

KESEIMBANGAN KIMIA

Seimbang → Kecepatan Reaksi **Pembentukan** = Kecepatan Reaksi **Penguraian** → **Keseimbangan Dinamis**

Untuk reaksi Reversibel



A dan B = reaktan

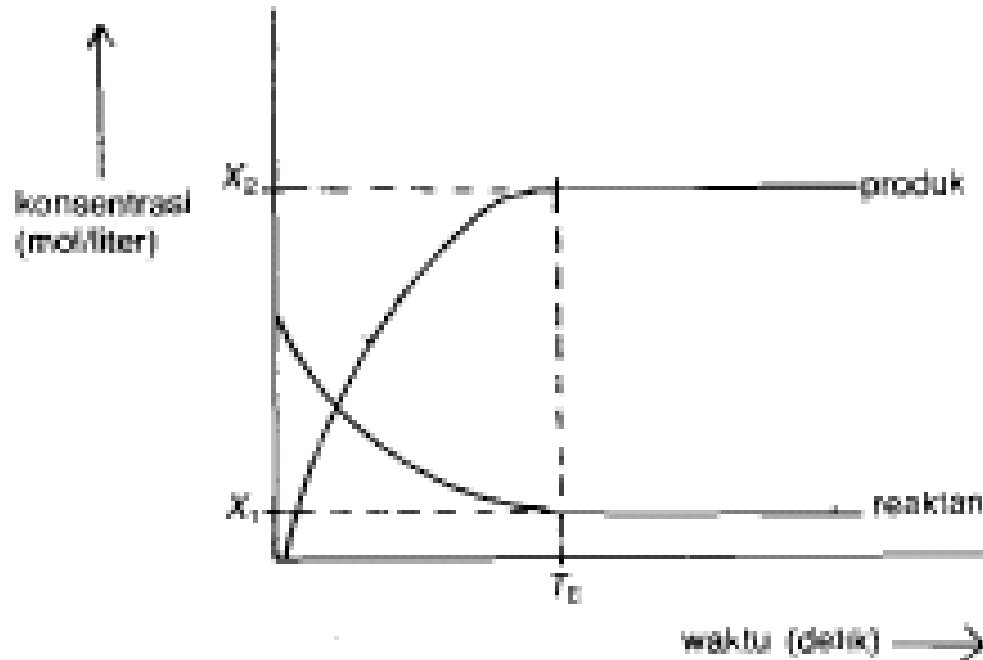
C dan D = produk

a , b , c , dan d = koefisien reaksi

Keadaan Seimbang: Kecepatan reaksi dari kiri ke kanan **sama dengan** kecepatan reaksi dari kanan ke kiri

KESEIMBANGAN KIMIA

Sistem *seimbang* → Sifat-sifat tertentu menjadi *konstan* dan dapat *diukur*



Asumsi: P & T konstan, Sistem Tertutup

KONSTANTA KESEIMBANGAN

Reaksi:



→ Sistem homogen

Pada keadaan seimbang:

$$K = \frac{[X]^x [Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b [C]^c} \quad \rightarrow \text{Hukum keseimbangan;} \\ K = \text{konstanta keseimbangan}$$

Jika produk dan reaktan dinyatakan dalam konsentrasi:

$$K_c = \frac{[A]_o [B]_o [C]_o}{[X]_o [Y]_o [Z]_o} \quad \text{Nilai K akan selalu tetap}$$

CONTOH PERHITUNGAN

K_c untuk reaksi di bawah ini pada suhu $23\text{ }^\circ\text{C}$ adalah 3.85.



▶ Berapa massa etil esetat pada sistem di atas, bila pada suhu $23\text{ }^\circ\text{C}$, 50 g asam asetat dicampur dengan 23 g etanol dan dibiarkan sampai mencapai keadaan seimbang?

▶ Sebelum reaksi dimulai jumlah mol awal CH_3COOH adalah $50/60$ mol (60 adalah berat molekul CH_3COOH), sedangkan jumlah mol awal etanol adalah $23/46$ (46 adalah berat molekul $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

▶ Misal: x adalah jumlah mol $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ pada saat keseimbangan,
 V adalah volume total campuran reaksi.

