KESETIMBANGAN KIMIA
TINJAUAN TERMODINAMIKA

NANIK DWI NURHAYATI, S.SI, M.SI

Blogg : http://nanikdn.staff.uns.ac.id
E-mail : nanikdn@uns.ac.id

FUNGSI GIBBS REAKSI

$A \longrightarrow B$

$dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B$

Dimana = dG = perubahan Gibbs molar parsial zat dlm campuran

dn_A, dn_B = perubahan kuantitas A, B

μ_A, μ_B = potensial kimia A, B

∂ = tingkat reaksi

Kemiringan fungsi gibbs saat tingkat reaksi berubah

$\frac{\partial G}{\partial}_{p,T} = \mu_B - \mu_A$

Jika $\mu_A > \mu_B$ reaksi berlangsung $A \longrightarrow B$

Jika $\mu_A < \mu_B$ reaksi berlangsung $A \longleftarrow B$

$\mu_A = \mu_B$ reaksi kesetimbangan

$\Delta G_r = \mu_B - \mu_A$

ΔG_r = kemiringan fungsi gibbs reaksi

perubahan G, kehilangan 1 mol A dan pembentukan 1 mol B

$\Delta G_r = 0$ jika produk terbentuk dr reaktan pd komposisi kesetimbangan campuran rx

$\Delta G_r^{\,o} = \mu_B^{\,o} - \mu_A^{\,o}$

$\Delta G_r < 0$ reaksi berlangsung A ⟶ B, rx eksergonik

$\Delta G_r > 0$ reaksi berlangsung A ⟵ B, rx endergonik

$\Delta G^o = \Delta G_f{}^o(B) - \Delta G_f{}^o(A)$

Dimana ΔG^o = selisih fungsi gibbs molar standar produk dan reaktan

$\Delta G_f{}^o(A)$ = fungsi gibbs pembentukan standar reaktan murni A

$\Delta G_f{}^o(B)$ = fungsi gibbs pembentukan standar produk murni B

Komposisi Reaksi Dalam Kesetimbangan

A ⟷ B **A,B gas sempurna**

$\Delta G_r = \mu_B - \mu_A$

$= \mu_B{}^o + RT \ln \frac{P_B}{P^o} - \mu_A{}^o + RT \ln \frac{P_A}{P^o}$

$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$

Q_p = Quosien reaksi = perbandingan tekanan parsial

$= \Delta G^o + RT \ln \frac{P_B}{P_A}$ $\Delta G_r = \Delta G^o + RT \ln Q_p$

$$2A + 3B \longrightarrow C + 2D$$

$$\Delta G_r = \Delta G^o + RT \ln Q$$

$$\Delta G^o = - RT \ln Q$$

$$Q = \frac{(a_C)(a_D)^2}{(a_A)^2 (a_B)^3}$$

Q = Kuosien reaksi

a = aktifitas = $\frac{f}{P^o}$

$$Q = \frac{\left(\frac{f(C)}{P^o}\right)\left(\frac{f(D)}{P^o}\right)^2}{\left(\frac{f(A)}{P^o}\right)^2\left(\frac{f(B)}{P^o}\right)^3}$$

f = Fugasitas

$$Q = \frac{f(C)\, f(D)^2 (P^o)^2}{f(A)^2\, f(B)^3}$$

Contoh :Tentukan Kuosien reaksi dari

$$4NH_{3\,(g)} + 5O_{2\,(g)} \longrightarrow 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

$$2H_2S_{(g)} + 3O_{2\,(g)} \longrightarrow 2SO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

Kondisi Kesetimbangan

$\Delta G_r = 0$ $\quad Q_p \longrightarrow K_p$ (Konstanta kesetimbangan)

$K_p = (Q_p)_{kesetimbangan} = \dfrac{(P_B)}{(P_A)_{eq}}$

Jadi $\Delta G_r = 0$ jika $K_p = Q_p$

$\Delta G_r = \Delta G^o + RT \ln Q_p$

$-\Delta G^o = RT \ln K_p$

Jika $\Delta G^o > 0$, $K_p < 1$ pd kesetimbangan $P_A > P_B$ reaktan A lebih dpt diterima dlm kesetimbangan

