

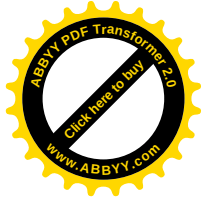
KESETIMBANGAN KIMIA

Tinjauan Termodinamika

NANIK DWI NURHAYATI, S.SI, M.SI

Blogg : <http://nanikdn.staff.uns.ac.id>

E-mail : nanikdn@uns.ac.id



Hitung koefisien aktifitas rata-rata larutan HCl 0,01 mol/kg

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

$$I = \frac{1}{2}((0,01 (1)^2 + 0,01 (1)^2))$$

$$I = 0,01$$

$$\begin{aligned} -\log \gamma_{\pm} &= 0,509 Z_A \cdot Z_B \sqrt{I} \\ &= 0,5 (1) (1) \sqrt{0,01} \\ &= 0,05 \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 0,889 \quad \text{tabel 0,9}$$

2. Hitung koefisien aktifitas rata2 larutan KCl 0,001 mol/kg pd25° C

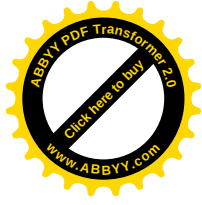
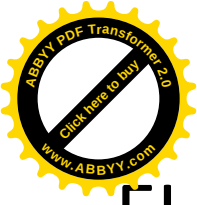
$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2}((0,001 (1)^2 + 0,001 (1)^2))$$

$$I = 0,001$$

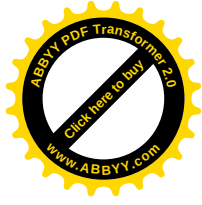
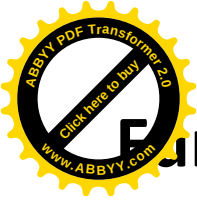
$$\begin{aligned} -\log \gamma_{\pm} &= 0,509 Z_A \cdot Z_B \sqrt{I} \\ &= 0,509 (1) (1) \sqrt{0,001} \\ &= 0,0161 \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 0,964 \quad \text{tabel 0,966}$$



ELEKTROKIMIA KESETIMBANGAN

- Sifat termodinamika larutan $\longrightarrow$ potensial & aktifitas kimia, Entalpi pembentukan standar ΔH_f° , fungsi Gibbs pembentukan standar ΔG_f°
- Larutan elektrolit mengandung ion-ion yang berinteraksi satu sama lain melalui muatan listriknya.
- Reaksi ion-ion yang melibatkan transfer elektron menjadi prinsip kerja pada sel elektrokimia, di mana reaksi-reaksi tersebut menghasilkan arus listrik.



Fungsi pembentukan termodinamika

Entalpi pembentukan ion-ion

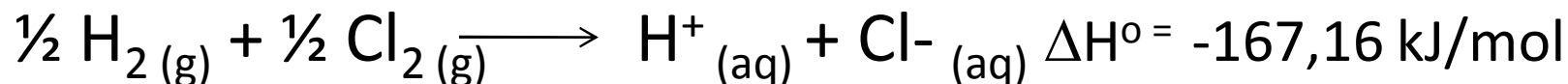
Konvensi: Entalpi pembentukan ion hidrogen adalah nol

$\Delta H_f^\circ (\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ pada segala temperatur

sehingga untuk menentukan entalpi pembantukan ion yang lain didasarkan pada pembentukan ion H^+

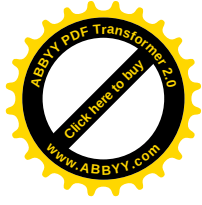
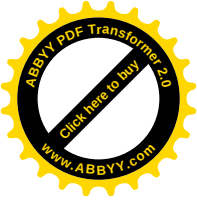
Contoh :

a. Tentukan $\Delta H_f^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq})$ pada reaksi:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq}) = \Delta H_f^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq})$$

Jadi entalpi ion Cl^- bertanggungjawab atas entalpi secara keseluruhan

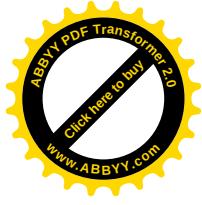
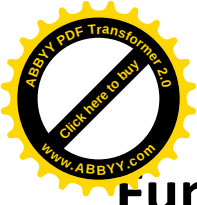


