

9 Asam dan Basa

Kimia asam basa menjadi inti kimia sejak dari zaman kuno sampai zaman modern ini, dan memang sebagian besar kimia yang dilakukan di laboratorium di zaman dulu adalah kimia asam basa. Ketika kimia mulai menguat di bidang studi teoritisnya di akhir abad ke-19, topik pertama yang ditangani adalah kimia asam basa. Akibat dari serangan teoritis ini, kimia menjadi studi yang sangat kuantitatif. Jadi, bab ini sangat kuantitatif dibanding bab lain. Dalam bab, konsep penting seperti konsentrasi ion hidrogen, konstanta ionisasi, hidrolisis, kurva titrasi, larutan buffer, dan indikator akan didiskusikan. Konsep ini sangat mendasar dalam kimia, dan sukar bagi Anda mempelajari kimia kimia tanpa konsep ini.

9.1 Pembentukan konsep asam dan basa

Sebagian besar bahan kimia yang umum kita jumpai adalah asam dan basa. Namun, hanya belakangan ini saja kimiawan dapat menyimpan dan menggunakan dengan bebas berbagai asam basa dalam raknya di laboratorium.

Satu-satunya asam yang diketahui alkimia di zaman dulu adalah asam asetat yang tak murni, dan basa yang dapat mereka gunakan adalah kalium karbonat kasar yang didapatkan dari abu tanaman. Di abad pertengahan, kimiawan Arab mengembangkan metoda untuk menghasilkan asam mineral semacam asam hidrokloratatau asam nitrat dan menggunakannya. Demikia juga basa-basa. Bahkan, kata “alkali”, nama umum untuk basa kuat, berasal dari bahasa Arab.

Di zaman modern, peningkatan populasi dan dengan perlahan naiknya standar mengakibatkan kebutuhan berbagai bahan juga meningkat. Misalnya, sabun, awalnya merupakan barang mewah dan mahal, kini menjadi tersedia luas. Akibatnya, kebutuhan natrium karbonat, bahan baku sapon, emingkat dengan tajam. Kebutuhan pakaian juga meningkat, yang menyebabkan peningkatan berbagai bahan kimia untuk pewarna dan sejenisnya. Untuk memenuhi kebutuhan ini, kini menghasilkan sejumlah cukup asam dan basa bukan masalah yang sederhana. Inilah awal munculnya industri kimia.

Di pertengahan abad ke-17, kimiawan Jerman Johann Rudolf Glauber (1604-1670), yang tinggal di Belanda, menghasilkan dan menjual tidak hanya berbagai asam dan basa, tetapi juga banyak alat kimia. Dalam hal ini ia dapat disebut insinyur kimia pertama. Ia juga menjual natrium sulfat sebagai obat mujarab dan mendapat keuntungan besar dari usaha ini.

Studi mendasar tentang asam basa dimulai di zaman yang sama. Boylem rekan sezaman dengan Glauber, menemukan metoda penggunaan pewarna yang didapatkan dari berbagai tumbuhan semacam Roccella sebagai indikator reaksi asam basa.¹³ Di saat-saat itu, telah diketahui bahwa asam dan basa mempunyai sifat berlawanan dan dapat meniadakan satu sama lain. Sebelum perkembangan kimia, asam didefinisikan sebagai sesuatu yang masam, dan alkali sebagai sesuatu yang akan menghilangkan, atau menetralkan efek asam.

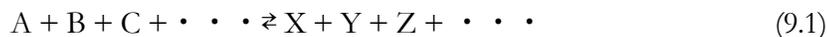
Awalnya ada kebingungan tentang sifat dasar asam. Oksigen awalnya dianggap sebagai komponen penting asam. Bahkan nama “oksigen” berasal dari bahasa Yunani, yang berarti “membuat sesuatu masam”. Di pertengahan abad ke-19, Davy menemukan bahwa hidrogen klorida (larutan dalam airnya adalah asam hidroklorida) tidak mengandung oksigen, dan dengan demikian membantah teori bahwa oksigen adalah komponen penting dalam asam. Ia, sebagai gantinya, mengusulkan bahwa hidrogen adalah komponen penting asam.

Sifat asam pertama diketahui dengan kuantitatif pada akhir abad ke-19. Di tahun 1884, kimiawan Swedia Svante August Arrhenius (1859-1927) mengusulkan **teori disosiasi elektrolit** yang menyatakan bahwa **elektrolit** semacam asam, basa dan garam terdisosiasi menjadi ion-ion komponennya dalam air. Ia lebih lanjut menyatakan bahwa beberapa elektrolit terdisosiasi sempurna (**elektrolit kuat**) tetapi beberapa hanya terdisosiasi sebagian (**elektrolit lemah**). Teori asam basa berkembang dengan cepat belandaskan teori ini.

9.2 Teori asam basa

a Kesetimbangan kimia

Bila zat A, B dan C berubah menjadi X, Y dan Z dan secara simultan X, Y dan Z berubah menjadi A, B dan C, proses gabungan ini disebut reaksi reversibel dan diungkapkan dengan persamaan bertanda panah ganda di bawah ini.



Zat di sebelah kiri tanda panah disebut dengan reaktan, dan zat di sebelah kanan disebut produk.

¹³ Anda harus ingat bahwa kita berhutang budi pada Boyle dalam penggunaan kertas lakmus.

Di tahap awal reaksi, konsentrasi produk rendah, dan akibatnya laju reaksi balik juga rendah. Dengan berjalannya reaksi, laju reaksi balik akan meningkat, dan sebaliknya laju reaksi maju semakin rendah. Ketika akhirnya laju dua reaksi sama, nampaknya seolah tidak ada reaksi lagi. Keadaan semacam ini disebut dengan kesetimbangan kimia. Pada kesetimbangan, konsentrasi komponen bervariasi bergantung pada suhu.

Konsentrasi tiap komponen (biasanya dalam mol dm⁻³) misalnya komponen A, disimbolkan dengan [A]. Maka konstanta kesetimbangan K didefinisikan sebagai

$$K = ([X][Y][Z] \cdot \cdot \cdot) / ([A][B][C] \cdot \cdot \cdot) \quad (9.2)$$

b Kesetimbangan disosiasi elektrolit

Reaksi disosiasi, yakni ketika elektrolit AB melarut di air dan terdisosiasi menjadi komponennya A⁻ dan B⁺ disebut dengan disosiasi elektrolit atau ionisasi. Reaksi ini juga merupakan reaksi reversibel.



Kesetimbangan disosiasi elektrolit disebut dengan kesetimbangan disosiasi elektrolit. Konstanta kesetimbangannya disebut dengan konstanta disosiasi elektrolit. Konstanta ini didefinisikan sebagai berikut.

$$K = [A^-][B^+] / [AB] \quad (9.4)$$

[AB], [A⁻] dan [B⁺] adalah konsentrasi kesetimbangan AB, A⁻ dan B⁺.

Pada derajat tertentu air juga terdisosiasi. Konstanta disosiasi air didefinisikan sebagai berikut.



Konstanta hasil kali ion air K_w didefinisikan sebagai:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \text{ (298,15 K)} \quad (9.6)$$

Persamaan ini berlaku tidak hanya untuk air murni tetapi juga bagi larutan dalam air.

Jadi, dalam larutan asam, $[H^+]$ lebih besar dari $[OH^-]$. Konsentrasi ion hidrogen $[H^+]$ dalam HCl 1 molar adalah $[H^+] = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (elektrolit kuat) dan konsentrasi $[H^+]$ dalam 1 molar NaOH adalah $[H^+] = 10^{-14}/[OH^-] = 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$. Hal ini menyatakan bahwa $[H^+]$ larutan berubah sebesar 10^{14} dari HCl 1 M ke NaOH 1M. Lebih lanjut, $[H^+]$ larutan dalam air biasanya cukup kecil. Jadi, akan lebih mudah bila digunakan skala pH, yakni skala logaritma berbasis 10

$$\text{pH} = -\log [H^+] \quad (9.7)$$

c Teori disosiasi elektrolit Arrhenius

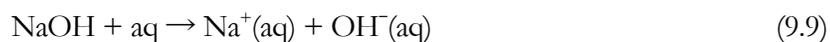
Di tahun 1886, Arrhenius mengusulkan teori disosiasi elektrolit, dengan teori ini ia mendefinisikan asam basa sebagai berikut:

Teori asam basa Arrhenius

asam: zat yang melarut dan mengion dalam air menghasilkan proton (H^+)

basa: zat yang melarut dan mengion dalam air menghasilkan ion hidroksida (OH^-)

Dengan demikian, keasaman asam klorida dan kebasaan natrium hidroksida dijelaskan dengan persamaan berikut:



(aq) menandai larutan dalam air.

Walaupun teori Arrhenius baru dan persuasif, teori ini gagal menjelaskan fakta bahwa senyawa semacam gas amonia, yang tidak memiliki gugus hidroksida dan dengan demikian tidak dapat menghasilkan ion hidroksida menunjukkan sifat basa.

Proton, H^+ , adalah inti atom hidrogen dan tidak memiliki sebuah elektron pun. Jadi dapat diharapkan proton jauh lebih kecil dari atom, ion atau molekul apapun. Karena H_2O memiliki kepolaran yang besar, proton dikelilingi dan ditarik oleh banyak molekul air, yakni terhidrasi

(keadaan ini disebut hidrasi). Dengan kata lain, proton tidak akan bebas dalam air. Bila proton diikat dengan satu molekul H_2O membentuk ion hidronium H_3O^+ , persamaan disosiasi elektrolit asam klorida adalah:



Karena telah diterima bahwa struktur nyata dari ion hidronium sedikit lebih rumit, maka proton sering hanya dinyatakan sebagai H^+ bukan sebagai H_3O^+ .

d Teori Brønsted dan Lowry

Di tahun 1923, kimiawan Denmark Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) dan kimiawan Inggris Thomas Martin Lowry (1874-1936) secara independen mengusulkan teori asam basa baru, yang ternyata lebih umum.

Teori Brønsted dan Lowry

asam: zat yang menghasilkan dan mendonorkan proton (H^+) pada zat lain

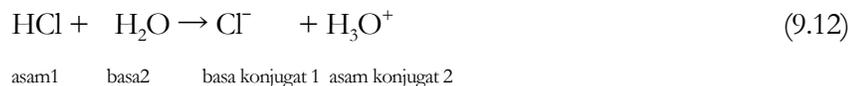
basa: zat yang dapat menerima proton (H^+) dari zat lain.

Berdasarkan teori ini, reaksi antara gas HCl dan NH_3 dapat dijelaskan sebagai reaksi asam basa, yakni



simbol (g) dan (s) menyatakan zat berwujud gas dan padat. Hidrogen klorida mendonorkan proton pada amonia dan berperan sebagai asam.

Menurut teori Brønsted dan Lowry, zat dapat berperan baik sebagai asam maupun basa. Bila zat tertentu lebih mudah melepas proton, zat ini akan berperan sebagai asam dan lawannya sebagai basa. Sebaliknya, bila suatu zat lebih mudah menerima proton, zat ini akan berperan sebagai basa. Dalam suatu larutan asam dalam air, air berperan sebagai basa.



Dalam reaksi di atas, perbedaan antara HCl dan Cl⁻ adalah sebuah proton, dan perubahan antar keduanya adalah reversibel. Hubungan seperti ini disebut hubungan konjugat, dan pasangan HCl dan Cl⁻ juga disebut sebagai pasangan asam-basa konjugat.

Larutan dalam air ion CO₃²⁻ bersifat basa. Dalam reaksi antara ion CO₃²⁻ dan H₂O, yang pertama berperan sebagai basa dan yang kedua sebagai asam dan keduanya membentuk pasangan asam-basa konjugat.

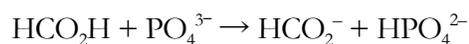


Zat disebut sebagai amfoter bila zat ini dapat berperan sebagai asam atau basa. Air adalah zat amfoter yang khas. Reaksi antara dua molekul air menghasilkan ion hidronium dan ion hidroksida adalah contoh khas reaksi zat amfoter



Contoh soal 9.1 pasangan asam basa konjugat

Tandai pasangan asam basa konjugat dalam reaksi berikut



Jawab

HCO₂H dan HCO₂⁻ membentuk satu pasangan, dan PO₄³⁻ dan HPO₄²⁻ membentuk pasangan lain.

e Disosiasi asam dan basa

Interaksi yang membentuk kristal natrium klorida sangat kuat sebagaimana dapat disimpulkan dari titik lelehnya yang sangat tinggi (>1400 °C). Hal ini berarti bahwa dibutuhkan energi yang cukup besar untuk mendisosiasi kristal menjadi ion-ionnya. Namun natrium klorida melarut

dalam air. Hal ini berarti bahwa didapatkan stabilisasi akibat hidrasi ion, yakni interaksi antara ion dan molekul air polar.



