

SUMBER BELAJAR PENUNJANG PLPG 2016
MATA PELAJARAN/PAKET KEAHLIAN

KIMIA

BAB III

ENERGITIKA, KINETIKA, DAN KESETIMBANGAN
KIMIA



Prof. Dr. Sudarmin, M.Si
Dra. Woro Sumarni, M.Si
Cepi Kurniawan, M.Si, Ph.D

KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
DIREKTORAT JENDERAL GURU DAN TENAGA KEPENDIDIKAN
2016

BAB III

ENERGITIKA, KINETIKA, DAN KESETIMBANGAN KIMIA

1. Pengantar

Setelah belajar dengan sumber belajar ini, pembaca diharapkan mampu memahami konsep-konsep, hukum-hukum, dan teori-teori kimia yang meliputi termodinamika, energetika secara fleksibel dalam konteks pembelajaran kimia di Sekolah Menengah dan menyebutkan contoh penerapannya dalam kehidupan sehari-hari

2. Kompetensi Inti

Menguasai materi, struktur, konsep, dan pola pikir keilmuan yang mendukung mata pelajaran yang diampu.

3. Kumpulan Kompetensi Dasar (KKD)

- 1.1 Memahami konsep, hukum-hukum, dan teori-teori kimia yang meliputi struktur, termodinamika, energetika dan kinetika serta penerapannya secara fleksibel.
- 1.2 Memahami proses berpikir kimia dalam mempelajari proses dan gejala alam.
- 1.5 Bernalar secara kualitatif maupun kuantitatif tentang proses dan hukum kimia.
- 1.8 Memahami lingkup dan kedalaman kimia sekolah.

4. Indikator Pencapaian Kompetensi

Setelah belajar dengan sumber belajar ini, pembaca mampu :

1. memahami dan menerapkan hukum-hukum termodinamika dan energetika kimia dalam penyelesaian soal-soal Kimia di Sekolah Menengah
2. menganalisis secara kritis hubungan berbagai variabel dalam menghitung entalpi, entropi, dan energi bebas Gibbs suatu reaksi kimia
3. menjelaskan dan menerapkan hukum-hukum termodinamika kimia.
4. memahami dan menerapkan hukum laju reaksi dalam menyelesaikan soal Kimia di Sekolah Menengah
5. menyebutkan secara kreatif berbagai faktor yang mempengaruhi laju reaksi
6. menjelaskan dan menerapkan hukum laju reaksi
7. menyebutkan contoh aplikasi hukum kesetimbangan dan pergeseran kimia dalam kehidupan sehari-hari.

8. menjelaskan dan menerapkan hukum kesetimbangan kimia dan penerapannya dalam kehidupan.

5. Uraian Materi

5.1 : ENERGITIKA KIMIA

1. Sistem, Lingkungan dan Fungsi Keadaan

Sistem adalah bagian dari alam semesta fisik yang berupa zat atau campuran yang dipelajari sifat-sifat dan perilakunya. Contoh jika kita sedang membahas tentang sejumlah gas dalam ruang tertentu, maka gas itu disebut sistem. Suatu sistem terdiri atas materi. Segala sesuatu yang berada di luar sistem disebut *lingkungan*. Sistem berinteraksi dengan lingkungan berupa pertukaran energi dan atau materi. Berdasarkan pertukaran ini dapat dibedakan tiga jenis sistem yaitu sistem tersekat (terisolasi), sistem tertutup, dan sistem terbuka.

Suatu sistem dapat mengalami perubahan keadaan dari keadaan awal tertentu ke keadaan akhir tertentu melalui proses. Suatu proses dapat bersifat reversibel atau tak reversibel. Semua proses di alam sifatnya tak reversible. Suatu proses yang dapat diperlakukan reversible, misalnya proses pengubahan fasa pada titik transisi (contoh : proses penguapan air pada suhu 100°C dan 1 atm). Setiap proses dapat dikerjakan secara **isotherm** (suhu tetap), **isobar** (tekanan tetap), **isokhor** (volume tetap) atau secara **adiabat** (tanpa pertukaran kalor).

2. Energi Dalam, Kalor dan Kerja

Reaksi kimia selalu berlangsung dengan melibatkan energi, baik penyerapan maupun pelepasan energi. Reaksi yang menyerap energi disebut **reaksi endoterm**, sedangkan reaksi yang melepas energi disebut **reaksi eksoterm**. Jumlah energi yang menyertai suatu reaksi disebut dengan **kalor reaksi**. Jumlah kalor yang menyertai suatu reaksi **bergantung pada jumlah zat yang direaksikan, suhu, tekanan serta wujud zat-zat yang terlibat dalam reaksi**. Kalor bukanlah sifat sistem melainkan bergantung pada proses, maka kalor bukan merupakan fungsi keadaan. Kemampuan zat untuk menyerap atau melepas kalor merupakan sifat termal zat. Ada dua jenis sifat termal, yaitu **kalor jenis** dan **kapasitas kalor**.

a. Kalor Jenis

Kalor jenis (*c*) adalah jumlah kalor yang diperlukan untuk menaikkan suhu 1 gram zat sebesar 1 °C. Secara umum, besarnya kalor yang dilepas atau diserap zat atau sistem dirumuskan sebagai berikut :

$$q = m \times c \times \Delta T \quad (1)$$

dengan *q* : kalor yang diserap atau dilepas (J atau kJ)

m : massa (g atau kg)

c : kalor jenis ($\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ atau $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

ΔT : perubahan suhu ($^\circ\text{C}$ atau K)

b. Kapasitas Kalor

Kapasitas kalor (C) didefinisikan sebagai jumlah kalor yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu zat atau sistem sebesar $1 \text{ } ^\circ\text{C}$ atau 1 K . Secara umum, besarnya kalor yang dilepas atau diserap zat atau sistem dirumuskan sebagai berikut :

$$q = C \times \Delta T \quad \text{atau} \quad C = q / \Delta T \quad (2)$$

dengan C : kapasitas kalor (J K^{-1} atau $\text{J } ^\circ\text{C}^{-1}$)

$\Delta T = dT$: perubahan suhu ($^\circ\text{C}$ atau K)

Besarnya kapasitas kalor (C) untuk sejumlah zat dengan massa m dapat dikaitkan dengan kalor jenisnya (c) sebagai berikut :

$$C = m \times c \quad (3)$$

Kapasitas kalor untuk satu mol suatu zat disebut **kapasitas kalor molar**. Kapasitas kalor suatu zat bergantung pada kondisinya. **Kerja, w** , dapat dirumuskan sebagai setiap bentuk energi, yang bukan kalor, yang dipertukarkan antara sistem dan lingkungan. Menurut perjanjian, jika sistem melepas kalor atau melakukan kerja, maka sistem mengeluarkan energi (energi sistem berkurang) . Jadi, **nilai q dan w adalah negatif (-)** dan sebaliknya jika sistem menyerap kalor atau dikenai kerja/ sistem menerima kerja dari lingkungan, maka sistem mendapat energi (energi sistem bertambah) . Jadi, **nilai q dan w adalah positif (+)** .

Seperti halnya dengan kalor, kerja juga bukan merupakan fungsi keadaan, karena bukan sifat sistem melainkan bergantung pada proses. Pada kebanyakan reaksi kimia yang perlu diperhatikan hanya satu yaitu kerja yang berkaitan dengan perubahan volume sistem. Kerja ini disebut kerja ekspansi atau kerja volume, yang dapat dihitung dengan ungkapan : $\delta w = - p \cdot \delta V$ dengan p adalah tekanan terhadap system (tekanan luar). Jika proses berlangsung pada tekanan tetap, maka persamaan di atas dapat diintegrasikan menjadi $w = - p (V_2 - V_1) = - p \Delta V$.

Kebanyakan reaksi kimia dalam sistem tertutup dikerjakan pada tekanan tetap, yang sama dengan tekanan luar. Jumlah energi yang tersimpan di dalam suatu sistem yang berupa energi potensial dan energi kinetik zat-zat dalam sistem itu disebut *energi dalam*, U yang dapat berubah (berkurang/bertambah) melalui kalor, q atau jika sistem melakukan/ menerima *kerja (usaha luar)*, w .

$$\Delta U = q_p + w \quad (4)$$

$$q_p = \Delta U - w$$

Besarnya energi dalam suatu sistem tidak diketahui . Yang dapat ditentukan (melalui eksperimen atau perhitungan) adalah perubahan energi dalam (ΔU). Energi dalam , U merupakan fungsi keadaan, besarnya hanya bergantung pada sistem. Jika suatu sistem mengalami perubahan keadaan dari keadaan 1 (U_1) ke keadaan 2 (U_2) , maka akan terjadi perubahan energi dalam ΔU .

