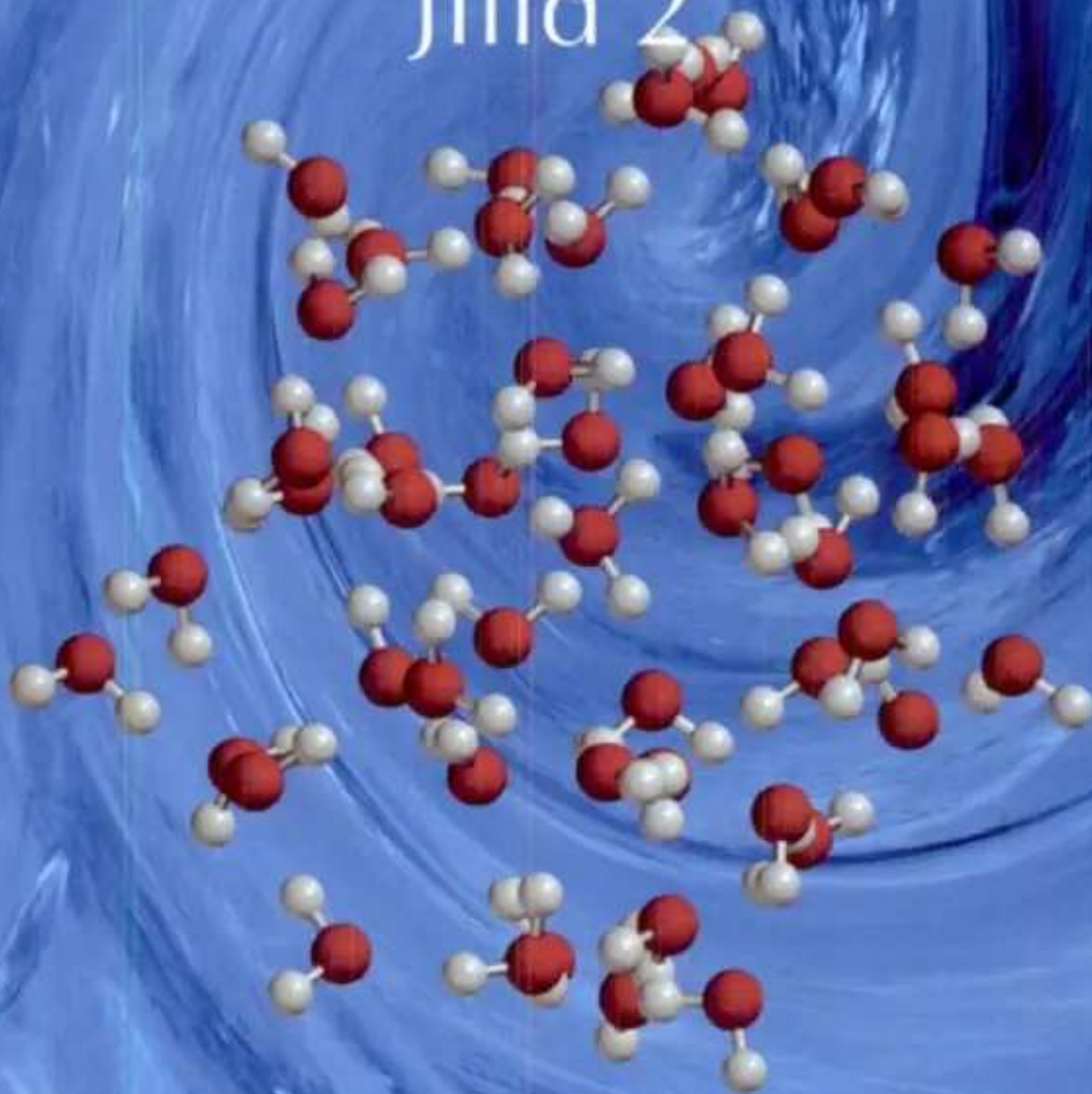


# KIMIA DASAR

KONSEP-KONSEP INTI

**Edisi Ketiga**

Jilid 2



Raymond Chang

# Kimia Dasar Edisi Ketiga

## Konsep-konsep Inti

*Jilid 2*

Raymond Chang

*Williams College*

This One



D7QU-TSY-E3N9



**PENERBIT ERLANGGA**

Jl. H. Baping Raya No. 100

Ciracas, Jakarta 13740

<http://www.erlangga.co.id>

e-mail: [editor@erlangga.net](mailto:editor@erlangga.net)

(Anggota IKAPI)



22-00-025-3

*Kimia Dasar: Konsep-konsep Inti*  
Jilid 2 / Edisi Ketiga  
Raymond Chang

*Judul asli:*  
*General Chemistry: The Essential Concepts*  
Third Edition  
Raymond Chang

Copyright © 2003 by The McGraw-Hill Companies. Translation copyright © 2005  
by *Penerbit Erlangga*. All rights reserved. Authorized translation from  
English language edition published by McGraw-Hill.  
Hak terjemahan dalam bahasa Indonesia pada *Penerbit Erlangga*  
berdasarkan perjanjian resmi tanggal 30 Januari 2004.

