



# **OLIMPIADE SAINS NASIONAL XII**

**Bandung**

**2- 8 September 2013**

**KUNCI JAWABAN**



**Bidang Kimia**

**Ujian Teori**

**Waktu: 210 menit**

**Kementerian Pendidikan Nasional dan Kebudayaan**

**Direktorat Jenderal Pendidikan Menengah**

**Direktorat Pembinaan Sekolah Menengah Atas**

**2013**



**Bio data :**

Nama :

Kelas :

SMA :

**Capaian:**

Soal 1	Soal 2	Soal 3	Soal 4	Soal 5	Soal 6	Soal 7	Soal 8
23	22	23	32	25	19	31	27

## 1. Tagog Apu [23 poin]

- a. Tuliskan reaksi kimia setara pada pemanasan *dolomite*. [2]



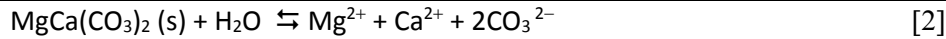
- b. Tentukan rumus kimia *lansfordit*. [5]

Gas  $\text{CO}_2$  sebanyak 5,85 L setara dengan 0,261 mol [1]

Mr *lansfordit* =  $45,5 : 0,261 = 174,3$  [2]

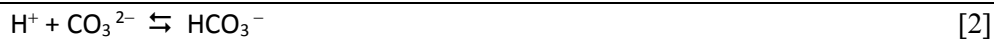
Rumus kimia *lansfordit* =  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . [2]

- c. Tuliskan persamaan pelarutan *dolomit*, dan tuliskan ungkapan  $K_{sp}$ -nya. [4]



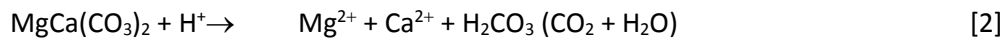
$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2 \quad [2]$$

- d. Tuliskan reaksi asam basa ion karbonat dan  $\text{H}^+$ . [2]



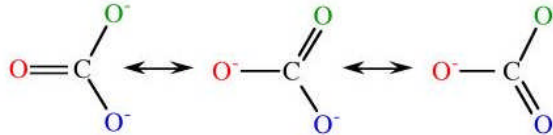
- e. Apa akibat dari hujan asam pada kelarutan *dolomit* di pegunungan kapur? Tuliskanlah reaksinya. [3]

Gunung kapur akan terkikis (larut dalam air yang bersifat asam) [1]



- f. Gambarkan struktur Lewis (termasuk struktur resonansinya) dan perkirakan bentuk geometri ion karbonat. [5]

Gambar [3]



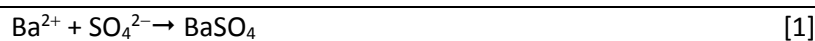
Segitiga datar [2]

- g. Jelaskan dampak pemanasan dolomit terhadap iklim di muka bumi? [2]

Pemanasan dolomit dapat meningkatkan konsentrasi  $\text{CO}_2$  (gas rumah kaca/ green house gas) di atmosfer yang mengakibatkan pemanasan global. [2]

## 2. Rumus kimia Garam sulfat [22 poin]

- a. Tuliskan persamaan reaksi larutan garam sulfat dengan barium klorida berlebih dan hitung % massa sulfat dalam sampel tersebut [3]



$$\% \text{ massa sulfat} = 96 \cdot 0,2329 \cdot 100 / (233 \cdot 0,1471) = 65,23\% \quad [2]$$

- b. Atas dasar % massa sulfat yang diperoleh, hitung massa molekul garam sulfat menurut masing-masing siswa tersebut [6]

$$\text{Massa molekul garam sulfat menurut siswa-1} = 100 \cdot 96 \cdot 2 / 65,23 = 294 \quad [2]$$

$$\text{Massa molekul garam sulfat menurut siswa-2} = 100 \cdot 96 / 65,23 = 147 \quad [2]$$

$$\text{Massa molekul garam sulfat menurut siswa-3} = 100 \cdot 96 \cdot 3 / 65,23 = 441 \quad [2]$$

- c. Tuliskan rumus kimia garam yang diperoleh masing-masing siswa tersebut dan buktikan dengan perhitungan yang mendukung temuan mereka masing-masing. [9]

$$\text{Rumus kimia menurut siswa-1: } \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \quad [294-240 = 54 \text{ setara dengan } 3\text{H}_2\text{O}] \quad [3]$$

$$\text{Rumus kimia menurut siswa-2: } \text{NaSO}_4 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O} \quad [147-119 = 28 \text{ setara dengan } 1,5\text{H}_2\text{O}] \quad [3]$$

$$\text{Rumus kimia menurut siswa-3: } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} \quad [441-342 = 99 \text{ setara dengan } 5,5 \text{H}_2\text{O}] \quad [3]$$

- d. Sarankan minimal dua uji lanjutan yang harus dilakukan untuk membuktikan kebenaran jawaban siswa tsb? [4]

Reaksi pemanasan di atas  $100^\circ\text{C}$  untuk mengetahui jumlah air hidrat [2]

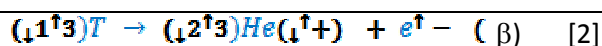
Pengukuran hantaran ion dengan konduktometer [2]

### 3. Hidrogen Radioaktif [23 poin]

- a. Lengkapi reaksi inti yang menghasilkan tritium [2]



- b. Tuliskan reaksi inti untuk peluruhan tritium. [2]



- c. Hitunglah energi yang dilepaskan pada peluruhan 1 mol tritium (massa  ${}^3_1\text{T} = 3,0160492$  sma, dan massa  ${}^3_2\text{He} = 3,0160293$  sma). [4]

$$\Delta m = (m(e) + m({}_2^3\text{He}) - (m({}_1^3\text{T}))) = (0,000549 + 3,0160293) - 3,0160492 = 0,0005291 \text{ sma} = 8,7857055 \times 10^{-28} \text{ g} = 8,7857055 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

[2]

$$\Delta E = \Delta mc^2 N_A = 8,7857055 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (3 \times 10^8)^2 \text{ m}^2/\text{s}^2 \times 6,022 \times 10^{23} \frac{\text{atom}}{\text{mol}} = 47616766668,9 \text{ J/mol} = 47616766,6689 \text{ kJ/mol} = 4,761 \times 10^7 \text{ kJ/mol} \quad [2]$$

- d. Hitung jumlah mol  $\text{T}_2\text{O}$  yang terdapat dalam 1 L air minum yang mempunyai radioaktivitas 10000 Bq. Anggaphlah bahwa hanya  $\text{T}_2\text{O}$  yang menjadi sumber radiasi dalam air tersebut.