Tabel Fungsi Termodinamik standar ion dalam larutan pada 25o C

Ion	ΔH°_f (kJ/mol)	H° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG°_f (kJ/mol)
Cl ⁻	-167,2	+56,5	-131,2
Cu ²⁺	+64,8	-99,6	+65,5
H ⁺	0	0	0
K ⁺	-252,4	+102,5	-283,3
Na ⁺	-240,1	+59,0	-261,9
PO ₄ ³⁻	-1277	-221,8	-1019

b. Tentukan ΔH°_f (Ag⁺, aq) pada reaksi :

$$\begin{aligned} \text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} &\longrightarrow \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \quad \Delta H^{\circ} = -61,58 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H^{\circ} &= \Delta H^{\circ}_f (\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta H^{\circ}_f (\text{Cl}^-, \text{aq}) = -61,58 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H^{\circ}_f (\text{Ag}^+, \text{aq}) &= -61,58 \text{ kJ/mol} - (-167,16 \text{ kJ/mol}) \\ &= + 105,58 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

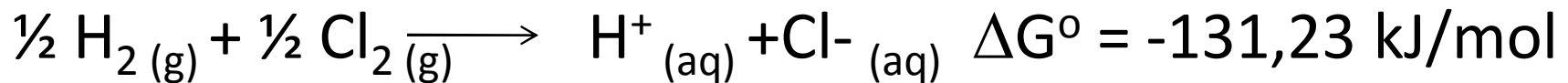


Fungsi Gibbs Pembentukan ion-ion

Konvensi: Fungsi Gibbs pembentukan standar ion H^+ didlm air=0, ΔG°_f (H^+ , aq) = 0 pada segala temperatur

sehingga untuk menentukan Fungsi Gibbs pembantukan ion yg lain didasarkan pada pembentukan ion H^+ .

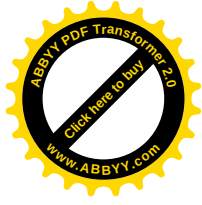
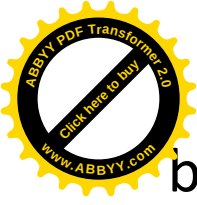
a. Tentukan ΔG°_f (Cl^- , aq) pada reaksi:



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f (\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta G^\circ_f (\text{Cl}^-, \text{aq}) = \Delta G^\circ_f (\text{Cl}^-, \text{aq})$$

Jadi ΔG°_f Cl^- bertanggungjawab secara keseluruhan.

Dari tabel diperoleh ΔG°_f (Cl^- , aq) = -131,23 kJ/mol



b. Tentukan ΔG°_f (Ag^+ , aq) pada reaksi:



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f (\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta G^\circ_f (\text{Cl}^-, \text{aq}) = -54,12 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_f (\text{Ag}^+, \text{aq}) &= -54,12 \text{ kJ/mol} - (-131,23 \text{ kJ/mol}) \\ &= +77,11 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

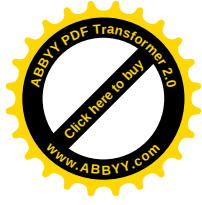
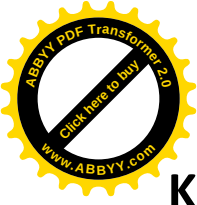
Fungsi Entropi ion-ion di dalam larutan

$S^\circ (\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ pada segala temperatur

S° zat terlarut tergantung sifat pelarut,

S^+ , ion mempunyai S lebih tinggi daripada H^+ di dalam air

S^- , ion mempunyai S lebih rendah daripada H^+ di dalam air



Kontribusi pada fungsi Gibbs pembentukan

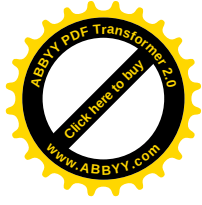
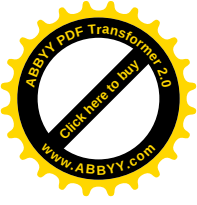
Besarnya nilai fungsi Gibbs adalah kontribusi dari beberapa peristiwa yang berkenaan dengan siklus termodinamika.