	$\text{CH}_3\text{COOH} +$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$+$	H_2O
jumlah mol awal:	$50/60$	$23/46$				
jumlah mol pada keseimbangan:	$50/60 - x$	$23/46 - x$		x		x

CONTOH PERHITUNGAN

$$K_c = 3.85 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$\begin{aligned} \text{jadi } 3.85 &= \frac{[x/V] [x/V]}{\left(\frac{50}{60} - x\right) \frac{1}{V} \left(\frac{23}{46} - x\right) \frac{1}{V}} \\ &= \frac{x^2}{\left(\frac{50}{60} - x\right) \left(\frac{23}{46} - x\right)} \end{aligned}$$

$$x = 0.4 \text{ mol}$$

K_p

Konstanta keseimbangan dalam fase gas \rightarrow dalam tekanan parsial

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Contoh Perhitungan

1. Untuk reaksi:



$K_c = 4.1 \times 10^{-31}$ pada 25 °C.

Nyatakan konstanta keseimbangan dalam K_p !

Dengan menggunakan hubungan $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ akan dapat dihitung nilai K_p berikut:

$$\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$$

$$K_p = K_c (RT)^0$$

$$\text{jadi } K_p = K_c$$

2. Perhatikan reaksi berikut yang berlangsung pada suhu 1000 K:



Hitung nilai K_p untuk reaksi di atas!

Untuk menghitung K_p kembali digunakan hubungan $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$.

Dalam reaksi ini $\Delta n = (2 + 1) - 2$

$$R = 0.08206 \text{ atm liter mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 1000 \text{ K}$$

$$K_p = 3.57 \times 10^{-3} (0.08206 \times 1000)^1 \\ = 0.29$$

Konstanta Keseimbangan Termodinamika



$$K = \frac{(a_X)^x (a_Y)^y (a_Z)^z \dots}{(a_A)^a (a_B)^b (a_C)^c \dots}$$

$$K = \frac{(f_X/f^\ominus)^x (f_Y/f^\ominus)^y (f_Z/f^\ominus)^z \dots}{(f_A/f^\ominus)^a (f_B/f^\ominus)^b (f_C/f^\ominus)^c \dots}$$
$$= \frac{(f_X/1)^x (f_Y/1)^y (f_Z/1)^z \dots}{(f_A/1)^a (f_B/1)^b (f_C/1)^c \dots}$$

f_A adalah fugasitas A dalam keadaan standar

f_B adalah fugasitas B dalam keadaan standar, dan seterusnya

Contoh Perhitungan

Contoh Perhitungan

Tuliskan konstanta keseimbangan termodinamika untuk reaksi-reaksi berikut:



$$1. K = \frac{(a_{\text{CaO}(s)}) (a_{\text{CO}_2(g)})}{(a_{\text{CaCO}_3(s)})} = \frac{1 (P_{\text{CO}_2})}{1} = P_{\text{CO}_2} = K_p$$

$$2. K = \frac{(a_{\text{CO}(g)}) (a_{\text{H}_2(g)})}{(a_{\text{C}(s)}) (a_{\text{H}_2\text{O}(g)})} = \frac{(P_{\text{CO}}) (P_{\text{H}_2})}{1(P_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p$$

$$3. K = \frac{(a_{\text{H}^+(aq)}) (a_{\text{CH}_3\text{COO}^-(aq)})}{(a_{\text{CH}_3\text{COOH}(aq)})} = \frac{[\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_c$$

$$4. K = \frac{(a_{\text{Mn}^{2+}(aq)}) (a_{\text{H}_2\text{O}(l)})^2 (a_{\text{Cl}_2(g)})}{(a_{\text{MnO}_2(s)}) (a_{\text{H}^+(aq)})^4 (a_{\text{Cl}^-(aq)})^2} = \frac{(\text{Mn}^{2+}) P_{\text{Cl}_2}}{[\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^2} = K$$