[4]

$$A = kN(\text{T}) \quad (\text{T untuk tritium.})$$

$$A = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} N(\text{T})$$

$$N(\text{T}) = \frac{At_{1/2}}{\ln 2} = \frac{12,32 \times 365,25 \times 24 \times 3600 \times 10000}{0,6931} = 5,609 \times 10^{12} \quad [2]$$

$$N(\text{T}_2\text{O}) = \frac{1}{2} n(\text{T}) = 2,805 \times 10^{12} \quad [1]$$

$$n(\text{T}_2\text{O}) = \frac{N(\text{T}_2\text{O})}{N_A} = 4,658 \times 10^{-12} \text{ mol}$$

$$\therefore n(T_2O) = 4,658 \times 10^{-12} \text{ mol} \quad [1]$$

- e. Hitunglah berapa lama (dalam tahun) manusia akan dapat melihat cahaya atau foton yang dipancarkan oleh arloji yang diisi  $7 \times 10^{12}$  molekul gas tritium ( $T_2$ ). **[4]**

Manusia mampu melihat sinar bila 70 foton diemisikan setiap detiknya. Ini berarti bahwa 140 disintegrasi tritium per detiknya. (Material ber-fluorosensi memancarkan satu photon per 2 elektron).

$$N(T) = \frac{At_{1/2}}{\ln 2} = \frac{140 \times 12,32 \times 365 \times 24 \times 3600}{0,6931} = 7,8 \times 10^{10} \quad [1]$$

$$-kt = \ln \frac{N(T)}{N(T)_0}$$

$$N(T)_0 = 2 * N(T_2) = 2 * 7 * 10^{12} = 1,4 * 10^{13} \quad [1]$$

$$t = \frac{\ln \frac{N(T)}{N(T)_0}}{-k} = \frac{\ln \frac{N(T)}{N(T)_0}}{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}}} = \frac{\ln \frac{7,8 \times 10^{10}}{1,4 \times 10^{13}}}{-\frac{0,6931}{12,32 \text{ tahun}}} \approx 92 \text{ thn} \quad [2]$$

$\therefore$  92 tahun.

- f. Turunkan persamaan laju untuk reaksi  $2O_3 \rightarrow 3O_2$  berdasarkan mekanisme reaksi di atas. **[4]**

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_{-1}[O_2][O] - k_1[O_3] - k_2[O_3][O] \quad [1]$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] - k_2[O_3][O] = 0 \quad [1]$$

$$[O](k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]) = k_1[O_3]$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_1[O_3]k_{-1}[O_2]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} - k_1[O_3] - \frac{k_1[O_3]k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad [1]$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3] \left( \frac{k_{-1}[\text{O}_2] - k_{-1}[\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3] - k_2[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \right) - \frac{-2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad [1]$$

- g. Bila persamaan kinetika untuk reaksi  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$  menjadi  $r = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$ , bagaimana pernyataan untuk tetapan  $k$ ? [3]

$$r = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad [1]$$

Bila konsentrasi ozon sangat rendah:

$$k_{-1}[\text{O}_2] \gg k_2[\text{O}_3], \text{ todel } k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3] \approx k_{-1}[\text{O}_2]$$

Maka persamaan kinetika dapat disederhanakan menjadi :

$$r = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2]} \quad [1]$$

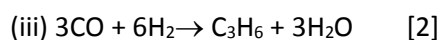
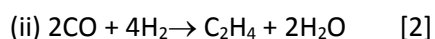
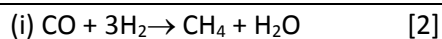
$$k = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} \quad [1]$$

#### 4. Reaksi Fischer-Tropsch [32 poin]

- a. Hitung fraksi mol gas hidrogen di dalam silinder sebelum reaksi. [2]

$$X_{H_2} = P_{H_2} / P_{total} = 30 \text{ atm} / 40 \text{ atm} = 0,75 \quad [2]$$

- b. Tuliskan reaksi yang setara antara gas CO dan H<sub>2</sub> yang menghasilkan (i) metana, (ii) etena dan (iii) propena. [6]



- c. Hitung  $\Delta H$  untuk masing-masing reaksi yang Anda tuliskan pada jawaban (a). (Pada 400 K, air yang terbentuk masih dalam fasa gas). [6]

$$\Delta H_i = \Delta H_f^\circ \text{CH}_4 + \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} - \Delta H_f^\circ \text{CO} = -74,9 - 241,8 - (-110,5) = -206,2 \text{ kJ} \quad [2]$$

$$\Delta H_{ii} = \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \times \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} - 2 \times \Delta H_f^\circ \text{CO} = 52,3 + (-241,8 \times 2) - (-110,5 \times 2) = -210,3 \text{ kJ} \quad [2]$$

$$\Delta H_{iii} = \Delta H_f^\circ \text{C}_3\text{H}_6 + 3 \times \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} - 3 \times \Delta H_f^\circ \text{CO} = 20,6 + (-241,8 \times 3) - (-110,5 \times 3) = -373,3 \text{ kJ} \quad [2]$$

- d. Gunakan data hasil reaksi di atas untuk menghitung banyaknya (dalam mol) metana, etena dan propena yang dihasilkan pada reaksi Fischer-Tropsch tersebut. Asumsikan semua gas bersifat ideal dan  $R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . [12]

Andaikan  $n_{\text{CH}_4} = x$ ,  $n_{\text{C}_2\text{H}_4} = y$  dan  $n_{\text{C}_3\text{H}_6} = z$ . Untuk memperoleh nilai  $x$ ,  $y$  dan  $z$  diperlukan 3 persamaan yang mengkaitkan ketiga variable tersebut: 1 pers dari mol air yang dihasilkan, 1 pers dari kalor yang dihasilkan dan 1 pers dari tekanan setelah reaksi.

$$\text{mol air} = 44,74/18 = x + 2y + 3z$$

$$2.49 = x + 2y + 3z \quad (1) \quad [2]$$

$$\text{dari kalor, } -399.16 = -206.2x - 210.3y - 373.3z$$

$$399.16 = 206.2x + 210.3y + 373.3z \quad (2) \quad [2]$$

$$V P_2 = n_2 RT_2 \Rightarrow n_2 = V P_2 / RT_2$$

$$\begin{aligned} n_2 &= n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{C}_3\text{H}_6} & n_{\text{CO}} &= n_{\text{CO}} \text{ awal} - n_{\text{CO}} \text{ bereaksi} \\ & & &= (10 \times 10) / (0.082 \times 400) - (x + 2y + 3z) \\ & & &= 3.05 - x - 2y - 3z \end{aligned} \quad [1]$$



$$n_{H_2} = n_{H_2 \text{ awal}} - n_{H_2 \text{ bereaksi}}$$

$$= (30 \times 10) / (0.082 \times 400) - (3x + 4y + 6z)$$

$$= 9.15 - 3x - 4y - 6z \quad [1]$$

$$n_2 = n_{CO} + n_{H_2} + n_{CH_4} + n_{C_2H_4} + n_{C_3H_6}$$

$$= (3.05 - x - 2y - 3z) + (9.15 - 3x - 4y - 6z) + x + y + z$$

$$= 12.20 - 3x - 5y - 8z \quad [2]$$

$$n_2 = V P_2 / RT_2 = (10 \times 12.8) / (0.082 \times 298) = 5.24$$

sehingga:  $12.20 - 3x - 5y - 8z = 5.24$

$$3x + 5y + 8z = 6.96 \quad (3) \quad [2]$$

Penyelesaian pers. (1), (2) dan (3) memberikan nilai  $x = 1,21$ ,  $y = 0,251$  dan  $z = 0,259$ . Sehingga jumlah mol metana, etena dan propena yang terbentuk masing-masing adalah 1,21 mol, 0,251 mol dan 0,259 mol. [2]