Contoh: Fungsi Gibbs pembentukan standar Cl⁻ dan Br⁻ didalam air berturut-turut adalah -131 kJ/mol dan -104 kJ/mol. Kontribusi terhadap nilai fungsi Gibbs tersebut adalah:

		$\Delta G^\circ / (\text{ kJ/mol})$	
		X=Cl	X= Br
Disosiasi H ₂ :	$\frac{1}{2} \text{ H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}(\text{g})$	+203	+203
Pengionan H:	$\text{H}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+1318	+1318
Hidrasi H ⁺ :	$\text{H}^+(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq})$	x	x
Disosiasi X ₂ :	$\frac{1}{2} \text{ X}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{X}(\text{g})$	+106	+82
Perolehan elektron X:	$\text{X}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{X}^-$	-355	-331
Hidrasi X ⁻ :	$\text{X}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{X}^-(\text{aq})$	y	y'
Keseluruhan: $\frac{1}{2} \text{ H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ X}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$		$\Delta G^\circ_f (\text{Cl}^-)$	$\Delta G^\circ_f (\text{Br}^-)$

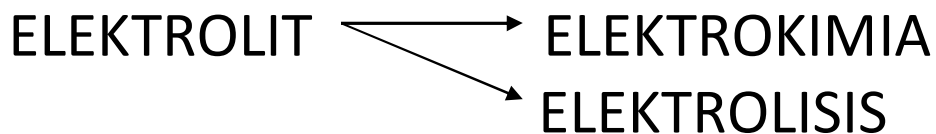
$$\Delta G^\circ_f (\text{Cl}^-, \text{aq}) = x + y + 1272 \text{ kJ/mol}$$

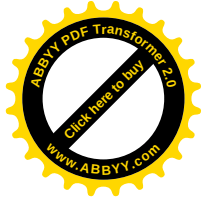
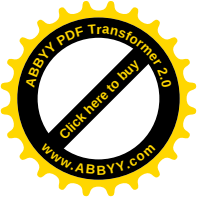
$$\Delta G^\circ_f (\text{Br}^-, \text{aq}) = x + y' + 1272 \text{ kJ/mol}$$



Sel Elektrokimia

- Sel Volta (sel galvanik) memanfaatkan reaksi spontan ($\Delta G < 0$) untuk membangkitkan energi listrik, selisih energi reaktan (tinggi) dengan produk (rendah) diubah menjadi energi listrik. Sistem melakukan kerja terhadap lingkungan
- Sel Elektrolisis memanfaatkan energi listrik untuk menjalankan reaksi non spontan ($\Delta G > 0$), lingkungan melakukan kerja terhadap sistem
- Kedua tipe sel menggunakan elektroda, yaitu zat yang menghantarkan listrik antara sel dan lingkungan dan dicelupkan dalam elektrolit (campuran ion) yang terlibat dalam reaksi atau yang membawa muatan





Elektrokimia

Apa itu elektrokimia?

Bidang ilmu yang mempelajari perubahan kimia yang disebabkan oleh energi listrik serta reaksi kimia yang menghasilkan listrik

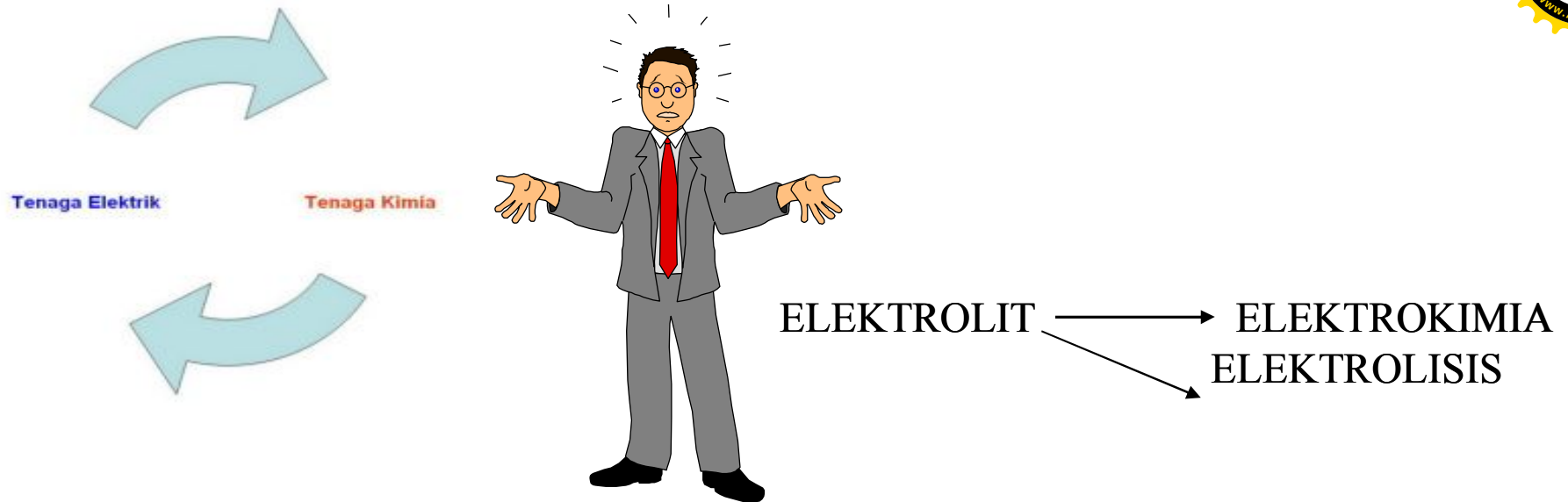
Reaksi apa saja?

