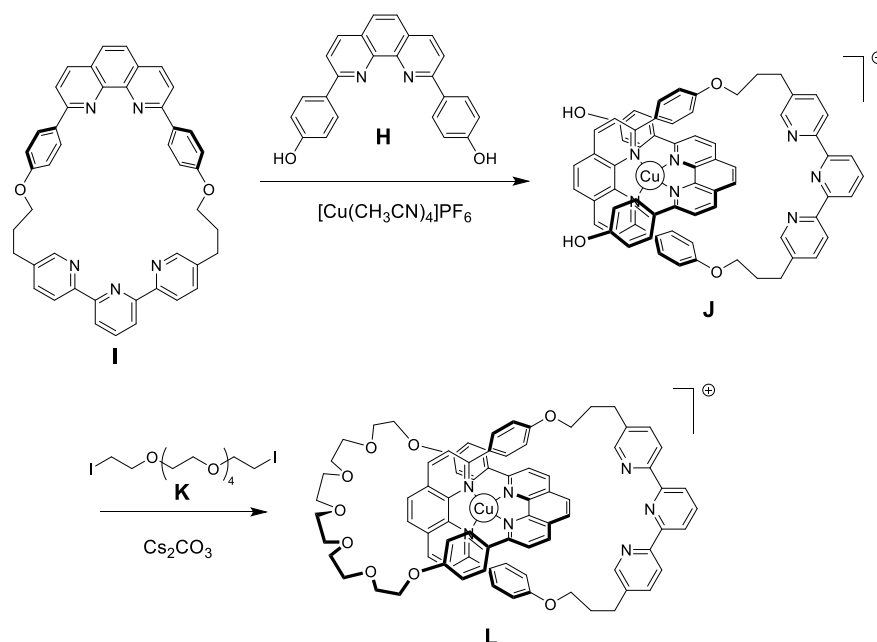
5. **G** diperoleh dari reaksi antara **F** dengan LiBr dalam aseton. Reaksi ini merupakan:

- ☐ Substitusi elektrofilik aromatik
- ☐ Substitusi nukleofilik aromatik
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Gambarkan** keadaan transisi pada tahap penentu laju $F \rightarrow G$, dengan menggambarkan geometri 3D-nya. Gambarkan hanya salah satu pusat reaksi saja. Rantai karbon utama dapat dituliskan sebagai gugus R saja.

Keadaan transisi:

Sintesis [2]catenane **L** menggunakan ‘the template effect’ suatu kompleks tembaga:



7. **Tuliskan** konfigurasi elektron penuh dari Cu(0) pada keadaan dasar. Tuliskan bilangan oksidasi Cu dalam kompleks **J** dan tuliskan konfigurasi elektron Cu sebagai ion bebas dalam kompleks **J**.

Konfigurasi elektron Cu(0):

Bilangan oksidasi Cu dalam **J**:

Konfigurasi elektron Cu dalam **J**:

8. **Pilihlah** geometri tembaga dalam **L**. Dengan asumsi geometri ideal ligan di sekitar pusat tembaga, **gambar**kan tingkat elektronik pada orbital d berdasarkan medan kristal. **Isilah** diagram orbital tersebut. **Tuliskan** nilai maksimum spin (S) untuk kompleks ini.

Geometri Cu dalam **L** adalah:

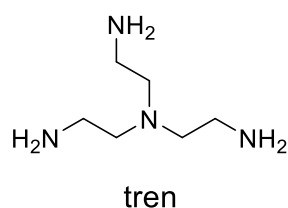
- ☐ Oktahedral
☐ Tetrahedral
☐ Segiempat planar
☐ Trigonal bipiramid

Splitting dan pengisian elektron pada orbital d:

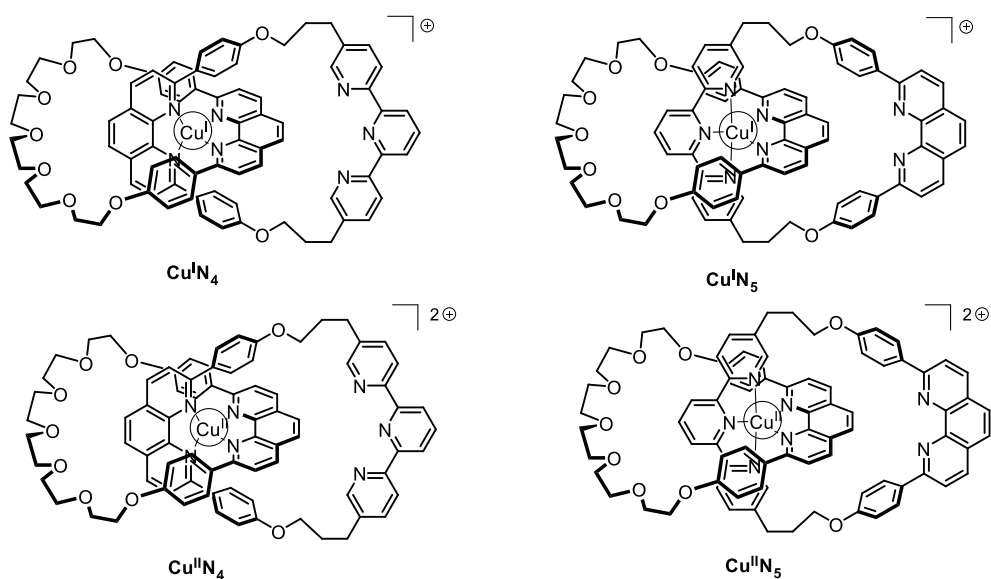
$$S =$$

9. Di antara senyawa-senyawa berikut, **pilihlah** satu atau beberapa yang dapat melepaskan ion tembaga dalam **L** agar diperoleh [2]catenane bebas:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



Dalam [2]catenane **L**, ion tembaga dapat berada dalam dua bilangan oksidasi (+I) atau (+II), dan masing-masing dari bilangan oksidasi tersebut menunjukkan lingkup koordinasi yang berbeda (berturut-turut adalah tetra- atau penta-terkoordinasi).



Kestabilan kompleks Cu(I) dapat ditentukan dengan cara membandingkan struktur elektroniknya dengan suatu gas mulia.

10. **Isilah** titik-titik berikut ini dengan suatu angka atau dengan tanda ceklis:

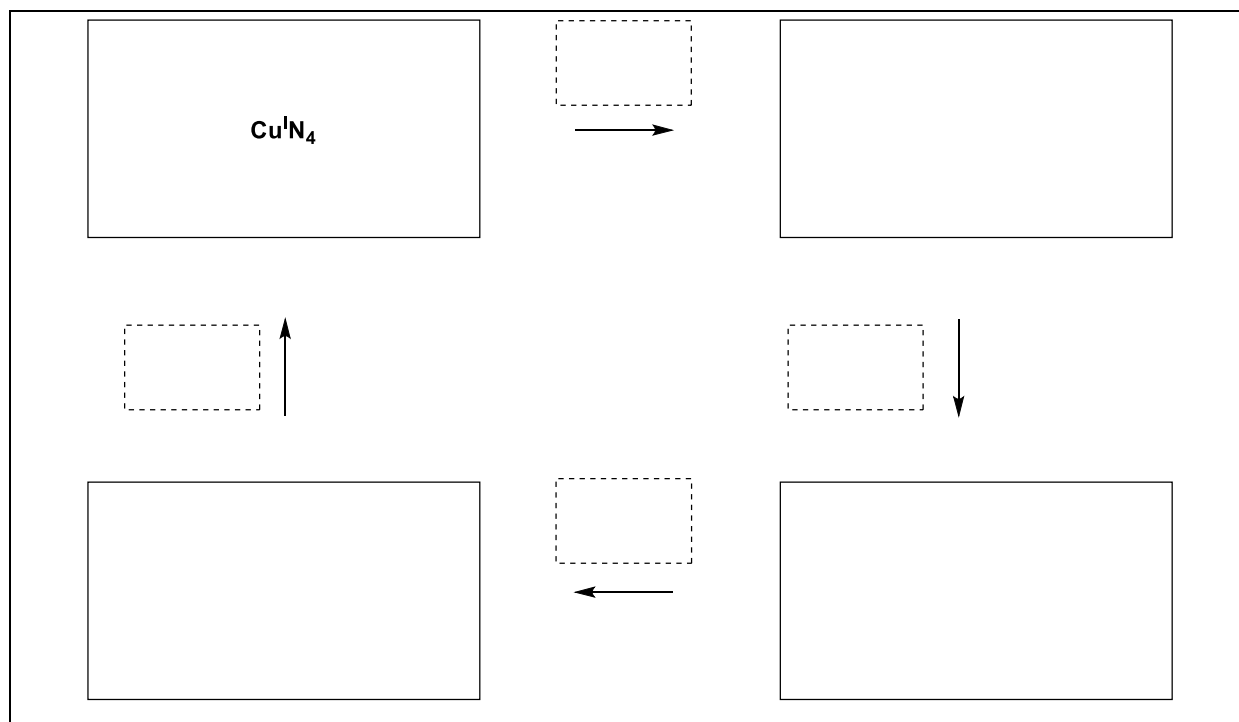
Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ memiliki ... elektron dalam lingkup koordinasi logamnya.

Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ memiliki ... elektron dalam lingkup koordinasi logamnya.

Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ ☐ lebih / ☐ kurang stabil daripada kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

11. **Isilah** kotak besar dengan nama kompleks yang bersesuaian pada Gambar 2 dan **lengkapi** setiap tahapan untuk mencapai kontrol elektrokimia sistem yang sesuai menggunakan notasi berikut pada

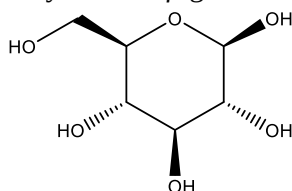
kotak kecil bergaris putus-putus:  (rotasi); $+e^-$; $-e^-$.



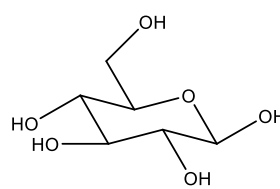
Soal T8	Pertanyaan	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
6%	Poin	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Nilai																

Soal T8: Identifikasi dan sintesis inositol

Dalam soal ini, definisi dari “Struktur 3D” dan “formula perspektif” seperti digambarkan pada gambar di bawah ini dengan contohnya adalah β -glucose.



Struktur 3D



formula perspektif

Inositol adalah cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols. Beberapa senyawa kelompok karbosiklik lingkaran-6, khususnya *myo*-inositol, terlibat dalam sejumlah proses biologis.