- e. Hitung tekanan parsial gas hidrogen di dalam silinder setelah reaksi pada 298 K. [3]

$$P_{H_2} = n_{H_2} R T / V = (9.15 - 3x - 4y - 6z) (0.082 \times 298) / 10 \quad [2]$$

$$= (9.15 - 3 \times 1.21 - 4 \times 0.251 - 6 \times 0.259) \times 0.082 \times 298 / 10 = 7,238 \text{ atm.} \quad [1]$$

- f. Jika  $r_{et}$  adalah laju reaksi pembentukan etena dan  $r_{pr}$  adalah laju reaksi pembentukan propena dalam reaksi tersebut, hitung nilai  $r_{et} / r_{pr}$ . [3]

Karena volume wadah dan waktu reaksi (t) untuk produk etena dan propena sama, maka ratio kecepatannya dapat dihitung sebagai berikut.

$$\frac{r_{et}}{r_{pr}} = \frac{\frac{\Delta[et]}{\Delta t}}{\frac{\Delta[pr]}{\Delta t}} = \frac{\Delta[et]}{\Delta[pr]} = \frac{\Delta n_{et}}{\Delta n_{pr}} = \frac{0.251}{0.259} = 0.969 \quad [3]$$

## 5. Kompleks Mn(III) yang unik [25 poin]

- a. Tuliskan konfigurasi elektron terluar pada ion Mn(III) dan hitung berapa elektron yang tidak berpasangan pada ion Mn(III). [2]

Konfigurasi elektron Mn(III) =  $[\text{Ar}]d^4$  ada 4 elektron tidak berpasangan [2]

- b. Hitung energi penstabilan medan kristal (CFSE) pada senyawa  $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ , nyatakan dalam energi pembelahan orbital ( $\Delta$ ) dan energi untuk memasangkan elektron (P). [4]

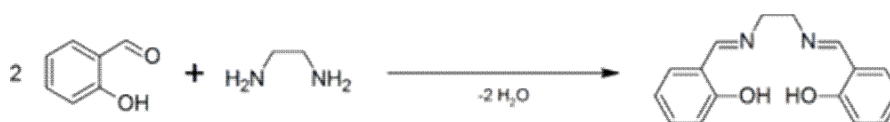
senyawa  $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} = -(3 \cdot 0,4)\Delta + 0,6\Delta = -0,6\Delta$  [2]

senyawa  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] = -1,6\Delta + P$  [2]

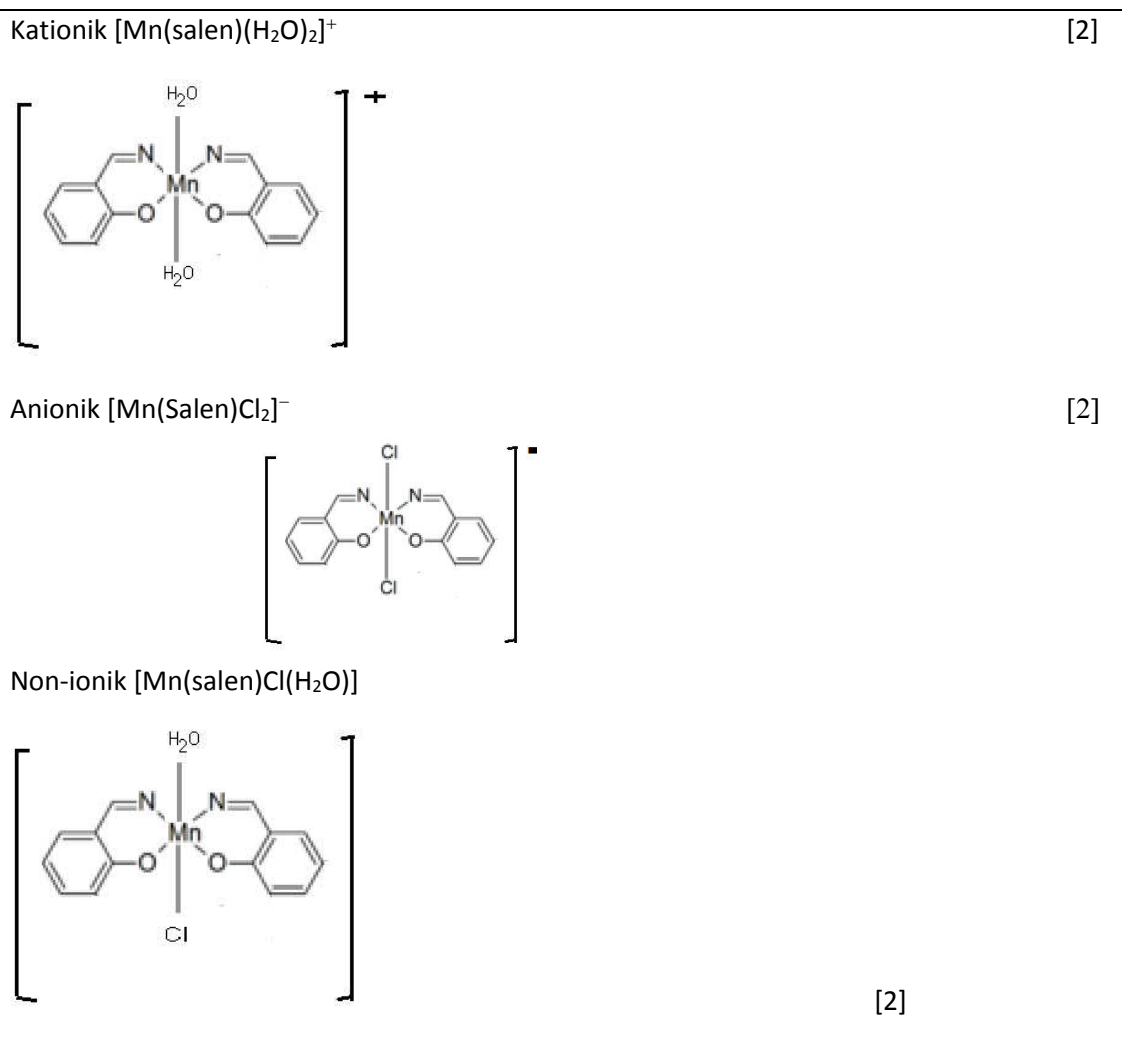
- c. Tuliskan persamaan reaksi pembentukan ligan Salen- $\text{H}_2$  dan lengkapi dengan gambar struktur semua senyawa tersebut. [7]