Sistem akan mengeluarkan energi yang besar (energi hidrasi) dan mendapatkan stabilisasi.

Selain itu, dengan disosiasi, derajat keacakan (atau entropi) sistem meningkat. Efek gabungannya, stabilisasi hidrasi dan meningkatnya entropi, cukup besar sebab kristal terdisosiasi sempurna. Tanpa stabilisasi semacam ini, pelarutan natrium klorida dalam air merupakan proses yang sukar seperti proses penguapannya.

Disosiasi elektrolit asam dan basa kuat adalah proses yang mirip. Dengan adanya stabilisasi ion yang terdisosiasi oleh hidrasi, asam dan basa kuat akan terdisosiasi sempurna. Dalam persamaan berikut, tanda (aq) dihilangkan walaupun hidrasi jelas terjadi.



Demikian juga dalam hal basa kuat.



Contoh soal 9.2 Konsentrasi proton dalam asam kuat dan basa kuat.

Hitung $[\text{H}^+]$ dan pH larutan NaOH $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, asumsikan NaOH mengalami disosiasi sempurna.

Jawab

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3} \therefore [\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ pH} = -\log 10^{-11} = 11$$

Asam dan basa lemah berperilaku berbeda. Dalam larutan dalam air, disosiasi elektrolit tidak lengkap, dan sebagian atau hampir semua asam atau basa tadi tetap sebagai spesi netral. Jadi, dalam kasus asam asetat,



Konstanta kesetimbangan disosiasi ini, K_a , disebut dengan konstanta disosiasi elektrolit atau konstanta disosiasi asam. Mengambil analogi dengan pH, pKa, didefinisikan sebagai:

$$\text{pKa} = -\log K_a \quad (9.22)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \text{pKa} = 4,56 \text{ (25}^\circ\text{C)} \quad (9.23)$$

Dengan menggunakan pKa, nilai K_a yang sangat kecil diubah menjadi nilai yang mudah ditangani. Jadi, menggunakan pKa sama dengan menggunakan pH.

Kekuatan asam didefinisikan oleh konstanta disosiasi asamnya. Semakin besar konstanta disosiasi asamnya atau semakin kecil pKa-nya semakin kuat asam tersebut. Di Tabel 9.1 diberikan nilai konstanta disosiasi asam beberapa asam lemah.

Tabel 9.1 Konstanta disosiasi asam dan pKa beberapa asam lemah

Asam	K_a	pKa
Asam format HCOOH	$1,77 \times 10^{-4}$	3,55
Asam asetat CH_3COOH	$1,75 \times 10^{-5}$	4,56
Asam khloroasetat ClCH_2COOH	$1,40 \times 10^{-3}$	2,68
Asam benzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,30 \times 10^{-5}$	4,20
Asam karbonat H_2CO_3	$K_1 = 4,3 \times 10^{-7}$	6,35
	$K_2 = 5,6 \times 10^{-11}$	10,33
hidrogen sulfida H_2S	$K_1 = 5,7 \times 10^{-8}$	7,02
	$K_2 = 1,2 \times 10^{-15}$	13,9
Asam fosfat H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$	2,15
	$K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$	7,20
	$K_3 = 4,8 \times 10^{-13}$	12,35

Contoh soal 9.3 Konsentrasi ion hidrogen ion dalam asam lemah

K_a asam butirrat $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ adalah $1,51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Hitung pH larutan asam butirrat $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Jawab

$$K_a = [\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]/[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}] = 1,51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ dan } [\text{H}^+] = [\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-].$$

$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]$ dapat didekati dengan konsentrasi asam butirat awal (besarnya yang terionisasi sangat kecil). Maka $([\text{H}^+])^2 = 1,51 \times 10^{-5} \times 1,00 \times 10^{-2}$. Jadi, $[\text{H}^+] = 3,89 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. $\text{pH} = 3,42$.

Amonia adalah basa lemah, dan bila dilarutkan dalam air, sebagian akan bereaksi dengan air menghasilkan ion hidroksida OH^- .



Dalam reaksi ini air berperan sebagai pelarut dan pada saat yang sama sebagai reagen. Konstanta kesetimbangan reaksi ini didefinisikan dalam persamaan:

$$K = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}] \quad (9.25)$$

Konsentrasi air, $[\text{H}_2\text{O}]$, dapat dianggap hampir tetap ($55,5 \text{ mol dm}^{-3}$) pada temperatur dan tekanan kamar, dan konstanta disosiasi basanya didefinisikan sebagai:

$$K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] = 1,76 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \quad (9.26)$$

Di larutan dalam air, K_b dapat diubah menjadi K_a dengan bantuan K_w . Jadi,

$$K_b = K_a/K_w \quad (9.27)$$

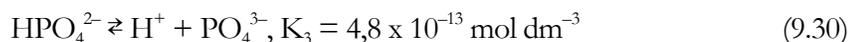
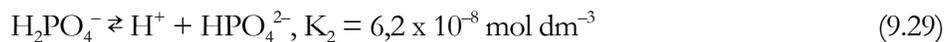
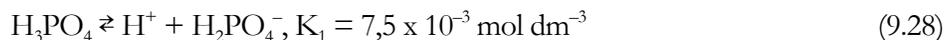
Jadi kita dapat mengungkapkan kekuatan basa dengan kekuatan (dalam hal ini kelemahan) asam konjugatnya. Dengan prosedur ini, asam dan basa dibandingkan dengan standar yang sama.

ASAM POLIPROTİK

Asam sulfat H_2SO_4 adalah asam diprotik karena dapat melepas dua proton dalam dua tahap. Untuk asam poliprotik, didefinisikan lebih dari satu konstanta disosiasi. Konstanta disosiasi untuk tahap pertama dinyatakan sebagai K_1 , dan tahap kedua dengan K_2 .

Bila dibandingkan dengan tahap ionisasi pertamanya yang mengeluarkan proton pertama, ionisasi kedua, yakni pelepasan proton dari HSO_4^- , kurang ekstensif. Kecenderungan ini lebih nampak lagi

pada asam fosfat, yang lebih lemah dari asam sulfat. Asam fosfat adalah asam trivalen dan terdisosiasi dalam tiga tahap berikut:



Data ini menunjukkan bahwa asam yang terlibat dalam tahap yang berturutan semakin lemah. Mirip dengan ini, kalsium hidroksida $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adalah basa divalen karena dapat melepas dua ion hidroksida.

f Teori asam basa Lewis

Di tahun 1923 ketika Brønsted dan Lowry mengusulkan teori asam-basanya, Lewis juga mengusulkan teori asam basa baru juga. Lewis, yang juga mengusulkan teori oktet, memikirkan bahwa teori asam basa sebagai masalah dasar yang harus diselesaikan berlandaskan teori struktur atom, bukan berdasarkan hasil percobaan.

Teori asam basa Lewis

Asam: zat yang dapat menerima pasangan elektron.

Basa: zat yang dapat mendonorkan pasangan elektron.

Semua zat yang didefinisikan sebagai asam dalam teori Arrhenius juga merupakan asam dalam kerangka teori Lewis karena proton adalah akseptor pasangan elektron. Dalam reaksi netralisasi proton membentuk ikatan koordinat dengan ion hidroksida.



Situasi ini sama dengan reaksi fasa gas yang pertama diterima sebagai reaksi asam basa dalam kerangka teori Brønsted dan Lowry.



Dalam reaksi ini, proton dari HCl membentuk ikatan koordinat dengan pasangan elektron bebas atom nitrogen.

Keuntungan utama teori asam basa Lewis terletak pada fakta bahwa beberapa reaksi yang tidak dianggap sebagai reaksi asam basa dalam kerangka teori Arrhenius dan Brønsted Lowry terbukti sebagai reaksi asam basa dalam teori Lewis. Sebagai contoh reaksi antara boron trifluorida BF_3 dan ion fluorida F^- .



Reaksi ini melibatkan koordinasi boron trifluorida pada pasangan elektron bebas ion fluorida. Menurut teori asam basa Lewis, BF_3 adalah asam. Untuk membedakan asam semacam BF_3 dari asam protik (yang melepas proton, dengan kata lain, asam dalam kerangka teori Arrhenius dan Brønsted Lowry), asam ini disebut dengan asam Lewis. Boron membentuk senyawa yang tidak memenuhi aturan oktet, dan dengan demikian adalah contoh khas unsur yang membentuk asam Lewis.

Karena semua basa Brønsted Lowry mendonasikan pasangannya pada proton, basa ini juga merupakan basa Lewis. Namun, tidak semua asam Lewis adalah asam Brønsted Lowry sebagaimana dinyatakan dalam contoh di atas.

Dari ketiga definisi asam basa di atas, definisi Arrhenius yang paling terbatas. Teori Lewis meliputi asam basa yang paling luas. Sepanjang yang dibahas adalah reaksi di larutan dalam air, teori Brønsted Lowry paling mudah digunakan, tetapi teori Lewis lah yang paling tepat bila reaksi asam basa melibatkan senyawa tanpa proton.

9.3 Netralisasi

Konsep paling mendasar dan praktis dalam kimia asam basa tidak diragukan lagi adalah netralisasi. Fakta bahwa asam dan basa dapat saling meniadakan satu sama lain telah dikenal baik sebagai sifat dasar asam basa sebelum perkembangan kimia modern.

a Netralisasi

Netralisasi dapat didefinisikan sebagai reaksi antara proton (atau ion hidronium) dan ion hidroksida membentuk air. Dalam bab ini kita hanya mendiskusikan netralisasi di larutan dalam air.



Jumlah mol asam (proton) sama dengan jumlah mol basa (ion hidroksida).

Stoikiometri netralisasi

$$n_A M_A V_A = n_B M_B V_B$$

jumlah mol proton

jumlah mol ion hidroksida

subskrip A dan B menyatakan asam dan basa, n valensi, M konsentrasi molar asam atau basa, dan V volume asam atau basa.

Dengan bantuan persamaan di atas, mungkin untuk menentukan konsentrasi basa (atau asam) yang konsentrasinya belum diketahui dengan netralisasi larutan asam (atau basa) yang konsentrasinya telah diketahui. Prosedur ini disebut dengan titrasi netralisasi.

Contoh soal 9.5 titrasi netralisasi

0,500 g NH_4Cl tidak murni dipanaskan dengan NaOH berlebih menghasilkan amonia NH_3 , yang diserap dalam $25,0 \text{ cm}^3$ $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$ asam sulfat. Diperlukan $5,64 \text{ cm}^3$ NaOH $0,200 \text{ mol.dm}^{-3}$ untuk menetralkan asam sulfat berlebih. Hitung kemurnian NH_4Cl .

Jawab

Ingat asam sulfat adalah asam diprotik. Dengan mengaasumsikan jumlah mol amonia yang dihasilkan x mol, jumlah mol amonia dan natrium hidroksida dua kali lebih besar dari jumlah mol asam sulfat. Jadi,

$$x \text{ (mmol)} + 0,200 \text{ (mol dm}^{-3}) \times 5,64 \times 10^{-3} \text{ (dm}^3) = 2 \times 0,200 \text{ (mol dm}^{-3}) \times 25,0 \times 10^{-3} \text{ (dm}^3)$$

$$x + 1,128 = 10,0$$

$$\therefore x = 8,872 \text{ (mmol)}$$

Karena massa molar amonium klorida adalah 52,5, 8,872 mmol ekuivalen dengan 0,466 g amonium klorida.

Jadi kemurnian sampel adalah $(0,466 \text{ g} / 0,500 \text{ g}) \times 100 = 93 \%$.

b Garam

Setiap asam atau h=garam memiliki ion lawannya, dan reaksi asam basa melibatkan ion-ion ini. Dalam reaksi netralisasi khas seperti antara HCl dan NaOH,



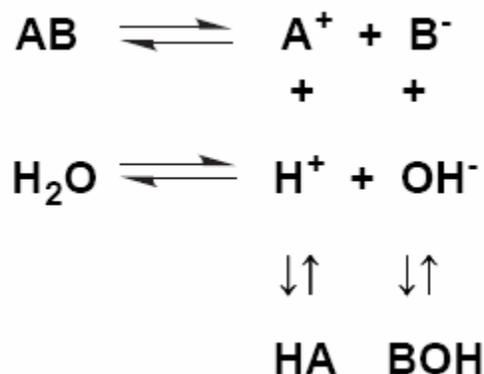
Selain air, terbentuk NaCl dari ion klorida, ion lawan dari proton, dan ion natrium, ion lawan basa. Zat yang terbentuk dalam netralisasi semacam ini disebut dengan garam. Asalkan reaksi netralisasinya berlangsung dalam air, baik ion natrium dan ion klorida berada secara independen sebagai ion, bukan sebagai garam NaCl. Bila air diuapkan, natrium klorida akan tinggal. Kita cenderung percaya bahwa garam bersifat netral karena garam terbentuk dalam netralisasi. Memang NaCl bersifat netral. Namun, larutan dalam air beberapa garam kadang asam atau basa. Misalnya, natrium asetat, CH₃COONa, garam yang dihasilkan dari reaksi antara asam asetat dan natrium hidroksida, bersifat asam lemah.

