

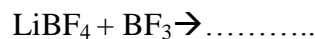
**BABAK SEMIFINAL  
OLIMPIADE KIMIA NASIONAL-2016**

Nama :  
No.Ujian :

1. Senyawa golongan III A memiliki keunikan dalam bentuk senyawanya, di antara senyawa yang unik tersebut adalah senyawa dari atom boron (**B**) dan atom aluminium (**Al**),dimana keduanya dapat membentuk senyawa oksida, halida dan hidrida.

**B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** dan **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** adalah bentuk senyawa oksida, untuk senyawa hidrida yaitu **B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** dan **Al<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**.

- Tuliskan struktur lewis dari hidrida keduanya!
- Tentukan hibridisasi dari masing-masing atom pusat hidrida tersebut!
- Senyawa boron hidrida tidak hanya dalam bentuk B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, selain itu memiliki bentuk senyawa **B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>** dan **[B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>** Tuliskan struktur lewis dari **B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>** dan **[B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>** tersebut!
- LiAlH<sub>4</sub>** dan **LiBH<sub>4</sub>** adalah senyawa yang mampu mereduksi senyawa lain. Tuliskan hasil reaksi berikut:



- Senyawa halida untuk atom golongan IIIA adalah dalam bentuk AX<sub>3</sub> (A: atom golongan III A, X: atom halogen) di antaranya adalah **GaCl<sub>3</sub>**, **BCl<sub>3</sub>**, dan **AlCl<sub>3</sub>**, di mana ketiganya memiliki sifat asam Lewis. Urutkan ketiga senyawa tersebut berdasarkan sifat keasaman Lewisnya dari yang terendah! ( jelaskan alasan saudara)
- Tuliskan reaksi yang terjadi jika ammonia direaksikan dengan boron triflorida!

**Jawaban :**

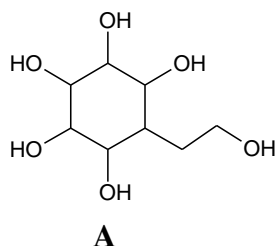
## BABAK SEMIFINAL OLIMPIADE KIMIA NASIONAL-2016

Nama :  
No.Ujian :

### 2. Sintesis *Pseudosugar*

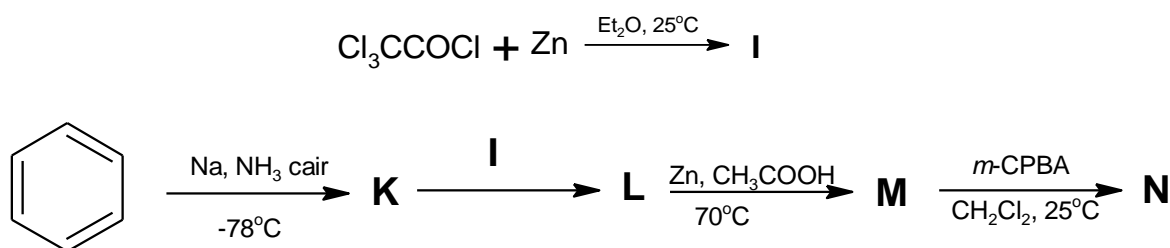
Karbohidrat adalah sumber energi utama tubuh, merupakan zat gizi yang terdapat dalam makanan. Jenis karbohidrat yang terdapat dalam makanan pada umumnya dibagi menjadi tiga jenis berdasarkan ukuran molekulnya yaitu, monosakarida, disakarida, dan polisakarida. Karbohidrat tersusun atas gula sederhana dengan molekul kecil hingga kelompok senyawa makromolekul. Ketika oksigen cincin (oksigen endosiklik) dalam gula digantikan oleh suatu gugus metilena maka dihasilkan senyawa yang disebut *pseudosugar*. Karena *pseudosugar* stabil terhadap reaksi hidrolisis oleh asam maupun enzim, maka beberapa senyawa *pseudosugar* diaplikasikan pada bidang inhibisi glikosidase.