2 hidroksi benzaldehide + 1,2-diaminoetana  $\rightarrow$  N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediamine [1]

Gambar [6]



- d. Tuliskan rumus kimia kompleks kationik bermuatan +1, kompleks anionik bermuatan -1 dan kompleks non-ionik yang mungkin terbentuk. Gambarkan pula sketsa struktur ketiga kompleks tersebut [6]



- e. Tuliskan kedua tahap reaksi dismutase radikal anion superoksida [6]



## 6. Pengaruh pH dan Penambahan Ligan pada Potensial Reduksi Standar [19 poin]

- a. Hitunglah potensial reduksi standar,  $E^{\circ}_3$  dari  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  dengan menggunakan hukum Hess untuk perubahan energi bebas Gibbs,  $\Delta G^{\circ}$ , dari setengah reaksi  $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$  dan  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$

[4]

reaksi	Potensial	$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$	$E^{\circ}_2 = -0,036\text{V}$	$-3 \times F \times (-0,036) = 0,108 F$
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	$E^{\circ}_1 = -0,440\text{V}$	$-2 \times F \times (-0,440) = 0,880 F$
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E^{\circ}_3 = ?$	$= -0,772 F$

$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -0,772F$

$E^{\circ} = -0,772F / 1 \times F = \mathbf{0,772\text{V}}$

$E^{\circ}_3 = (3 E^{\circ}_2 - 2 E^{\circ}_1) = 0,772\text{V}$  (dihitung menggunakan diagram Latimer)

**Menggunakan hukum Hess:  $\Delta G^{\circ}_3 = \Delta G^{\circ}_1 - \Delta G^{\circ}_2$**  [1]

$-nFE^{\circ}_3 = -nFE^{\circ}_2 - (-nFE^{\circ}_1)$  [2]

$-FE^{\circ}_3 = -3FE^{\circ}_2 - (-2FE^{\circ}_1)$

**Maka  $E^{\circ}_3 = 3E^{\circ}_2 - (2E^{\circ}_1) = 3(-0,036) - (2(-0,440)) = -0,108 - (-0,88) = 0,772\text{V}$**  [1]

- b. Hitunglah rasio tetapan pembentukan kompleks,  $K_f$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  terhadap  $K_f$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  [5]

**a. Reaksi:** [2]

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$E^{\circ}_4 = 0,356\text{V}$	$\Delta G^{\circ}_a$
$\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$K_{f1}$	$\Delta G^{\circ}_b$
$\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$K_{f2}$	$\Delta G^{\circ}_c$
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E^{\circ}_3 = 0,772\text{V}$	$\Delta G^{\circ}_d$

**Hukum Hess:** [3]

$\Delta G^{\circ}_a = \Delta G^{\circ}_c + \Delta G^{\circ}_d - \Delta G^{\circ}_b$

$-nFE^{\circ}_4 = -RT \ln K_{f2} - nFE^{\circ}_3 - (-RT \ln K_{f1})$

$-nF(E^{\circ}_4 - E^{\circ}_3) = -RT(\ln K_{f2} - \ln K_{f1})$

$E^{\circ}_4 - E^{\circ}_3 = RT/nF \ln(K_{f2}/K_{f1})$

$(0,356 - 0,772) = (8,314 \times 298) / (1 \times 96500) \ln(K_{f2}/K_{f1})$

$-0,416 = 0,02567 \ln(K_{f2}/K_{f1})$

$\ln(K_{f2}/K_{f1}) = -0,06171$

$K_{f2}/K_{f1} = 9,16 \times 10^{-8}$  atau  $K_{f1}/K_{f2} = 1,09 \times 10^7$

**Atau cara lain:**

$\beta_6(\text{Fe}^{\text{III}}) = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / ([\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6)$  [1]

$\beta_6(\text{Fe}^{\text{II}}) = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / ([\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6)$  [1]

$E^{\circ}_4 = E^{\circ}_3 + 0,059 \log(\beta_6(\text{Fe}^{\text{II}}) / \beta_6(\text{Fe}^{\text{III}}))$  [2]

$(\beta_6(\text{Fe}^{\text{II}}) / \beta_6(\text{Fe}^{\text{III}})) = 10^{-7,05} = 8,90 \times 10^{-8}$  atau  $(\beta_6(\text{Fe}^{\text{III}}) / \beta_6(\text{Fe}^{\text{II}})) = 1,12 \times 10^7$  [1]

**Catatan:** nilai  $K_{f2}/K_{f1} \sim 9 \times 10^{-8}$  atau  $K_{f1}/K_{f2} \sim 1 \times 10^7$

- c. Hitung rasio  $[H_3AsO_4]/[H_3AsO_3]$  dalam larutan tersebut pada kesetimbangan jika pH larutan dijaga tetap = 2,00 [5]

**Reaksi:** [2]

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O \quad x1 \quad E^{\circ}_5$$

$$Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e \quad x2 \quad E^{\circ}_4$$


---


$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2 Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O + 2Fe(CN)_6^{3-}$$

Awal	a	2a	-	-
Reaksi	-x	-2x	x	2x
Setimbang	a - x	2a - 2x	x	2x

$E = E^{\circ} - 0,059/2 \log ([H_3AsO_3] [Fe(CN)_6^{3-}]^2 / ([H_3AsO_4] [Fe(CN)_6^{4-}]^2 [H^+]^2)$  [2]

Pada kesetimbangan  $E = 0$ ;  $pH = 2,00 \rightarrow [H^+] = 10^{-2}$

$$E^{\circ} = 0,059/2 \log ([H_3AsO_3] / [H_3AsO_4] \times ([Fe(CN)_6^{3-}]^2 / [Fe(CN)_6^{4-}]^2 \times 1 / [H^+]^2)$$

$$(E^{\circ}_5 - E^{\circ}_4) = 0,059/2 \log ((x)/(a-x) \cdot ((2x)/(2a-2x))^2 \cdot 1/10^{-4})$$

$$(0,560 - 0,356) = 0,059/2 \log ((x)/(a-x)) \cdot (2x/2(a-x))^2 \cdot 1/10^{-4})$$

$$0,204 = 0,0295 \log ((x)/(a-x))^3 \cdot 1/10^{-4} = 0,0295 (\log (x/(a-x))^3 + \log 10^4)$$

$$0,204/0,0295 = 3 \log (x/(a-x)) + 4$$

$$6,915 - 4 = 3 \log (x/(a-x))$$

$$2,915/3 = \log (x/(a-x))$$

$$0,9717 = \log (x/(a-x))$$

**$x/(a-x) = 9,370$**

**$x = [H_3AsO_3]$ ;  $(a-x) = [H_3AsO_4]$ ;**

**maka rasio  $[H_3AsO_4]/[H_3AsO_3]$  pada kesetimbangan =  $(a-x)/x = 1/9,370 = 0,107$  [1]**

**Atau cara lain:**

Reaksi:  $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O \quad x1 \quad E^{\circ}_5$  [2]

$$Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e \quad x2 \quad E^{\circ}_4$$