*Alih Bahasa:*  
**Suminar Setiati Achmadi, Ph.D.**

*Editor:*  
Lerneda Simarmata, S.T.

Buku ini diset dan dilay-out oleh Bagian Produksi *Penerbit Erlangga*  
dengan Macintosh G5, dengan menggunakan huruf Times 10.

Setting oleh : Divisi Perti Dep. Setting  
Percetakan : PT. Gelora Aksara Pratama

10 09 08 07 06      6 5 4 3 2 1

*Dilarang keras mengutip, menjiplak, memfotokopi atau memperbanyak dalam bentuk  
apa pun, baik sebagian atau keseluruhan isi buku ini serta memperjualbelikannya  
tanpa izin tertulis dari Penerbit Erlangga.*

© HAK CIPTA DILINDUNGI OLEH UNDANG-UNDANG

# Daftar Isi

Tentang Penulis v

Prakata vi

[Daftar Isi xi](#)

## Bab 13 Sifat Fisis Larutan 3



13.1 Jenis Larutan 4

13.2 Proses Pelarutan dari Sudut Pandang Molekul 4

13.3 Satuan Konsentrasi 6

*Jenis Satuan Konsentrasi 7 • Perbandingan Satuan-satuan Konsentrasi 8*

13.4 Pengaruh Suhu terhadap Kelarutan 9

*Kelarutan Padatan dan Suhu 9 • Kelarutan Gas dan Suhu 9*

13.5 Pengaruh Tekanan terhadap Kelarutan Gas 10

13.6 Sifat-sifat Koligatif 12

*[Penurunan Tekanan Uap 12 • Kenaikan Titik Didih 14 • Penurunan Titik Beku 15 • Tekanan Osmotik 16 • Penggunaan Sifat Koligatif untuk Menentukan Massa Molar 18 • Sifat Koligatif Elektrolit 20](#)*

Ringkasan 21

Kata Kunci 22

Pertanyaan dan Soal 22

## Bab 14 Kinetika Kimia 29



14.1 Laju Reaksi 30

14.2 Hukum Laju 33

*Penentuan Hukum Laju secara Percobaan 35*

14.3 Hubungan Antara Konsentrasi Reaktan dan Waktu 36

*Reaksi Orde-Pertama 36 • Reaksi Orde-Kedua 41*

[14.4 Energi Aktivasi dan Ketergantungan Tetapan Laju terhadap Suhu 43](#)

*[Teori Tumbukan pada Kinetika Kimia 43 • Persamaan Arrhenius 45](#)*

14.5 Mekanisme Reaksi dan Hukum Laju 48

[14.6 Katalisis 52](#)

*Katalisis Heterogen 53 • Katalisis Homogen 54 • Katalisis Enzim 55*

Ringkasan 57

Kata Kunci 57

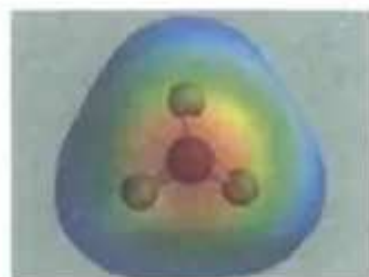
Pertanyaan dan Soal 57

## Bab 15 Kesetimbangan Kimia 65



- 15.1 Konsep Kesetimbangan 66**  
Konstanta Kesetimbangan 66
- 15.2 Beberapa Cara untuk Menyatakan Konstanta Kesetimbangan 68**  
*Kesetimbangan Homogen 69 • Kesetimbangan Heterogen 72 • Bentuk K dan Konstanta Kesetimbangan 74 • Ringkasan tentang Aturan-aturan Penulisan Persamaan Konstanta Kesetimbangan 74*
- 15.3 Apa yang Dapat Kita Ketahui dari Konstanta Kesetimbangan? 75**  
*Memprediksi Arah Reaksi 75 • Menghitung Konsentrasi Kesetimbangan 76*
- 15.4 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kesetimbangan Kimia 79**  
Asas Le Châtelier 79 • Perubahan Konsentrasi 80 • Perubahan Tekanan dan Volume 81 • Perubahan Suhu 83 • Pengaruh Katalis 83 • Ringkasan Faktor-faktor yang Dapat Mempengaruhi Posisi Kesetimbangan 84  
Ringkasan 85  
Kata Kunci 86  
Pertanyaan dan Soal 86