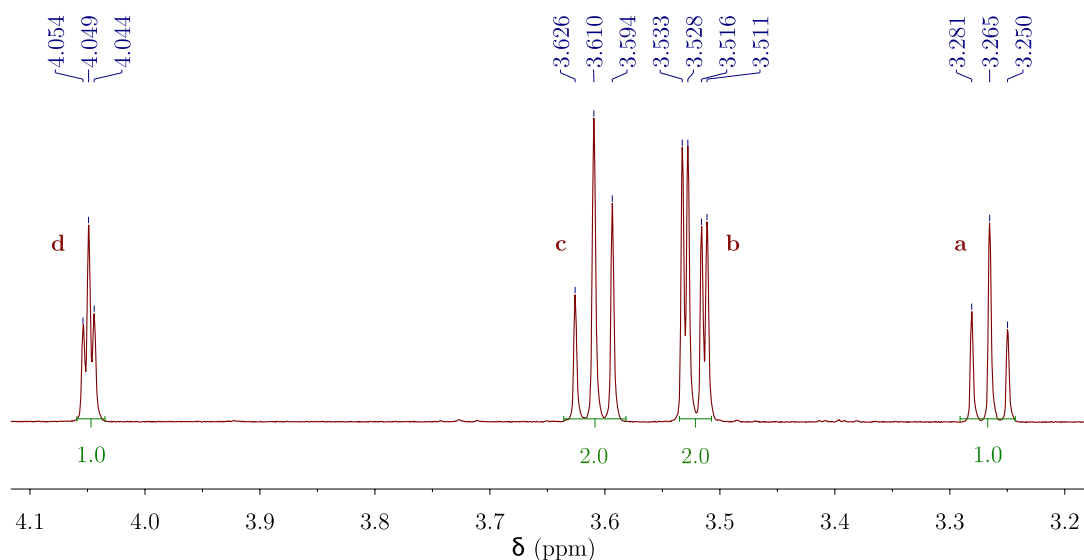
Struktur *myo*-inositol

1. **Gambarkan** struktur inositol tanpa detail stereokimianya.

Kelompok molekul ini memiliki 9 stereoisomer berbeda, termasuk enantiomernya.

2. **Gambarkan** struktur 3D untuk semua stereoisomer yang optis aktif.

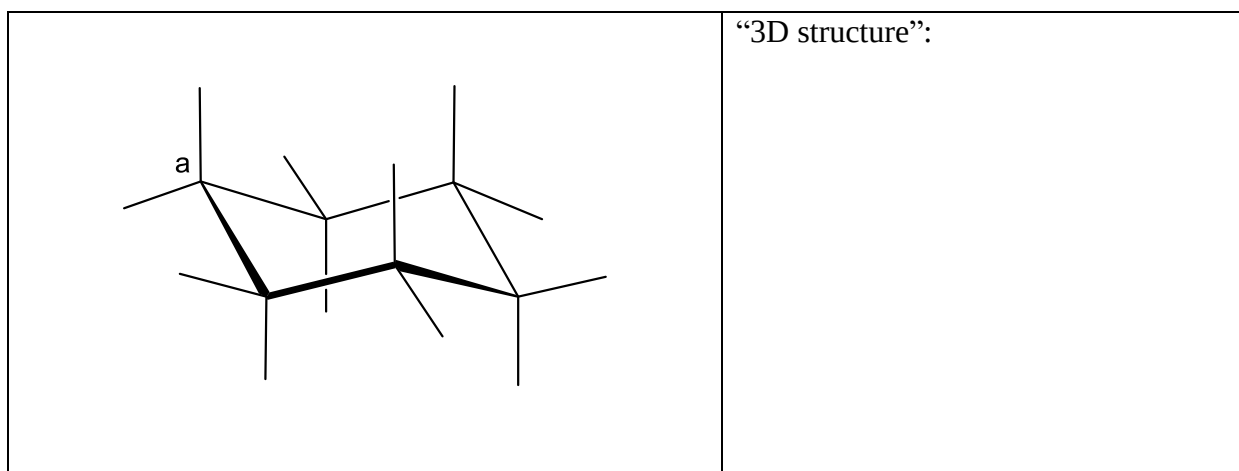
Struktur suatu inositol spesifik, yaitu *myo*-inositol, dipelajari di sini. Hanya satu dari konformer kursinya yang dominan dan strukturnya dapat dirumuskan dari spektrum ^1H NMR. Spektrum berikut diperoleh menggunakan NMR 600 MHz dalam D_2O . Tidak ada sinyal lain dari senyawa tersebut yang teramati pada spektrumnya. Integasi pada spektrum tertulis di bawah setiap sinyal.



3. **Tuliskan** rumus molekul senyawa dominan yang diperoleh dari *myo*-inositol dalam sampel ini yang konsisten dengan jumlah proton yang teramati pada spektrum ^1H NMR.