$\Delta G^o < 0$, $K_p > 1$ pd kesetimbangan $P_A < P_B$ produk B lebih dpt diterima dlm kesetimbangan

Kondisi Kesetimbangan

$\Delta G_r = 0$

$K = (Q)_{kesetimbangan}$

$2A + 3B \longrightarrow C + 2D$

$$K = Q = \frac{(a_C)\,(a_D)^2}{(a_A)^2\,(a_B)^3}$$

$\Delta G_r = \Delta G^o + RT \ln Q_p$

$\Delta G^o = - RT \ln K_p$

K_p = Konstanta kesetimbangan tekanan parsial

$\Delta G_r = \Delta G^o + RT \ln Q$

$\Delta G^o = - RT \ln K$

K = Konstanta kesetimbangan termodinamik

$A \longrightarrow B$

$\Delta G^o = \Delta G_f{}^o(B) - \Delta G_f{}^o(A)$

$$2A + 3B \longrightarrow C + 2D$$

$$K = \frac{(a_C)\,(a_D)^2}{(a_A)^2\,(a_B)^3}$$

$$\Delta G^o = \Delta G_f{}^o(C) + 2\Delta G_f{}^o(D) - 2\Delta G_f{}^o(A) - 3\Delta G_f{}^o(B)$$

Contoh

Tentukan Konstanta kesetimbangan reaksi pada 25^o C:

1. $N_{2\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)} \longrightarrow 2NH_{3\,(g)}$

$\Delta G_f{}^o\,(N_2) = 0$ $\Delta G_f{}^o(H_2) = 0$ $\Delta G_f{}^o(NH_3) = -16{,}5$ kJ/mol

$$\Delta G^o = 2\Delta G_f{}^o(NH_3) - \Delta G_f{}^o\,(N_2) - \Delta G_f{}^o(H_2)$$

$$\Delta G^o = -\,RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{2 \times 16{,}5 \text{ kJ/mol}}{2{,}48 \text{ kJ/mol}} \qquad K_p = 6 \times 10^5$$

Azas Le Chatelier (Prancis)

Sistem pd kesetimbangan,jika diberi gangguan maka

akan memberi respon dgn meminimalkan efek gangguan itu

$A \longrightarrow 2B$

Shg $A \longleftarrow B$ jika diberikan tekanan,maka jml mol A bertambah mol B berkurang

Example: $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

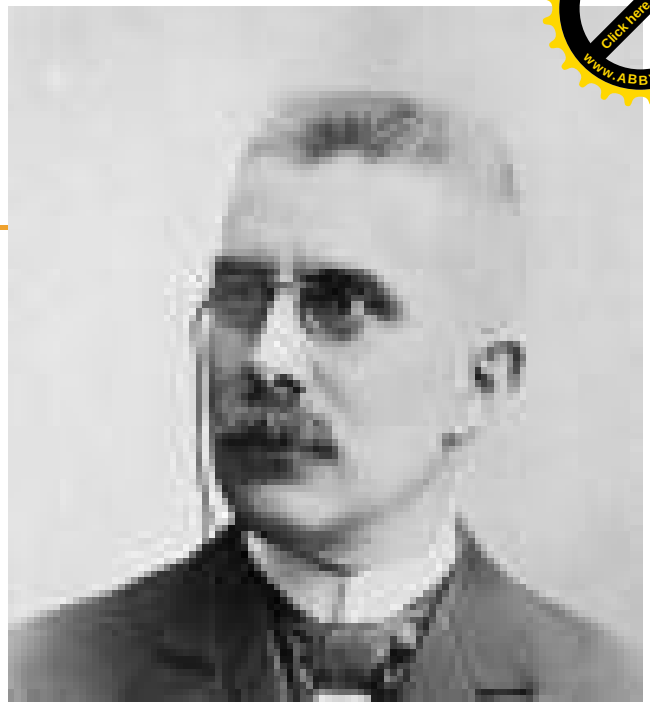
What happens if the pressure is increased?

Respon Kesetimbangan Terhadap Tekanan

$$\frac{(\partial K)}{(\partial p)_T} = 0$$

- Jika tekanan diperbesar = volume diperkecil, kesetimbangan akan bergeser ke arah jumlah ***Koefisien Reaksi Kecil.***
- Jika tekanan diperkecil = volume diperbesar, kesetimbangan akan bergeser ke arah jumlah ***Koefisien reaksi besar.***
- Jumlah koefisien reaksi sebelah kiri = jumlah koefisien sebelah kanan, maka perubahan tekanan/volume ***tidak menggeser*** letak kesetimbangan.