Semua reaksi elektrokimia yang menyangkut perpindahan elektron yaitu reaksi oksidasi reduksi.

Sel elektroda terdiri 2 elektroda dan elektrolit. Kedua elektroda dihubungkan oleh penghantar luar, Setiap elektroda & elektrolit membentuk “setengah sel”. Kedua setengah sel dihubungkan dengan jembatan garam yang berfungsi sebagai tempat mengalirnya arus yang diangkut oleh ion.

Sel Galvani dapat menghasilkan energy listrik sebagai hasil reaksi kimia yang berlangsung spontan.

Dalam sel elektrolisis, arus listrik dari luar sel akan melangsungkan reaksi yang tidak spontan.

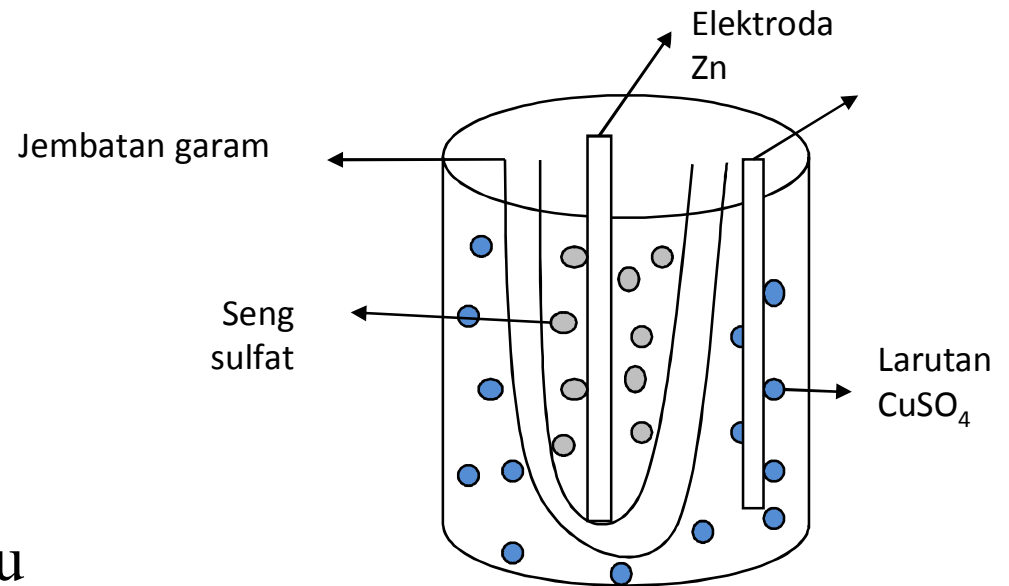


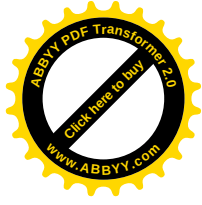
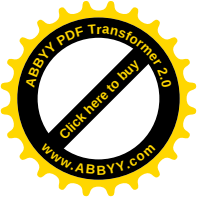
CARA PENULISAN SEL ELEKTROKIMIA :