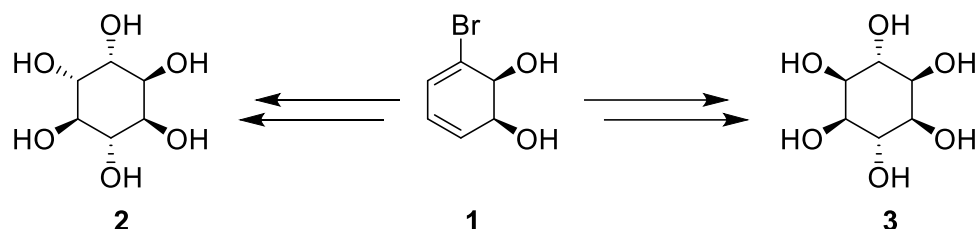
4. Berdasarkan jumlah dan integrasi sinyal proton, **tuliskan** jumlah bidang simetri yang terdapat dalam molekul ini.

5. **Lengkapi** “penggambaran perspektif” berikut untuk konformasi *myo*-inositol yang paling stabil. kemudian **berikan label** setiap hydrogen dengan huruf yang bersesuaian (**a**, **b**, **c** atau **d**) berdasarkan spektrum NMR di atas. Proton **a** harus terikat pada karbon **a** pada penggambaran berikut. **Gambarkan** pula struktur 3D-nya.



Sintesis inositol

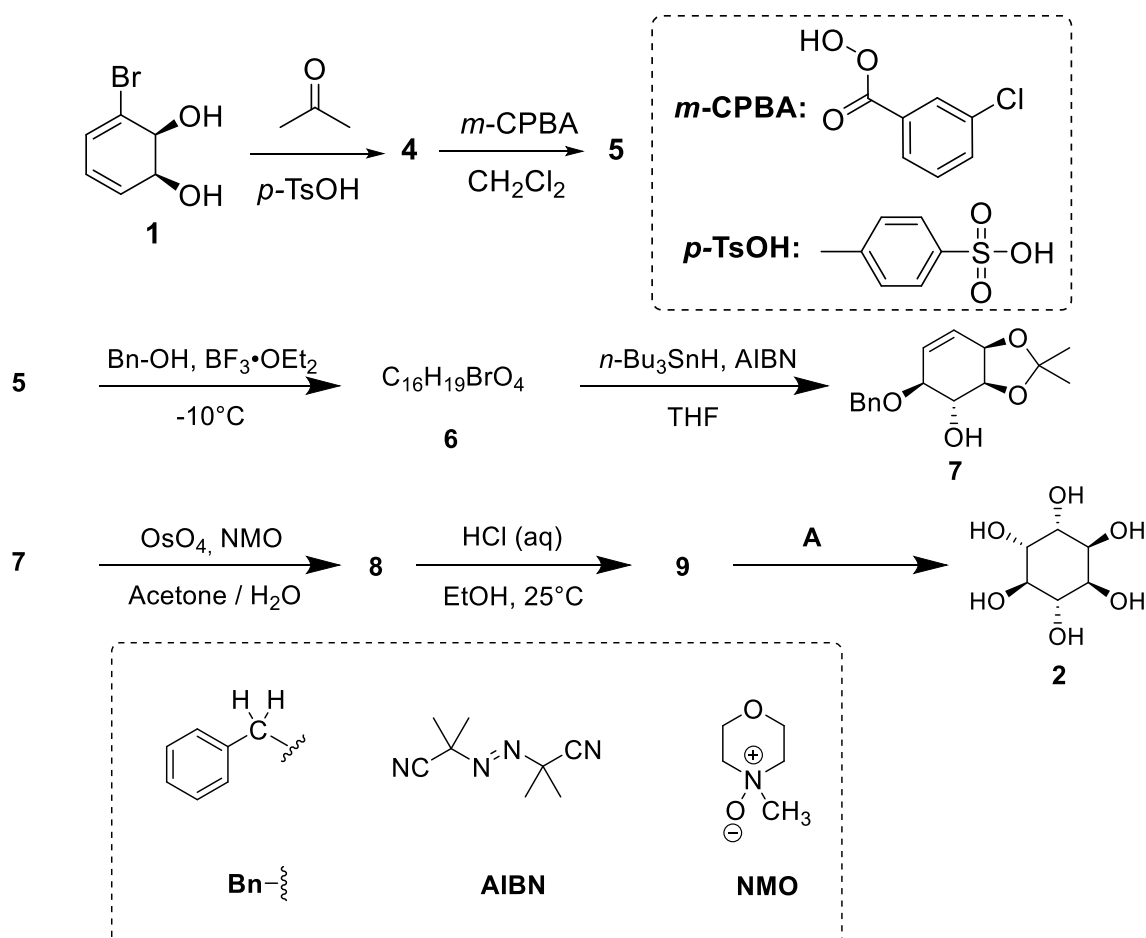
Untuk aplikasi medis, maka diperlukan sintesis inositol phosphates dalam skala besar. Berikut dipelajari beberapa tahap sintesis senyawa **2** dari bromodiol **1**.