Sintesis total dua isomer *pseudosugar* yang memiliki kerangka **A** ditunjukkan pada gambar berikut.



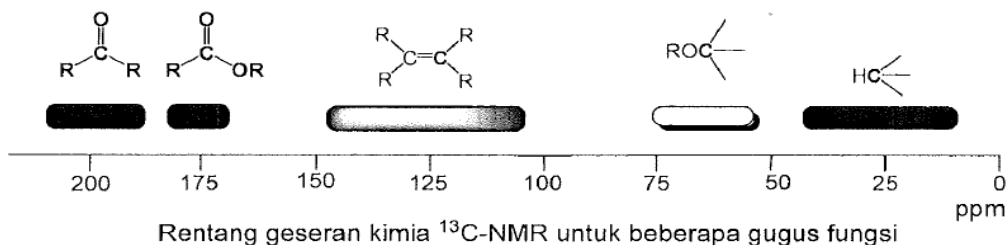
Sintesis total dari **A** dimulai dengan reduksi benzena oleh natrium dalam amonia cair menghasilkan **K**. Spektrum C-13 NMR **K** menunjukkan dua sinyal pada 124.0 dan 26.0 ppm.

Trikloroasetil klorida dengan adanya Zn menghasilkan spesi reaktif **I**. Satu ekivalen **I** mengalami reaksi sikloadisi [2+2] dengan **K** menghasilkan produk rasemat **L**. Reaksi **L** dengan Zn dalam asam asetat menghasilkan **M**. Senyawa **M** hanya mengandung karbon, hidrogen, dan oksigen. Spektrum C-13 NMR **M** menunjukkan tiga sinyal karbon sp<sup>2</sup> pada 210,0; 126,5; dan 125,3 ppm.



## Olimpiade Kimia Nasional 2016-Universitas Gadjah Mada

Reaksi **M** dengan satu ekivalen asam *m*-kloroperbenzoat (*m*-CPBA) dalam metilen klorida menghasilkan **N** sebagai produk utama. Spektrum C-13 NMR **N** juga menunjukkan tiga sinyal di daerah  $sp^2$  pada 177,0; 125,8; dan 124,0 ppm.

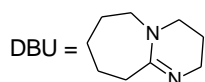
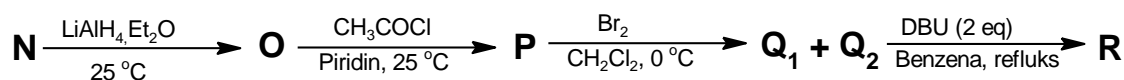


Gambarkan struktur **K**, **L**, **M**, **N**, dan intermediet **I**.

Reduksi **N** oleh  $\text{LiAlH}_4$  menghasilkan **O**, yang kemudian dengan asetil klorida berlebih dalam piridin menghasilkan **P**. Gambarkan struktur **O** dan **P** (gunakan salah satu enantiomer saja) menggunakan notasi garis tebal dan putus-putus (*dashed-wedged line*). Tuliskan konfigurasi (*R* atau *S*) pada atom-atom karbon asimetrik dalam struktur **O**.

Senyawa **P** (gunakan enantiomer yang sudah anda gambar) bereaksi dengan brom menghasilkan stereoisomer **Q<sub>1</sub>** dan **Q<sub>2</sub>**. Gambarkan struktur **Q<sub>1</sub>** dan **Q<sub>2</sub>** menggunakan notasi *dashed-wedged line*.

Campuran **Q<sub>1</sub>** dan **Q<sub>2</sub>** bereaksi dengan dua ekivalen 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ena (DBU), yang merupakan suatu basa amina kuat, menghasilkan **R**. Gambarkan struktur **R** menggunakan notasi *dashed-wedged line*.