---


$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2 Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O + 2Fe(CN)_6^{3-}$$

Awal	a	2a	-	-
Reaksi	-x	-2x	x	2x
Setimbang	a - x	2a - 2x	x	2x

$pH = 2,00 \rightarrow [H^+] = 10^{-2}$

$$K = [H_3AsO_3] [Fe(CN)_6^{3-}]^2 / ([H_3AsO_4] [Fe(CN)_6^{4-}]^2 [H^+]^2) = (x)(2x)^2 / (a-x)(2a-2x)^2 (10^{-2})^2$$

$$K = (x)(2x)^2 / (a-x)(2(a-x))^2 (10^{-2})^2 = 4x^3 / 4(a-x)^3 (10^{-2})^2 = x^3 / (a-x)^3 \cdot 10^4$$

**Pada kesetimbangan:  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -nFE^{\circ}$ ;**

**maka  $\ln K = nFE^{\circ} / RT = 2(96500)(E^{\circ}_5 - E^{\circ}_4) / 8,314(298) = 2(96500)(0,204) / 8,314(298) = 15,89$**

**sehingga  $K = 7,97 \times 10^6$**

$$K = 7,97 \times 10^6 = x^3 / (a-x)^3 \cdot 10^4$$

$$7,97 \times 10^6 / 10^4 = x^3 / (a-x)^3$$

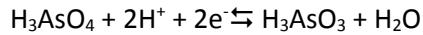
$$797,135 = x^3 / (a-x)^3; \text{ maka } x/(a-x) = (797,135)^{1/3} = 9,272$$

**$x = [H_3AsO_3]$ ;  $(a-x) = [H_3AsO_4]$ ;**

maka rasio  $[H_3AsO_4]/[H_3AsO_3]$  pada kesetimbangan =  $(a-x)/x = 1/9,272 = 0,107$  [3]

Atau cara lain:

$$E = (n_5 E_5^{o'} + n_6 E_6^{o'}) / n_5 + n_6 \quad [1]$$



$$E_5^{o'} = E_5^o + (0,059/2) \log [H_3O^{+}]^2 = E_5^o - 0,059 \text{ pH} = 0,442 \text{ V} \quad [2]$$

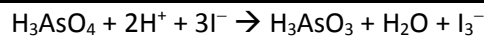
$$E = (2 \times 0,442 + 0,356) / 3 = 0,413 \text{ V}$$

$$0,413 = 0,442 + 0,059/2 \log ([H_3AsO_4]/[H_3AsO_3])$$

$$[H_3AsO_4]/[H_3AsO_3] = 0,107 \quad [2]$$

- d. Jika di dalam larutan terdapat campuran spesi  $H_3AsO_4$ ,  $H_3AsO_3$ ,  $I_3^-$  dan  $I^-$  dengan konsentrasi masing-masing sebesar 0,100 M dalam keadaan kesetimbangan, hitunglah pH larutan tersebut. [5]

Reaksi: [2]



$$E = E^o - RT/nF \ln [H_3AsO_3] [I_3^-] / [H_3AsO_4] [H^+]^2 [I^-]^3 \quad [2]$$

Pada kesetimbangan  $E = 0$ ;  $[H_3AsO_4] = [H_3AsO_3] = [I_3^-] = [I^-] = 0,100 \text{ M}$

$$E^o = 0,059/2 \log ([H_3AsO_3] [I_3^-] / [H_3AsO_4] [I^-]^3 [H^+]^2)$$

$$(E^o_5 - E^o_6) = 0,0295 \log ((0,100)(0,100)/(0,100)(0,100)^3 \cdot [H^+]^2)$$

$$(0,560 - 0,540) = 0,0295 \log (10^{-2}/10^{-4} \cdot [H^+]^2)$$

$$0,02 = 0,0295 (\log 10^2 - \log [H^+]^2) = 0,0295 (2 - 2 \log [H^+]) = 0,059 - 0,059 \log [H^+] = 0,059 (1 + \text{pH})$$

$$\text{pH} = (0,02 - 0,059)/0,059 = -0,66 \quad [1]$$

Atau cara lain:

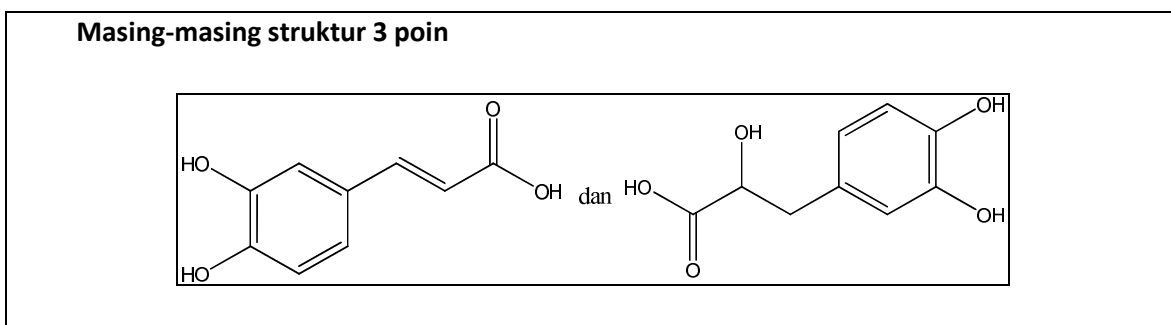
$$E_6 = E^o_6 + 0,059/2 \log ([I_3^-]/[I^-]^3) = 0,540 + (0,059/2) \times 2 = 0,599 \text{ V} \quad [3]$$

$$E_5 = 0,599 \text{ V} = 0,560 - 0,059 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = -0,66. \quad [2]$$

## 7. Kandungan Senyawa dalam "Surawung" [31 poin]

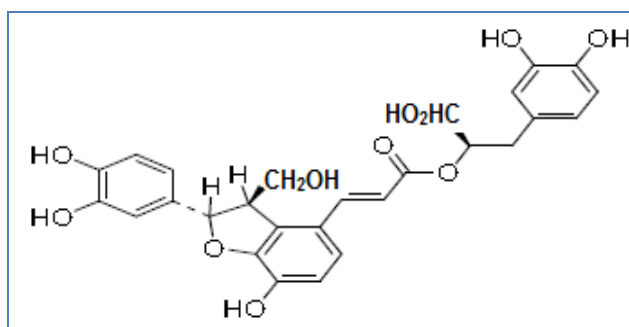
- a. Gambarkan struktur produk hidrolisis asam rosmarinat dalam suasana asam. [6]



- b. Tuliskan reagen pereduksi yang sesuai untuk mereduksi gugus karboksilat menjadi gugus hidroksil dalam struktur asam litospermat dan gambarkan struktur produk tereduksinya tersebut. [4]

Reagen pereduksi:  $\text{LiAlH}_4$  atau LAH atau DIBAL-H (1 poin)

Struktur produk reduksi asam litospermat: (3 poin)



c.