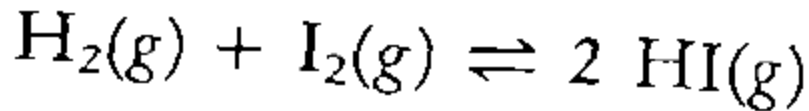
Terlihat pada contoh di atas bila diasumsikan bahwa sifat-sifat ideal dapat dipertahankan, maka untuk reaksi (1) dan reaksi (2) $K = K_p$, untuk reaksi (3) $K = K_c$, tetapi pada reaksi (4) dalam persamaan terdapat tekanan dan konsentrasi, sehingga tidak dapat dinyatakan dengan K_c atau K_p .

SISTEM HOMOGEN

Sistem homogen adalah sistem dengan spesies-spesies yang berada dalam fasa yang sama

Konstanta kesetimbangan ditentukan dengan *metode statik*

→ Sejumlah tertentu reaktan dimasukkan kedalam wadah tertutup , kemudian wadah dimasukkan kedalam termostat sampai keseimbangan akhirnya tercapai, setelah itu dianalisa konsentrasi-konsentrasinya.



jumlah mol awal:

α

β

γ

pada suhu T °C

jumlah mol pada

keseimbangan:

$\alpha - x$

$\beta - x$

$2x$

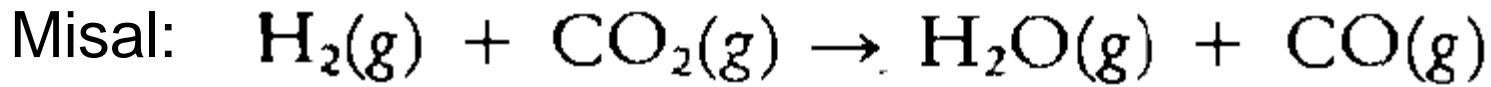
SISTEM HOMOGEN

$(\alpha - x)/V$, $(\beta - x)/V$, dan $2 x/V$ bila volume total $\approx V$ liter
jadi $K = (a_{\text{HI(g)}})^2 / (a_{\text{H}_2(\text{g})} a_{\text{I}_2(\text{g})}) = P_{\text{HI}}^2 / P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}$
 $= K_c = (2 x/V)^2 / (\alpha - x/V) (\beta - x/V) =$
 $= 4 x^2 / (\alpha - x) (\beta - x)$

Dapat juga ditentukan dengan **metode dinamik**:

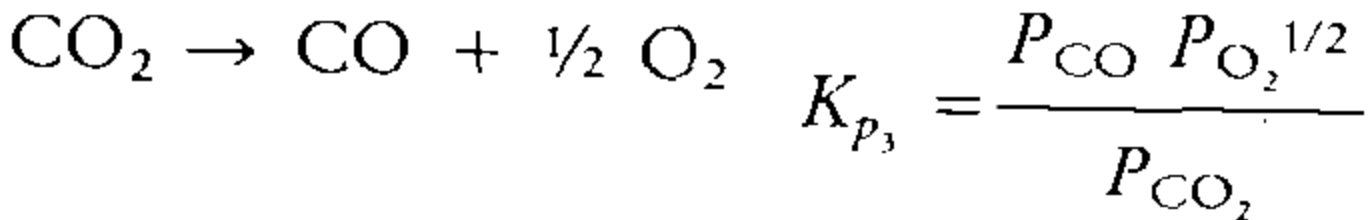
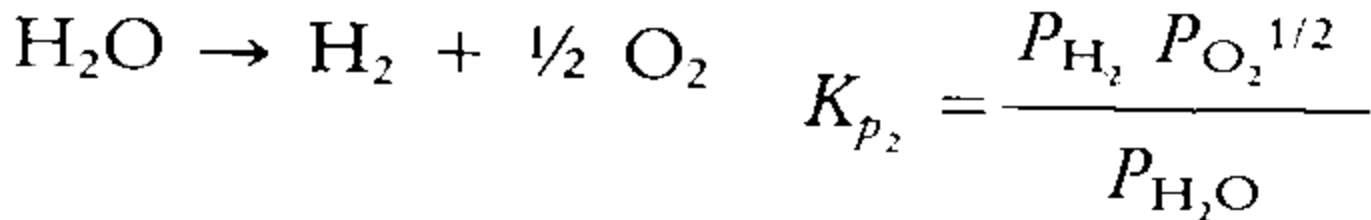
Spesies reaktan dialirkan dalam sebuah tabung (dengan T tertentu) dan kecepatan aliran diatur tidak terlalu cepat sehingga kesetimbangan tercapai. (Nerst dan Haber, 1904)