1. Tulis setengah reaksi elektroda kanan & kiri serta harga E° sel
2. Samakan jumlah elektronnya, harga potensial jangan dikalikan
3. Jumlahkan ke 2 setengah reaksi serta harga E° sel
4. Tulis notasi sel yang terjadi
5. Tanda E° sel menunjukkan arah reaksi
+ = kiri ke kanan &
- = kanan ke kiri

Elektroda Zn (oksidasi) yang dicelupkan dalam seng sulfat

Elektroda Cu
(reduksi) dicelupkan
dalam CuSO_4
Bila kutub Zn
dihubungkan dengan
batang Cu





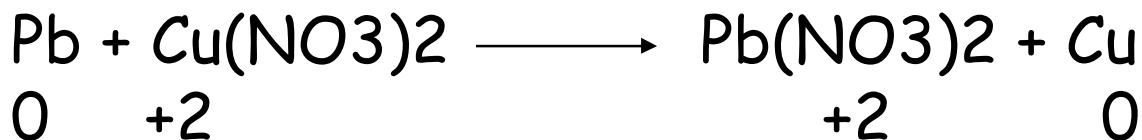
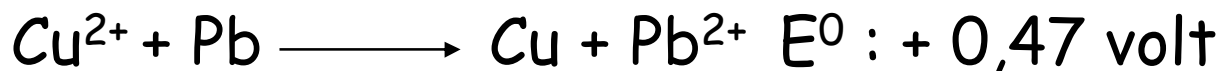
Elektroda

- Elektroda terbagi menjadi dua jenis yaitu anoda dan katoda

Setengah reaksi oksidasi terjadi di anoda. Elektron diberikan oleh senyawa teroksidasi (zat pereduksi/reduktan) dan meninggalkan sel melalui anoda $\longrightarrow$ donor elektron

Setengah reaksi reduksi terjadi di katoda. Elektron diambil oleh senyawa tereduksi (zat pengoksidasi/oksidan) dan masuk sel melalui katoda $\longrightarrow$ akseptor elektron

Reaksi logam Pb dengan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$



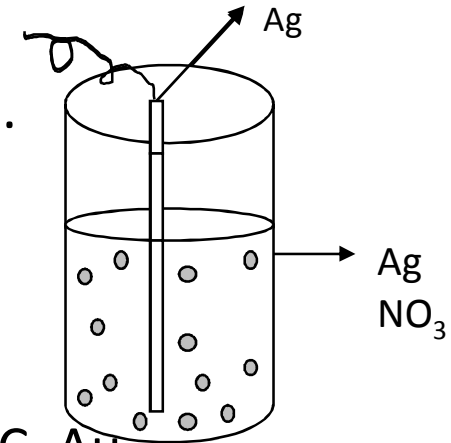
Jenis Elektroda

1. ELEKTRODA LOGAM – ION LOGAM



M menyatakan logam dan M^{n+} ion logam dalam larutan.

Misal : Pada elektroda perak, seng, tembaga



2. ELEKTRODA INERT/REDOKS

Tdk. Berperan langsung dlm. Reaksi kimia, Elektroda Pt, C, Au

Sel Tersusun $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ dan $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ dimasukkan kawat Pt

Notasi sel : $Pt | Fe^{3+} (xM) + Fe^{2+} (yM) || Ce^{4+} (aM) + Ce^{3+} (bM) | Pt$

3. ELEKTRODA PEMBANDING

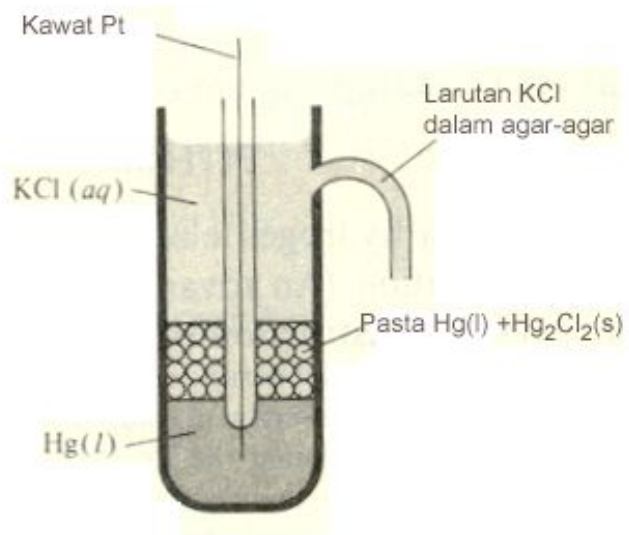
Sering dipakai di lab. , dipakai pd. Pengukuran potensial.