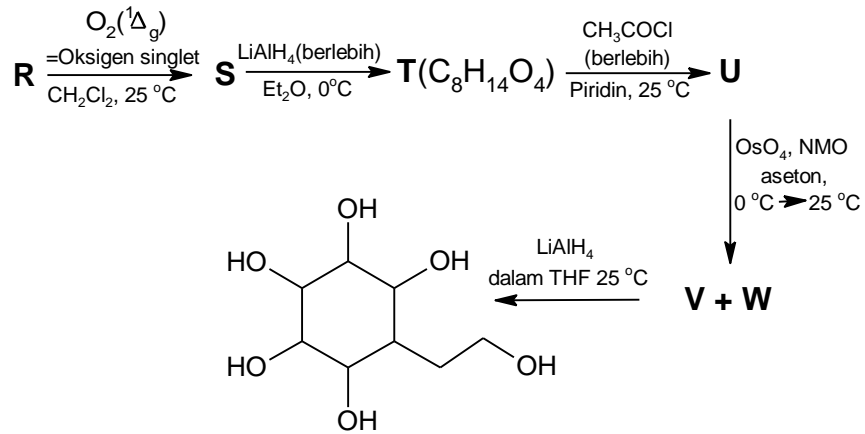
Reaksi **R** dengan oksigen singlet (dihasilkan secara *in situ*) menghasilkan **S**. Walaupun secara teori dua isomer mungkin dihasilkan, namun **S** terbentuk sebagai isomer tunggal karena adanya halangan sterik dan tolakan elektronik,

Reaksi **S** dengan  $\text{LiAlH}_4$  berlebih menghasilkan **T**. Spektrum C-13 NMR **T** menunjukkan 8 sinyal, dua diantaranya berada di daerah  $sp^2$ .

Reaksi **T** dengan asetil klorida berlebih dalam piridin menghasilkan **U**. Kemudian **U** direaksikan dengan  $\text{OsO}_4$  dalam 4-metilmorfolin-4-oksida (NMO) menghasilkan stereoisomer **V** dan **W**.

Reduksi **V** dan **W** dengan  $\text{LiAlH}_4$  berlebih secara berturut-turut menghasilkan stereoisomer **A<sub>1</sub>** dan **A<sub>2</sub>**.

# Olimpiade Kimia Nasional 2016-Universitas Gadjah Mada



Gambarkan struktur **R**, **S**, **T**, **U**, **V**, **W**, **A<sub>1</sub>**, dan **A<sub>2</sub>**

**Jawaban :**

**BABAK SEMIFINAL  
OLIMPIADE KIMIA NASIONAL-2016**

Nama :  
No.Ujian :

3. Larutan penyangga atau larutan dapar adalah larutan yang dapat mempertahankan nilai pH tertentu, sehingga pH larutan penyangga praktis tidak berubah meskipun ditambahkan sedikit asam atau sedikit basa atau jika diencerkan. Cairan tubuh baik secara intrasel maupun cairan luar sel (darah) merupakan larutan penyangga. Pertanyaan:
- Apa saja sistem penyangga utama yang berada dalam cairan intrasel dan cairan luar sel (darah)?
  - Tuliskan masing-masing reaksi yang terjadi dalam sistem penyangga baik dalam cairan intrasel dan cairan luar sel (darah) apabila direaksikan dengan asam dan basa!
  - Suatu larutan penyangga  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  memiliki pH 10,101. Jika diketahui  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ .  
Tuliskan persamaan reaksi ionisasi larutan penyangga  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ !
  - Berapakah perbandingan  $[\text{NH}_3] : [\text{NH}_4^+]$  yang dinyatakan dengan bilangan bulat?
  - Hitunglah perbandingan  $[\text{NH}_3] : [\text{NH}_4^+]$  ketika 8,0 mL larutan HCl 0,120 M ditambahkan pada 52,000 mL larutan penyangga  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ !
  - Hitung pH campuran larutan 25,000 mL larutan NaOH 0,1150 M yang ditambahkan pada 75,000 mL larutan penyangga  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ !

**Jawaban :**

## BABAK SEMIFINAL OLIMPIADE KIMIA NASIONAL-2016

Nama :  
No. Ujian :

4. Vanadium, pada sebuah demonstrasi kimia yang melibatkan pengadukan larutan Vanadium (V) dengan Zinc dalam sebuah labu, yang mana menyebabkan larutan berubah warna dari kuning menjadi biru kemudian hijau dan akhirnya menjadi berwarna *pale violet*.

a. Lengkapi tabel berikut!

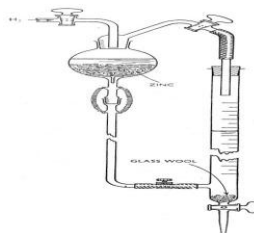
Macam	Warna	Bilangan Oksidasi
V (s)		0
V <sup>2+</sup>	Pale violet	
V <sup>3+</sup>	Green	
VO <sup>2+</sup>	Deep blue	
VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Yellow	

Ion V<sup>2+</sup> digunakan dalam reaksi titrasi redoks sehingga mengalami oksidasi menjadi V<sup>3+</sup> untuk menentukan konsentrasi dari larutan sampel yang mengandung ion Fe<sup>3+</sup>. Fe(III) direduksi menjadi Fe(II), dan larutan dalam kondisi asam.

b. Tuliskan setengah reaksinya dan seimbangkan reaksinya. Tuliskan reaksi secara keseluruhannya.

Bahri, seorang analis kimia muda, memutuskan untuk membuat 0.500 mol L<sup>-1</sup> larutan (VSO<sub>4</sub>). Dia mempunyai sebotol vanadyl sulfate (VOSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), yang mana dia aduk dengan zinc metal berlebihan dan sedikit Hg(II) catalyst. Karena sudah larut, Bahri memutuskan untuk menyaring larutannya dan meninggalkannya begitu saja di atas bangku, dan melakukan titrasi di hari esoknya. Namun, Bahri kembali dan menemukan larutannya yang awalnya berwarna *pale violet* memiliki sedikit noda hijau.

c. Tuliskan persamaan yang mungkin untuk reaksi antara ion V<sup>2+</sup> dengan udara!



Bahri melakukan titrasinya dengan alat di atas. Keseluruhan alat diisi dengan gas

## Olimpiade Kimia Nasional 2016-Universitas Gadjah Mada

---

hidrogen untuk mencegah reaksi dengan udara. Bahri mempelajari bahwa bahkan sedikit saja oksigen larut dapat mempengaruhi titrasi. Ke dalam sampel larutan Fe(III), dia menambahkan larutan natrium karbonat jenuh, membentuk endapan kuning karat, kemudian melarutkan larutan asam klorida, membentuk gelembung-gelembung gas tak berwarna. Gelembung-gelembung tadi secara sempurna membersihkan oksigen terlarut di dalam larutan.

- d. Tuliskan formula kimia dari endapan kuning karat dan gas tak berwarna yang dihasilkan di atas!

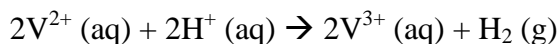
50 mL larutan Fe(III) yang tidak diketahui konsentrasinya dititrasi dengan larutan standar  $V^{2+}$  0,5 M. Untuk menitrasi dibutuhkan 20,5 mL larutan standar  $V^{2+}$ .

- e. Hitunglah massa  $VOSO_4 \cdot 2H_2O$  yang dibutuhkan untuk membuat 200 mL larutan standarnya.  
f. Hitunglah konsentrasi dari larutan Fe(III)!

Indikator yang digunakan dalam titrasi adalah kalium tiocyanate, KSCN. Ion tiocyanate,  $SCN^-$  membentuk ion kompleks merah darah dengan larutan  $Fe^{3+}$ .

- g. Tuliskan rumus senyawa kompleks tersebut, perubahan warna apa yang terjadi pada saat titik akhir titrasi tercapai serta mengapa terjadi perubahan warna dalam titrasi ini?

Bahri juga menemukan kemungkinan reaksi antara ion vanadium dan ion hidrogen didalam larutan tersebut :



Untungnya reaksi ini berjalan sangat lambat dalam kondisi normal. Bahri mengingat bahwa reaksi solution-phase biasanya terjadi dalam dua step: reaktan pertama-tama bergabung, dan kemudian bereaksi membentuk produk.