6. **Pilihlah** satu atau beberapa hubungan struktur yang tepat antara senyawa **2** dan **3**.

- ☐ enantiomer
☐ epimer
☐ diastereomer
☐ atropoisomer

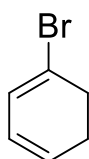
Inositol **2** dapat diperoleh dari senyawa **1** dalam 7 tahap.



7. **Gambarkan** struktur 3D senyawa **4**.

4

8. Reaksi yang menghasilkan senyawa **5** terjadi pada ikatan rangkap yang memiliki kerapatan elektron paling tinggi. Perhatikan struktur 1-bromo-1,3-cyclohexadiene berikut, yang merupakan suatu substruktur senyawa **4**. **Lingkari** pada struktur berikut ikatan rangkap yang memiliki kerapatan elektron paling tinggi. Gambar ulang beberapa struktur dari senyawa berikut, kemudian pada setiap struktur tersebut **gambarkan** semua efek elektronik yang terjadi karena keberadaan bromine.



9. **Gambarkan** struktur 3D diastereomer major/utama senyawa **5**.

5

10. **Tuliskan** jumlah total stereoisomer senyawa **5** yang dapat dihasilkan menggunakan tahapan sintesis ini, dari senyawa awal **1** yang murni-enantiomer (*enantiopure*).

11. Untuk tahap **5** $\rightarrow$ **6**, dapat dihasilkan produk lain dengan rumus molekul sama, yaitu senyawa **6'**. **Gambarkan** struktur 3D senyawa **6** dan **6'**.

6

6'

12. **Gambarkan** struktur 3D diastereomer major senyawa **8** dan **9**.

8	9
----------	----------

13. **Pilihlah** kondisi reaksi yang tepat dari **A** untuk menghasilkan senyawa **2**.

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

14. Jika bromine tidak ada dalam senyawa **1**, sebagaimana halnya senyawa **2**, maka suatu stereoisomer lain dapat diperoleh. Dengan mempertimbangkan stereoselektivitas reaksi yang berlangsung dalam sintesis tidak berubah dan bahwa tahap-tahap selanjutnya melibatkan jumlah ekivalen yang sama seperti untuk menghasilkan senyawa **2**, **gambarkan** struktur 3D stereoisomer ini dan **pilihlah** hubungan yang sesuai antara stereoisomer tersebut dengan senyawa **2**.

- ☐ enantiomer
☐ epimer
☐ diastereoisomer
☐ atropoisomer

15. Pada tahapan sintesis **2** dari **1**, **pilihlah** satu atau beberapa tahap untuk menghilangkan gugus pelindung atau gugus pengarah.

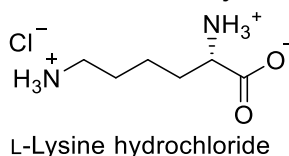
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Soal	Pertanyaan	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9	Poin	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
7%	Nilai														

Soal T9: Sintesis levobupivacaine

Bagian I.

Bupivacaine (nama dagangnya Marcaine) merupakan anestesi lokal yang terdaftar dalam *World Health Organization List of Essential Medicines*. Walaupun obat tersebut saat ini digunakan dalam bentuk campuran rasemat, namun salah satu enantiomer bupivacaine, levobupivacaine, ternyata menunjukkan sifat yang tidak terlalu kardiotoksik, sehingga lebih aman daripada campuran rasematnya. Levobupivacaine dapat disintesis dari asam amino alami L-lysine.