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (5)$$

Sistem mengalami perubahan energi dalam melalui kalor dan kerja. Kalor, q , dapat diartikan sebagai energi yang dipindahkan melalui batas-batas sistem, sebagai akibat daripada adanya perbedaan suhu antara sistem dan lingkungan. Menurut perjanjian, **q dihitung positif jika kalor masuk sistem.** Jumlah kalor yang dipertukarkan antara sistem dan lingkungan bergantung pada proses. Oleh karena itu kalor bukan merupakan fungsi keadaan. Suatu bentuk kerja dalam kimia yang dikenal adalah kerja ekspansi (kerja volume).

$$w = -P dV \quad (6)$$

Pada reaksi yang berlangsung pada volume tetap berarti tidak terjadi **kerja ekspansi** ($w=0$), maka $\Delta U = q_v$, sedang pada reaksi yang berlangsung pada tekanan tetap, maka $\Delta H = q_p$ artinya jika suatu sistem membebaskan kalor sebesar q kJ pada P tetap, maka entalpi sistem berkurang. Entalpi sistem (ΔH) adalah jumlah energi dari semua bentuk energi yang dimiliki oleh sistem, terdiri atas energi dalam, U dan kerja, PV .

$$H = U + PV \quad (7)$$

Karena diukur pada tekanan tetap ($\Delta P = 0$), maka :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Dari persamaan $\Delta U = q_p + w$ dan $w = -P\Delta V$, maka diperoleh :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = (q_p + w) - w = q_p$$

Jadi, pada tekanan tetap, perubahan entalpi (ΔH) sama dengan kalor (q) yang dilepas atau diserap atau $\Delta H = q_p$ dengan q_p = kalor pada tekanan tetap.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p$$

Nilai ΔH positif (+) jika reaksi endoterm, dan nilai ΔH negatif (-) jika reaksi eksoterm. Nilai ΔH hanya ditentukan oleh keadaan awal dan akhir. Pada reaksi kimia, nilai ΔH dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$\Delta H \text{ reaksi} = H_{\text{akhir}} - H_{\text{awal}} = \sum H_{\text{produk reaksi}} - \sum H_{\text{pereaksi}}$$

Untuk dapat membandingkan perubahan entalpi dari suatu reaksi dalam berbagai sistem yang berbeda, para ahli sepakat untuk menetapkan nilai ΔH pada suatu kondisi standar yaitu pada suhu 298 K (25 °C) dan tekanan 1 atm. Suatu perubahan entalpi yang diukur pada kondisi standar disebut **perubahan entalpi standar** (ΔH°). Dalam Sistem Internasional, ΔH° mempunyai satuan kJ (kilo Joule). Sama halnya dengan energi dalam suatu sistem yang tidak dapat diketahui nilai mutlaknya, yang dapat diketahui berdasarkan eksperimen atau perhitungan adalah perubahan energi dalam (ΔU)-nya, maka demikian pula dengan entalpi sistem, yang dapat ditentukan adalah perubahan entalpi (ΔH) yang menyertai suatu proses.

3. Hukum Pertama Termodinamika

Hukum Pertama Termodinamika identik dengan hukum kekekalan energi yang berbunyi : “Energi tidak dapat diciptakan atau dimusnahkan, tetapi hanya dapat diubah dari bentuk energi yang satu ke bentuk energi yang lain”.

Jika dalam suatu perubahan keadaan, sistem menyerap sejumlah kecil kalor, δq , dan melakukan sejumlah kecil kerja, δw , maka system akan mengalami perubahan energi dalam, δU , sebesar $\delta U = \delta q + \delta w$, untuk gas ideal dalam sistem tertutup, perubahan besar dapat ditulis

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w.$$

Karena dalam suatu sistem terisolasi tak ada perubahan energi, $\Delta U = 0$, maka pada proses isoterm-reversibel (tak tjd perubahan energi dalam) :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

$$q + w = 0 \text{ ----- } q = -w$$

berarti kehilangan energi yg diakibatkan oleh kerja yg dilakukan oleh sistem = energi yang diterima oleh sistem dari lingkungannya. Bila proses berlangsung pada suhu tetap dan hanya berlaku untuk gas ideal,

$$W = - P.\Delta V$$

Untuk menyederhanakan perhitungan, maka gas-gas lain dianggap sebagai gas ideal.

Reaksi kimia sering melibatkan berbagai fasa. Dalam jumlah mol yang sama, zat cair dan padat mempunyai volum yang jauh lebih kecil, shg dapat diabaikan.

Contoh :

Satu mol air pada 100°C diubah menjadi uap pada suhu yang sama dan di bawah tekanan luar yang tetap sebesar 1 atm. Bila uap air dianggap sebagai gas ideal dan kalor penguapan air sebesar 40.641 Jmol⁻¹, hitung :

- a. kerja yang dilakukan pada proses itu
- b. perubahan energi dalam

jawab :

- a. karena uap air dianggap gas ideal, maka berlaku PV=nRT, shg $V_{uap} = nRT/P$

Pada 100° C, volum 1 mol air <<< V_{uap} , shg $\Delta V = V_{uap} - V_{air} = V_{uap}$

$$W = -P \Delta V = -P V_{uap}$$

Bila W(+) --- sistem menerima kerja, dan sebaliknya

- b. Pada perubahan 1 mol air → 1 mol uap air system menyerap kalor sebanyak 40.641 j/mol atau q = 40.641 J/mol, shg $\Delta U = q + w$, Untuk gas yang mengalami proses isokor atau bila proses melibatkan reaksi yg bukan gas , maka perubahan volum dapat diabaikan $\Delta V = 0$, maka $w = 0$ ---- $\Delta U = q_v$

Pada keadaan standar, reaksi berlangsung pada P tetap 1 atm, karena itu

$\Delta H = q_p$, Kedua persamaan di atas merupakan bentuk matematik dari hukum pertama thermodinamika. Menurut kedua ungkapan tersebut, energi suatu sistem dapat berubah menjadi kalor dan kerja. Pada sistem tersekat, q = 0 dan w = 0, sehingga $\Delta U = 0$. Jadi sistem tersekat merupakan sistem dengan energi tetap.

Aplikasi Hukum Pertama Thermodinamika pada Sistem Kimia

Besarnya kalor reaksi bergantung pada kondisi reaksi, bagi reaksi pada volume tetap : kalor reaksi = $q_v = \Delta U$. Bagi reaksi pada tekanan tetap : kalor reaksi = $q_p = \Delta H$.

Hubungan antara ΔU . dan ΔH dapat diturunkan sebagai berikut :

$$H = U + pV$$

$$H = \Delta U + \Delta(p V)$$

$$H = \Delta U + (\Delta n)RT$$

Bagi reaksi yang **tidak menyangkut gas**, $\Delta(pV)$ kecil sekali dibandingkan dengan ΔU , sehingga dapat diabaikan, $\Delta H = \Delta U$.

PENENTUAN KALOR REAKSI

1. Penentuan Kalor Reaksi dengan Eksperimen

Hanya reaksi-reaksi berkesudahan yang berlangsung dengan cepat dapat ditentukan kalor reaksinya secara eksperimen. Misalnya : reaksi pembakaran, reaksi penetralan, reaksi pelarutan. Penentuan ini biasanya menyangkut pengukuran perubahan suhu dari larutan atau dari air dalam kalorimeter.

Peralatan yang digunakan ada 2 macam yaitu

- a). kalorimeter gelas plastik, dimana kalorimeter tidak tertutup rapat sehingga reaksi berlangsung secara terbuka artinya berlangsung pada tekanan yang tetap

$$q_{\text{reaksi}} + q_{\text{larutan}} = 0$$

$$q_{\text{reaksi}} = - q_{\text{larutan}}$$

$$= - m.c.\Delta t$$

- b). bom kalorimeter, dimana proses dalam bom kalorimeter merupakan proses *adiabatik* artinya tak ada energi yang lepas atau masuk dari luar, sehingga

$$q_{\text{reaksi}} + q_{\text{larutan}} + q_{\text{kalorimeter}} = 0$$

$$q_{\text{reaksi}} = -q_{\text{larutan}} - q_{\text{kalorimeter}}$$

$$= - m.c.\Delta t - C.\Delta t$$

2. Penentuan Kalor Reaksi dengan Hukum Hess

Metode ini terutama digunakan untuk menentukan entalpi reaksi yang tidak dapat ditentukan melalui eksperimen. Menurut Hess, entalpi reaksi tidak bergantung pada apakah reaksi yang bersangkutan berlangsung dalam satu tahap atau melalui beberapa tahap. Hess merumuskannya dalam suatu hukum yang disebut *Hukum Hess*, yang berbunyi :“Jika suatu reaksi berlangsung dalam dua tahap reaksi atau lebih, maka perubahan entalpi untuk reaksi tersebut sama dengan jumlah perubahan entalpi dari semua tahap”. Berdasarkan hukum Hess, para ahli kimia berhasil menentukan ΔH_f^0 senyawa yang tidak mudah terbentuk dari unsur-unsurnya secara langsung. Data ΔH_f^0 memungkinkan kita mengaplikasikan hukum Hess untuk menentukan ΔH reaksi tanpa perlu memanipulasi persamaan termokimia.