- h. Jelaskan mengapa reaksi mungkin berjalan lambat?

Untuk meningkatkan keakuratan titrasi, larutan ion  $V^{2+}$  distandarisasi menggunakan larutan Kalium permanganat ( $KMnO_4$ ). Dalam reaksi dengan ion permanganat,  $V^{2+}$  dikonversi menjadi  $VO_3^-$  dan  $MnO_4^-$  dikonversi menjadi  $Mn^{2+}$ .

- i. Tuliskan persamaan untuk reaksi antara ion  $V^{2+}$  dan ion  $MnO_4^-$   
j. Hitunglah konsentrasi sebenarnya dari larutan ion  $V^{2+}$  jika 26 mL larutan ion  $V^{2+}$  membutuhkan 25,6 mL larutan  $KMnO_4$  0,30 M.  
k. Gunakan jawaban pada (j), berapa konsentrasi sebenarnya dari larutan  $Fe^{3+}$ ?

**Jawaban :**

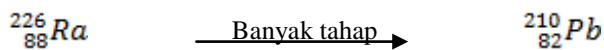
## BABAK SEMIFINAL OLIMPIADE KIMIA NASIONAL-2016

Nama :  
No.Ujian :

### 5. Penentuan Bilangan Avogadro

Radioaktivitas adalah kemampuan inti atom yang tak-stabil untuk memancarkan radiasi menjadi inti yang stabil. Materi yang mengandung inti tak-stabil yang memancarkan radiasi disebut zat radioaktif. Aplikasi radioaktivitas dapat dikatakan cukup banyak, salah satunya adalah dalam bidang pertanian, seperti pembasmian serangga, penyimpanan pangan, teknologi pelestarian lingkungan yang dibahas dalam pokok bahasan penggunaan radiasi dalam produksi pertanian, kehutanan, dan laut. Pada konteks lain, radioaktivitas termasuk dalam salah satu metode untuk menentukan bilangan Avogadro. Bilangan Avogadro sendiri merupakan tetapan yang digunakan dalam menentukan jumlah suatu atom atau molekul. Dalam hal ini, Anda akan menentukan nilai tetapan tersebut dengan menggunakan metode pengukuran peluruhan radioaktif. Peluruhan radioaktif yang akan diukur disini adalah atom Radium-226.

Radium-226 meluruh membentuk timbal-210 melalui beberapa intermediet.



Rantai peluruhan dari radium-226 menjadi timbal-210 melibatkan emisi partikel alfa/inti Helium ( ${}_{2}^{4}\alpha$ ) dan emisi partikel beta/elektron ( ${}_{-1}^{0}\beta$ ).

- a. Berapa banyak partikel alfa dan partikel beta yang dipancarkan pada peluruhan radium-226 menjadi timbal-210? Kemudian tuliskan persamaan reaksi inti yang setara!

Percobaan dengan metode ini dilakukan dengan membiarkan sampel radium meluruh selama beberapa bulan, kemudian diukur volume gas helium yang dihasilkan.

- b. Ketika  $6,3 \times 10^{-5}$  gram sampel radium-226 ditempatkan di ruang vakum. Layar seluas  $1 \text{ mm}^2$  ditempatkan 1,5 meter di depan sampel. Terukur rata-rata 46 partikel alfa yang menumbuk layar dalam waktu 10 menit. Asumsikan hanya peluruhan tahap pertama pada rantai peluruhan yang terjadi. Hitunglah jumlah peluruhan per detik per gram radium-226!
- c. Suatu eksperimen yang dilakukan oleh Ernest Rutherford pada awal tahun 1990-an menunjukkan bahwa 192 mg sampel radium-226 dibiarkan selama 83 hari, menghasilkan  $6,83 \text{ mm}^3$  gas helium, diukur pada  $0^\circ\text{C}$  dan 1 atm.