- Tentukan** konfigurasi absolut pada pusat stereogenik dalam struktur L-lysine hydrochloride dan **jelaskan** jawaban anda dengan cara menuliskan urutan prioritas masing-masing substituen pada kotak di bawah.

Konfigurasi:	Prioritas 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

- Awalan L dalam L-lysine mengacu pada konfigurasi relatif. **Pilihlah** semua pernyataan yang tepat:

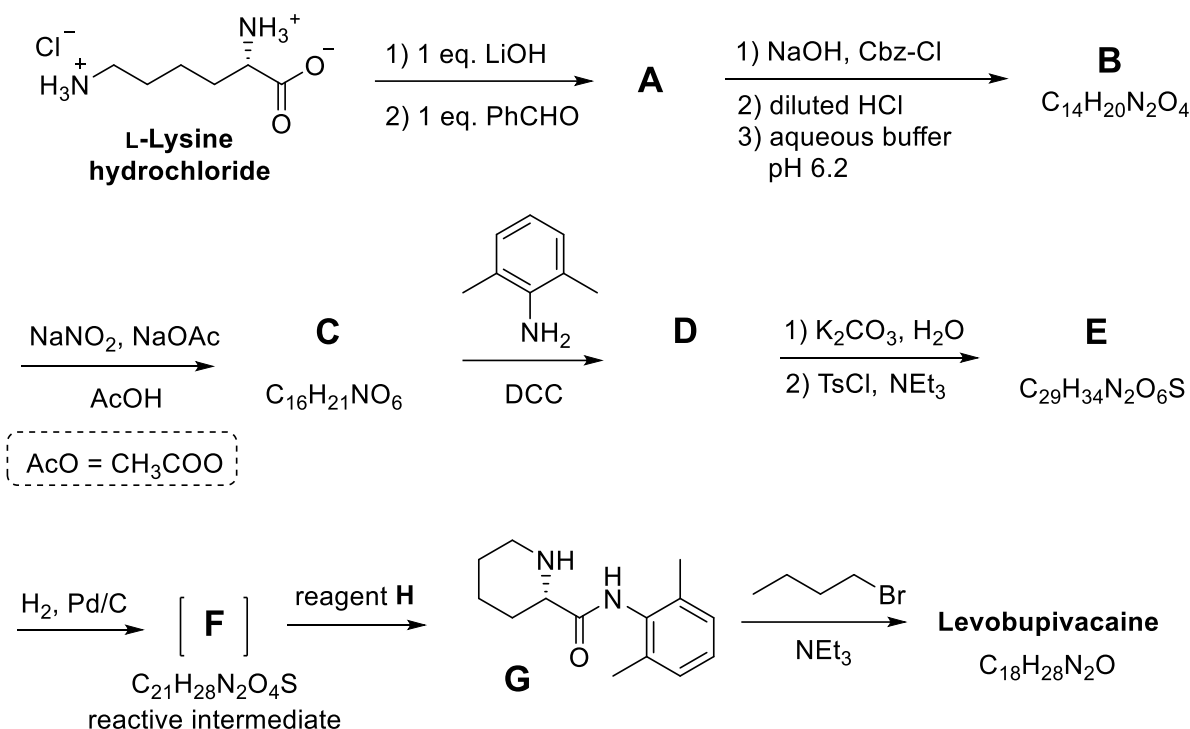
- ☐ Semua asam L-amino alami adalah *levorotatory*.
☐ Asam L-amino alami bisa *levorotatory* ataupun *dextrorotatory*.
☐ Semua asam L-amino alami adalah (S).
☐ Semua asam L-amino alami adalah (R).