METODE ALIRAN



$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}$$

Konstanta kesetimbangan suatu reaksi dapat ditentukan dengan konstanta reaksi yang lain:



HUBUNGAN ANTAR KONSTANTA KESETIMBANGAN

$$\left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2}} \right) = \left(\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \times \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}} \right)$$

atau

$$K_{P_3} = K_{P_2} \times K_{P_1}$$

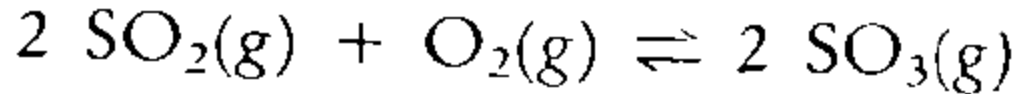
PRINSIP Le Chatelier (1888)

“Setiap **perubahan** pada salah satu sistem keseimbangan akan **menggeser posisi keseimbangan** ke arah tertentu yang akan menetralkan / meniadakan pengaruh variabel yang berubah tadi”

Misal:

-Reaksi endotermik → Naiknya suhu menggeser keseimbangan ke arah keseimbangan produk

1. PENGARUH PERUBAHAN KONSENTRASI



Bila ke dalam sistem ditambahkan gas oksigen, maka posisi keseimbangan akan bergeser untuk menetralkan efek penambahan oksigen, caranya dengan jalan mereaksikan O_2 dengan SO_2 untuk membentuk SO_3 sehingga jumlah O_2 akan dapat dikurangi. Jadi dalam hal ini keseimbangan akan bergeser ke arah pembentukan produk (perhatikan: karena O_2 bereaksi dengan SO_2 , pengurangan O_2 juga akan mengurangi SO_2).

2. PENGARUH PERUBAHAN TEKANAN



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$
$$= \frac{(n_{\text{NO}}/V)^2 (n_{\text{O}_2}/V)}{(n_{\text{NO}_2}/V)^2} = \left(\frac{n_{\text{NO}}^2 n_{\text{O}_2}}{n_{\text{NO}_2}} \right) \frac{1}{V}$$

Bila tekanan dinaikkan, volume akan mengecil (pada suhu tetap). Bila volume mengecil, agar nilai K_c tetap menurut persamaan 7.6 nisbah $\frac{(n_{\text{NO}_2})^2 (n_{\text{O}_2})}{(n_{\text{NO}})^2}$

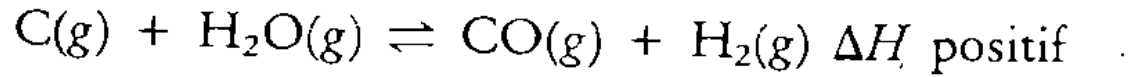
akan mengecil.

Jika $\frac{(n_{\text{NO}_2})^2 (n_{\text{O}_2})}{(n_{\text{NO}})^2}$ mengecil hal ini berarti jumlah mol NO

dan O₂ pada keseimbangan yang baru harus berkurang sedang jumlah NO₂ harus meningkat, artinya reaksi akan bergeser ke kiri.