## Olimpiade Kimia Nasional 2016-Universitas Gadjah Mada

---

Hitunglah jumlah mol helium yang dihasilkan. (asumsikan gas dalam keadaan ideal)!

- d. Dengan menggunakan jawaban poin a dan b, hitunglah jumlah atom helium yang dihasilkan!
- e. Hitunglah bilangan Avogadro!

**Jawaban :**

## BABAK SEMIFINAL OLIMPIADE KIMIA NASIONAL-2016

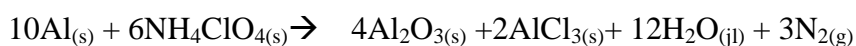
Nama :  
No.Ujian :

### 6. Peluncuran satelit BRIsat

Perkembangan teknologi akhir-akhir ini sangatlah berkembang pesat, segala informasi yang ada di berbagai belahan bumi ini begitu mudahnya didapat hanya dalam beberapa detik saja. Tentunya faktor yang membuat ini terjadi adalah karena adanya satelit yang telah dipasang dan diorbitkan di angkasa. Anda tentunya pernah mendengar bahwa pada tanggal 17 Juni 2016, adalah pertama kalinya satelit bank BRI atau dikenal dengan BRIsat diluncurkan. Peluncuran satelit ini dilakukan di Guiana Space Center, Kourou, French Guiana. Guiana Space Center merupakan pusat peluncuran satelit Eropa milik European Space Agency (ESA) yang telah berdiri selama 40 tahun dengan luas 700 km<sup>2</sup>. Roket pembawa satelit BRIsat ini dibuat oleh Arianespace, perusahaan pembuat roket asal Prancis. Sementara satelit BRIsat dibuat oleh SSL, perusahaan asal Amerika Serikat. Pada peluncuran satelit BRIsat, roket pembawa satelit membawa 2 satelit yang salah satunya adalah satelit BRIsat. Untuk meluncur pada pertama kalinya, digunakan pendorong yang dinamakan *solid rocket booster*. Sebelum satelit diluncurkan, tank eksternal pada roket pembawa diisi dengan hidrogen cair dan oksigen cair yang akan bereaksi membentuk air. Bahan bakar pada tank eksternal ini akan digunakan pada saat mengorbitkan satelit. *Solid rocket booster* menggunakan campuran serbuk alumunium dan alumunium perchlorate, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, bersama dengan katalis besi oksida dan pengikat organik.

- Tuliskan persamaan reaksi setara untuk reaksi antara oksigen dan hidrogen!
- Tank eksternal memiliki massa 27.000 kg saat kosong, dan 745.000 kg ketika berisi penuh bahan bakar. Asumsikan bahan bakar pada tank eksternal dalam proporsi stoikiometri yang benar. Hitunglah berat dari hidrogen dan oksigen yang ada dalam tank eksternal tersebut!
- Pada praktiknya, berat yang sebenarnya dari hidrogen dan oksigen yang digunakan masing-masing adalah 104.000 kg dan 614.000 kg. Dengan densitas hidrogen dan oksigen masing-masing adalah 0,0708 g cm<sup>-1</sup> dan 1,141 g cm<sup>-1</sup>, hitunglah volume dari hidrogen cair dan oksigen cair yang dibutuhkan dan kapasitas total dari tank eksternal dalam m<sup>3</sup>!

Reaksi yang terjadi selama pembakaran pada *solid rocket booster* adalah sebagai berikut.



## Olimpiade Kimia Nasional 2016-Universitas Gadjah Mada

---

- d. Dari data tabel yang telah diberikan di bawah, hitunglah perubahan entalpi standar pada 298 K untuk reaksi di atas!

	$\text{NH}_4\text{ClO}_4(s)$	$\text{Al}_2\text{O}_3(s)$	$\text{AlCl}_3(s)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-295,3	-1675,7	-704,2	-285,8

- e. Apabila 450.000 kg bahan pembakar atau pendorong peluncuran roket pertama kali digunakan seluruhnya dalam *solid rocket booster* dan aluminium adalah pereaksi pembatas yang ada dalam 16% campuran tersebut, hitung energi yang dilepaskan ketika bereaksi menurut persamaan reaksi di atas!

