KESETIMBANGAN KIMIA
Tinjauan Termodinamika

NANIK DWI NURHAYATI, S.SI, M.SI

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

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Notasi Sel Volta

- Sel Volta dinotasikan dengan cara, utk sel Zn/Cu^{2+})

$$Zn_{(s)} | Zn^{2+}_{(aq)} \| Cu^{2+}_{(aq)} | Cu_{(s)}$$

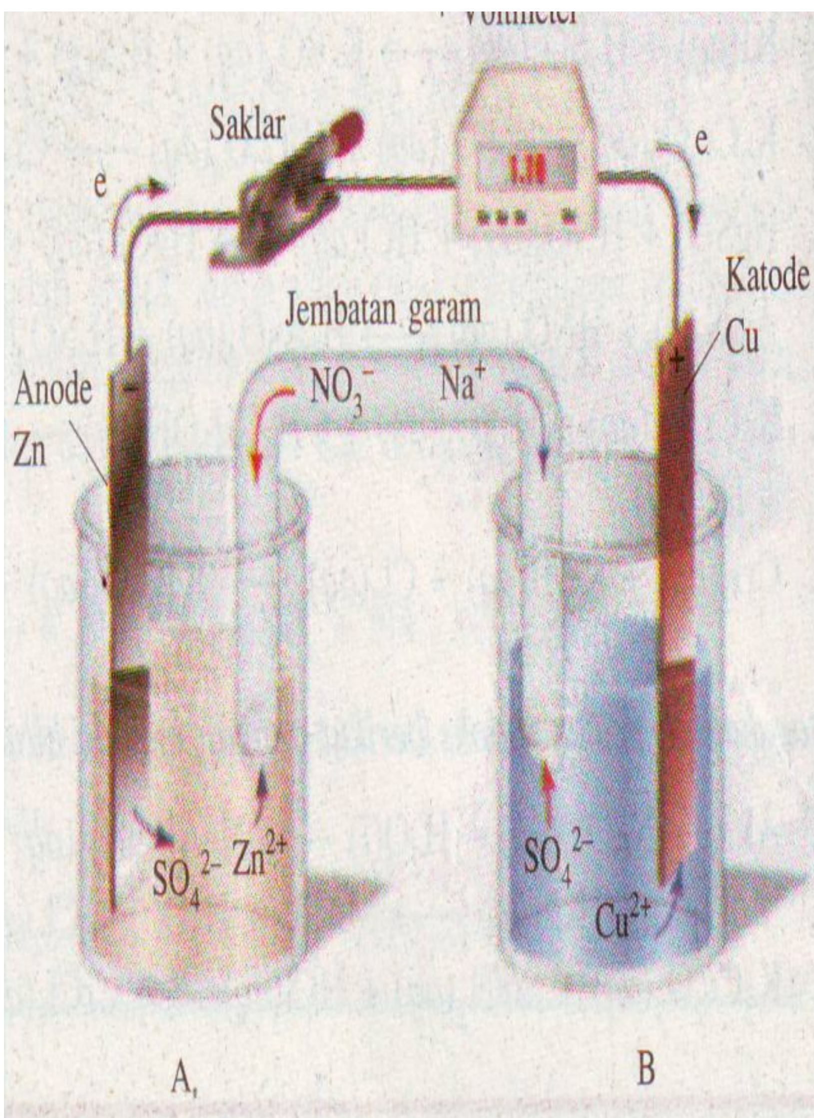
- Bagian anoda (1/2 sel oksidasi) dituliskan disebelah kiri bagian katoda berupa batang logam Zn dicelupkan dalam $ZnSO_{4}$, bermuatan negatif