Sebaliknya, amonium klorida NH₄Cl, garam yang terbentuk dari asam kuat HCl dan basa lemah amonia, bersifat asam lemah. Fenomena ini disebut hidrolisis garam.

Diagram skematik hidrolisis ditunjukkan di Gambar 9.1. Di larutan dalam air, garam AB ada dalam kesetimbangan dengan sejumlah kecil H⁺ dan OH⁻ yang dihasilkan dari elektrolisis air menghasilkan asam HA dan basa BOH (kesetimbangan dalam arah vertikal). Karena HA adalah asam lemah, kesetimbangan berat ke arah sisi asam, dan akibatnya [H⁺] menurun. Sebaliknya, BOH adalah basa kuat dan terdisosiasi sempurna, dan dengan demikian tidak akan ada

penurunan konsentrasi OH^- . Dengan adanya disosiasi air, sejumlah H^+ dan OH^- yang sama akan terbentuk.

Dalam kesetimbangan vertikal di Gambar 9.1, kesetimbangan asam ke arah bawah, dan kesetimbangan basa ke arah atas. Akibatnya $[\text{OH}^-]$ larutan dalam air meningkat untuk membuat larutannya basa. Penjelasan ini juga berlaku untuk semua garam dari asam lemah dan basa kuat.



Gambar 9.1 Hidrolisis garam.

Sebagai rangkuman, dalam hidrolisis garam dari asam lemah dan basa kuat, bagian anion dari garam bereaksi dengan air menghasilkan ion hidroksida.



Dengan menuliskan reaksi ini sebagai kesetimbangan, hidrolisis garam dapat diungkapkan dengan cara kuantitatif



Bila h adalah derajat hidrolisis yang menyatakan rasio garam yang terhidrolisis saat kesetimbangan. Tetapan kesetimbangan hidrolisis K_h adalah:

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{(c_s h)^2}{c_s(1-h)} = \frac{c_s h^2}{(1-h)} \quad (9.38)$$

K_h disebut tetapan hidrolisis, dan c_s adalah konsentrasi awal garam. A^- adalah basa konjugat dari asam lemah HA dan K_h berhubungan dengan konstanta disosiasi basanya. Akibatnya, hubungan berikut akan berlaku bila konstanta disosiasi asam HA adalah K_a : jadi,

$$K_a K_h = K_w \quad (9.39)$$

Bila $h \ll 1$, $K_a \doteq c_s h$; $h \doteq \sqrt{(K_h/c_s)}$. Maka konsentrasi $[\text{OH}^-]$ dan $[\text{H}^+]$ diberikan oleh ungkapan:

$$[\text{OH}^-] = c_s h \doteq \sqrt{(c_s K_w/K_a)} \quad (9.40)$$

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] \doteq \sqrt{(K_w K_a/c_s)} \quad (9.41)$$

Karena terlibat asam lemah,

$$K_a/c_s < 1,$$

$$\therefore [\text{H}^+] < \sqrt{K_w} = 10^{-7} \quad (9.42)$$

Jadi, garam dari asam lemah bersifat basa.

Dengan cara yang sama, $[\text{H}^+]$ garam asam lemah dan basa kuat dinyatakan dengan:

$$[\text{H}^+] = c_s h \doteq \sqrt{(c_s K_w/K_b)} \quad (9.43)$$

Karena melibatkan basa lemah,

$$c_s/K_b > 1,$$

$$\therefore [\text{H}^+] > \sqrt{K_w} = 10^{-7} \quad (9.44)$$

Jadi, garamnya bersifat asam.

c Kurva titrasi

Dalam reaksi netralisasi asam dan basa, atau basa dengan asam, bagaimana konsentrasi $[\text{H}^+]$, atau pH, larutan bervariasi? Perhitungan $[\text{H}^+]$ dalam titrasi asam kuat dengan basa kuat atau sebaliknya basa kuat dengan asam kuat tidak sukar sama sekali. Perhitungan ini dapat dilakukan dengan membagi jumlah mol asam (atau basa) yang tinggal dengan volume larutannya.

Perhitungannya akan lebih rumit bila kombinasi asam lemah dan basa kuat, atau yang melibatkan asam kuat dan basa lemah. $[\text{H}^+]$ akan bergantung tidak hanya pada asam atau basa yang tinggal, tetapi juga hidrolisis garam yang terbentuk.

Plot $[H^+]$ atau pH vs. jumlah asam atau basa yang ditambahkan disebut kurva titrasi (Gambar 9.2). Mari kita menggambar kurva titrasi bila volume awal asam V_A , konsentrasi asam M_A , dan volume basa yang ditambahkan v_B dan konsentrasinya adalah M_B .

(1) TITRASI ASAM KUAT DAN BASA KUAT.

[1] sebelum titik ekuivalen:

Karena disosiasi air dapat diabaikan, jumlah mol H^+ sama dengan jumlah sisa asam yang tinggal

$$[H^+] = (M_A V_A - M_B v_B) / (V_A + v_B) \quad (9.45)$$

[2] Pada titik ekuivalen:

Disosiasi air tidak dapat diabaikan di sini.

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \quad (9.46)$$

[3] setelah titik ekuivalen:

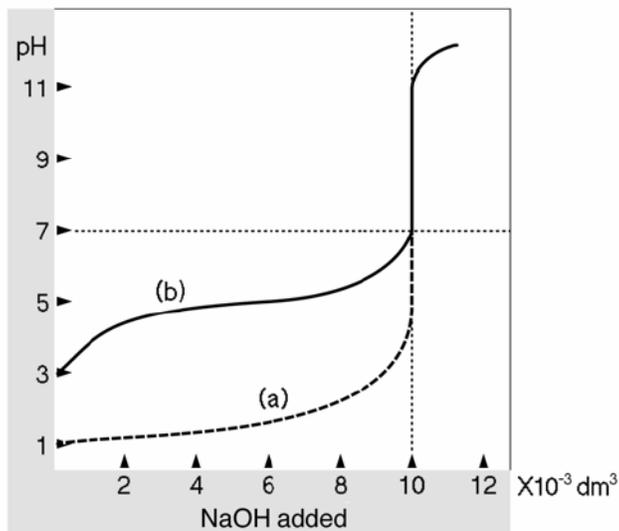
Jumlah mol basa berlebih sama dengan jumlah mol ion hidroksida. $[OH^-]$ dapat diperoleh dengan membagi jumlah mol dengan volume larutan. $[OH^-]$ yang diperoleh diubah menjadi $[H^+]$.

$$[OH^-] = (M_B v_B - M_A V_A) / (V_A + v_B) \quad (9.47)$$

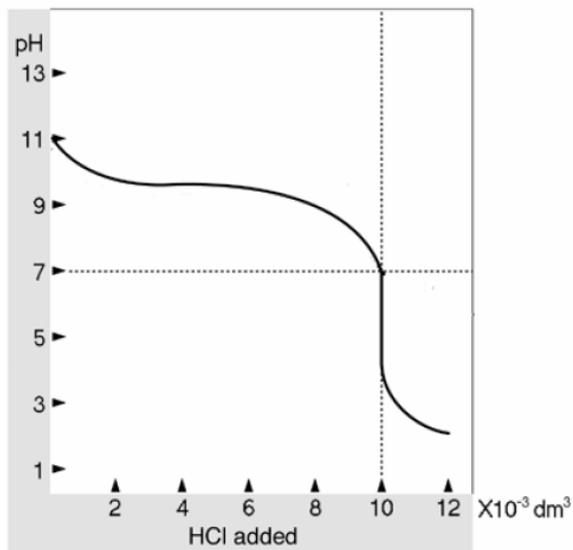
$$[H^+] = K_w / [OH^-] = (V_A + v_B) K_w / (M_B v_B - M_A V_A) \quad (9.48)$$

Kurvanya simetrik dekat titik ekuivalen karena $v_B \doteq V_A$.

Titrasi $10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ asam kuat misalnya HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ dengan basa kuat misalnya NaOH $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ menghasilkan kurva titrasi khas seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 9.2(a). Pada tahap awal, perubahan pHnya lambat. Perubahan pH sangat cepat dekat titik ekuivalen ($v_B = 10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$). Dekat titik ekuivalen, pH berubah beberapa satuan hanya dengan penambahan beberapa tetes basa.



Gambar 9.2 Kurva titrasi: (a) Titrasi HCl dengan NaOH. Perubahan pH yang cepat di titik ekuivalen bersifat khas. (b) Titrasi CH₃COOH dengan NaOH. Perubahan pH di titik ekuivalen tidak begitu cepat.



Gambar 9.3 Kurva titrasi: titrasi NH₃ dengan HCl.

2. TITRASI ASAM LEMAH DENGAN BASA KUAT

Hasilnya akan berbeda bila asam lemah dititrasi dengan basa kuat. Titrasi 10 x 10⁻³ dm³ asam asetat 0,1 mol dm⁻³ dengan NaOH 0,1 mol dm⁻³ merupakan contoh khas (Gambar 9.2(b)).

[1] Titik awal: $v_B = 0$. pH di tahap awal lebih besar dari di kasus sebelumnya.

$$[\text{H}^+] = M_A \alpha \quad (9.49)$$

α adalah tetapan disosiasi asam asetat.

[2] sebelum titik ekuivalen: sampai titik ekuivalen, perubahan pH agak lambat.

[3] pada titik ekuivalen ($v_B = 10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$): pada titik ini hanya natrium asetat CH_3COONa yang ada. $[\text{H}^+]$ dapat diperoleh dengan cara yang sama dengan pada saat kita membahas hidrolisis garam.

[4] setelah titik ekuivalen. $[\text{H}^+]$ larutan ditentukan oleh konsentrasi NaOH , bukan oleh CH_3COONa .

Perubahan pH yang perlahan sebelum titik ekuivalen adalah akibat bekerjanya buffer (bagian 9.3 (d)). Sebelum titik ekuivalen, terdapat larutan natrium asetat (garam dari asam lemah dan bas kuat) dan asam asetat (asam lemah). Karena keberadaan natrium asetat, kesetimbangan disosiasi natrium asetat



bergeser ke arah kiri, dan $[\text{H}^+]$ akan menurun. Sebagai pendekatan $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_s [\text{HA}] \doteq c_0$.

c_s adalah konsentrasi garam, maka

$$[\text{H}^+]c_s / c_0 = K_a, \therefore [\text{H}^+] = (c_0/c_s)K_a \quad (9.51)$$

Bila asam ditambahkan pada larutan ini, kesetimbangan akan bergeser ke kiri karena terdapat banyak ion asetat maa asam yang ditambahkan akan dinetralisasi.



Sebaliknya, bila basa ditambahkan, asam asetat dalam larutan akan menetralkannya. Jadi,



Jadi $[\text{H}^+]$ hampir tidak berubah.

(3) TITRASI BASA LEMAH DENGAN ASAM KUAT

Titration $10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ weak base such as NH_3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ with strong acid such as HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (Figure 9.3). In this case, the pH at the equivalence point is slightly lower than in the case of strong acid titration with strong base. The curve is steep, but the change is rapid near the equivalence point. As a result, titration is still possible using an indicator with a narrow range.

(4) TITRASI BASA LEMAH (ASAM LEMAH) DENGAN ASAM LEMAH (BASA LEMAH).

In this type of titration, the titration curve will not be steep at the equivalence point, and the pH change will be slow. So there is no indicator that can show a clear color change. This means that titration of this type is not possible.

d Kerja bufer

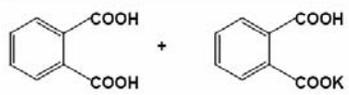
Buffer capacity is defined as the ability to resist pH change when acid or base is added. A solution that has a buffer capacity is called a buffer solution. Most buffer solutions are formed from a combination of a weak acid and its conjugate base (from a weak acid and strong base) and a weak base. Body fluids are buffer solutions, which resist pH changes that are rapid and dangerous to living organisms.

The pH of a buffer solution made from a weak acid and its salt can be calculated using the following equation.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}\right) \quad (9.54)$$

Table 9.2 gives some examples of buffer solutions.

Table 9.2 Some examples of buffer solutions.

components	range of pH
	2.2-3.8
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	3.7-5.6
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	5.8-8.0
$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	6.8-9.2

Contoh soal 9.5 pH larutan bufer

Tiga larutan (a), (b) dan (c) mengandung $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ asam propanoat ($K_a = 1,80 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) dan (a) $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, (b) $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ and (c) $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ natrium propanoat. Hitung pH larutan.