- i. Urutkan kereaktifan senyawa terhadap reaksi tersebut mulai dari yang paling reaktif dan jelaskan! [3]

**Urutan kereaktifan:** asam ferulat > asam *p*-kumarat > asam sinamat. (1 poin)

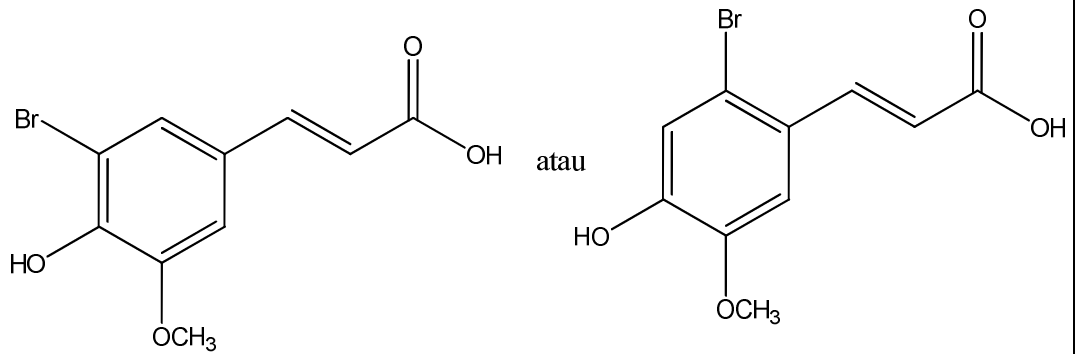
**Alasan:** adanya gugus pendorong elektron pada asam ferulat (-OH dan  $-\text{OCH}_3$ ) menjadikan cincin aromatik menjadi lebih reaktif terhadap reaksi substitusi elektrofilik dibandingkan asam *p*-kumarat (hanya gugus -OH) dan asam sinamat (tidak ada gugus pendorong elektron). (2 poin)

- ii. Jika ketiga senyawa tersebut direaksikan dengan  $\text{Br}_2$  dalam kondisi adanya  $\text{FeBr}_3$ , gambarkan struktur produk yang terbentuk. [6]

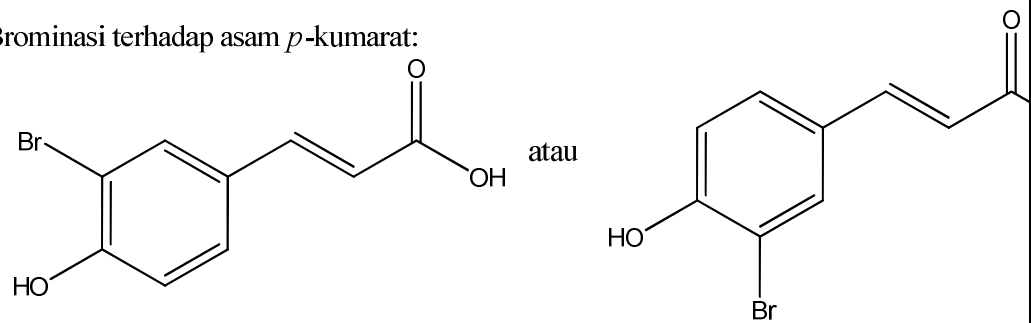
Masing-masing struktur produk 2 poin

Jawab:

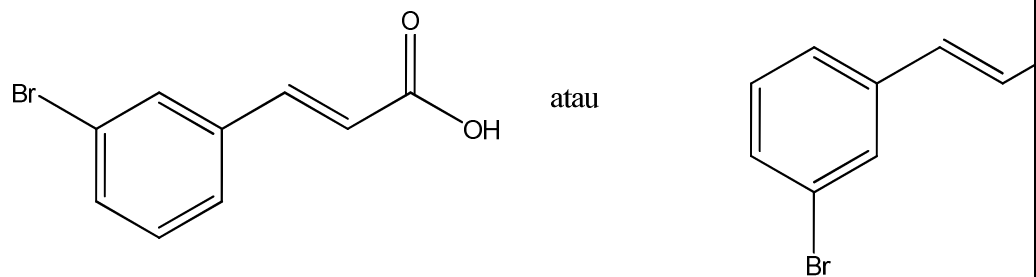
Brominasi terhadap asam ferulat:



Brominasi terhadap asam *p*-kumarat:



Brominasi terhadap asam sinamat:



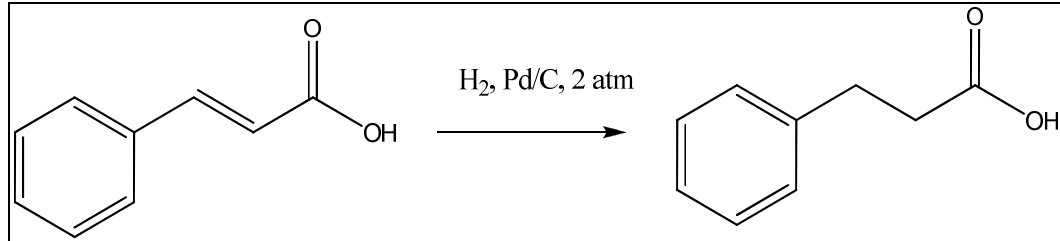


- d. Tuliskan skema reaksi beserta reagen dan kondisi yang menunjukkan perubahan asam sinamat menjadi asam 3-fenilpropanoat! [3]

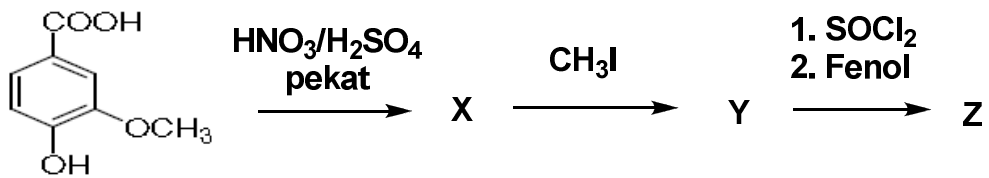
Reagen dan kondisi: 1 poin

Struktur produk: 1 poin

Skema reaksi: 1 poin

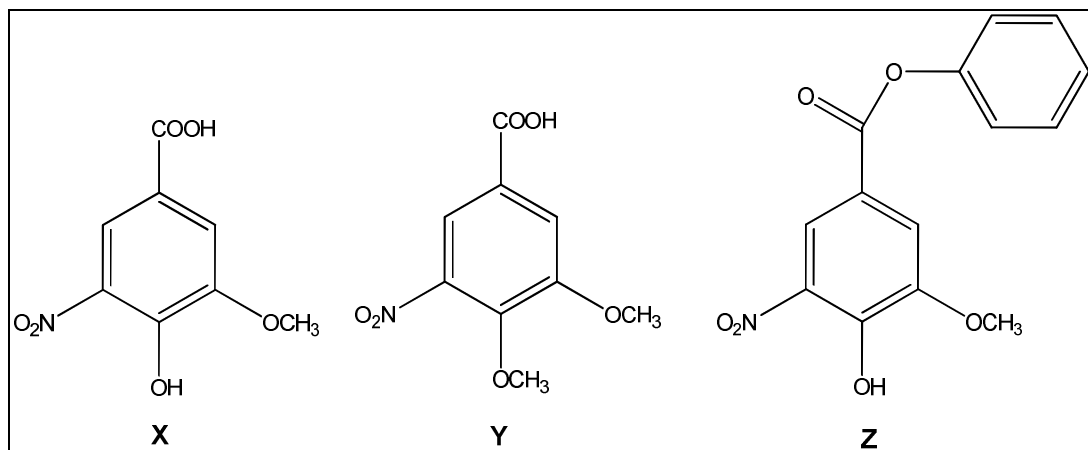


- e. Gambarkan struktur produk X, Y dan Z dalam setiap tahap reaksi berikut. [9]