Yang termasuk dlm. Elektroda ini adalah :

a. ELEKTRODA KALOMEL

Elektroda kalomel jenuh yang dikenal EKJ

Jika larutannya KCl 1M disebut
elektroda kalomel standar



b. ELEKTRODA LOGAM-GARAM TAK LARUT

1. Perak - Perak Klorida (Ag | AgCl)

Reaksi ½ keseluruhan : $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ $E^0 = 0,22 \text{ V}$

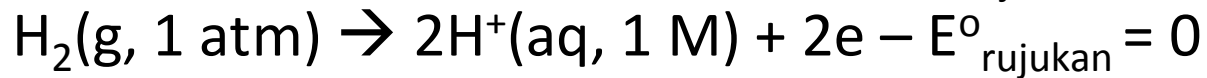
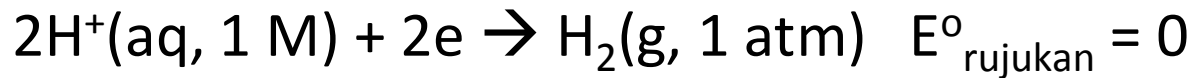
Notasi ½ sel : AgCl, KCl (xM) | Ag

2. ELEKTRODA Perak-Perak Bromida (Ag | AgBr)

Sistemnya seperti elektroda Ag | AgCl

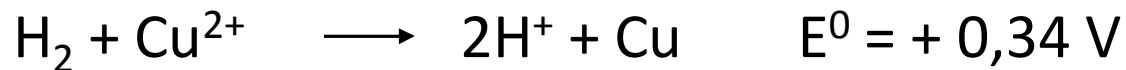
c. ELEKTRODA GAS (Hidrogen) or SHE

Mempunyai potensial = 0 Volt, pada tekanan 1 atm

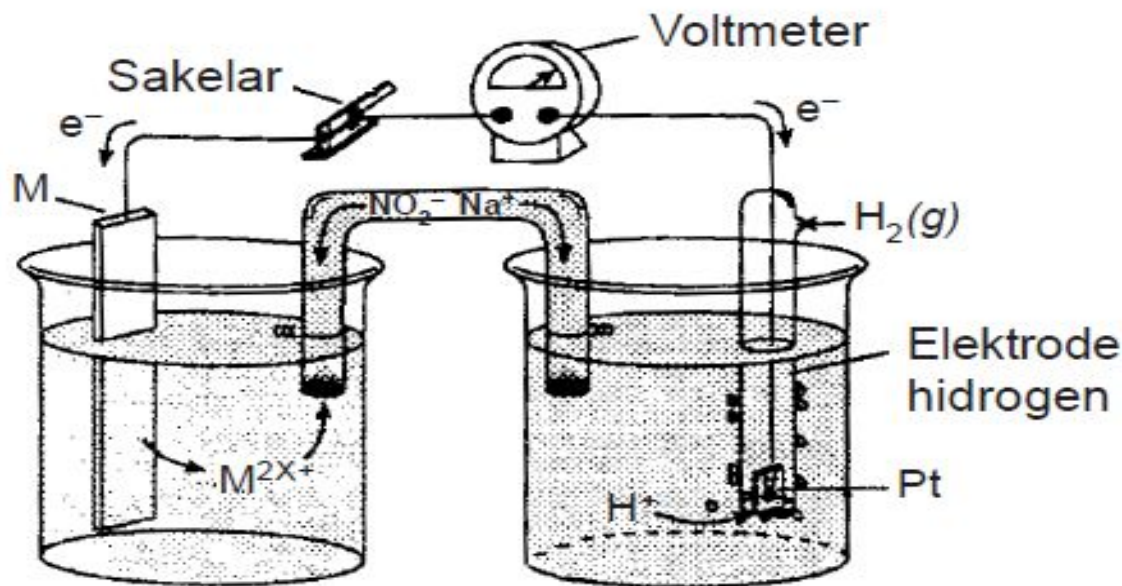


Jika kita susun sel yang satu elektroda Zn dan yang lain elektroda H standar, rx : $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ $E^\circ = -0,76 \text{ V}$