Misal : kalor reaksi $C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$

Hukum Hess menyatakan :

Kalor reaksi hanya tergantung pada keadaan awal dan akhir reaksi dan tidak tergantung pada jalan yang ditempuh.

3. Penentuan Kalor Reaksi dengan Entalpi Pembentukan Standar

Entalpi pembentukan standar (ΔH_f) ialah *perubahan entalpi yang terjadi pada reaksi pembentukan 1 mol senyawa dalam keadaan standar dari unsur-unsurnya* (lihat tabel ΔH_f).

Untuk reaksi : $aA + bB \rightarrow cC + dD$, dengan : a, b, c, d adalah koefisien reaksi

A, B adalah pereaksi

C, D adalah hasil reaksi

Maka,

$$\Delta H^\circ = c\Delta H_f^\circ(C) + d\Delta H_f^\circ(D) - a\Delta H_f^\circ(A) - b\Delta H_f^\circ(B)$$

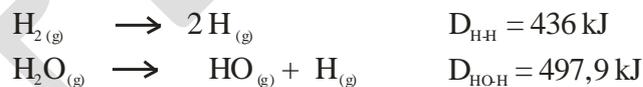
4. Penentuan Entalpi Reaksi dengan Energi Ikatan

Metode ini hanya dapat digunakan pada reaksi gas yang menyangkut zat-zat dengan ikatan kovalen, didasarkan atas anggapan bahwa : semua ikatan dari suatu jenis tertentu , misalnya (1) semua ikatan C-H dalam senyawa CH_4 adalah identik , (2) energi ikatan dari ikatan tertentu tidak bergantung pada senyawa dimana ikatan itu ditemukan.

Ada 2 macam energi ikatan, yaitu :

- a. **Energi disosiasi ikatan (D)**, yaitu perubahan entalpi yang terjadi pada proses pemutusan ikatan dwi atom atau pemutusan ikatan tertentu dalam senyawa yang berwujud gas.

Contoh :



- b. **Energi ikatan rata-rata (E)**, yaitu energi rata-rata yang dipergunakan untuk memutuskan ikatan tertentu dalam semua senyawa yang berwujud gas yang mengandung ikatan tersebut

Misal : Dalam $CH_{4(g)}$, $CH_3OH_{(g)}$ energi ikatan C-H adalah sama yaitu $414,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Selanjutnya entalpi reaksi diungkapkan sebagai :

$$\begin{aligned}\Delta H &= \sum \text{energi ikatan pereaksi} - \sum \text{energi ikatan hasil reaksi} \\ &= \sum \Delta H_f \text{ hasil reaksi} - \sum \Delta H_f \text{ pereaksi}\end{aligned}$$

Data energi ikatan merupakan nilai rata-rata yang diperoleh dari data ΔH empiris dan perhitungan dengan menggunakan hukum Hess.

1. Hukum Kedua Thermodynamika

Menurut hukum ini : **Semua proses atau reaksi yang terjadi di alam semesta, selalu disertai dengan peningkatan entropi.** Entropi adalah besaran untuk mengukur ketidakteraturan suatu sistem. Ketidakteraturan itu meliputi : tata susunan molekul-molekulnya dalam ruangan dan distribusi energinya.

Sistem dengan susunan molekul yang serba teratur (seperti pada kristal) mempunyai keteraturan yang tinggi atau ketidakteraturan yang rendah, jadi entropinya rendah. Sebaliknya, suatu zat dalam keadaan gas entropinya tinggi, karena susunan molekulnya yang kacau. Gas mempunyai keteraturan yang rendah atau ketidakteraturan yang tinggi. Hubungan ketidakteraturan sistem dan arah proses adalah jika suatu proses terjadi dengan spontan, berarti sistem berpindah ke keadaan dengan kebolehjadian yang lebih tinggi. Keadaan dengan kebolehjadian yang tinggi merupakan keadaan dengan ketidakteraturan yang tinggi pula. Dapat disimpulkan bahwa :

Setiap proses spontan memiliki kecenderungan menuju ketidakteraturan sistem yang setinggi-tingginya.

Jika ΔS_{as} adalah entropi alam semesta, maka bagi setiap proses spontan berlaku :

$$\begin{aligned}\Delta S_{as} &> 0 \\ \Delta S_{as} &= \Delta S_{sis} + \Delta S_{lingk}\end{aligned}$$

ΔS_{sis} adalah perubahan entropi sistem (dimana terjadi proses atau reaksi) yang dapat dihitung dari selisih antara total ΔS° hasil reaksi dengan total ΔS° pereaksi, sedangkan ΔS_{ling} adalah perubahan entropi lingkungan yang dapat dihitung dari ungkapan $\Delta S_{ling} = -\Delta H/T$.

Untuk reaksi : $aA + bB \rightarrow cC + dD$, maka : $\Delta S_{\text{sis}} = cS_C + dS_D - aS_A - bS_B$

Reaksi akan terus berlangsung hingga jumlah entropi sistem dan lingkungan (entropi alam semesta) mencapai nilai maksimumnya, dalam hal ini $\Delta S + \Delta S_l = 0$ dan sistem mencapai kesetimbangan.

ΔG adalah bentuk energi yg bebas untuk melakukan kerja berguna atau banyaknya energi maksimum yang dapat dilepaskan oleh system dalam proses yg berlangsung pada P dan T tetap. Menurut Hukum Kedua Termodinamika , suatu reaksi berlangsung secara spontan jika $\Delta S + \Delta S_l > 0$. Proses spontan dari keadaan 1 ke keadaan 2

$$(S_2 - S_1) + (-\Delta H_{\text{sis}}/T) > 0$$

$$(S_2 - S_1) + (H_1 - H_2)/T > 0$$

$$TS_2 - TS_1 + H_1 - H_2 > 0$$

$$(H - TS)_2 - (H - TS)_1 < 0$$

$(H - TS)$ merupakan fungsi keadaan baru yang kemudian disebut Energi Bebas GIBBS yang diberi lambang G.

Jadi $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Jika $\Delta G < 0$, maka reaksi berlangsung spontan

$\Delta G = 0$, maka reaksi dalam keadaan setimbang

$\Delta G > 0$, maka reaksi berlangsung tak spontan

Penentuan energi bebas ΔG dapat dilakukan dengan cara :

- 1) Perhitungan berdasarkan ungkapan $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, bila temperatur tetap.
- 2) Perhitungan berdasarkan data energi bebas pembentukan standar

$$\Delta G^{\circ}_f = (\Delta G^{\circ}_{f,C} + \Delta G^{\circ}_{f,D}) - (\Delta G^{\circ}_{f,A} + \Delta G^{\circ}_{f,B})$$

Seperti halnya dengan H dan ΔS , maka ΔG juga bergantung pada suhu.

Dalam membahas kesetimbangan kimia, dari aspek termodinamika adalah sistem terbuka. Dalam sistem terbuka terdapat apa yang disebut **potensial kimia (μ)**. Jadi reaksi spontan selalu berlangsung dari potensial kimia yang lebih tinggi ke potensial kimia yang lebih rendah. *Potensial kimia inilah yang dapat digunakan untuk membahas kesetimbangan kimia secara kuantitatif.* Dalam suatu campuran berlaku :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$$

dengan : μ_i° = potensial kimia standar zat i
 a_i = keaktifan zat i
 μ_i = potensial kimia komponen i dalam campuran

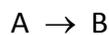
5.2 KINETIKA KIMIA

Kinetika kimia adalah bagian dari ilmu kimia yang mempelajari laju reaksi atau kecepatan reaksi dan mekanisme reaksi. Ada reaksi yang berlangsung sangat cepat, misalnya reaksi penetralan asam oleh basa, reaksi peledakan dinamit / pembakaran petasan, dan reaksi gas H_2 dan Cl_2 di bawah sinar matahari. Ada reaksi yang berlangsung dengan sangat lambat, misalnya reaksi antara logam magnesium dengan air. reaksi perkaratan besi dan reaksi gas H_2 dan I_2 membentuk gas HI.