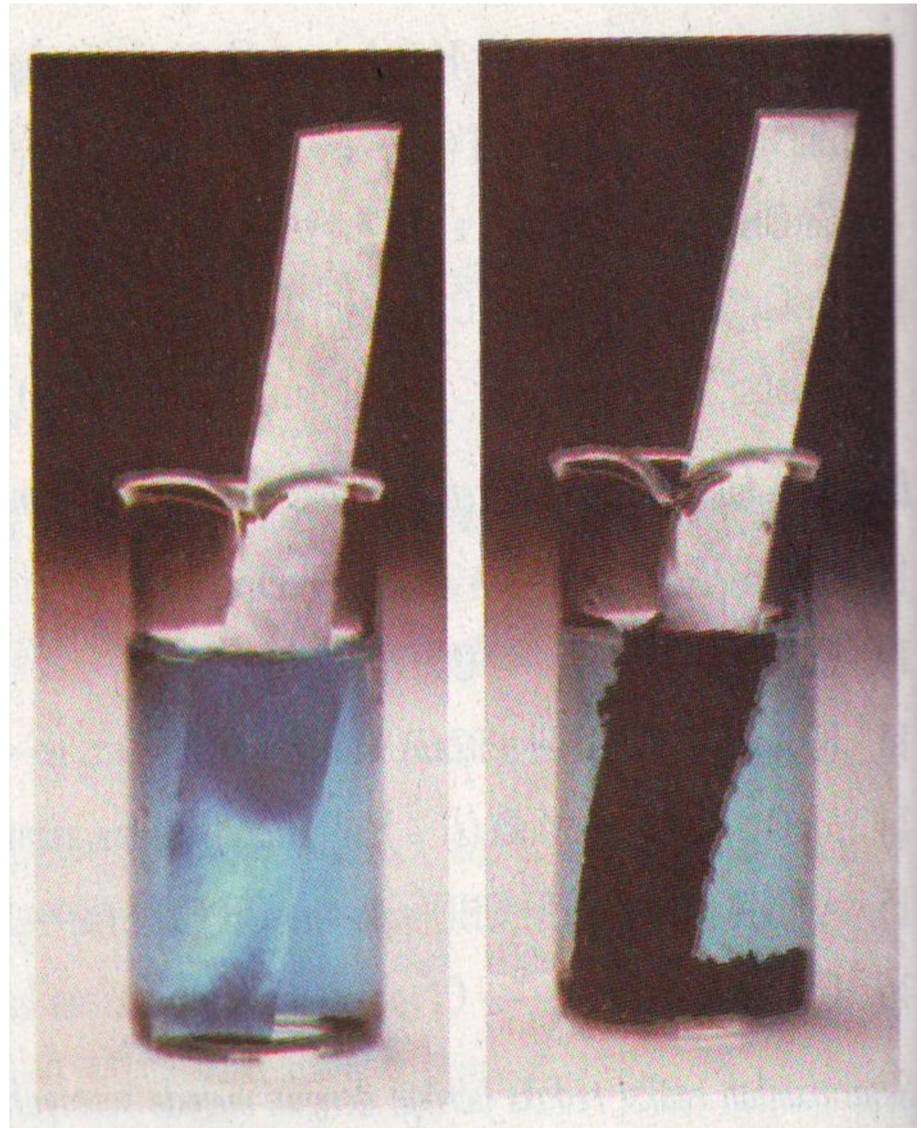
- ½ sel reduksi: katoda berupa batang logam Cu dicelupkan dalam $CuSO_4$ bermuatan positif

- Garis lurus mrp batas fasa, adanya fasa yang berbeda (aqueous vs solid) jika fasa sama maka digunakan tanda koma
- Elektroda yang tidak bereaksi ditulis dlm notasi diujung kiri dan ujung kanan

- Kedua sel dihubungkan oleh jembatan garam yaitu tabung berbentuk U terbalik berisi pasta elektrolit yang tidak bereaksi dengan sel redoks gunanya untuk menyeimbangkan muatan ion (kation dan anion)

Sel Elektrokimia





- Sel Daniell dapat dinyatakan dengan:

$$Zn_{(s)} | Zn^{2+}_{(aq)} || Cu^{2+}_{(aq)} | Cu_{(s)}$$

- E° sel = E° katoda – E° anoda

- Reaksi sel = jumlah kedua reaksi;

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

- Jika menggunakan elektroda inert, misalnya untuk reaksi sel:

$$Fe^{3+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)} \longrightarrow Fe_{(s)} + \tfrac{1}{2} I_{2(g)}$$

Maka sel dinyatakan sebagai:

$$Pt | 2I^{-}(aq); H_2(g) || Fe^{3+}(aq) + Fe^{2+}(aq) | Pt; E^{o} = 0{,}24 \text{ volt}$$

ABBYY PDF Transformer 2.0
Click here to buy
www.ABBYY.com

- Potensial setengah sel Zn^{2+} (|aq) Zn adalah perbedaan potensial sel;