3. PENGARUH PERUBAHAN SUHU

Perhatikan keseimbangan berikut yang dijaga pada tekanan tetap:

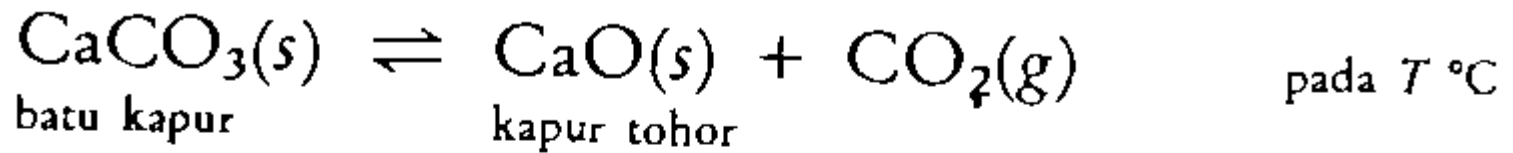


Reaksi pembentukan bersifat endotermik, sedangkan reaksi kebalikan bersifat eksotermik. Jika suhu dinaikkan, keseimbangan akan bergeser ke kanan, ke arah reaksi yang endotermik sehingga pengaruh kenaikan suhu dapat dikurangi.

SISTEM HETEROGEN

Reaksi berlangsung antara dua fasa atau lebih

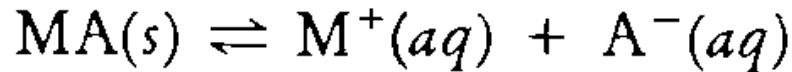
Contoh:



Pada saat keseimbangan dapat ditulis:

$$K = \frac{a_{\text{CaO}(s)} a_{\text{CO}_2(g)}}{a_{\text{CaCO}_3(s)}} = \frac{1 \cdot P_{\text{CO}_2}}{1} = P_{\text{CO}_2} = K_P$$

KESEIMBANGAN KELARUTAN, HASIL KALI KELARUTAN DAN PENGENDAPAN



Konstanta keseimbangan termodinamikanya dapat ditulis:

$$K = \frac{(a_{M^+(aq)})(a_{A^-(aq)})}{(a_{MA(s)})}$$

$$K = K_c = \frac{[M^+][A^-]}{1} = [M^+][A^-] = K_{sp} \text{ pada } T \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$K_{sp} [\text{Fe}(\text{OH})_3] = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 \quad \text{pada } T \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$K_{sp} [\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \quad \text{pada } T \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$K_{sp} [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

CONTOH PERHITUNGAN

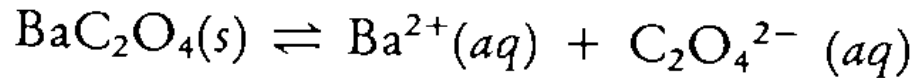
1. Hitung konsentrasi larutan jenuh perak klorida bila $K_{sp}(\text{AgCl})$ pada $25\text{ }^\circ\text{C}$ adalah $1.6 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ liter}^{-2}$. Misalnya x adalah banyaknya mol AgCl yang larut dalam satu liter larutan jenuh AgCl. Jadi x mol AgCl akan menghasilkan x mol Ag^+ dan x mol Cl^- .

$$\begin{aligned}K_{sp}(\text{AgCl}) &= 1.6 \times 10^{-10} \\ &= (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) \\ &= (x)(x) \\ &= x^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{jadi jumlah AgCl yang larut} &= x \\ &= (1.6 \times 10^{-10})^{1/2} \\ &= 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol liter}^{-1}\end{aligned}$$

CONTOH PERHITUNGAN

2. Bila kelarutan barium oksalat dalam air adalah 2.25×10^{-2} gram/liter. Hitung $K_{sp}(\text{BaC}_2\text{O}_4)$! Barium oksalat akan membentuk keseimbangan kelarutan sebagai berikut:



Berat molekul $\text{BaC}_2\text{O}_4 = 137 + 24 + 64 = 225$

Jadi kelarutan dinyatakan dalam mol/liter

$$\begin{aligned} &= 2.25 \times 10^{-2} / 225 \\ &= 10^{-4} \text{ mol/liter} \end{aligned}$$

1 mol $\text{BaC}_2\text{O}_4(s)$ akan menghasilkan 1 mol Ba^{2+} dan 1 mol $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Jadi $(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-4} \text{ mol liter}^{-1}$

$(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{-4} \text{ mol liter}^{-1}$

Jadi $K_{sp} = (\text{Ba}^{2+})(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ liter}^{-2}$.