Elektroda Zn lebih negatif dari pd H, polaritas Zn negatif , H positif elektroda Cu dan elektroda H standar, reaksi :

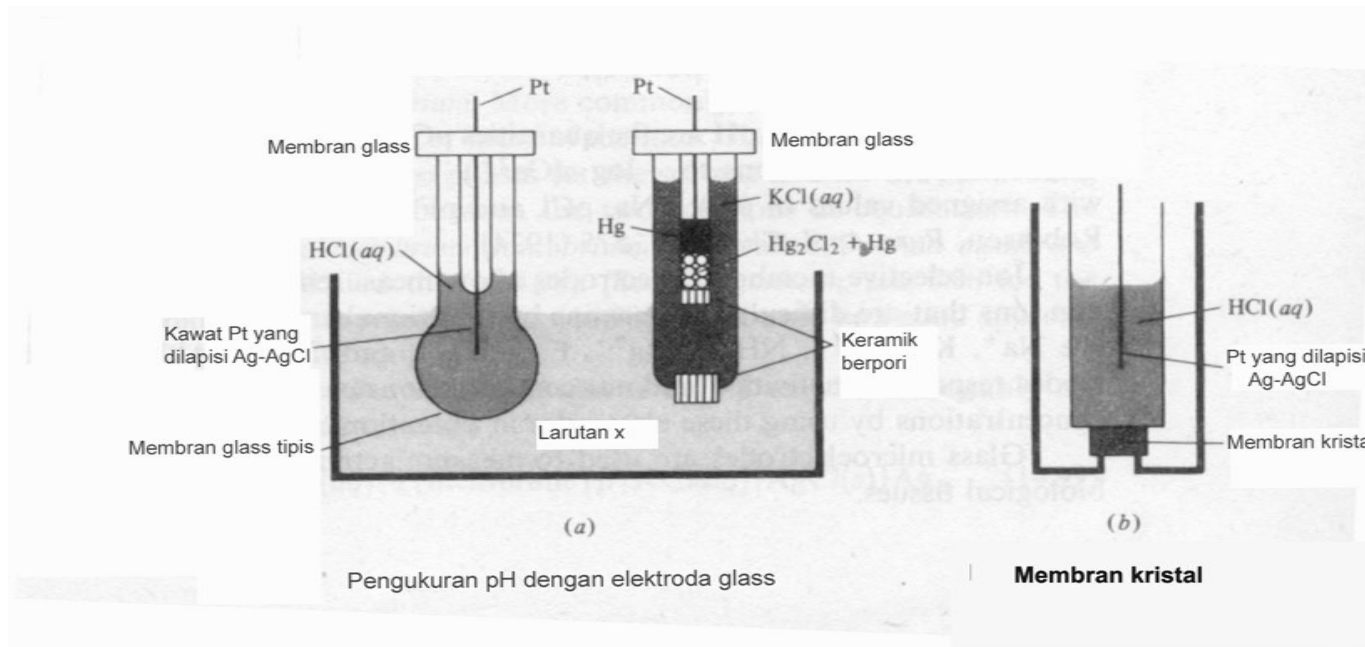


Elektroda H lebih negatif dari Cu, polaritas H negatif dan Cu positif



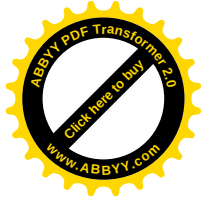
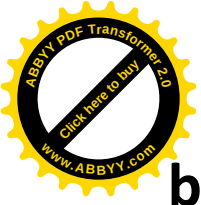
II. ELEKTRODA ION SELEKTIF

1. ELEKTRODA GELAS



2. ELEKTRODA MEMBRAN PADAT/KRISTAL

Elektroda ini selektif terhadap anion tertentu



b. ELEKTRODA SELEKTIF MOLEKULAR

1. ELEKTRODA ENZIM

Digunakan untuk penentuan enzim dan zat-zat yang berinteraksi dg enzim. Dapat untuk penentuan glukosa.