Jawab

Substitusikan nilai yang tepat pada persamaan (9.54)

$$(a) \text{ pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{garam}]}{[\text{asam}]}\right) = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[0,1]}{[0,1]}\right) = \text{p}K_a + \log 1 = 4,75$$

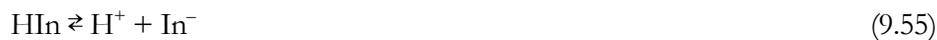
$$(b) \text{ pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[0,2]}{[0,1]}\right) = \text{p}K_a + \log 2 = 5,05$$

$$(c) \text{ pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[0,5]}{[0,1]}\right) = \text{p}K_a + \log 5 = 5,45$$

Lihat bahwa nilai $([\text{garam}]/[\text{asam}])$ berubah dari 1 ke 5, tetapi pH hanya berubah sebesar 0,7.

e Indikator

Pigmen semacam fenolftalein dan metil merah yang digunakan sebagai indikator titrasi adalah asam lemah (disimbolkan dengan HIn) dan warnanya ditentukan oleh $[\text{H}^+]$ larutan. Jadi,



Rasio konsentrasi indikator dan konjugatnya menentukan warna larutan diberikan sebagai:

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \therefore \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}^+]} \quad (9.56)$$

K_{In} adalah konstanta disosiasi indikator.

Rentang pH yang menimbulkan perubahan besar warna indikator disebut dengan interval transisi. Alasan mengapa ada sedemikian banyak indikator adalah fakta bahwa nilai pH titik ekuivalen bergantung pada kombinasi asam dan basa. Kunci pemilihan indikator bergantung pada apakah perubahan warna yang besar akan terjadi di dekat titik ekuivalen. Di Tabel 9.3 didaftarkan beberapa indikator penting.

Tabel 9.3 Indikator penting dan interval transisinya.

Indikator	interval transisi	perubahan warna(asam→basa)
Biru timol	1,2-2,8	merah → kuning
Metil oranye	3,1-4,4	merah → kuning
Metil merah	4,2-6,3	merah → kuning
bromotimol biru	6,0-7,6	kuning→ biru
merah kresol	7,2-8,8	kuning → merah
fenolftalein	8,3-10,0	tak berwarna→ merah
alizarin kuning	10,2-12,0	kuning→ merah

Contoh soal 9.6 Titrasi netralisasi campuran, bagaimana menggunakan indikator.

25 dm³ larutan mengandung NaOH dan Na₂CO₃ dititrasi dengan 0,100 mol.dm⁻³ HCl dengan indikator fenolftalein. Warna indikator hilang ketika 30,0 dm³ HCl ditambahkan. Metil oranye kemudian ditambahkan dan titrasi dilanjutkan. 12,5 dm³ HCl diperlukan agar warna metil oranye berubah. Hitung konsentrasi NaOH dan Na₂CO₃ dalam larutan.

Jawab

Asam karbonat adalah asam diprotik, dan netralisasi berlangsung dalam reaksi dua tahap



Tahap pertama netralisasi campuran NaOH-Na₂CO₃ tercapai saat fenolftalein berubah warna. Perubahan warna metil oranye menandakan akhir tahap kedua netralisasi natrium karbonat.

Jadi, jumlah NaOH-Na₂CO₃ adalah 0,100 mol dm⁻³ x 30,0 x 10⁻³ dm³ = 3,0 x 10⁻³ mol sebagaimana dinyatakan dalam tahap pertama netralisasi. Jumlah Na₂CO₃ adalah 0,100 mol.dm⁻³ x

12,5 x 10⁻³ dm³ = 1,25 x 10⁻³ mol sebagaimana dinyatakan dalam tahap kedua netralisasi. Jumlah NaOH adalah selisih antara kedua bilangan tersebut, 1,75 x 10⁻³ mol. Jadi

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} / 25,0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 0,050 \text{ mol dm}^{-3}$$

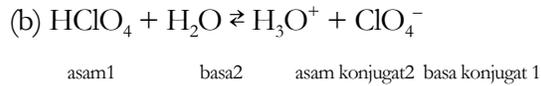
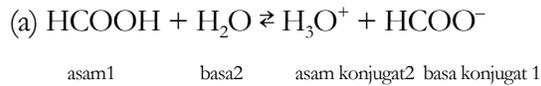
$$[\text{NaOH}] = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol} / 25,0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 0,070 \text{ mol dm}^{-3}$$

Latihan

9.1 Asam basa konjugat

Tuliskan reaksi disosiasi senyawa berikut, termasuk air yang terlibat, dan tandai pasangan asam basa konjugasinya. (a) asam format HCOOH, (b) asam perklorat HClO₄

9.1 Jawab



9.2 Asam basa konjugat

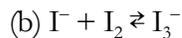
Tetapan disosiasi pasangan asam basa konjugat adalah K_a dan K_b. Buktikan bahwa K_a x K_b = K_w. K_w adalah tetapan hasil kali ion air.

9.2 Jawab

Lihat halaman yang relevan di teks.

9.3 Asam basa Lewis

Nyatakan manakah asam dan basa Lewis dalam reaksi-reaksi berikut.



9.3 Jawab



(b) $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3^-$, I^- : asam Lewis, I_2 : basa Lewis.

(c) $\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: asam Lewis, H_2O : basa Lewis.

9.4 Konsentrasi ion hidrogen dan pH asam kuat

Asam perklorat adalah asam kuat, dan disosiasinya dapat dianggap lengkap. Hitung konsentrasi ion hidrogen $[\text{H}^+]$ dan pH 5,0 mol dm^{-3} asam ini.

9.4 Jawab

$$[\text{H}^+] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}; \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 2,30$$

9.5 Konsentrasi ion hidrogen dan pH asam lemah

Hitung konsentrasi ion hidrogen dan pH asam asetat 0,001 mol dm^{-3} , 0,01 mol dm^{-3} dan 0,1 mol dm^{-3} . K_a asam asetat pada 25°C adalah $1,75 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} .

9.5 Jawab

Kira-kira $[\text{H}^+] = \sqrt{c_s K_a}$. Maka $[\text{H}^+]$ dan pH dinyatakan sebagai berikut.

Asam asetat 0,001 mol dm^{-3} ; $[\text{H}^+] = 1,32 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} , pH = 3,91.

Asam asetat 0,01 mol dm^{-3} ; $[\text{H}^+] = 4,18 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} , pH = 3,39.

Asam asetat 0,1 mol dm^{-3} ; $[\text{H}^+] = 1,32 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} , pH = 2,28.

9.6 Perhitungan tetapan disosiasi

Dalam larutan 0,5 mol dm^{-3} , disosiasi asam urat $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ sebesar 1,6 %. Tentukan K_a asam urat.

9.6 Jawab

$1,6 \times 10^{-2} = [\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3^-] / 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3^-] = [\text{H}^+] = 8,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} . Jadi,

$$K_a = (8,0 \times 10^{-3})^2 / 0,50 = 1,28 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

9.7 Titrasi Netralisasi

Suatu detergen mengandung amonia. 25,37 g detergen dilarutkan dalam air untuk menghasilkan 250 cm³ larutan. Diperlukan 37,3 cm³ asam sulfat 0,360 mol dm⁻³ ketika 25,0 cm³ larutan ini dititrasi. Hitung persen massa amonia dalam detergen.

9.7 Jawab

18,0 %.

9.8 Larutan Bufer

(1) Hitung pH bufer yang konsentrasi asam formatnya HCOOH ($K_a = 1,8 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³) 0,250 mol dm⁻³, dan konsentrasi natrium format HCOONa-nya 0,100 mol dm⁻³.

(2) Anggap 10 cm³ NaOH $6,00 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ ditambahkan ke 500 cm³ larutan bufer ini. Hitung pH larutan setelah penambahan NaOH.

9.8 Jawab

(1) $[H^+] = 4,5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³, pH = 3,35.

(2) Jumlah mol HCOOH, OH⁻ dan HCOO⁻ sebelum dan sesudah penambahan NaOH ditunjukkan dalam tabel berikut.

m mol	HCOOH	OH ⁻	HCOO ⁻
Sebelum	125	60	50
sesudah	65	0	110

Perhatikan setelah penambahan volume larutan menjadi 510 cm³.

$1,8 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ = $([H^+] \times 0,216)/(0,128)$, $[H^+] = 1,06 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³, pH = 3,97

Perubahan pH agak kecil walaupun sejumlah cukup besar basa kuat ditambahkan.

10 Oksidasi dan Reduksi

Pentingnya reaksi oksidasi-reduksi dikenali sejak awal kimia. Dalam oksidasi-reduksi, suatu entitas diambil atau diberikan dari dua zat yang bereaksi. Situasinya mirip dengan reaksi asam basa. Singkatnya, reaksi oksidasi-reduksi dan asam basa merupakan pasangan sistem dalam kimia. Reaksi oksidasi reduksi dan asam basa memiliki nasib yang sama, dalam hal keduanya digunakan dalam banyak praktek kimia sebelum reaksi ini dipahami. Konsep penting secara perlahan dikembangkan: misalnya, bilangan oksidasi, oksidan (bahan pengoksidasi), reduktan (bahan pereduksi), dan gaya gerak listrik, persamaan Nernst, hukum Faraday tentang induksi elektromagnet dan elektrolisis. Perkembangan sel elektrik juga sangat penting. Penyusunan komponen reaksi oksidasi-reduksi merupakan praktek yang penting dan memuaskan secara intelektual. Sel dan elektrolisis adalah dua contoh penting, keduanya sangat erat dengan kehidupan sehari-hari dan dalam industri kimia.

10.1 Konsep oksidasi-reduksi

a Penemuan oksigen

Karena udara mengandung oksigen dalam jumlah yang besar, kombinasi antara zat dan oksigen, yakni oksidasi, paling sering berlangsung di alam. Pembakaran dan perkaratan logam pasti telah menarik perhatian orang sejak dulu.

Namun, baru di akhir abad ke- 18 kimiawan dapat memahami pembakaran dengan sebenarnya. Pembakaran dapat dipahami hanya ketika oksigen dipahami. Sampai doktrin Aristoteles bahwa udara adalah unsur dan satu-satunya gas ditolak, mekanisme oksidasi belum dipahami dengan benar.

Kemungkinan adanya gas selain udara dikenali oleh Helmont sejak awal abad ke-17. Metoda untuk memisahkan gas tak terkontaminasi dengan uap menggunakan pompa *pneumatik* dilaporkan oleh Hales di sekitar waktu itu. Namun, walau telah ada kemajuan ini, masih ada satu miskonsepsi yang menghambat pemahaman peran oksigen dalam pembakaran. Miskonsepsi ini adalah teori flogiston yang telah disebutkan di Bab 1.

Teori ini dinyatakan oleh dua kimiawan Jerman, Georg Ernst Stahl (1660-1734) dan Johann Joachim Becher. Menurut teori ini, pembakaran adalah proses pelepasan flogiston dari zat yang terbakar. Asap yang muncul dari kayu terbakar dianggap bukti yang baik teori ini. Massa abu

setelah pembakaran lebih ringan dari massa kayu dan ini juga konsisten dengan teori flogiston. Namun, ada kelemahan utama dalam teori ini. Residu (oksida logam) setelah pembakaran logam lebih berat dari logamnya.

Priestley dan Scheele, yang menemukan oksigen di akhir abad ke-18, adalah penganut teori flogiston. Jadi mereka gagal menghayati peran oksigen dalam pembakaran. Sebaliknya, Lavoiseur, yang tidak terlalu mengenali teori ini, dengan benar memahamo peran oksigen dan mengusulkan teori pembakaran baru yakni oksidasi atau kombinasi zat terbakar dengan oksigen.

Ia mendukung teroinya dengan percobaan yang akurat dan kuantitatif yang jauh lebih baik dari standar waktu itu. Ia menyadari bahwa penting untuk memperhatikan kuantitas gas yang terlibat dalam reaksi untuk memahami reaksi kimia dengan cara kuantitatif. Jadi ia melakukan reaksinya dalam wadah tertutup. Peran oksigen dalam pembakaran dikenali Lavoiseur; oksidasi-reduksi didefinisikan sebagai beriku.

Oksidasi-reduksi dan oksigen

Oksidasi: menerima oksigen
Reduksi: mendonorkan oksigen

b Peran hidrogen

Ternyata tidak semua reaksi oksidasi dengan senyawa organik dapat dijelaskan dengan pemberian dan penerimaan oksigen. Misalnya, walaupun reaksi untuk mensintesis anilin dengan mereaksikan nitrobenzen dan besi dengan kehadiran HCl adalah reaksi oksidasi reduksi dalam kerangka pemberian dan penerimaan oksigen, pembentukan CH_3CH_3 dengan penambahan hidrogen pada $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, tidak melibatkan pemberian dan penerimaan oksigen. Namun, penambahan hidrogen berefek sama dengan pemberian oksigen. Jadi, etena direduksi dalam reaksi ini. Dengan kata lain, juga penting mendefinisikan oksidasi-reduksi dalam kerangka pemberian dan penerimaan hidrogen.