EFEK ION SENAMA

Misalkan pada sistem berikut kita menambahkan ion Cl^- dari sumber lain, katakan dari HCl.



Akibat penambahan tadi, keseimbangan akan bergeser ke kiri dan pada keseimbangan yang baru, akan terdapat tambahan endapan AgCl, konsentrasi ion Ag^+ akan lebih sedikit sedangkan konsentrasi ion Cl^- akan bertambah. Hal seperti ini dinamakan sebagai *efek ion senama*. Secara umum dapat dikatakan bahwa kelarutan suatu elektrolit akan berkurang bila dilarutkan dalam larutan yang mengandung ion yang senama (ion yang sama) bila dibandingkan dengan kelarutan dalam air murni.

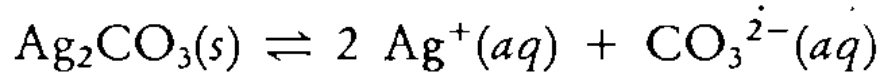
CONTOH PERHITUNGAN

Contoh Perhitungan

Berapa kelarutan perak karbonat dalam 0.10 M Na_2CO_3 ?

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8.1 \times 10^{-12} \text{ pada } 25^\circ\text{C}$$

Misalnya s = kelarutan Ag_2CO_3 dinyatakan dalam molar.



Pada keseimbangan, akan terdapat tambahan 0.1 mol CO_3^{2-} yang berasal dari $\text{Na}_2\text{CO}_3(aq)$. Karena itu pada keseimbangan konsentrasi, total ionnya adalah sebagai berikut:

$$(\text{Ag}^{2+}) = 2s \text{ mol liter}^{-1}$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = (s + 0.10) \text{ mol liter}^{-1}$$

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (\text{Ag}^+)^2 (\text{CO}_3^{2-}) \\ &= (2s)^2 (0.10 + s) = 8.1 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

Tetapi dapat kita duga bahwa nilai s akan jauh lebih kecil dari 0.1 jadi dapat dianggap $(0.10 + s) \approx 0.10$, sehingga didapat:

$$(2s)^2 (0.10) = 8.1 \times 10^{-12}$$

$$4s^2 (0.10) = 8.1 \times 10^{-12}$$

$$s^2 = 20.25 \times 10^{-12}$$

$$s = 4.5 \times 10^{-6} \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3/\text{liter}$$

EFEK GARAM

Penambahan ion yang tidak senama sampai batas-batas tertentu juga akan mempengaruhi keseimbangan. Penambahan ion yang tidak senama cenderung untuk meningkatkan kelarutan. Penambahan ion yang tidak senama dikenal sebagai *efek garam*.

PENGENDAPAN

Nilai hasil kali kelarutan dapat digunakan untuk menduga bilamana pengendapan akan terjadi jika dua elektrolit dicampurkan. Misalnya ingin diketahui apakah bila larutan $0.1 \text{ M Pb}^{2+}(\text{aq})$ dan $0.1 \text{ M SO}_4^{2-}(\text{aq})$ pada 25°C dicampur akan membentuk endapan PbSO_4 atau tidak.

Untuk menentukan apakah pengendapan akan terjadi atau tidak, kita harus mengetahui nilai K_{sp} PbSO_4 pada 25°C , nilainya ternyata adalah 1.6×10^{-8} jadi $K_{sp} = (\text{Pb}^{2+})(\text{SO}_4^{2-}) = 1.6 \times 10^{-8}$

Hasil kali ion larutan yang dicampur adalah $(\text{Pb}^{2+})(\text{SO}_4^{2-})$ yang nilainya $(0.1)(0.1) = 10^{-2}$ yang ternyata jauh lebih besar daripada hasil kali kelarutannya. Dengan demikian, akan terjadi pengendapan. Secara umum dapat dikatakan bahwa jika hasil kali ion lebih kecil daripada K_{sp} tidak akan terjadi pengendapan, tetapi bila hasil kali ion lebih besar daripada K_{sp} , pengendapan akan terjadi.