  $Pt, H_2(g) \mid 2H^+(aq) \mid\mid Zn^{2+}(aq) \mid Zn(s)$; E^o =-0,763 v

  dengan reaksi;

$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2} Zn^{2+} \longrightarrow H^+ + \frac{1}{2} Zn$

- Potensial setengah sel $Cl^- \mid AgCl$; Ag adalah perbedaan potensial sel

  $Pt, H_2 \mid H^+ \mid\mid Cl^- \mid AgCl , Ag$

dengan reaksi: $\frac{1}{2} H_2 + AgCl \longrightarrow H^+ + Cl^- + Ag$

Potensial Elektroda Standar ($E^o_{setengah\text{-}sel}$)

- E^o_{sel} adalah potensial yang terkait dg ½ reaksi elektroda & ditulis dalam ½ reaksi reduksi, seperti halnya besaran termodinamika dapat dibalik dengan mengubah tandanya

- Bentuk teroksidasi + ne → bentuk tereduksi $E^o_{1/2\ sel}$

- $E^o_{sel} = E^o_{katoda} - E^o_{anoda}$
- Semua nilai adalah relatif terhadap SHE (referensi)

  $2H^+$ (aq, 1 M) + 2e ⇔ H_2 (g, 1 atm)

- Nilai E^o yang diberikan adalah setengah reaksi tertulis, semakin positif nilainya semakin besar kecenderungan reaksi tersebut terjadi

- Berdasarkan tabel semakin keatas semakin oksidator dan semakin kebawah semakin reduktor

Table 21.2 Standard Electrode (Half-Cell) Potentials (298 K)*

Half-Reaction	E^0 (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	+0.96
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons SO_2(g) + 2H_2O(l)$	+0.20
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0.14
$N_2(g) + 5H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+(aq)$	−0.23
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0.31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	−0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.76
$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1.18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2.87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	−2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	−2.90
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2.93
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.05

*Written as reductions; E^0 value refers to all components in their standard states: 1 *M* for dissolved species; 1 atm pressure for gases; the pure substance for solids and liquids.

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Potensial Sel (E_{sel})

- Sel volta menjadikan perubahan energi bebas reaksi spontan menjadi energi listrik
- Energi listrik ini berbanding lurus dengan beda potensial antara kedua elektroda (voltase) atau disebut juga potensial sel (E_{sel}) atau gaya electromotive (emf)
- Untuk proses spontan $E_{sel} > 0$, semakin positif E_{sel} semakin banyak kerja yang bisa dilakukan oleh sel
- Satuan yang digunakan 1 V = 1 J/C
- Potensial sel sangat dipengaruhi oleh suhu dan konsentrasi, oleh karena itu potensial sel standar diukur pada keadaan standar (298 K, 1 atm untuk gas, 1 M untuk larutan dan padatan murni untuk solid)

Persamaan NERST

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

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

$$\Delta G = -nFE_{sel} \qquad \text{dgn } \Delta G^o = -nFE^o_{sel}$$

$$-nFE_{sel} = -nFE^o_{sel} + RT \ln Q$$

$$E_{sel} = E^o_{sel} - (RT/nF) \ln Q$$

$$E_{sel} = E^o_{sel} - \frac{0{,}059}{n} \text{Log} \frac{(C)^c \ (D)^d}{(A)^a \ (B)^b}$$

Aplikasi Persamaan Nerst

- Saat Q < 1 shg [reaktan] > [produk] maka $E_{sel} > E^o_{sel}$
- Saat Q = 1 shg [reaktan] = [produk] maka $E_{sel} = E^o_{sel}$
- Saat Q > 1 shg [reaktan] < [produk] maka $E_{sel} < E^o_{sel}$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Sel elektrokimia → Sel kimia

→ Sel konsentrasi

Tentukan E_{sel}

1. $Cu|Cu^{2+}\ (0{,}1\ M)||\ Cu^{2+}\ (1M)|Cu$

$$E_{sel} = E^o_{sel} - \frac{0{,}059}{n} \operatorname{Log} \frac{Cu^{2+}\ (0{,}1M)}{Cu^{2+}(1M)}$$