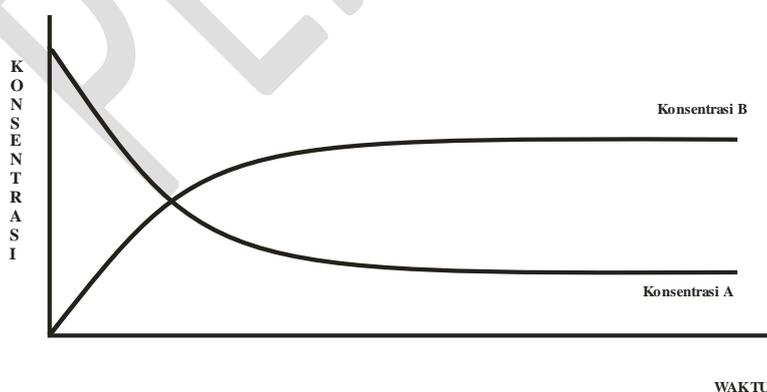
Reaksi yang berlangsung sangat cepat dan sangat lambat sukar diamati. Untuk dapat menyatakan cepat/lambatnya suatu reaksi dikemukakan konsep laju reaksi yang diartikan sebagai perubahan konsentrasi pereaksi atau hasil reaksi per satuan waktu.

LAJU REAKSI

Laju reaksi adalah harga rata-rata perubahan konsentrasi pereaksi atau hasil reaksi dibagi dengan waktu berlangsungnya reaksi. Ada dua pengertian dari laju reaksi yaitu laju rata-rata dan laju seketika. Laju rata-rata menyatakan perubahan konsentrasi yang terjadi pada selang waktu tertentu. Laju reaksi merupakan fungsi waktu. Untuk reaksi :



Ketika reaksi belum berlangsung (pada awal reaksi), maka (B) belum terjadi. Ketika reaksi berlangsung, maka (B) mulai bertambah dan (A) berangsur-angsur menurun (lihat Gambar 3.1.)

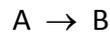


Gambar 3.1. Perubahan (A) dan (B) dengan Waktu

Pada awalnya (A) menurun cepat dan (B) meningkat cepat. Setelah reaksi berlangsung beberapa waktu kecepatannya berkurang dan bertambahnya (B) semakin kecil

dan laju reaksi semakin lambat. Pada umumnya reaksi kimia berlangsung dengan cara demikian bila tidak ada gangguan dari luar.

Secara sistematis harga laju reaksi untuk reaksi :



Adalah $V = -d(A) / dt$

$$= d(B) / dt \quad (1)$$

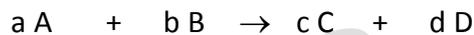
Dimana :

V = laju reaksi rata-rata ; $[A]$ = konsentrasi A (mol.L^{-1})

$[B]$ = konsentrasi B (mol.L^{-1}) ; t = waktu

Untuk reaksi-reaksi yang lebih kompleks, laju pembentukan berbagai macam hasil reaksi dan pengurangan berbagai macam pereaksi tidak selalu sama, akan tetapi tergantung dari koefisien reaksi pada stoikiometrinya.

Sebagai contoh untuk reaksi :



dengan a, b, c dan d adalah koefisien reaksi.

Berdasarkan stoikiometri reaksi tersebut harga laju reaksi :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d(D)}{dt} \quad (2)$$

Berikut contoh pada reaksi pembentukan gas ammonia dari gas hydrogen dan gas nitrogen.:



Terlihat bahwa setiap 1 molekul N_2 yang bereaksi diperlukan 3 molekul H_2 . Ini berarti bahwa laju reaksi H_2 adalah tiga kali laju reaksi N_2 dan laju reaksi pembentukan NH_3 adalah dua kali laju reaksi N_2 .

Jadi dalam reaksi pembentukan amoniak $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$

maka laju reaksinya adalah
$$V = -\frac{d(N_2)}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d(H_2)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(NH_3)}{dt} \quad (3)$$

Laju reaksi seketika (sekejap) menyatakan laju reaksi pada saat tertentu, misal suatu reaksi memerlukan waktu 60 detik, berapa laju reaksi pada detik ke 10? Laju reaksi seketika tidak sama besar dari waktu ke waktu. Pada awal reaksi laju ini paling besar, selama reaksi berlangsung laju reaksi terus berkurang sampai akhirnya mencapai harga nol.

HUKUM LAJU

Tidak semua reaksi kimia mempunyai kecepatan yang sama. Reaksi-reaksi ionik berlangsung dengan sangat cepat. Reaksi-reaksi yang lain seperti digesti makanan berlangsung dengan lambat. Salah satu yang paling berpengaruh dalam reaksi kimia adalah konsentrasi pereaksi. Makin besar konsentrasi zat yang direaksikan makin cepat pula reaksinya. Akan tetapi, hubungan antara laju reaksi dengan konsentrasi zat dapat bermacam-macam. Ada reaksi yang berlangsung dua kali lebih cepat jika konsentrasi pereaksi dinaikkan dua kali dari konsentrasi sebelumnya, tetapi ada pula suatu reaksi yang lebih cepat empat kali bila konsentrasi pereaksi dinaikkan dua kali, dan seterusnya.

Persamaan yang menghubungkan laju reaksi dengan konstanta laju dan konsentrasi reaktan disebut hukum laju (*rate law*). Hukum laju ini digunakan untuk menghitung laju reaksi jika kita mengetahui harga k , m dan n .

Untuk reaksi $A \rightarrow B$, laju reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut :

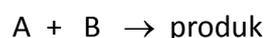
$$\text{Laju} \propto (A)^x \quad (4)$$

Dengan x adalah orde reaksi. Jika $x = 1$, maka reaksi tersebut adalah orde 1, misalnya reaksi dekomposisi siklopropana.



$$\text{laju} \propto (\text{siklopropana})^1$$

Kenyataan yang sangat penting untuk diketahui adalah bahwa koefisien reaksi secara stoikiometri tidak selalu merupakan orde reaksi tersebut. Harga x (orde reaksi) hanya didapat dari eksperimen. Untuk reaksi yang lebih kompleks seperti :



laju reaksi biasanya tergantung kepada kedua konsentrasi pereaksi A maupun B. Secara normal kenaikan konsentrasi A maupun B akan menaikkan laju reaksi. Laju reaksi sebanding dengan konsentrasi A maupun B, yang masing-masing mempunyai kemampuan untuk meningkatkan laju.

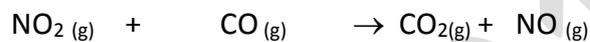
$$\text{laju} \sim (A)^x (B)^y \quad (5)$$

Pangkat-pangkat pada faktor konsentrasi dalam persamaan laju disebut orde reaksi (*reaction order*) atau tingkat reaksi terhadap zat yang bersangkutan. Dalam hal ini dikatakan bahwa orde reaksi terhadap A adalah x dan orde reaksi terhadap B adalah y. Orde reaksi total = x + y. x dan y dapat bernilai nol, pecahan, negatif atau positif. Jika salah satu x dan y adalah nol, maka laju reaksi tidak bergantung pada konsentrasi pereaksi yang berorde nol. Misalnya y pada persamaan (5) adalah nol, maka

$$\text{Laju} \sim (A)^x (B)^y$$

$$\text{Laju} \sim (A)^x$$

Contoh reaksi yang salah satu pereaksinya berorde nol adalah



Untuk x = 0, maka reaksi tersebut adalah orde 0, yaitu reaksi yang mempunyai laju konstan dan tidak tergantung pada konsentrasi pereaksi. Misalnya reaksi dekomposisi amonia pada permukaan platina atau wolfram. Contoh lain dari reaksi orde nol adalah eliminasi etilalkohol oleh tubuh.

Bila x berharga 2, reaksi merupakan reaksi orde kedua terhadap A dan bila y = 1, reaksi merupakan reaksi orde pertama terhadap B sehingga orde reaksi total = 3. Dan jika x lebih dari 3, maka reaksi tersebut adalah reaksi orde tinggi.

Dari persamaan reaksi antara gas NO₂ dan CO (g) di atas yang dilaksanakan pada suhu di bawah 225°C mempunyai laju reaksi

$$\text{Laju} \propto (\text{NO}_2)^2$$

Laju reaksi hanya bergantung kepada (NO₂)² dan tidak bergantung kepada (CO). Dapat dikatakan bahwa reaksi tersebut adalah berorde dua terhadap NO₂ dan orde nol terhadap CO. Jadi tidak ada hubungan antara koefisien dan orde reaksi, persamaan (5) dapat diubah menjadi

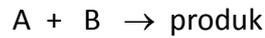
$$\text{Laju} = k (A)^x (B)^y$$

Dengan k adalah tetapan laju yang merupakan sifat khas dari suatu reaksi dan hanya tergantung pada suhu, sedangkan satuan k tergantung dari orde reaksi.