Oksidasi-reduksi dan hidrogen

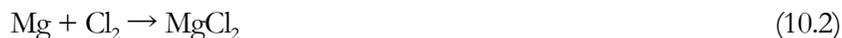
Oksidasi: mendonorkan hidrogen
Reduksi: menerima hidrogen

c Peran elektron

Pembakaran magnesium jelas juga reaksi oksidasi-reduksi yang jelas melibatkan pemberian dan penerimaan oksigen.



Reaksi antara magnesium dan klorin tidak diikuti dengan pemberian dan penerimaan oksigen.



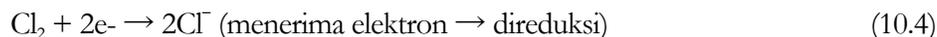
Namun, mempertimbangkan valensi magnesium, merupakan hal yang logis untuk menganggap kedua reaksi dalam kategori yang sama. Memang, perubahan magnesium, $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$, umum untuk kedua reaksi, dan dalam kedua reaksi magnesium dioksidasi. Dalam kerangka ini, keberlakuan yang lebih umum akan dicapai bila oksidasi-reduksi didefinisikan dalam kerangka pemberian dan penerimaan elektron.

Oksidasi-reduksi dan elektron

Oksidasi: mendonorkan elektron

Reduksi: menerima elektron

Bila kita menggunakan definisi ini, reaksi oksidasi-reduksi dapat dibagi menjadi dua, satu adalah reaksi oksidasi, dan satunya reaksi reduksi. Jadi,



Masing-masing reaksi tadi disebut setengah reaksi. Akan ditunjukkan bahwa reaksi oksidasi reduksi biasanya paling mudah dinyatakan dengan setengah reaksi (satu untuk oksidan dan satu untuk reduktan).

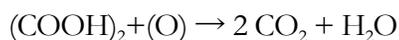
Contoh soal 10.1 Konstruksi persamaan reaksi oksidasi-reduksi

Tuliskan reaksi oksidasi asam oksalat $(\text{COOH})_2$ menghasilkan CO_2 dan air dengan tiga cara; serah terima oksigen, hidrogen dan elektron. Isilah titik-titik dengan rumus kimia dan koefisien yang tepat.

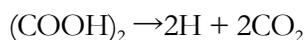


Jawab

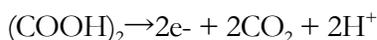
(1) oksigen: H_2O terbentuk dari dua H dari asam oksalat dan satu O dari oksidan



(2) hidrogen: secara formal asam oksalat memberikan dua hidrogen dan CO_2



(3) elektron: metoda untuk menyusun reaksi jenis ini akan dibahas selanjutnya



d Oksidan dan reduktan (bahan pengoksidasi dan pereduksi)

Oksidasi reduksi seperti dua sisi dari selembar kertas, jadi tidak mungkin oksidasi atau reduksi berlangsung tanpa disertai lawannya. Bila zat menerima elektron, maka harus ada yang mendonorkan elektron tersebut.

Dalam oksidasi reduksi, senyawa yang menerima elektron dari lawannya disebut oksidan (bahan pengoksidasi sebab lawannya akan teroksidasi. Lawan oksidan, yang mendonorkan elektron pada oksidan, disebut dengan reduktan (bahan pereduksi) karena lawannya (oksidan tadi tereduksi.

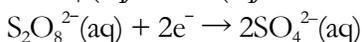
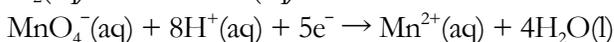
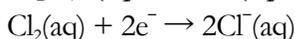
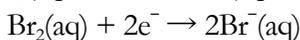
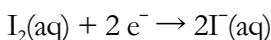
Di antara contoh di atas, magnesium, yang memberikan elektron pada khlorin, adalah reduktan, dan khlorin, yang menerima elektron dari magnesium, adalah reduktan. Umumnya, unsur

elektropositif seperti logam alkali dan alkali tanah adalah reduktan kuat; sementara unsur elektronegatif seperti khlorin adalah oksidan yang baik.

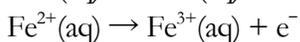
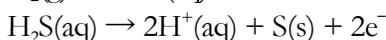
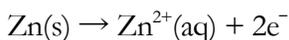
Suatu senyawa dapat berlaku sebagai oksidan dan juga reduktan. Bila senyawa itu mudah mendonorkan elektron pada lawannya, senyawa ini dapat menjadi reduktan. Sebaliknya bila senyawa ini mudah menerima elektron, senyawa itu adalah oksidan. Tabel 10.1, mendaftarkan setengah reaksi oksidan dan reduktan yang umum.

Tabel 10.1 Beberapa oksidan dan reduktan

Oksidan

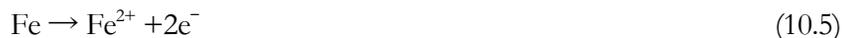


Reduktan



e Bilangan oksidasi

Besi adalah reduktan yang baik dan besi menjadi Fe^{2+} atau Fe^{3+} bergantung kondisi reaksi.



Jadi, penting untuk menyatakan dengan jelas jumlah elektron yang diserahkan atau diterima. Untuk keperluan ini, suatu parameter, bilangan oksidasi didefinisikan. Bilangan oksidasi untuk unsur monoatomik adalah muatan atom tersebut. Bilangan oksidasi Fe, Fe^{2+} dan Fe^{3+} adalah 0, +2 dan +3.

Untuk memperluas konsep bilangan oksidasi pada molekul poliatomik, penting untuk mengetahui distribusi elektron dalam molekul dengan akurat. Karena hal ini sukar, diputuskan bahwa muatan

formal diberikan pada tiap atom dengan menggunakan aturan tertentu, dan bilangan oksidasi didefinisikan berdasarkan muatan formal. Ringkasan definisinya diberikan sebagai berikut.

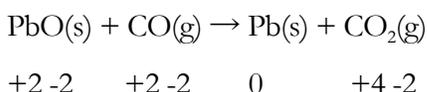
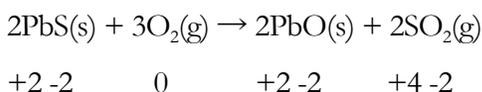
Definsi bilangan oksidasi
1) bilangan oksidasi unsur (termasuk alotrop) selalu 0.
2) bilangan oksidasi oksigen adalah -2 kecuali dalam peroksida, -1.
3) bilangan oksidasi hidrogen adalah +1 kecuali dalam hidrida logam -1.
4) bilangan oksidasi logam alkali +1 dan logam alkali tanah +2.
5) Untuk ion dan molekul poliatomik, bilangan oksidasi setiap atom didefinisikan sehingga jumlahnya sama dengan muatannya.

Contoh soal 10.2 penentuan bilangan oksidasi

Dalam peleburan timbal dari bijihnya (timbal sulfida) reaksi reduksi oksidasi dua tahap berikut terjadi. Tunjukkan oksidan dan reduktan dalam reaksi ini dan tentukan bilangan oksidasi masing-masing atomnya.

Jawab

Bilangan oksidasi masing-masing atom ditandai di bawah simbol atomnya.



Tahap pertama reaksi, bilangan oksidasi S berubah dari -2 ke +4, dengan demikian S dioksidasi. Jadi PbS adalah reduktan. Bilangan oksidasi O turun dari 0 ke -2. Jadi oksigen adalah oksidan. Di tahap kedua, bilangan oksidasi C berubah dari +2 ke +4, dan dengan demikian C dioksidasi. Jadi CO adalah reduktan. Bilangan oksidasi Pb turun dari +2 ke 0. Jadi PbO adalah oksidan. Dalam peleburan logam semacam besi, CO sering menjadi reduktan.

f Penyusunan persamaan reduksi oksidasi

Persamaan oksidasi reduksi seperti dalam Tabel 10.1 dapat dengan mudah dibuat dengan prosedur berikut.

Penyusunan setengah reaksi oksidasi reduksi

- (1) Tuliskan persamaan perubahan oksida dan reduktan.
- (2) Setarakan jumlah oksigen di kedua sisi persamaan dengan menambahkan sejumlah tepat H₂O.
- (3) Setarakan jumlah hidrogen di kedua sisi persamaan dengan penambahan jumlah H⁺ yang tepat.
- (4) Setarakan muatannya dengan menambahkan sejumlah elektron.

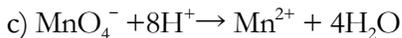
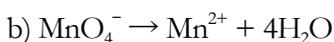
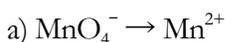
Sekali setengah reaksi telah disusun, mudah untuk menyusun persamaan reduksi oksidasi keseluruhan. Dalam oksidasi reduksi, penurunan bilangan oksidasi oksidan dan kenaikan bilangan oksidasi reduktan harus sama. Hal ini sama dengan hubungan ekivalen dalam reaksi asam basa.

Penyusunan reaksi oksidasi reduksi total

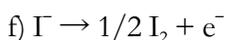
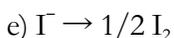
- (1) Pilihlah persamaan untuk oksidan dan reduktan yang terlibat dalam reaksi, kalikan sehingga jumlah elektron yang terlibat sama.
- (2) Jumlahkan kedua reaksi (elektronnya akan saling meniadakan).
- (3) Ion lawan yang mungkin muncul dalam persamaan harus ditambahkan di kedua sisi persamaan sehingga kesetaraan bahan tetap dipertahankan

Sebagai contoh, reaksi oksidasi iodin dengan kalium permanganat KMnO₄ adalah sebagai berikut.

(1) persamaan untuk oksidan

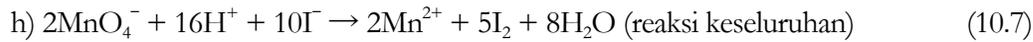
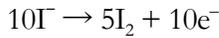
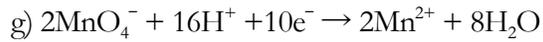


(2) persamaan untuk reduktan

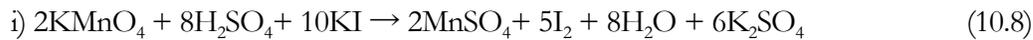


Catat bahwa reaksi kedua ini dikalikan dua untuk menghindari pecahan.

(3) Jumlah reaksi oksidan dan reduktan



Lihat jumlah elektronnya akan saling meniadakan.



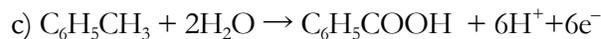
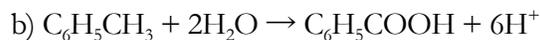
Persamaan di atas didapatkan dengan menambahkan sejumlah ion lawan ke kedua sisi persamaan sehingga semua ion yang terlibat akan melengkapi persamaan oksidasi reduksi ini.

Contoh soal 10.3 Oksidasi toluen

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ dioksidasi menjadi asam benzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ dengan KMnO_4 dalam H_2SO_4 . Tuliskan persamaan oksidasi reduksinya.

Jawab

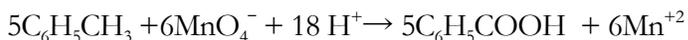
Persamaan untuk oksidannya telah diberikan di atas. Persamaan bagi reduktan (toluen) diperoleh sebagai berikut.



d) persamaan untuk oksidan ini dikalikan 6, dan untuk reduktan dikalikan 5 sehingga jumlah elektron yang terlibat di kedua reaksi identik (= 30).

f) Jumlah dua reaksi (elektron akan saling meniadakan)





g) $6\text{K}^+ + 9\text{SO}_4^{2-}$ ditambahkan kedua sisi untuk melengkapi reaksi.



Stoikiometri oksidasi reduksi

Jumlah kuantitatif oksidan dan reduktan sehingga reaksi oksidasi reduksi oksidasi lengkap mirip dengan stoikiometri asam basa.

Stoikiometri oksidasi reduksi

$$n_o M_o V_o = n_R M_R V_R$$

jumlah mol elektron yang diterima = jumlah mol elektron yang diserahkan

subskrip O dan R adalah oksidan dan reduktan, n adalah perubahan bilangan oksidasi, M konsentrasi molar dan V volume oksidan dan reduktan.

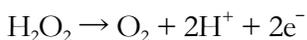
Prinsip yang terlibat dalam titrasi oksidasi reduksi secara prinsip identik dengan dalam titrasi asam basa. Dalam titrasi reduksi oksidasi, pilihan indikatornya untuk menunjukkan titik akhir terbatas. Kadang hantaran larutan digunakan sebagai indikator.