**Jawaban :**

## BABAK SEMIFINAL OLIMPIADE KIMIA NASIONAL-2016

Nama :  
No.Ujian :

### 7. Penentuan Struktur Senyawa

Suatu senyawa organik X mengandung 62,5% (w/w) atom C dan 8,75% (w/w) atom H dan sisanya adalah atom O. Senyawa X diketahui bersifat asam dan titrasi 43,7 mg dari senyawa X ini membutuhkan 23,7 mL larutan NaOH 0,0100 M untuk mencapai titik ekuivalen. Senyawa X tidak memiliki cincin dan berat molekulnya kurang dari 200 g/mol.

- a. Apakah rumus senyawa X? Gugus fungsi apa yang membuat senyawa tersebut asam? Hitunglah jumlah ikatan rangkap senyawa X!

$$\text{Hint. : } C_aH_bO_c \text{ mengandung DBE} = \frac{(2a+2-b)}{2} \text{ (double bond equivalents)}$$

Reaksi selanjutnya diketahui.

- X bereaksi dengan hidrogen dengan bantuan katalis logam platina untuk membentuk senyawa K
- K kemudian direduksi lebih jauh oleh natrium borohidrida dalam etanol menghasilkan senyawa L
- Senyawa L kemudian segera terdehidrasi saat pemanasan dengan asam sulfat dan membentuk senyawa M. Senyawa M mengandung satu ikatan rangkap.
- $^{13}\text{C}$ -NMR senyawa M menunjukkan ciri lain dari adanya gugus metil yang berikatan ke sebuah ikatan rangkap

- b. Gugus fungsi apa yang sesuai dengan reaksi di atas?

Ozonolisis senyawa M diikuti dengan reaksi oksidasi dengan membagi menjadi dua senyawa, yaitu asam asetat dan asam dikarboksilat  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ . Sama dengan reaksi ozonolisis senyawa M, senyawa X menghasilkan asam oksalat ( $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ) dan senyawa E yang mengandung sebuah gugus karboksilat.

- c. Simpulkan struktur senyawa K, L, M dan senyawa X! (Ada dua bentuk isomer senyawa X)
- d. Gambarkan isomer senyawa X tersebut, dan isomer jenis apakah dari yang telah digambarkan?

**Jawaban :**

**BABAK SEMIFINAL  
OLIMPIADE KIMIA NASIONAL-2016**

Nama :  
No.Ujian :

8. Mangan adalah unsur yang memiliki bilangan oksidasi +2,+3,+4,+5,+6, dan +7 dengan nomor atom 25, variasi bilangan oksidasi ini mangan dapat membentuk senyawa dengan bervariasi pula baik itu dalam bentuk senyawa oksida atau senyawa kompleks. Salah satu ion senyawa kompleks untuk atom mangan adalah  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{X-}$ , dimana nilai X relatif dan bergantung pada nilai momen magnetik dari senyawa ion kompleks tersebut.
- Tuliskan konfigurasi electron untuk atom mangan dan tentukan orbital yang berperan dalam penentuan nilai momen magnetic dari senyawa ion kompleks di atas!
  - Tentukan nilai x, jika  $\mu_{\text{eff}} = 3,9 \mu_{\text{B}}$  untuk senyawa tersebut!
  - Gambarkan stuktur lewis ion kompleks tersebut dan tentukan bentuk geometri dan orbital hibridisasinya!
  - Tentukan Diagram spliting energi atom Mn tersebut! ( $\text{CN}^-$  adalah ligan kuat)
  - Hitunglah nilai Energi Penstabilan Medan Kristal atau Crystal Field Stabilization Energies (CFSE) untuk ion kompleks tersebut!
  - Tentukan apakah orbital ion kompleks tersebut dalam keadaan spin tinggi atau spin rendah!

**Jawaban :**