PENETAPAN HUKUM LAJU REAKSI SECARA PERCOBAAN

Untuk reaksi yang melibatkan lebih dari satu reaktan, kita dapat menentukan hukum laju melalui eksperimen dengan mengukur ketergantungan laju reaksi terhadap konsentrasi masing-masing reaktan. Metode ini disebut juga metode isolasi, sebab laju

reaksi ditentukan dengan jalan salah satu reaktan konsentrasinya dibuat tetap, sedangkan konsentrasi reaktan yang lain dibuat berubah (misal diduakalikan) dan kita catat sebagai fungsi dari konsentrasi reaktan tersebut. Jadi, dari ketergantungan yang teramati, kita bisa menentukan orde dalam reaktan tersebut. Jika konsentrasi pereaksi dinaikan dua kali dan laju reaksi meningkat 2^1 kali, maka reaksi tersebut berorde 1 terhadap pereaksi tersebut.



$$\text{Laju} = k (A)^x (B)^y$$

Jika (A) dinaikan dua kali sedang (B) tetap dan ternyata laju reaksi meningkat 2^1 kali, maka orde reaksi terhadap A adalah 1. Jika laju reaksi meningkat 2^x kali, maka orde reaksi terhadap A adalah x. Untuk menetapkan orde reaksi terhadap B, maka (B) diubah-ubah dengan berbagai konsentrasi sedang (a) dibuat konstan. Orde reaksi total merupakan jumlah dari orde reaksi terhadap A dan orde reaksi terhadap B.

PENETAPAN HUKUM LAJU MELALUI MEKANISME REAKSI

Reaksi kimia biasanya merupakan reaksi yang rumit yaitu reaksi yang tidak hanya berlangsung dalam satu tahap, tetapi berlangsung dengan beberapa tahap reaksi. Reaksi peruraian NO_2Cl menjadi NO_2 dan Cl_2 berlangsung dengan mekanisme berikut ini.



Reaksi tahap I berlangsung jauh lebih lambat daripada tahap II sehingga tahap I merupakan tahap penentu reaksi, karena itu laju reaksi dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$V = k [\text{NO}_2\text{Cl}]$$

atau dapat dikatakan bahwa reaksi orde-1 terhadap NO_2Cl .

Seandainya reaksi tahap II berlangsung jauh lebih lambat daripada tahap I sehingga tahap II menjadi tahap penentu reaksi, maka persamaan laju reaksi dapat dinyatakan sebagai berikut :

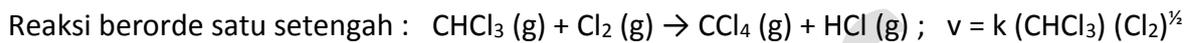
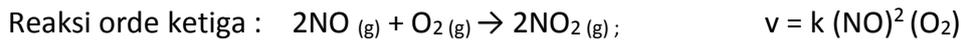
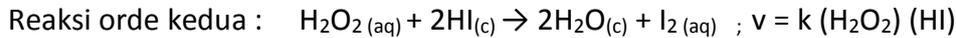
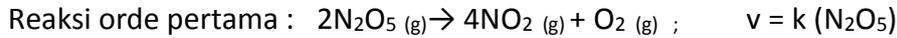
$$V = k [\text{NO}_2\text{Cl}][\text{Cl}]$$

Karena $[\text{Cl}] = [\text{NO}_2\text{Cl}]/[\text{NO}_2]$ maka persamaan itu menjadi,

$$V = k' [\text{NO}_2\text{Cl}]^2 / [\text{NO}_2]$$

ORDE REAKSI

Orde suatu reaksi dapat berupa bilangan bulat maupun pecahan. Di bawah ini beberapa contoh dari reaksi orde pertama, kedua, ketiga, dan berorde pecahan.



Di samping reaksi yang berorde seperti tersebut di atas Anda juga akan mengenal reaksi berorde nol biasanya berupa reaksi heterogen yang berlangsung pada permukaan logam atau reaksi foto kimia yang terkatalisis .

KONSENTRASI DAN WAKTU PARUH

Persamaan laju reaksi menggambarkan hubungan laju dengan konsentrasi pereaksi misalnya untuk reaksi orde satu.

$$\text{Laju} = d(A)/dt = -k(A) \quad (7)$$

Bila persamaan (7) diintegrasikan maka diperoleh

$$\int_0^t \frac{d(A)}{(A)} = - \int_0^t k dt$$
$$\ln \frac{(A)_0}{(A)_t} = k \cdot t \quad (8)$$

dengan $(A)_0$ adalah konsentrasi mula-mula (pada saat $t=0$) dan $(A)_t$ adalah konsentrasi A pada saat t. Jika reaksi telah berlangsung dan menghabiskan setengah dari massanya, maka waktu yang diperlukan disebut waktu paruh yang diberi simbol $t_{1/2}$. Pada saat $t_{1/2}$, $(A)_t = \frac{1}{2} (A)_0$, sehingga

$$\ln \frac{(A)_0}{1/2(A)_t} = k \cdot t_{1/2}$$
$$\ln 2 = k \cdot t_{1/2}$$
$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (9)$$

Untuk reaksi orde dua persamaan lajunya adalah

$$\text{Laju} = \frac{d(A)}{dt} = -k(A)^2 \quad (10)$$

Bila persamaan (10) diintegrasikan, maka diperoleh

$$\int_0^t \frac{d(A)}{(A)^2} = - \int_0^t k dt$$
$$\frac{1}{(A)_t} - \frac{1}{(A)_0} = k \cdot t \quad (11)$$

Jika reaksi telah berlangsung selama $t_{1/2}$, maka persamaan (11) menjadi :

$$\frac{1}{1/2(A)_0} - \frac{1}{(A)_0} = k \cdot t_{1/2}$$
$$t_{1/2} = \frac{1}{k(A)_0} \quad (12)$$

TEORI LAJU

Ada pendekatan teoritik untuk menjelaskan laju reaksi, yaitu teori tumbukan dan teori keadaan transisi.

1. Teori Tumbukan

Molekul-molekul selalu dalam keadaan bergerak, oleh karena itu selalu terjadi tumbukan antar molekul. Namun demikian tidak semua tumbukan akan mengakibatkan terjadinya reaksi. Tumbukan yang dapat mengakibatkan terjadinya reaksi (tumbukan efektif) adalah tumbukan yang terjadi diantara molekul –molekul yang cukup besar energinya dan harus pada posisi yang tepat. Dengan demikian, jika konsentrasi reaktan diperbesar, maka molekul berada dalam keadaan lebih berdesakan sehingga frekuensi terjadinya tumbukan dengan posisi yang tepat semakin besar dan reaksi akan berlangsung semakin cepat.

Tumbukan yang terjadi antara molekul-molekul dapat berlangsung dengan energi rendah sampai energi tinggi. Bila tumbukan mempunyai energi minimal sebesar E_a , maka tumbukan tersebut dapat menghasilkan reaksi. Hanya molekul-molekul yang memiliki energi sama dengan atau lebih besar dari energi pengaktifan E_a yang dapat menghasilkan reaksi.

2. Teori Keadaan Transisi

Berbeda dengan teori tumbukan, maka teori keadaan transisi sangat memperhatikan apa yang terjadi selama tumbukan. Teori keadaan transisi membahas energi dan orientasi molekul-molekul pereaksi yang bertumbukan, juga menerangkan mengapa banyak tumbukan yang tidak menghasilkan reaksi (tumbukan yang tidak efektif).

Teori keadaan transisi mengandaikan bahwa proses yang dialami molekul-molekul pereaksi dari awal dan akhir pereaksi, harus melampaui suatu keadaan yang disebut keadaan transisi, keadaan ini mempunyai energi potensial yang lebih tinggi dari keadaan

awal maupun keadaan akhir. Energi potensial itu diperoleh dari perubahan energi akibat dari adanya tumbukan diantara molekul-molekul pereaksi.

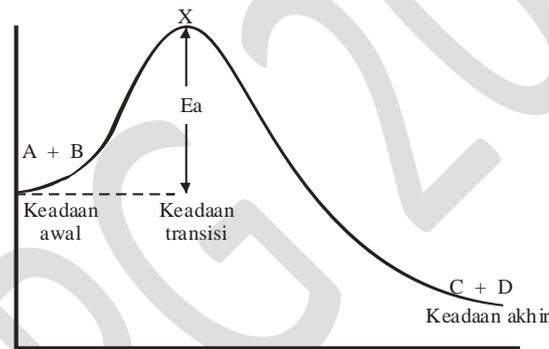
Jika terjadi reaksi antara A dan B membentuk C dan D, maka sebelum terbentuknya hasil reaksi C dan D terbentuk lebih dahulu suatu keadaan transisi (misalnya X), keadaan ini dapat dilukiskan sebagai :



Dalam keadaan ini jarak antara A dan B cukup dekat sedangkan bagian-bagian yang akan terlepas menjadi C dan D sudah mulai merenggang tetapi belum terlepas. Keadaan X bukanlah keadaan antara yang dapat dipisahkan, tetapi hanyalah keadaan transisi, karena akan segera menjadi C dan D, yaitu :



Bila digambarkan energi potensial mulai dari keadaan awal hingga menjadi keadaan akhir dari sistem reaksi, diperoleh gambaran seperti pada gambar 3.2.