Contoh soal 10.4 Konsentrasi hidrogen peroksida

Larutan hidrogen peroksida komersial H_2O_2 diencerkan 150 kali. $25,0\text{ cm}^3$ sampel larutan dititrasi dengan larutan KMnO_4 $0,02\text{ mol dm}^{-3}$, dan $26,3\text{ cm}^3$ diperlukan untuk mencapai titik akhir. Hitung konsentrasi molar (mol dm^{-3}) H_2O_2 .

Jawab

Hidrogen peroksida berperan sebagai reduktan dalam reaksi ini, setengah reaksinya adalah



Ini berarti 5 mol H_2O_2 dan 2 mol KMnO_4 ekuivalen satu sama lain. Konsentrasi molar M_R hidrogen peroksida dihitung sebagai berikut.

$$5 \times 0,02 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)} \times 26,3 \times 10^{-3} \text{ (dm}^3\text{)} = [2 \times M_R \text{ (mol dm}^{-3}\text{)} \times 25,0 \times 10^{-3} \text{ (dm}^3\text{)}] / 150$$

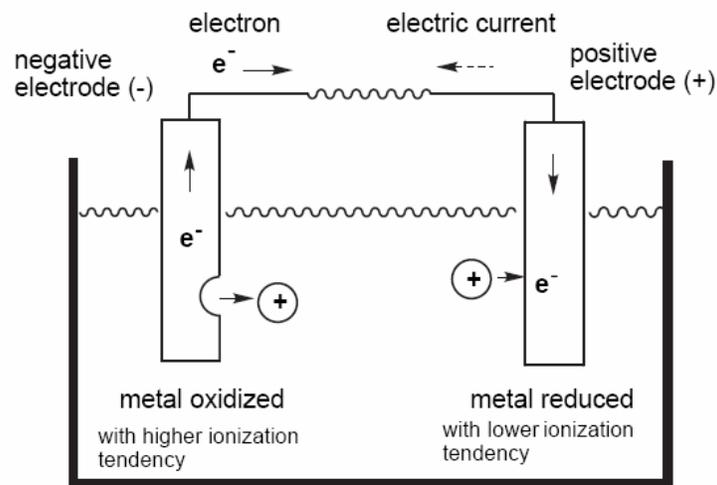
$$M_R = 7,89 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$$

10.2 Sel Galvani(Elektrik)

Alat untuk mendapat arus listrik dengan bantuan reaksi kimia disebut dengan sel galvani (elektrik). Dalam sel, oksidasi terjadi di salah satu elektroda, dan reduksi berlangsung di elektroda lainnya. Elektron akan bermigrasi dari satu elektroda ke elektroda lainnya.

a Struktur sel

Bila Anda celupkan dua logam dengan kecenderungan ionisasi yang berbeda dalam larutan elektrolit (larutan elektrolit), dan menghubungkan kedua elektroda dengan kawat, sebuah sel akan tersusun (Gambar 10.1). Pertama, logam dengan kecenderungan lebih besar terionisasi akan teroksidasi, menghasilkan kation, dan terlarut dalam larutan elektrolit. Kemudian elektron yang dihasilkan akan bermigrasi ke logam dengan kecenderungan ionisasi lebih rendah melalui kawat. Pada logam dengan kecenderungan ionisasi lebih rendah, kation akan direduksi dengan menerima elektron yang mengalir ke elektroda.



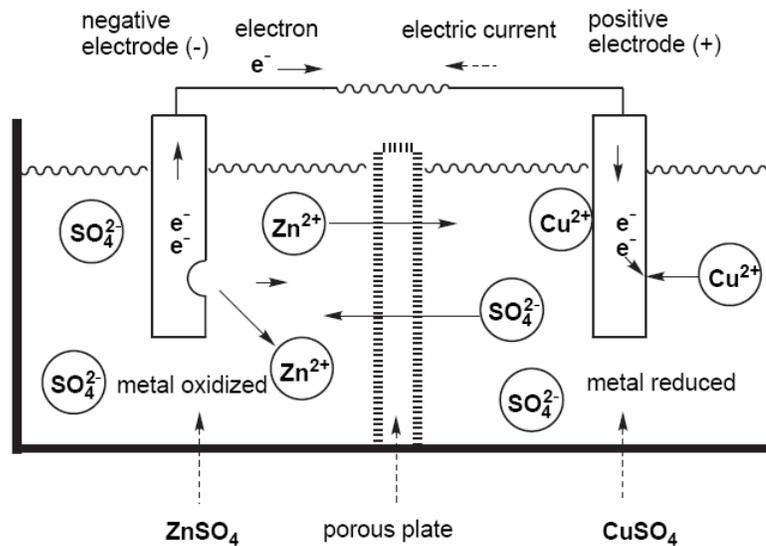
Gambar 10.1 Diagram skematik sel. Logam dengan kecenderungan ionisasi lebih besar disebut elektroda negatif dan elektroda dengan kecenderungan ionisasi rendah disebut elektroda positif.

Di abad ke-18, arah arus listrik ditentukan sembarang sehingga arus mengalir dari logam dengan kecenderungan ionisasi rendah ke yang kecenderungannya lebih tinggi. Harus diakui, di waktu itu, sifat arus listrik sebenarnya, yakni aliran elektron, belum diketahui. Sebenarnya arus

adalah kebalikan dari arah aliran elektron. Elektroda tujuan arus disebut dengan elektroda negatif dan asal arus disebut elektroda positif.

(b) Sel Daniell

Gambar 10.2 menunjukkan mekanisme sel yang paling populer, sel Daniell, yang ditemukan oleh kimiawan Inggris John Frederic Daniell (1790-1845).



Gambar 10.2 Sel Daniell cell. Elektrode negatif terdiri atas zink/zink sulfat dan elektroda positifnya adalah elektroda tembaga/tembaga sulfat.

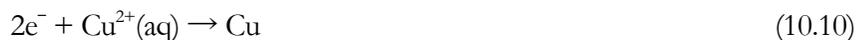
Dalam sel Daniell, dua elektroda logam dicelupkan dalam larutan logam sulfatnya. Elektroda negatif terdiri atas zink dan larutan zink sulfat dalam air, dan elektroda positifnya terdiri atas tembaga dan larutan tembaga sulfat dalam air. Kedua elektroda ini biasanya ditandai sebagai Zn/ZnSO₄(aq) dan Cu/CuSO₄(aq). Kadang simbol lebih sederhana, yakni Zn/Zn²⁺, juga digunakan.

Pelat berpori atau material yang mirip digunakan untuk memisahkan kedua larutan dan pada saat yang sama memungkinkan kation bermigrasi dari elektroda negatif ke elektroda positif.

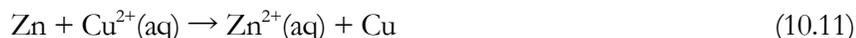
Pada elektroda zink, reaksi berikut berlangsung:



Di sini zink dioksidasi, dan dengan demikian elektroda zink adalah elektroda negatif. Pada elektroda tembaga, reaksi berikut berlangsung.



Di sini tembaga direduksi dan dengan demikian tembaga adalah elektroda positif. Reaksi total adalah sebagai berikut.



atau



10.3 Potensial (gaya gerak listrik) sel

Andaikan kita mengukur perbedaan potensial ΔV antara dua elektroda dengan menggunakan potensiometer ketika arus listrik yang dihasilkan mengalir. Nilai limit atau perbedaan potensial bila arus listriknya nol disebut dengan gaya gerak listrik (potensial) sel.

Perbedaan potensial yang diamati bervariasi dengan jenis bahan elektroda dan konsentrasi serta temperatur larutan elektrolit. Untuk sel Daniell, potensial pada 25 C° adalah 1,10 V ketika konsentrasi ion Zn^{2+} dan Cu^{2+} sama.

a Standarisasi potensial

Bila elektroda $Cu/CuSO_4$ dalam sel Daniell diganti dengan elektroda $Ag/AgNO_3$, potensial sel adalah 1,56 V, yang lebih besar dari potensial sel Daniell. Jadi potensial sel bervariasi dengan cukup besar bergantung jenis bahan elektroda. Jadi, metoda berikut digunakan untuk membandingkan potensial berbagai jenis sel.

Standardisasi potensial

- (1) Konsentrasi dan temperatur larutan elektrolit dipertahankan pada kondisi tetap, yakni 1 molar dan 25 C (S.T.P). Nilai percobaan diekstrapolasikan ke nilai standar ini.
- (2) Sebuah sel disusun dengan elektroda umum yang berperan sebagai elektroda standar.
- (3) Potensial sel ditentukan termasuk tandanya (yakni elektroda mana yang akan berperan sebagai elektroda positif ditentukan).
- (4) Berdasarkan definisi, kontribusi elektroda standar pada potensial sel adalah nol. Maka perbedaan potensial adalah nilai khas elektroda tersebut. Nilai ini yang disebut dengan potensial

elektroda normal elektroda tersebut.

(5) Potensial sel sama dengan jumlah potensial standar elektrodanya.

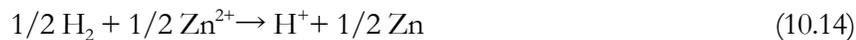
Dalam elektroda hidrogen normal, yang terdiri atas hidrogen dan asam klorida, H_2 (g, 1 atm)/ H^+ (HCl, 1 mol dm^{-3}), digunakan sebagai elektroda standar. Dalam elektroda ini, gas hidrogen berkontak dengan larutan yang mengandung proton (biasanya asam klorida). Karena hidrogen bukan konduktor, pelat platina teraktivasi digunakan sebagai pelat elektroda. Reaksi elektrodanya adalah



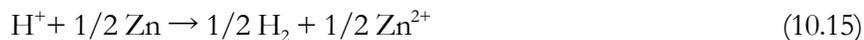
Diasumsikan bahwa platina akan mengkatalisis pemecahan molekul hidrogen menjadi atom hidrogen. Kemudian sangat besar kemungkinannya atom hidrogen ini akan terlibat dalam reaksi elektroda.

b Potensial elektroda normal

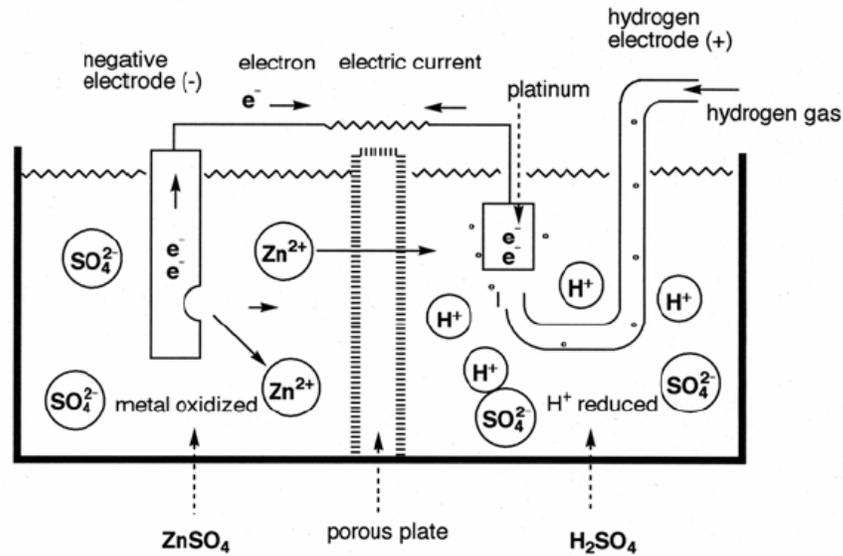
Potensial sel yang terdiri atas pasangan elektroda hidrogen normal (H/H^+) dan elektroda $Zn/ZnSO_4$ dinormalkan (Gambar 10.3) adalah -0,763 V. Catat bahwa reaksi elektroda yang terjadi adalah



Bukan.

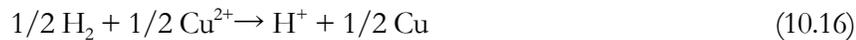


Namun, dengan memperhatikan kecenderungan ionisasi, yang bawah yang lebih mungkin terjadi. Nilai negatif potensial menunjukkan bahwa kesukaran terjadinya reaksi pertama.



Gambar 10.3 Potensial elektroda standar. Dari percobaan ini, potensial elektroda reaksi $1/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + 1/2 \text{Zn}$ dapat diperoleh. Potensial elektroda hidrogen didefinisikan nol.

Sel yang dibuat dengan pasangan Cu/CuSO_4 dan elektroda hidrogen normal berpotensi +0,337 V. Reaksi total selnya adalah.



Dari sudut pandang kemudahan ionisasi, reaksi lebih mungkin dalam arah sebaliknya. Nilai positif potensial terukur menunjukkan hal ini. Nilai terukur potensial sel Daniell, 1,1 V, berkaitan dengan perbedaan potensial elektroda normal dua elektroda. Jadi,

$$+0,337 - (-0,763) = +1,100 \text{ (V)} \quad (10.17)$$

Potensial elektroda normal elektroda-elektroda penting diberikan di Tabel 10.2.