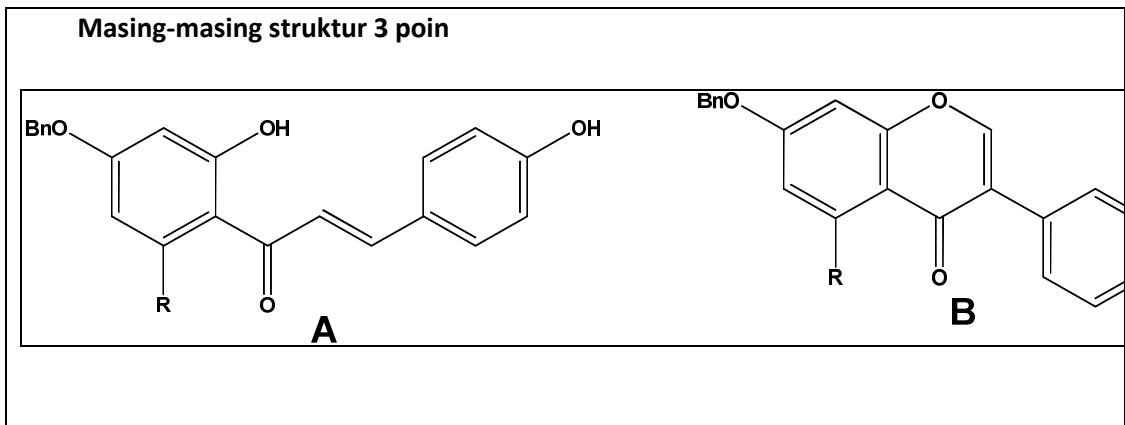
**Asam Vanilat**

Masing-masing struktur produk 3 poin

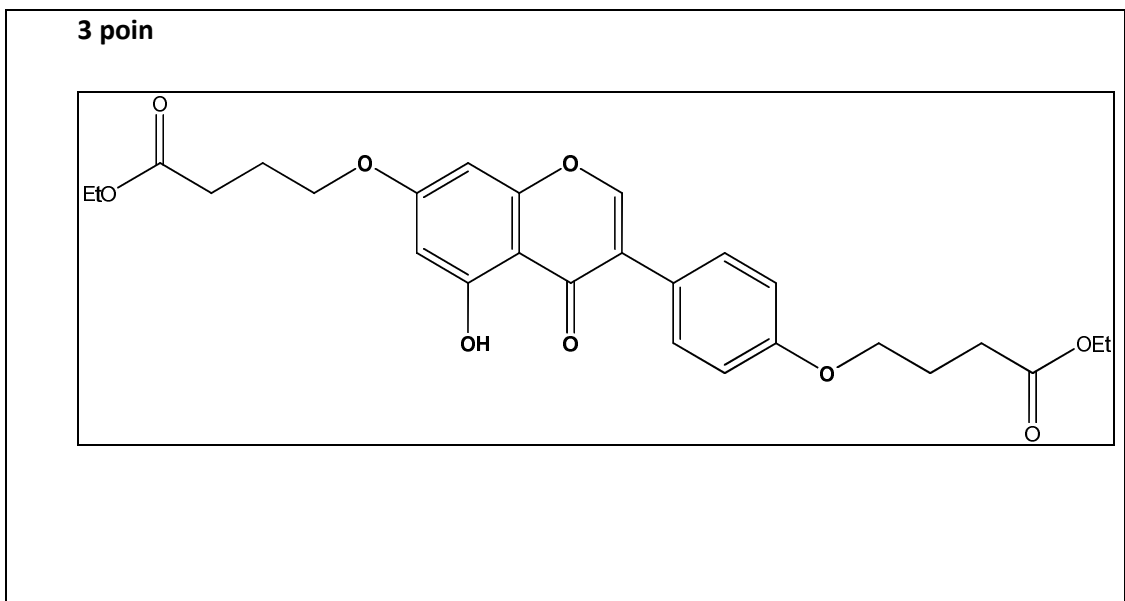


## 8. Tahu, Tempe dan Isoflavon [27 poin]

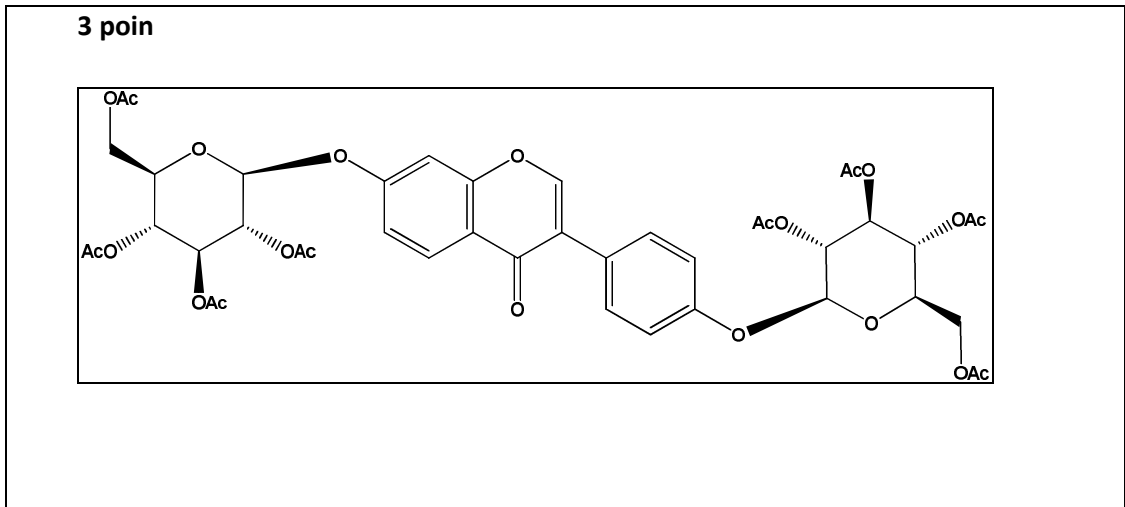
- a. Gambarkan struktur senyawa **A** dan **B** pada skema sintesis senyawa turunan isoflavon [6]