Seringkali, kita hanya menginginkan salah satu dari gugus dalam L-lysine saja yang bereaksi. Suatu garam Cu^{2+} dalam larutan *aqueous* hidroksida berlebih dapat secara selektif melindungi kereaktifan dari salah satu gugus amino. Setelah kompleks terbentuk, hanya gugus NH_2 yang non-terkomplekskan yang dapat bereaksi lebih lanjut.

- Dengan mempertimbangkan bahwa L-lysine bertindak sebagai ligan bidentat dan bahwa dua L-lysine berkoordinasi dengan satu ion Cu^{2+} dalam lingkungan larutan *aqueous* hidroksida, **gambarkan** struktur kompleks intermediet.

Kompleks

Kebetulan, dalam sintesis levobupivacaine berikut, gugus amino yang sama dapat bereaksi walaupun tanpa adanya garam Cu^{2+} .



Mulai dari soal berikut dan seterusnya, anda dapat menggunakan singkatan yang ada dalam skema di atas.

4. **Gambarkan** struktur senyawa **A**, beserta stereokimianya yang tepat.

A

5. Transformasi L-lysine menjadi **A** merupakan (pilihlah satu atau beberapa jawaban yang tepat):

- ☐ Suatu reaksi enantioselektif.
☐ Suatu reaksi enantiospesifik.
☐ Suatu reaksi regioselektif.

6. **Gambarkan** struktur senyawa **B–F**, beserta stereokimianya yang tepat.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Apakah peran dari DCC dalam transformasi senyawa **C** $\rightarrow$ **D**?

- ☐ Gugus pelindung untuk gugus amino.
- ☐ Gugus pelindung untuk gugus hidroksi.
- ☐ Zat pengaktivaasi untuk pembentukan ikatan amida.

8. TsCl digunakan dalam sintesis agar memungkinkan reaksi:

- ☐ Substitusi nukleofilik pada suatu gugus amino.
- ☐ Substitusi elektrofilik pada suatu gugus amino.
- ☐ Substitusi nukleofilik pada suatu gugus hidroksi.
- ☐ Substitusi elektrofilik pada suatu gugus hidroksi.

9. **Tandai** semua reagen yang mungkin dapat digunakan sebagai reagen **H**:

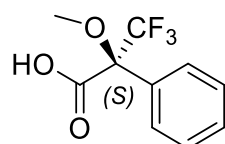
- | | |
|---|---|
| ☐ HCl encer | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ KMnO ₄ encer | ☐ NaOH encer |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Gambarkan** struktur levobupivacaine, beserta stereokimianya yang tepat.

Levobupivacaine C₁₈H₂₈N₂O

Bagian II.

Sintesis levobupivacaine membutuhkan L-lysine yang murni secara enantiomer (*enantiomerically pure*). Metode umum untuk mengkonfirmasi kemurnian enantiomerik asam amino adalah dengan melakukan transformasi menjadi turunan amida menggunakan Mosher's acid (lihat struktur isomer (S) berikut).



(S)-Mosher's acid

11. **Gambarkan** struktur amida yang terbentuk ketika gugus α -amino L-lysine direaksikan dengan (S)-Mosher's acid. Gambarkan dengan tepat dan jelas stereokimia pada setiap pusat kiral yang ada.

12. **Berapa banyak produk** yang akan terbentuk dari reaksi antara rasemat lysine dengan (S)-Mosher's acid (dengan mempertimbangkan bahwa hanya gugus α -amino yang bereaksi)?

- | |
|---|
| ☐ Dua diastereoisomer. |
| ☐ Empat diastereoisomer. |
| ☐ Suatu campuran rasemat dari dua enantiomer. |
| ☐ Empat senyawa: dua enantiomer dan dua diastereoisomer. |

13. **Pilihlah** satu atau beberapa metode yang dapat digunakan untuk dapat menentukan secara kuantitatif kemurnian enantiomerik lysine setelah proses derivatisasi dengan (S)-Mosher's acid:

- | |
|---|
| ☐ Spektroskopi NMR. |
| ☐ Liquid chromatography. |
| ☐ Mass spectrometry. |
| ☐ Spektroskopi UV-vis. |