2. Tentukan E_{sel} ,$Sn^{2+}(0{,}01M) + Pb_{(s)} \rightarrow Sn_{(s)} + Pb^{2+}\ (0{,}1)_{(aq)}$

E^o_{sel}, polaritas elektroda, arah reaksi, ΔG , ΔG^o

3. $Ni|Ni^{2+}\ (0{,}002\ M)||\ Ni^{2+}\ (0{,}5M)|Ni$

KESETIMBANGAN REAKSI

Keadaan setimbang $\Delta G = 0$, $E = 0$

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

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

$$\longrightarrow$$
$$\longleftarrow$$

$$\frac{PCL_5}{(PCL_3)(Cl_2)} = K_C$$

$$PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \Leftrightarrow PCl_{5(g)}$$

$$-nFE_{sel} = -nFE^o_{sel} + RT\ln\prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$K = \frac{[a_{oksidasi}]}{[a_{reduksi}]}$$

$$E_{sel} = E^o_{sel} - \frac{RT}{nF}\ln K$$

$$K = e^{\frac{nFE^o_{sel}}{RT}}$$

$$E^o_{sel} = \frac{RT}{nF}\ln K$$

$$E_{sel} = E^o_{sel} - \frac{0{,}059}{n}\,\mathrm{Log}\,\frac{(C)^c\,(D)^d}{(A)^a\,(B)^b}$$

$$E^o_{sel} = \frac{0{,}059}{n}\,\mathrm{Log}\,K$$

ENERGI BEBAS (ΔG)

$W = -\Delta G$

$\Delta G = -n F E$ $\qquad$ $\Delta G = -nFE_{sel}$

$\Delta G^o = -n F E^o$ $\qquad$ $\Delta G^o = -nFE^o_{sel}$

dimana : n = jumlah elektron terlibat

F = bilangan Farady = 96.500 coulomb/eq

E = potensial elektroda

$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$

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

$$\Delta G = \Delta G^o + \frac{2{,}3RT}{nF} \text{Log} \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + \frac{0{,}059}{n} \text{Log} \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b}$$

Setimbang $\Delta G = 0$

Soal Latihan

1. Tentukan konstanta ksetimbangan $Sn^{2+} + Pb_{(s)} \rightarrow Sn_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}$

2. Timbal dapat menggantikan perak dari larutannya:

   $Pb_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$

   Hitung K dan ΔG^{o} pada $25^{o}C$ untuk reaksi ini!

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Penentuan pH

$$pH = -\log [H+] \quad .$$

$$pH = -\log aH+$$

$$Pt \mid H_{2(g)} \mid H^{+}_{(H+)} \mid\mid H^{+}_{(std)} \mid H_{2(g)}$$

$$H^{+} + e- = \tfrac{1}{2} H_{2(g)} \qquad E^{o} = 0{,}0000\ V$$

$$E_{sel} = E^{o}_{sel} - 0{,}0591 \quad \log \frac{[oksidasi]}{[reduksi]}$$

$$E_{sel} = -0{,}059 \log \frac{(H^{+})}{(H^{+})_{std}}$$

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com

Menghitung pH

Contoh:

1. Diketahui suatu sel volta yang terdiri dari elektroda seng dan elektroda hidrogen

   $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$ $\quad E^o = -0,76$ volt

   $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ $\quad E^o = 0$ volt

   jika potensial sel ini 0,46 volt pada suhu 25^{o}C dan $[Zn^{2+}]$=1M, P_{H_2} =1 atm, hitunglah pH larutan disekitar elektroda hidrogen!

   Answer: $Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$

   $$E^o_{sel} = 0 - (-0,76 \text{ volt})$$
   $$= 0,76 \text{ volt}$$

Lanjutan...

$$E_{sel} = E^{o}_{sel} - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$0,46 = 0,76 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$0,46 = 0,76 + \frac{0,0591}{2} \log [H^+]^2$$

$$0,46 = 0,76 + 0,059 \log [H^+]$$

$$\log [H^+] = \frac{0,46 - 0,76}{0,059} = -5$$

$$pH = -\log [H^+] = 5$$

Hasil Kali Kelarutan (Ksp)

Pada kesetimbangan larutan, untuk menentukan elektrolit yang sedikit larut dapat digunakan Ksp.