Contoh : Elektroda selektif amigdolin

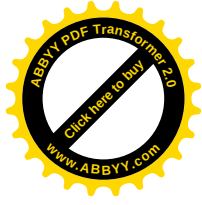
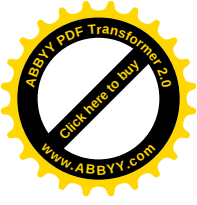
2. ELEKTRODA SELEKTIF GAS

Contoh elektroda ini :

- a. Membran hidrofobik bagi gas CO dan NH_3 .
- b. Elektroda selektif terhadap gas CO_2 , yang terdiri dari elektroda gelas sensitif terhadap ion H yang sekelilingnya diselimuti lapisan larutan Na_2CO_3 yang dapat menahan gas CO_2 . Elektroda ini sangat bermanfaat dalam bidang kimia lingkungan untuk analisa CO_2 yang terlarut dalam sampel air.

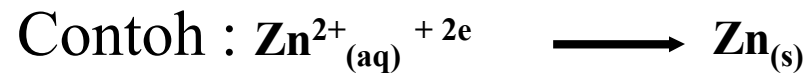
Terminologi Redoks

PROCESS	$\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	
OXIDATION - One reactant loses electrons - Reducing agent is oxidized - Oxidation number increases	Zinc loses electrons. Zinc is the reducing agent and becomes oxidized. The oxidation number of Zn increases from 0 to +2.	
REDUCTION - Other reactant gains electrons - Oxidizing agent is reduced - Oxidation number decreases	Hydrogen ion gains electrons. Hydrogen ion is the oxidizing agent and becomes reduced. The oxidation number of H^+ decreases from +1 to 0.	

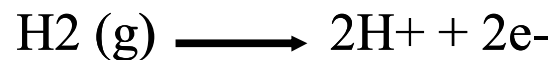


Setengah Reaksi Sel

A. REAKSI REDUKSI : Reaksi pengurangan biloks atau reaksi penerimaan elektron.



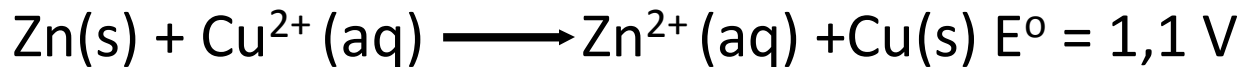
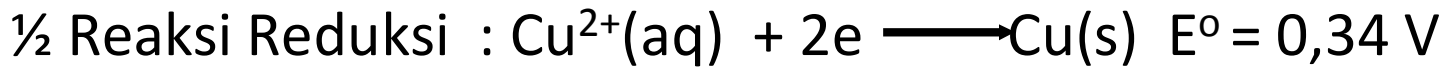
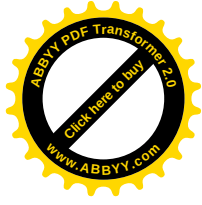
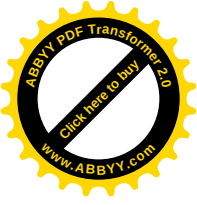
Biloks Zn berkurang dari 2+ menjadi 0 (melepaskan 2 elektron)



B. REAKSI OKSIDASI : Reaksi penambahan biloks atau reaksi pelepasan elektron

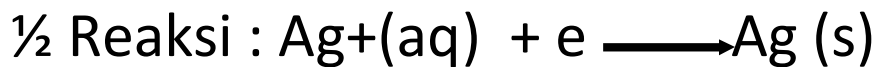
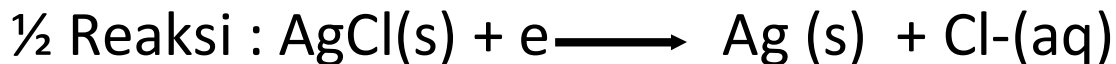
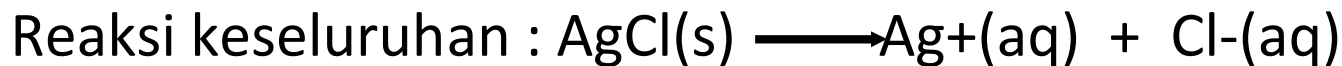


Biloks Cu bertambah dari 0 menjadi 2+ (melepaskan 2 elektron)



Contoh :

Nyatakan pelarutan AgCl(s) sebagai selisih dua setengah reaksi reduksi !



$\longrightarrow$ Bukan reaksi redoks, tetapi dapat dinyatakan dalam selisih dua setengah reaksi reduksi