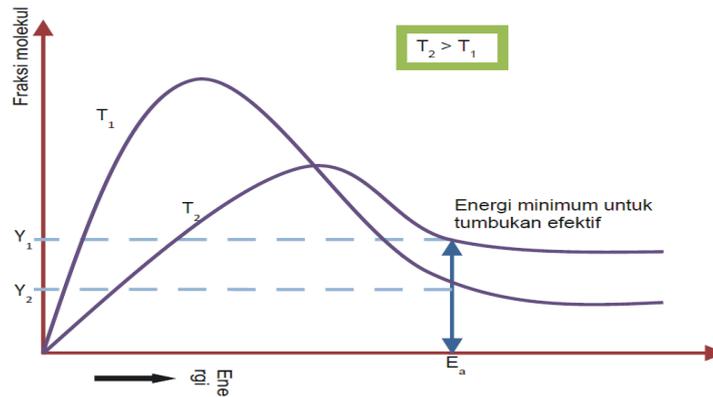
Gambar 3.2. Perubahan Potensial Sistem Reaksi menurut Teori Keadaan Transisi

Selisih energi potensial antara keadaan awal dan keadaan transisi adalah energi pengaktifan E_a . Bagi molekul-molekul pereaksi yang energi kinetiknya lebih rendah dan E_a akan memerlukan tambahan, baik melalui tumbukan dengan sesamanya maupun dengan dinding wadah, untuk mendapatkan pertambahan energi hingga dapat mencapai energi yang diperlukan. Efek dari kenaikan suhu adalah memperbesar energi kinetik rata-rata dalam sistem, sehingga lebih banyak molekul-molekul yang memiliki energi E_a , dan lebih banyak yang mencapai keadaan transisi. Secara termodinamik diketahui hubungan K dengan ΔG , yaitu :

$$K^* = e^{-\Delta n^*/RT}$$

PENGARUH TEMPERATUR TERHADAP LAJU REAKSI

Hampir setiap kenaikan temperatur mengakibatkan kenaikan laju reaksi. Pada umumnya laju reaksi dapat menjadi sekitar dua kali setiap kenaikan temperatur sebesar 10°C. Pada gambar 3.3 dilukiskan distribusi energi kinetik dalam sistem. Bagian dari molekul-molekul yang memiliki energi sama dan atau lebih besar dari E_a digambarkan didaerah bawah kurva.



Gambar. 3.3 Pengaruh Temperatur pada Molekul dengan $E_k > E_a$

Bila dibandingkan dua daerah dengan temperatur yang berbeda, terlihat bahwa molekul-molekul yang memiliki energi kinetik yang cukup untuk melangsungkan terjadinya tumbukan yang efektif, adalah lebih besar pada daerah dengan temperatur yang lebih tinggi. Kesimpulan bahwa molekul-molekul bereaksi lebih cepat pada kenaikan temperatur. Laju reaksi semakin besar pada kenaikan temperatur.

Penetapan Energi Aktivasi

Arrhenius, seorang ahli kimia swedia mengemukakan persamaan empiriknya pada tahun 1889 sebagai berikut :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (16)$$

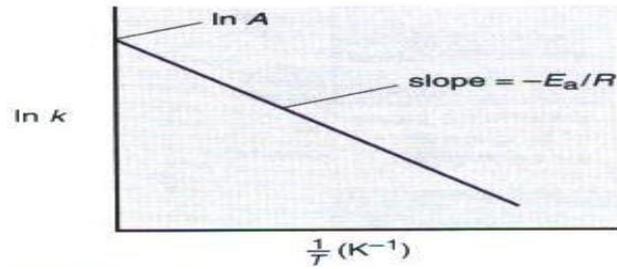
dengan k = tetapan laju, A = faktor Arrhenius, faktor pra eksponensial, E_a = energi pengaktifan, $e = 2,71828$ (bilangan alam), R = tetapan gas dan T = temperatur absolut.

Jika persamaan (16) dikali dengan \ln , maka diperoleh :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \left[\frac{1}{T} \right]$$

grafik $\ln k$ terhadap $1/T$ menghasilkan garis lurus dengan slope = $- E_a/R$ dan intersep = $\ln A$ (lihat gambar 3.4)



Gambar 3.4. Grafik $\ln k$ lawan $\frac{1}{T}$ menghasilkan Garis lurus

Dengan data berbagai k pada berbagai temperatur, kemudian dibuat grafik seperti pada gambar 3.4, maka harga energi pengaktifan E_a dapat ditentukan.

Harga energi aktivasi E_a dapat juga ditentukan dari dua buah harga k pada dua temperatur yang berbeda :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-E_a/RT_1}}{A \cdot e^{-E_a/RT_2}}$$

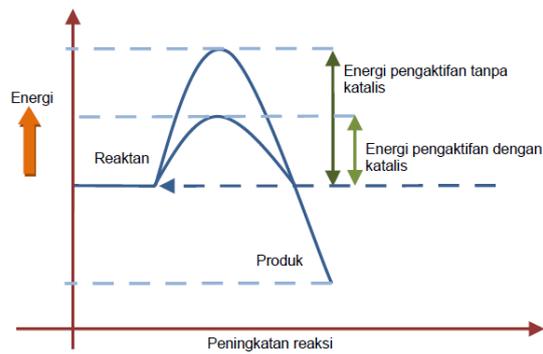
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Dengan k_1 = tetapan laju pada temperatur 1, k_2 = tetapan laju pada temperatur 2, T_1 = temperatur 1 dan T_2 = temperatur 2.

KATALIS

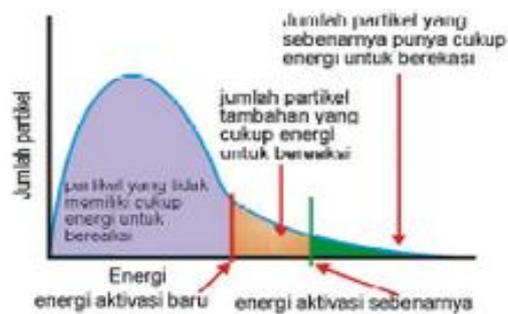
Katalis adalah zat yang mempengaruhi laju reaksi yang pada umumnya jumlahnya tidak diubah oleh reaksi keseluruhan. Komposisi kimia katalis tidak berubah pada akhir reaksi. Katalis diperlukan dalam jumlah yang sedikit untuk suatu reaksi. Katalis tidak mempengaruhi harga tetapan kesetimbangan, tidak memulai suatu reaksi tetapi hanya mempengaruhi laju reaksi dan bekerja secara spesifik. Katalis yang meningkatkan laju reaksi disebut katalis positif (katalis) sedang katalis yang menurunkan laju reaksi disebut katalis negatif. Katalis bekerja dengan optimum pada temperatur tertentu dan dapat diracun oleh zat tertentu dalam jumlah yang sangat sedikit yang disebut racun katalis.

Kehadiran katalis dalam suatu reaksi dapat memberikan mekanisme alternatif untuk menghasilkan hasil reaksi dengan energi yang lebih rendah dibandingkan dengan reaksi yang tanpa katalis. Pada gambar 3.5. terlihat kurva energi dari reaksi yang menggunakan katalis dan reaksi yang tanpa menggunakan katalis. Energi pengaktifan yang lebih rendah menunjukkan bahwa jumlah bagian dari molekul-molekul yang memiliki energi kinetik cukup untuk bereaksi jumlahnya lebih banyak. Jadi kehadiran katalis adalah meningkatkan adanya tumbukan yang efektif, yang berarti juga memperbesar laju reaksi.



Gambar 3.5. Pengaruh Katalis terhadap Energi Potensial

Pada Gambar 3.6 terlihat bahwa kehadiran katalis mengakibatkan jumlah molekul-molekul yang memiliki energi kinetik cukup untuk menghasilkan tumbukan efektif jumlahnya lebih banyak daripada tanpa katalis.



Gambar 3.6 Pengaruh Katalis terhadap Energi Kinetik molekul

Keaktifan katalis dapat diperbesar dengan dengan suatu zat yang disebut pemercepat katalis atau **promotor**. Pada suatu reaksi ada yang menghasilkan hasil reaksi yang dapat mempercepat laju reaksi, disebut **autokatalis**. Ada banyak unsur transisi atau senyawa yang dapat dipergunakan sebagai katalis seperti : Pt, V_2O_5 , serbuk Ni, Fe_2O_3 , $CuCl_2$ dan sebagainya. Katalis-katalis bersifat spesifik, artinya hanya berfungsi sebagai katalis untuk reaksi tertentu saja dan tidak dapat dipakai untuk reaksi-reaksi lainnya, demikian juga katalis negatif. Contoh katalis negatif adalah karbon monoksida untuk reaksi pembentukan air dari H_2 dan O_2 .