Tabel 10.2 Potensial elektroda normal, V (sebagai larutan dalam air, 25°C)

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1,92
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,776
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1,685
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1,50
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,396
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,29
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,087
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0,957
$2Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	0,920
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,799
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0,789
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,771
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0,682
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,558
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,535
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,521
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,401
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,337
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0,222
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	0,171
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	0,154
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0,153
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	0,129
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	0,138
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	0,228
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	0,355
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	0,402
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	0,424
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	0,440
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	0,67
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	0,763
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$	0,828
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	1,18

$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	1,662
$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$	2,25
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	2,37
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	2,714
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	2,84
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	2,92
$K^+ + e^- \rightarrow K$	2,925
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	3,045

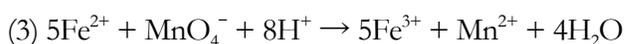
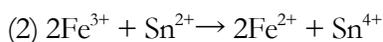
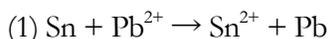
Berdasarkan conth di atas, diharapkan bahwa elektroda yang terbuat dari logam dengan kecenderungan ionisasi besar akan memiliki potensial elektroda normal negatif besar dan elektroda yang terbuat dari halogen dengan keelektronegativan besar akan memiliki potensial elektroda positif. Dan faktanya memang potensial elektroda berikut



Beturut-turut adalah -3,045 V dan +2,87 V. Anda dapat memahami strategi untuk membuat sel dengan potensial tinggi. Kombinasi elektroda Li dan elektroda fluorin adalah salah satu kemungkinan untuk mencapai tujuan ini. Jelas diperlukan kehati-hatian untuk memastikan sel seperti ini aman. Elektroda logam alkali/alkali tanah digunakan dalam sel alkali, yang digunakan dengan meluas.

Contoh soal 10.5 Potensial sel

Hiting potensial sel (25 °C) dari nilai di Tabel 10.2.



Jawab:

(1) 0,009 V (2) 0,617 V (3) 0,739 V

c Persamaan Nernst

Kebergantungan potensial elektroda pada konsentrasi telah dibahas. Untuk persamaan sel umum,



potensial sel diberikan oleh persamaan Nernst.

$$E = E^{\theta} - (RT/nF) \ln([X]^x[Y]^y)/([A]^a[B]^b) \quad (10.21)$$

E^{θ} adalah potensial elektroda normal (potensial elektroda semua zat dalam reaksi sel dalam keadaan standar), n jumlah elektro yang terlibat dalam reaksi, F adalah tetapan Faraday, $[A]$, dsb, adalah konsentrasi molar masing-masing ion yang terlibat.¹⁴

Contoh soal 10.6 persamaan Nernst

$K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ adalah oksidan yang dikenal baik, dan reaksi elektrodanya adalah



Hitung potensial elektroda ini pada kondisi berikut. (gunakan nilai ini $\ln x = 2,303 \log x$, $2,303RT/F = 0,0592 \text{ V}$ pada $25^{\circ}C$).

$$(1) [Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = [H^+] = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$(2) [Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}, [H^+] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Jelaskan apa yang Anda ketahui dari hasil ini.

Jawab

(1) Dengan mensubstitusi nilai yang tepat pada persamaan Nernst, Anda akan mendapat nilai berikut $E = E^{\theta} + (0,0592/6) \log([Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14} / [Cr^{3+}]^2) = E^{\theta} = 1,26 \text{ V}$.

Dalam kasus ini potensial sel adalah potensial elektroda normal.

$$(2) E = 1,29 + (0,0592/6) \log[1,0 \times (10^{-7})^{14} / 1,02] = 0,33 \text{ V}$$

Ini berarti bahwa potensial sel, dan dengan demikian kekuatan oksidan, secara substansial menurun pada kondisi netral.

Bila reaksi sel dalam keadaan kesetimbangan, maka $E = 0$. Akibatnya,

$$E = E^{\theta} - (RT/nF) \ln K \quad (10.22)$$

¹⁴ Harus digunakan aktivitas sebagai ganti molar untuk perhitungan dengan keakuratan yang tinggi.

K adalah konstanta kesetimbangan untuk persamaan berikut.

$$K = \frac{[X]^x[Y]^y}{[A]^a[B]^b}_{eq} \quad (10.23)$$

subskrip eq menunjukkan konsentrasi molar pada nilai keadaan setimbang.

Jelas bahwa konstanta kesetimbangan dapat ditentukan dengan pengukuran potensial dengan bantuan persamaan Nernst. Lebih lanjut, bila konsentrasi larutan elektrolit berbeda, potensial tetap akan dihasilkan walaupun dua elektroda yang sama digunakan. Reaksi yang berlangsung dalam sel konsentrasi dalam arah yang akan menyamakan perbedaan dalam konsentrasi dalam dua elektroda. Arah ini cocok dengan prinsip Le Chatelier.

Selingan- Sel dan Mobil

Persediaan bahan bakar fosil terbatas. Sel jelas merupakan kandidat sebagai pengganti mesin bakar. Kini berbagai jenis mobil digerakkan oleh sel. Sel semacam ini adalah sel natrium-sulfur, di dalamnya natrium sebagai reuktan dan sulfur sebagai oksidan, dan keduanya digunakan dalam keadaan lelehnya. Elektrolitnya disebut β -alumina. Bahan ini adalah keramik yang tersusun dari natrium, aluminium, litium dan magnesium oksida di dalamnya ion dapat bermigrasi. Keramik ini harus disimpan pada suhu tinggi sekitar 350 °C untuk mempertahankan elektrolit dalam keadaan leleh, tetapi efisiensi per satuan massa empat kali baterai timbal. Bila sel ini digunakan dalam praktis, mobil yang dimuati dengan lelehan natrium dalam pandangan kimiawan agak mengerikan.

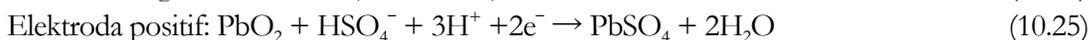
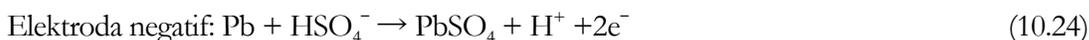
10.4 Sel-sel yang digunakan dalam praktek

a Baterai timbal

Nilai sel terletak pada kegunaannya. Di anara berbagai sel, sel timbal (aki) telah digunakan sejak 1915. Berkat baterai ini, mobil dapat mencapai mobilitasnya, dan akibatnya menjadi alat transportasi terpenting saat ini. Baterai timbal dapat bertahan kondisi yang ekstrim (temperatur yang bervariasi, shock mekanik akibat jalan yang rusak, dsb) dan dapat digunakan secara kontinyu beberapa tahun.

Dalam baterai timbal, elektroda negatif adalah logam timbal dan elektroda positifnya adala timbal yang dilapisi timbal oksida, dan kedua elektroda dicelupkan dalam asam sulfat, larutan elektrolitnya. Reaksi elektrodanya adalah sebagai berikut:

Reaksi elektroda baterai timbal



Potensial satu sel sekitar 2 V, dan dalam praktek, enam sel dihubungkan dengan seri untuk mendapatkan potensial 12 V. Saat discas, asam sulfat akan dikonsumsi dan kerapatannya akan berkurang dari nilai awal $1,28 \text{ g cm}^{-3}$. Jadi, dengan mengukur kerapatan larutan elektrolit, kondisi sel dapat dimonitor.

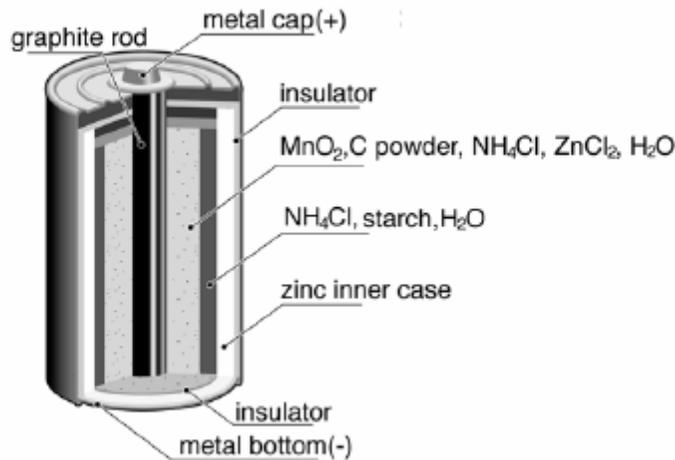
Dalam prakteknya, sebelum penurunan kerapatan larutan elektrolitnya terlalu besar, arus listrik diberikan yang akan membalik arah reaksi. Proses ini disebut mencas. Sel yang dapat dicas disebut sel reversibel dan yang tidak dapat dicas (seperti sel kering) disebut sel ireversibel.

Selama dicas, timbal sulfat akan terdekomposisi menjadi timbal dan timbal oksida, dan asam sulfat yang dikonsumsi akan dihasilkan kembali. Air yang terbentuk akan digunakan kembali. Namun, air cenderung menguap, dan reaksi samping, elektrolisis air, yang pasti menyertai, dan dengan demikian penting untuk menambahkan air terdistilasi ke dalam baterai timbal. Baru-baru ini jenis baru elektroda yang terbuat dari paduan timbal dan kalsium, yang dapat mencegah elektrolisis air telah dikembangkan. Baterai modern dengan jenis elektroda ini adalah sistem tertutup dan disebut dengan baterai penyimpanan tertutup yang tidak memerlukan penambahan air.

b Sel lain

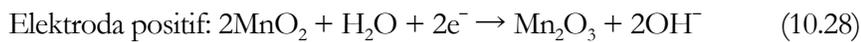
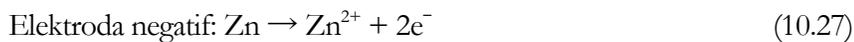
Sel Leclanché ditemukan oleh insinyur Perancis Georges Leclanché (1839-1882) lebih dari seratus tahun yang lalu. Berbagai usaha peningkatan telah dilakukan sejak itu, tetapi, yang mengejutkan adalah desain awal tetap dipertahankan, yakni sel kering mangan.

Sel kering mangan terdiri dari bungkus dalam zink sebagai elektroda negatif, batang karbon (grafit) sebagai elektroda positif dan pasta MnO_2 dan NH_4Cl yang berperan sebagai larutan elektrolit (Gambar 10.4).

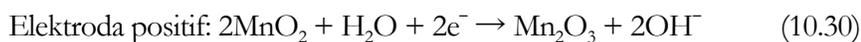


Gambar 10.4 Struktur sel kering mangan. Walaupun digunakan paling meluas, detail reaksi elektrodanya sampai saat ini belum jelas.

Walaupun faktanya rumit, reaksi elektroda sel kering mangan dapat dirangkumkan dengan sederhana sebagai berikut.

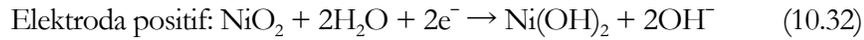
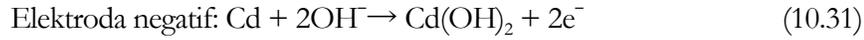


Potensial sel kering mangan sekitar 1,5 V. Dalam sel kering alkali, padatan KOH atau NaOH digunakan sebagai ganti NH₄Cl. Reaksi elektrodanya adalah.



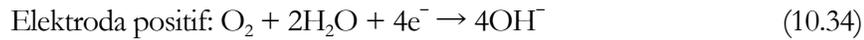
Umur sel kering mangan diperpendek oleh korosi zink akibat keasaman NH₄Cl. Sel kering alkali bebas masalah ini karena di dalamnya bersifat basa. Jadi umur sel kering alkali lebih panjang.