$AgCl \longrightarrow Ag^{+} + Cl^{-}$

Ksp AgCl = $(Ag^{+})\ (Cl^{-})$

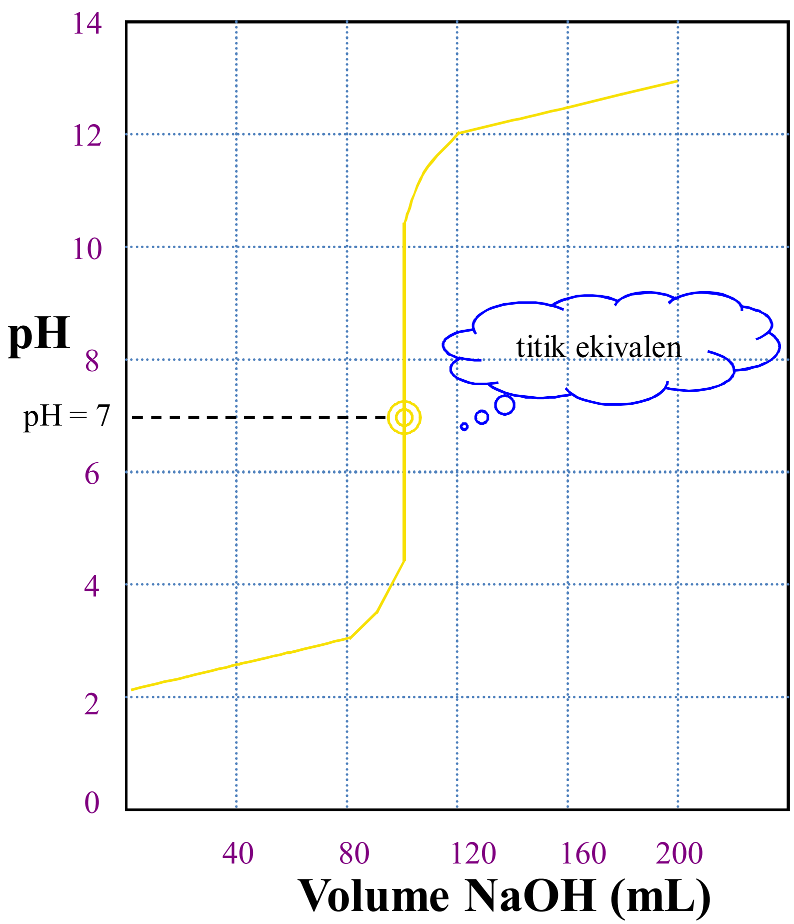
$$E_{sel} = E^{o}_{sel} - \frac{0{,}059}{n} \text{ Log Ksp}$$

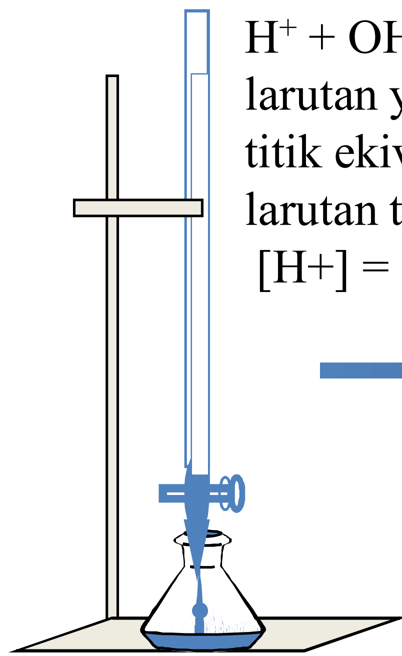
Diketahui Ksp PbI_2 $7{,}1 \times 10^{-9}$. Hitung potensial sel reaksi

$PbI_{2\ +\ 2e} \rightleftharpoons Pb_{(s)}\ 2I-$ $\qquad E^{o}\ _{sel} = -0{,}37$ V

Titrasi Potensiometri

Titrasi HCl oleh NaOH





Misalkan pada reaksi,

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

$H^+ + OH^- \Leftrightarrow H_2O$

larutan yang tervbentuk saat titik ekivalen (TE) NaCl, maka larutan tersebut netral (pH =7).

[H+] = [OH-] = 10^{-7} pada 25 C

ABBYY PDF Transformer 2.0 Click here to buy www.ABBYY.com