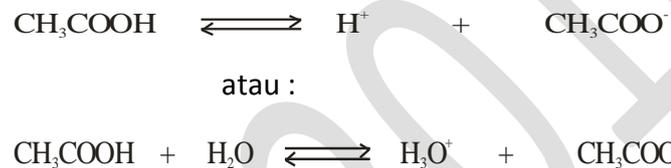
Katalis dapat digolongkan menjadi dua yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. **Katalis homogen** adalah katalis yang mempunyai fase sama dengan pereaksi. Katalis homogen dapat mempercepat reaksi dengan cara pembentukan **intermediate** reaktif salah satu pereaksi. Misalnya dekomposisi t-butyl alkohol yang menghasilkan air dan isobutena, yang dikatalis oleh sedikit HBr. Jika tanpa katalis HBr energi pengaktifannya pada suhu $450^\circ C$ adalah 274 kJ per mol, maka dengan adanya katalis HBr energi pengaktifannya pada suhu $450^\circ C$ adalah hanya 127 kJ per mol.

5.3 KESETIMBANGAN KIMIA

KEADAAN KESETIMBANGAN

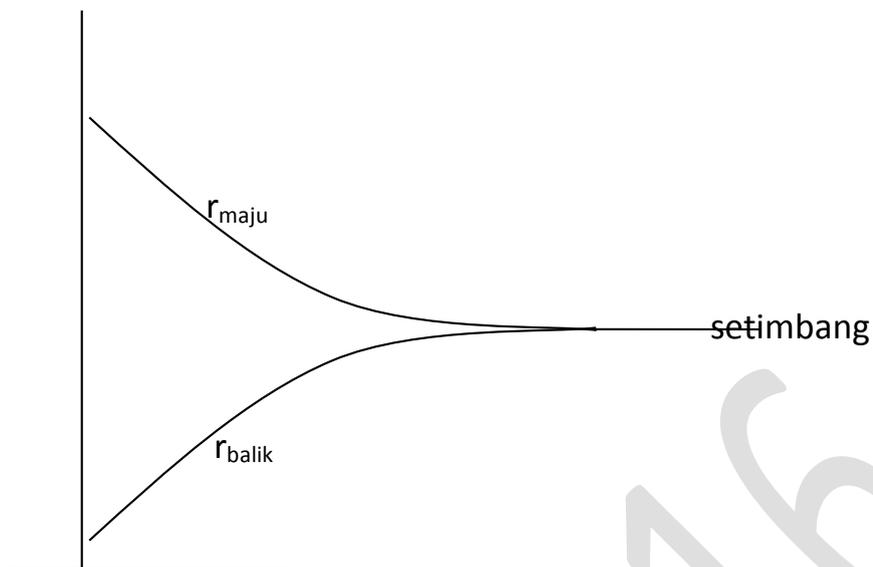
Salah satu aspek penting dalam suatu reaksi kimia adalah sampai kapan reaksi itu selesai, yang diartikan sebagai tercapainya keadaan **kesetimbangan**. Ditinjau dari sudut pandang kinetika, reaksi kesetimbangan adalah **reaksi yang berlangsung dapat balik sistem tertutup** dan disebut mencapai keadaan setimbang jika **laju reaksi maju = laju reaksi balik**. Kesetimbangan itu bersifat dinamik, artinya pada keadaan itu konsentrasi pereaksi dan hasil reaksi tidak berubah oleh waktu, sebab reaksi maju dan reaksi balik terjadi dengan kecepatan yang sama.

Sebagai contoh, apabila suatu asam dinyatakan sebagai asam lemah, maka larutan senyawa ini dalam air akan membentuk ion H^+ dan $(\text{sisas asam})^-$ yang berada di dalam kesetimbangan dengan molekul asamnya.



Persamaan ini menggambarkan keadaan reaksi pada arah yang berlawanan berlangsung pada kecepatan yang sama. Bila dilukiskan dengan grafik adalah seperti terlihat pada Gambar 3.7.

Secara termodinamika, reaksi kesetimbangan dikaitkan dengan energi bebas reaksi yaitu *energi sistem yang tersedia buat melakukan kerja*. Jika suatu sistem melakukan kerja secara spontan, maka energi bebas sistem akan berkurang (atau $\Delta G < 0$). Jika sistem tidak melakukan kerja (dan tidak pula dikenai kerja) maka energi bebas yang terdapat didalam sistem tidak berubah ($\Delta G = 0$) dan pada kondisi inilah disebut sebagai kondisi *reversibel* atau *keadaan kesetimbangan* dan sangat banyak di antara kita yang menganggap perubahan reversibel adalah reaksi dapat balik.



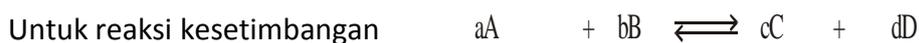
Gambar 3.7. Kurva Perubahan Konsentrasi terhadap Waktu

Tetapan Kesetimbangan (K)

Tetapan Kesetimbangan adalah suatu bilangan yang harus dihitung melalui data eksperimen. Karena tetapan kesetimbangan adalah suatu bilangan, tentu saja tetapan kesetimbangan adalah *unitless* (tanpa satuan). Ada dua cara penentuan tetapan kesetimbangan :

- Melalui penentuan konsentrasi pereaksi dan hasil reaksi pada keadaan kesetimbangan.
- Perhitungan dari data termodinamika, melalui hubungan antara ΔG° dan tetapan kesetimbangan.

Ungkapan aksi massa yang ditemukan oleh Gulberg dan Waage (1866) merupakan dasar untuk menjelaskan konsep tetapan kesetimbangan. Ungkapan aksi massa yang dikenal sebagai hukum aksi massa adalah sebagai berikut :



dengan a, b, c dan d adalah koefisien reaksi kesetimbangan tersebut, dan **mencapai**

keadaan kesetimbangan pada temperatur tertentu maka

Ungkapan aksi massanya adalah : $\frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b}$

Harga K dapat diungkapkan dengan konsentrasi, tekanan (untuk gas), maupun mol fraksi :

$$\boxed{K_C = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b}} \quad (1)$$

$$\boxed{K_P = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b}} \quad (2)$$

$$\boxed{K_X = \frac{(X_C)^c(X_D)^d}{(X_A)^a(X_B)^b}} \quad (3)$$

HUBUNGAN ANTARA K_C , K_P DAN K_X

Untuk reaksi :



Harga $K_C = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b}$

Oleh karena itu $P V = n R T$, maka untuk gas ideal, berlaku : $P = \frac{n}{V} R T$, dengan $\frac{n}{V}$ adalah konsentrasi.

Jadi $K_P = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b}$

Bisa diubah menjadi $K_P = \frac{(C)^c(D)^d(R T)^{(c+d)}}{(A)^a(B)^b(R T)^{(a+b)}}$

Sehingga hubungan antara K_P dan K_C adalah :

$$\boxed{K_P = K_C(R T)^{\Delta n}} \quad (4)$$

dengan : $\Delta n = (c+d)-(a+b)$

Diketahui pula bahwa $P_A = X_A \cdot P_t$

Jadi hubungan K_P dan K_X adalah

$$K_p = K_x P_t^{\Delta n}$$

(5)

Untuk reaksi yang sudah mencapai kesetimbangan berlaku relasi:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p \quad (6)$$

Dari persamaan (6) tersebut sangat jelas bahwa K_p hanya dipengaruhi oleh temperatur artinya harganya hanya berubah, jika temperatur berubah. Dengan demikian bagi kesetimbangan larutan berlaku

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (7)$$

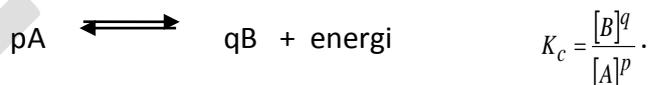
AZAZ LE CHATELIER

Jika sebuah reaksi dapat balik sudah mencapai keadaan kesetimbangan, maka secara makroskopik reaksi seolah-olah berhenti. Salah satu ciri reaksi dapat balik adalah pereaksinya tidak dapat habis sampai kapanpun jika sistemnya tertutup. Keadaan kesetimbangan ini akan tetap berlangsung selama tidak ada upaya untuk mengganggu keadaan kesetimbangan tersebut. Apabila keadaan kesetimbangan ini diganggu (diberikan aksi pada sistem), maka sistem akan bereaksi untuk melawan aksi yang terjadi, sehingga keadaan kesetimbangan tetap tercapai. Reaksi akan bergeser sedemikian rupa sehingga diperoleh susunan kesetimbangan yang baru.