Mirip dengan baterai timbal, sel nikel-kadmium juga reversibel. Lebih lanjut, dimungkinkan untuk membuat sel nikel-kadmium lebih kecil dan lebih ringan daripada sel timbal. Jadi sel ini digunakan sebagai catu daya alat-alat portabel. Reaksi elektrodanya adalah

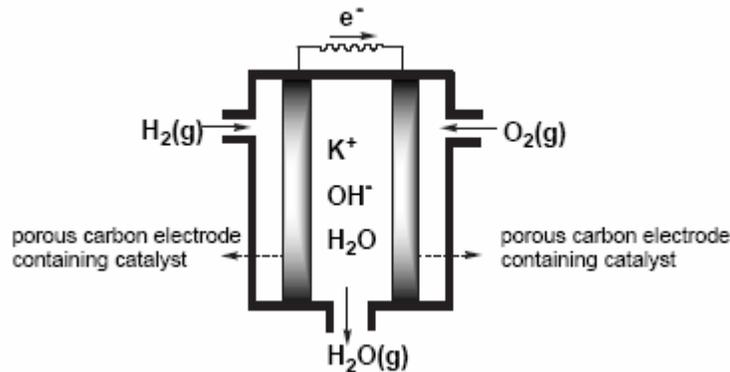


c Sel Bahan Bakar

Desain sel bahan bakar sedemikian sehingga reaktannya secara kontinyu diberikan ke sel. Sel bahan bakar digunakan dalam proyek Apollo menggunakan kalor pembentukan air dari hidrogen dan oksigen. Biasanya kalor pembentukan dibuang sebagai panas. Dalam sel bahan bakar energi termal diubah menjadi energi listrik. Reaksi elektrodanya adalah:



Struktur sel bahan bakar ditunjukkan di Gambar 10.5.



Gambar 10.5 Struktur sel bahan bakar. Kalor pembakaran yang dihasilkan dari reaksi oksigen dan hidrogen diubah menjadi energi listrik.

Walaupun sejumlah besar tenaga dan dana telah dipompakan ke proyek ini, sampai saat ini sel bahan bakar yang ekonomis belum dapat dibuat. Namun, di masa depan, besar kemungkinan sel bahan bakar akan digunakan praktis bila dan hanya bila persediaan hidrogen yang stabil dan murah dapat direalisasikan. Studi di arah ini kini sedang digalakkan.

10.5 Elektrolisis

a Sel dan elektrolisis

Dalam sel, reaksi oksidasi reduksi berlangsung dengan spontan, dan energi kimia yang menyertai reaksi kimia diubah menjadi energi listrik. Bila potensial diberikan pada sel dalam arah kebalikan dengan arah potensial sel, reaksi sel yang berkaitan dengan negatif potensial sel akan diinduksi. Dengan kata lain, reaksi yang tidak berlangsung spontan kini diinduksi dengan energi listrik. Proses ini disebut elektrolisis. Pengecasan baterai timbal adalah contoh elektrolisis.

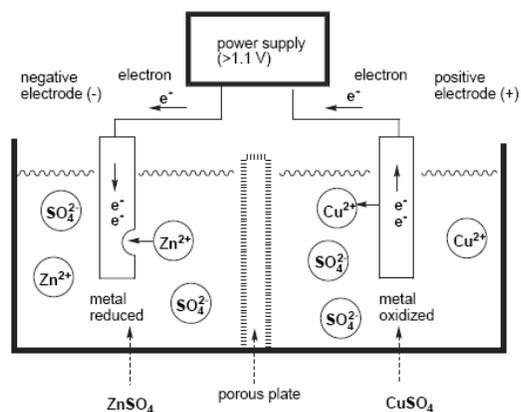
Reaksi total sel Daniell adalah



Andaikan potensial lebih tinggi dari 1,1 V diberikan pada sel dengan arah kebalikan dari potensial yang dihasilkan sel, reaksi sebaliknya akan berlangsung. Jadi, zink akan mengendap dan tembaga akan mulai larut.



Gambar 10.6 menunjukkan representasi skematik reaksi kimia yang terjadi bila potensial balik diberikan pada sel Daniell. Bandingkan dengan Gambar 10.2.



Gambar 10.6 Elektrolisis. Reaksi kebalikan dengan yang terjadi pada sel Daniell akan berlangsung. Zink mengendap sementara tembaga akan melarut.

b Hukum elektrolisis Faraday

Di awal abad ke-19, Faraday menyelidiki hubungan antara jumlah listrik yang mengalir dalam sel dan kuantitas kimia yang berubah di elektroda saat elektrolisis. Ia merangkumkan hasil pengamatannya dalam dua hukum di tahun 1833.

Hukum elektrolisis Faraday

- (1) Jumlah zat yang dihasilkan di elektroda sebanding dengan jumlah arus listrik yang melalui sel.
- (2) Bila sejumlah tertentu arus listrik melalui sel, jumlah mol zat yang berubah di elektroda adalah konstan tidak bergantung jenis zat. Misalnya, kuantitas listrik yang diperlukan untuk mengendapkan 1 mol logam monovalen adalah 96 485 C(Coulomb) tidak bergantung pada jenis logamnya.

C (Coulomb) adalah satuan muatan listrik, dan 1 C adalah muatan yang dihasilkan bila arus 1 A (Ampere) mengalir selama 1 s. Tetapan fundamental listrik adalah konstanta Faraday F, $9,65 \times 10^4$ C, yang didefinisikan sebagai kuantitas listrik yang dibawa oleh 1 mol elektron. Dimungkinkan untuk menghitung kuantitas mol perubahan kimia yang disebabkan oleh aliran arus listrik yang tetap mengalir untuk rentang waktu tertentu.

Contoh soal 10.7 hukum elektrolisis Faraday

Arus sebesar 0,200 A mengalir melalui potensiometer yang dihubungkan secara seri selama 20 menit. Satu potensiometer memiliki elektrode Cu/CuSO₄ dan satunya adalah elektrode Pt/ H₂SO₄ encer. Anggap Ar Cu = 63,5. Tentukan

- (1) jumlah Cu yang mengendap di potensiometer pertama.
- (2) Volume hidrogen pada S. T. P. yang dihasilkan di potensiometer kedua.

Jawab

Jumlah muatan listrik yang lewat adalah $0,200 \times 20 \times 60 = 240,0$ C.

- (1) Reaksi yang terlibat adalah $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, maka massa (w) Cu yang diendapkan adalah.

$$w \text{ (g)} = [63,5 \text{ (g mol}^{-1})/2] \times [240,0 \text{ (C)}/96500 \text{ (C mol}^{-1})] = 0,079 \text{ g}$$

- (2) Karena reaksinya $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, volume hidrogen yang dihasilkan v (cm³) adalah below.

$$v \text{ (cm}^3\text{)} = [22400 \text{ (cm}^3 \text{mol}^{-1})/2] \times [240,0 \text{ (C)}/96500 \text{ (C mol}^{-1})] = 27,85 \text{ cm}^3$$

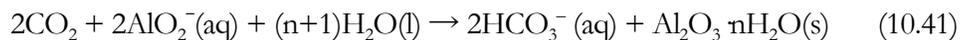
c Elektrolisis penting di industri

Elektrolisis yang pertama dicoba adalah elektrolisis air (1800). Davy segera mengikuti dan dengan sukses mengisolasi logam alkali dan alkali tanah. Bahkan hingga kini elektrolisis digunakan untuk menghasilkan berbagai logam. Elektrolisis khususnya bermanfaat untuk produksi logam dengan kecenderungan ionisasi tinggi (misalnya aluminium). Produksi aluminium di industri dengan elektrolisis dicapai tahun 1886 secara independen oleh penemu Amerika Charles Martin Hall (1863-1914) dan penemu Perancis Paul Louis Toussaint Héroult (1863-1914) pada waktu yang sama. Sukses elektrolisis ini karena penggunaan lelehan Na_3AlF_6 sebagai pelarut bijih (aluminium oksida; alumina Al_2O_3).

Sebagai syarat berlangsungnya elektrolisis, ion harus dapat bermigrasi ke elektroda. Salah satu cara yang paling jelas agar ion mempunyai mobilitas adalah dengan menggunakan larutan dalam air. Namun, dalam kasus elektrolisis alumina, larutan dalam air jelas tidak tepat sebab air lebih mudah direduksi daripada ion aluminium sebagaimana ditunjukkan di bawah ini.



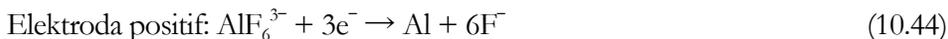
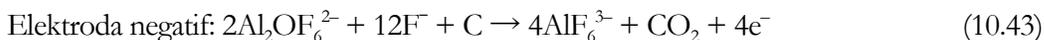
Metoda lain adalah dengan menggunakan lelehan garam. Masalahnya Al_2O_3 meleleh pada suhu sangat tinggi 2050°C , dan elektrolisis pada suhu setinggi ini jelas tidak realistis. Namun, titik leleh campuran Al_2O_3 dan Na_3AlF_6 adalah sekitar 1000°C , dan suhu ini mudah dicapai. Prosedur detailnya adalah: bijih aluminium, bauksit mengandung berbagai oksida logam sebagai pengotor. Bijih ini diolah dengan alkali, dan hanya oksida aluminium yang amfoter yang larut. Bahan yang tak larut disaring, dan karbon dioksida dialirkan ke filtratnya untuk menghasilkan hidrolisis garamnya. Alumina akan diendapkan.



Alumina yang didapatkan dicampur dengan Na_3AlF_6 dan kemudian garam lelehnya dielektrolisis. Reaksi dalam sel elektrolisis rumit. Kemungkinan besar awalnya alumina bereaksi dengan Na_3AlF_6 dan kemudian reaksi elektrolisis berlangsung.



Reaksi elektrodanya adalah sebagai berikut.



Kemurnian aluminum yang didapatkan dengan prosedur ini kira-kira 99,55 %. Aluminum digunakan dalam kemurnian ini atau sebagai paduan dengan logam lain. Sifat aluminum sangat baik dan, selain itu, harganya juga tidak terlalu mahal. Namun, harus diingat bahwa produksi aluminum membutuhkan listrik dalam jumlah sangat besar.

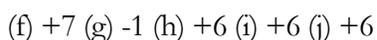
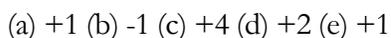
Latihan

10.1 Bilangan oksidasi

Tentukan bilangan oksidasi setiap unsur yang ditandai dengan huruf tebal dalam senyawa berikut.

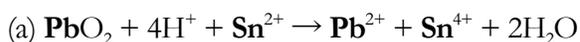


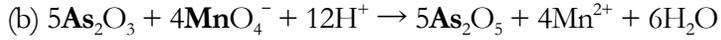
10.1 Jawab



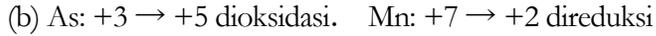
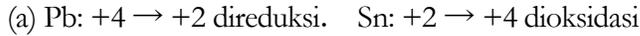
10.2 Reaksi oksidasi reduksi

Untuk tiap reaksi berikut, tentukan bilangan oksidasi atom berhuruf tebal. Tentukan oksidan dan reduktan dan tentukan perubahan bilangan oksidasinya.





10.2 Jawab



10.3 Titrasi oksidasi reduksi

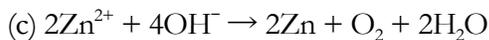
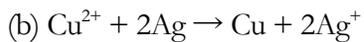
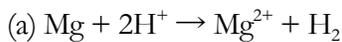
0,2756 g kawat besi dilarutkan dalam asam sedemikian sehingga Fe^{3+} direduksi menjadi Fe^{2+} . Larutan kemudian dititrasi dengan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0200 mol.dm⁻³ dan diperlukan 40,8 cm³ larutan oksidan untuk mencapai titik akhir. Tentukan kemurnian (%) besinya.

10.3 Jawab

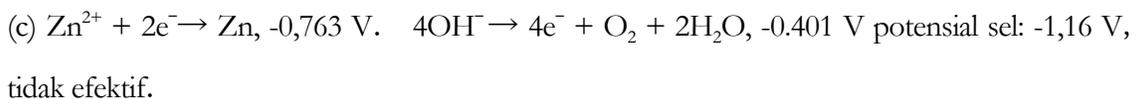
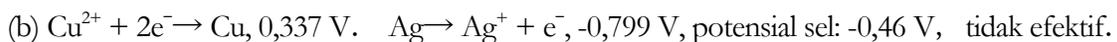
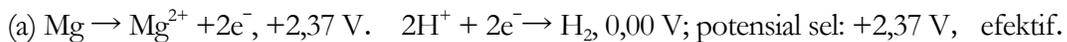
99,5 %

10.4 Potensial sel

Tentukan potensial sel (pada 25°C) yang reaksi totalnya diberikan dalam persamaan berikut. Manakah yang akan merupakan sel yang efektif?

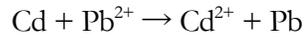


10.4 Jawab



10.5 Persamaan Nernst

Hitung potensial sel (pada 25°C) yang reaksi selnya diberikan di bawah ini.



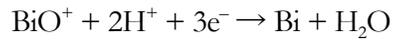
$$[\text{Cd}^{2+}] = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}; [\text{Pb}^{2+}] = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$$

10.5 Jawab

0,30 V

10.6 Hukum Faraday

Bismut dihasilkan dengan elektrolisis bijih sesuai dengan persamaan berikut. 5,60 A arus listrik dialirkan selama 28,3 menit dalam larutan yang mengandung BiO^+ . Hitung massa bismut yang didapatkan.



10.6 Jawab

6,86 g