"Hubungan antara reaksi yang terjadi pada sistem kesetimbangan kimia dengan aksi/ pengaruh yang diberikan dari luar"



Perubahan dari keadaan kesetimbangan semula ke keadaan kesetimbangan yg baru akibat adanya aksi atau/pengaruh dari luar

Adalah pergeseran kesetimbangan

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

KEMUNGKINAN TERJADINYA PERGESERAN

1. Dari kiri ke kanan, berarti A bereaksi dengan B membentuk C dan D, sehingga jumlah mol A dan Berkurang, sedangkan C dan D bertambah.
2. Dari kanan ke kiri, berarti C dan D bereaksi membentuk A dan B. sehingga jumlah mol C dan berkurang, sedangkan A dan B bertambah.

Respon Kesetimbangan Terhadap Suhu

Menurut Van't Hoff (Belanda) :

- Suhu dinaikkan, reaksi akan bergeser ke arah yg *membutuhkan kalor* (endoterm)
- Suhu diturunkan reaksi akan bergeser ke arah yg *membebaskan kalor* (eksoterm)

$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \Leftrightarrow 2NO_{2\,(g)}$ H = -216 kJ

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$ Persamaan **Van't Hoff**

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$K = \frac{a_C\, a_D}{a_A\, a_B}$$

$$\gamma = \frac{a}{m}$$

γ = Koefisien aktifitas

a = Aktifitas ion

m = molalitas

$$K = \frac{\gamma_C\, \gamma_D}{\gamma_A\, \gamma_B} \times \frac{m_C\, m_D}{m_A\, m_B} = K\gamma\, K_m$$

$$dG = -S\, dT + V\, dP$$

- Untuk fasa cair (*l*) dan padat (s), yang berpengaruh pada reaksi adalah dT → dP = 0
- Untuk fasa gas (*g*), yang berpengaruh pada reaksi adalah dP → dT = 0

AKTIVITAS ION

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K = \frac{(C)^c\ (D)^d}{(A)_a\ (B)_b}$$

$$A_XB_Y \rightleftharpoons xA^+ + yB^-$$

Aktifitas elektrolit $a = (ax+)(ay-)$

$\gamma = \frac{a}{m}$ γ = Koefisien aktifitas

a = Aktifitas ion

$a = \gamma\, m$ m = Konsentrasi (m)

Aktifitas kation $ax+ = \gamma+\ m+$ anion $ay- = \gamma-\ m-$

Aktifitas rata-rata $a\pm = u\sqrt{a^2} = u\sqrt{(\gamma+\ m+)x\ (\gamma-\ m-)y}$

$u = x + y$

Koefisien aktifitas kation $\gamma+ = \frac{a^+}{m+}$ Anion $\gamma- = \frac{a-}{m-}$

Kekuatan ion

Konsep kekuatan ion dikenalkan Lewis & Randall (1921)

$I = \frac{1}{2} \Sigma m_i Z_i^2$

Dengan m_i = Konsentrasi ion

Z_i = Muatan ion

I = Kekuatan ion (mol/kg)

shg $I = \frac{1}{2} ((m_+ Z_+^2) + (m_- Z_-^2))$

$CaCl_2$ 1 mol/kg maka

$I = \frac{1}{2} (mCa^2 + x\ 2^2) + (mCl^- x\ 1^2)$

$I = \frac{1}{2} (1x\ 4) + (2 x\ 1) = 3$

NaCl 0,5 mol/kg

$I = \frac{1}{2} (mNa^+ x\ 1^2) + (mCl^- x\ 1^2)$

$I = \frac{1}{2} (1/2 x\ 1) + (\frac{1}{2} x\ 1) = \frac{1}{2}$

Tabel Kekuatan Ionik dan Molalitas

	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	10	12	42	16

Tabel Koefisien Aktifitas rata-rata didalam air pada 25^o C

m/(mol/kg)	KCl	CaCl
0,001	0,966	0,888
0,01	0,902	0,732
0,1	0,77	0,524
1	0,607	0,725