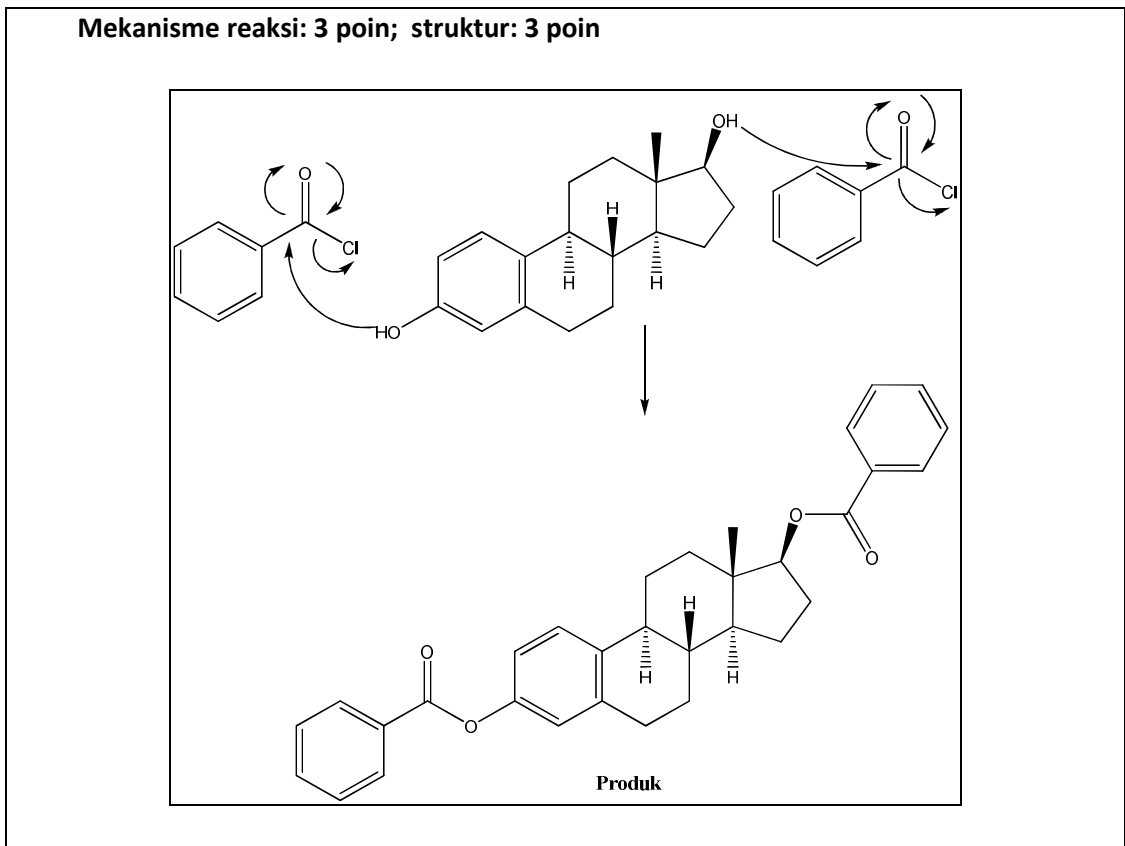
- b. Gambarkan struktur produk yang terbentuk apabila genistein direaksikan dengan etil 4-bromobutirat dalam suasana basa ( $t\text{-BuOK}$  = kalium *tert*-butoksida). [3]



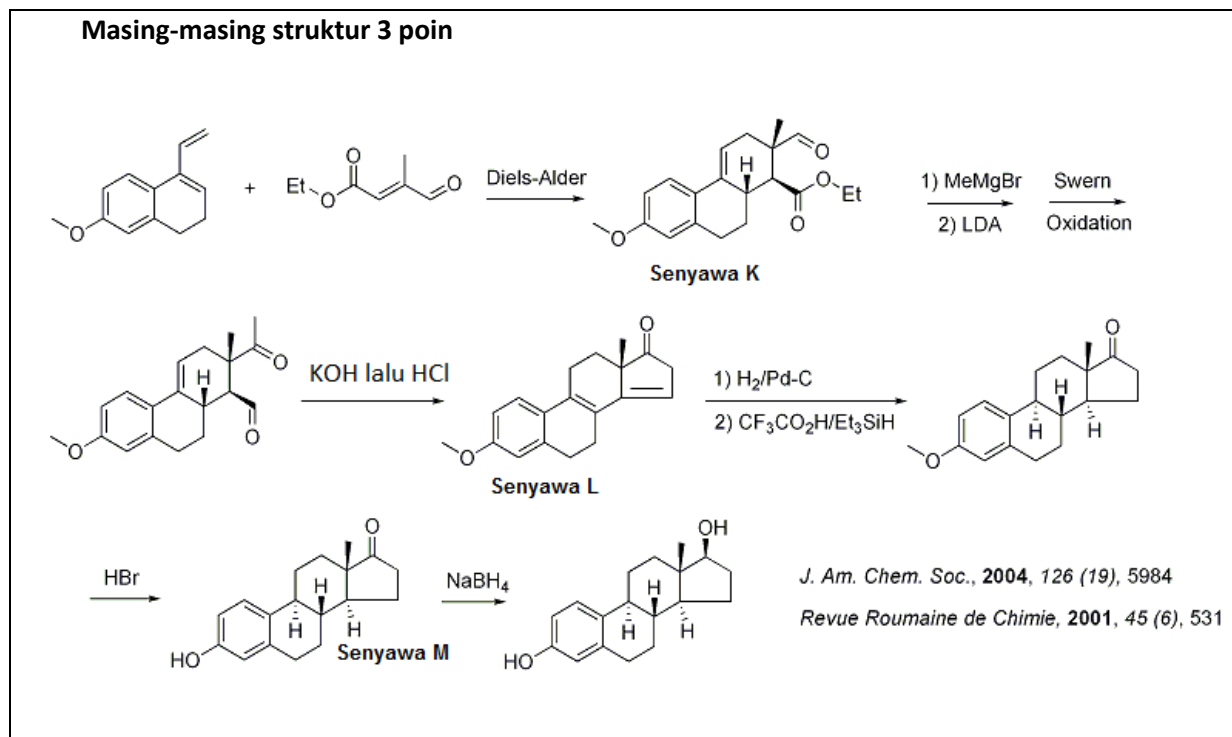
- c. Gambarkan struktur produk yang terbentuk apabila daidzein direaksikan dengan penta-O-asetil- $\beta$ -glukopiranosida dalam suasana basa. [3]



- d. Gambarkan mekanisme reaksi antara 17 $\beta$ -estradiol dengan senyawa benzoil klorida dan gambarkan produk yang terbentuk. [6]



- e. Gambarkan struktur senyawa **K**, **L** dan **M** dalam skema salah satu usulan reaksi untuk sintesis  $17\beta$ -estradiol di laboratorium. [9]



*This file was downloaded from  
<http://stenlyivan.wordpress.com>*