Faktor-faktor yang mempengaruhi kesetimbangan adalah :

1. Perubahan Konsentrasi

Misal pada suatu reaksi eksotem berikut :



Jika seandainya pada temperatur tetap, ke dalam sistem dimasukkan lagi zat A (pihak kiri ditambah), maka $[A]$ akan menjadi besar dan harga $\frac{[B]^q}{[A]^p}$ akan mengecil,

padahal harga K_c tidak berubah. Agar harga K_c tidak berubah maka $[B]$ harus membesar dan ini terjadi jika kesetimbangan bergeser ke arah B (ke kanan).

Demikian pula jika pada temperatur tetap, ke dalam sistem zat B (pihak kanan dikurangi), maka $[B]$ akan menjadi kecil dan harga $\frac{[B]^q}{[A]^p}$ akan mengecil, padahal

harga K_c tidak berubah. Agar harga K_c tidak berubah maka $[B]$ harus membesar dan ini terjadi jika kesetimbangan bergeser ke arah B (ke kanan). **Dengan demikian ,**

jika konsentrasi pereaksi (pihak kiri) dalam sistem kesetimbangan diperbesar, maka kesetimbangan akan bergeser ke pihak kanan . Demikian pula sebaliknya.

2. Perubahan Volume Ruang

Jika volume ruang adalah V , maka sesungguhnya nilai K_c dapat ditulis sebagai berikut:

$$K_c = \frac{\left[\frac{n_B}{V}\right]^q}{\left[\frac{n_A}{V}\right]^p} = \frac{[n_B]^q}{V^q} \times \frac{V^p}{[n_A]^p} = \frac{[n_B]^q}{[n_A]^p} \times V^{p-q}$$

Misal $q > p$, jadi $p-q$ adalah negatif. Jika pada temperatur tetap volume ruang diperbesar, maka V^{p-q} menjadi kecil dan agar nilai K tetap maka nilai $\frac{[n_B]^q}{[n_A]^p}$ harus

membesar, artinya pembilang (pihak kanan atau pihak koefisien besar) harus menjadi besar. Jadi reaksi harus bergeser ke pihak yang koefisiennya besar. Demikian pula sebaliknya, jika pada temperatur tetap volume ruang diperkecil, maka V^{p-q} menjadi besar dan agar nilai K tetap maka nilai $\frac{[n_B]^q}{[n_A]^p}$ harus mengecil,

artinya pembilang (pihak kanan atau pihak koefisien kecil) harus menjadi kecil. Jadi reaksi harus bergeser ke pihak yang koefisiennya kecil. **Dengan demikian , jika volume ruang dalam sistem kesetimbangan diperbesar, maka kesetimbangan akan bergeser ke pihak yang koefisiennya besar. Demikian pula sebaliknya.**

Bagaimana jika koefisien kedua belah pihak sama ?

3. Faktor Tekanan Ruang

Faktor tekanan ruang, praktis tidak berpengaruh terhadap reaksi yang hanya melibatkan cairan dan padatan, tetapi besar sekali pengaruhnya jika reaksinya melibatkan gas. Berdasarkan hukum-hukum gas dalam fisika telah kita ketahui bahwa pada temperatur tetap tekanan gas berbanding terbalik dengan volume. Perubahan volume pada sistem kesetimbangan gas, akan mengubah tekanan gas. Jika volume sistem diperbesar dua kali volume semula, maka tekanan akan menjadi kecil, yaitu menjadi $\frac{1}{2}$ kali tekanan semula. Demikian pula sebaliknya, jika volume sistem diperkecil menjadi setengah kali, maka tekanan akan menjadi besar, yaitu menjadi 2 kali tekanan semula. Sifat ini berlaku pula terhadap kesetimbangan, artinya pengaruh tekanan terhadap kedudukan kesetimbangan adalah kebalikan dari pengaruh volume. Jadi jika tekanan diperbesar, pengaruhnya sama dengan

volume diperkecil. Pergeseran itu terjadi sedemikian rupa sehingga harga K_c tetap seperti semula.

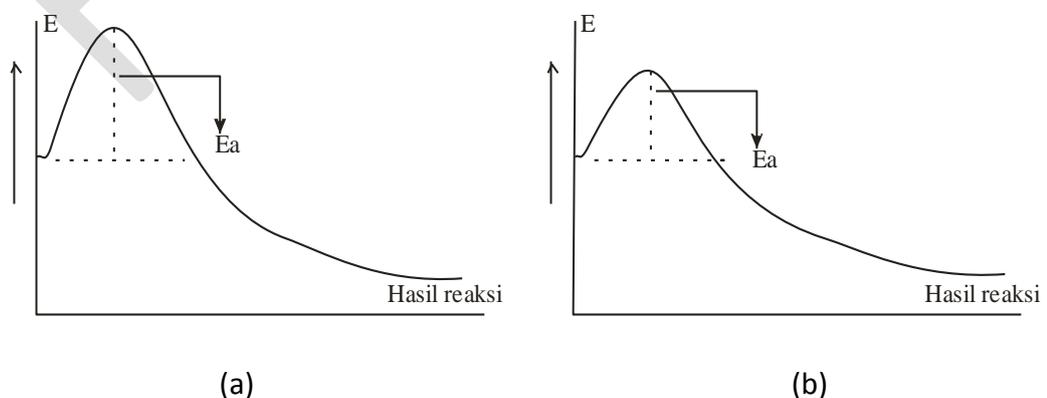
4. Perubahan Temperatur

Menaikkan atau menurunkan temperatur reaksi pada hakekatnya adalah menambahkan atau mengurangi energi reaksi. Ini berarti, bahwa temperatur berhubungan dengan energi yang menyertai reaksi. Pengaruh perubahan temperatur terhadap tetapan kesetimbangan ditentukan oleh pihak endoterm atau eksotermnya sistem kesetimbangan. Untuk reaksi eksoterm menaikkan temperatur berarti menambah pihak kanan sehingga reaksi bergeser ke endoterm. Untuk reaksi endoterm, menambah energi berarti menambah pihak kiri, tentu saja reaksi akan bergeser ke kanan, yang berarti juga bergeser ke pihak endoterm.

Dengan demikian, jika pada keadaan kesetimbangan, temperatur reaksi dinaikkan reaksi akan bergeser ke pihak endoterm jika temperatur diturunkan reaksi akan bergeser ke pihak eksoterm.

5. Pengaruh Katalis

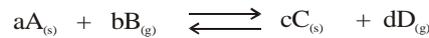
Katalis dipergunakan untuk meningkatkan laju reaksi dengan cara menurunkan energi pengaktifan. Perubahan ini mempengaruhi baik reaksi maju maupun reaksi balik dengan cara yang sama. katalis mengubah laju reaksi menjadi lebih cepat baik yang maju maupun yang balik, sehingga laju reaksi maju tetap sama dengan laju reaksi balik. Akibatnya tidak terjadi perubahan kesetimbangan.. Katalis juga tidak mengubah harga tetapan kesetimbangan, tetapi hanya mempercepat tercapainya keadaan kesetimbangan. Katalis ikut terlibat dalam reaksi, tetapi didapatkan kembali pada akhir reaksi.



Gambar 3.8 (a) Reaksi tanpa katalis, (b) Reaksi dengan katalis

REAKSI KESETIMBANGAN HETEROGEN

Untuk reaksi kesetimbangan heterogen, misalnya :



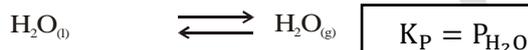
Secara umum ungkapan tetapan kesetimbangan untuk kesetimbangan heterogen adalah :

$$K_C = \frac{(D)^d}{(B)^b} \quad K_P = \frac{P_D^d}{P_B^b} \quad K_x = \frac{X_D^d}{X_B^b}$$

Contoh



$$K_{sp} = [Ag][CrO_4]$$



TETAPAN KESETIMBANGAN DAN DERAJAT DISOSIASI

Derajat disosiasi adalah *persentase massa zat yang terurai menjadi zat yang lebih sederhana*. Derajat disosiasi diungkap sebagai α , mempunyai nilai antara 0 sampai dengan 1. Bagaimanakah hubungan antara kesetimbangan dengan derajat disosiasi?



Mula-mula	n mol	0 mol	jumlah = n mol
Terurai	n α mol	2 n α mol	
Sisa	n - n α mol	2 n α mol	jumlah = n + n α mol

$$P_{N_2O_4} = \frac{n - n\alpha}{n + n\alpha} \cdot P_t$$

$$P_{NO_2} = \frac{2n\alpha}{n + n\alpha} \cdot P_t$$

$$K_P = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})}$$

$$K_P = \frac{4\alpha^2 P_t}{1 - \alpha^2}$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 P_t^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) P_t}$$