## Bab 16 Asam dan Basa 95



- 16.1 Asam dan Basa Brønsted 96**  
*Pasangan Asam-Basa Konjugat 96*
- 16.2 Sifat Asam-Basa dari Air 97**  
*Hasilkali Ion dari Air 98*
- 16.3 pH—Suatu Ukuran Keasaman 99**
- 16.4 Kekuatan Asam dan Basa 101**
- 16.5 Asam Lemah dan Konstanta Ionisasi Asam 105**  
*Persen Ionisasi 109 • Asam Diprotik dan Poliprotik 110*
- 16.6 Basa Lemah dan Konstanta Ionisasi Basa 113**
- 16.7 Hubungan Antara Konstanta-konstanta Ionisasi Asam-Basa Konjugat 115**
- 16.8 Sifat Asam-Basa dari Garam 116**  
*Garam yang Menghasilkan Larutan Netral 116 • Garam yang Menghasilkan Larutan Basa 116 • Garam yang Menghasilkan Larutan Asam 117 • Hidrolis Ion Logam 118 • Garam yang Kation dan Anionnya Terhidrolisis 119*
- 16.9 Oksida Asam, Basa, dan Amfoterik 120**
- 16.10 Asam dan Basa Lewis 122**  
Ringkasan 124  
Kata Kunci 124  
Pertanyaan dan Soal 125

## Bab 17 Kesetimbangan Asam-Basa dan Kesetimbangan Kelarutan 131



- 17.1 Kesetimbangan Larutan Homogen Versus Heterogen 132**
- 17.2 Larutan Bufer 132**  
*Membuat Larutan Bufer dengan pH Spesifik 134*
- 17.3 Lebih Dekat dengan Titrasi Asam-Basa 136**



*Titration Asam Kuat-Basa Kuat 137 • Titration Asam Lemah-Basa Kuat 138 • Titration Asam Kuat-Basa Lemah 141*

- 17.4 Indikator Asam-Basa 142
- 17.5 Kesetimbangan Kelarutan 145  
*Hasilkali Kelarutan 145 • Kelarutan Molar dan Kelarutan 147 • Memprediksi Reaksi Pengendapan 149*
- 17.6 Efek Ion Senama dan Kelarutan 150
- 17.7 Kesetimbangan Ion Kompleks dan Kelarutan 152
- 17.8 Penerapan Prinsip Hasil Kali Kelarutan pada Analisis Kualitatif 155  
Ringkasan 157  
Kata Kunci 158  
Pertanyaan dan Soal 158

## Bab 18 Termodinamika 165



- 18.1 Ketiga Hukum Termodinamika 166
- 18.2 Proses Spontan dan Entropi 166  
*Entropi 167*
- 18.3 Hukum Kedua Termodinamika 170  
*Perubahan Entropi dalam Sistem 171 • Perubahan Entropi dalam Lingkungan 172 • Hukum Ketiga Termodinamika dan Entropi Mutlak 174*
- 18.4 Energi Bebas Gibbs 175  
*Perubahan Energi-Bebas Standar 176 • Penerapan Persamaan (18.7) 177*
- 18.5 Energi Bebas dan Kesetimbangan Kimia 180
- 18.6 Termodinamika dalam Sistem Biologis 184  
Ringkasan 186  
Kata Kunci 186  
Pertanyaan dan Soal 186

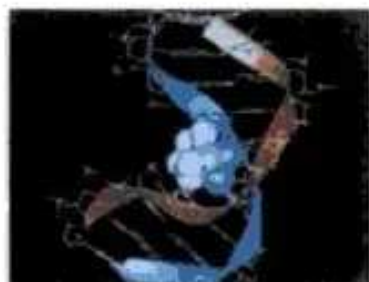
## Bab 19 Reaksi Redoks dan Elektrokimia 193



- 19.1 Reaksi Redoks 194  
*Menyetarakan Persamaan Redoks 194*
- 19.2 Sel Galvanik 197
- 19.3 Potensial Reduksi Standar 199
- 19.4 Kespontanan Reaksi Redoks 204
- 19.5 Efek Konsentrasi pada Emf Sel 207  
*Persamaan Nernst 207 • Sel Konsentrasi 210*
- 19.6 Baterai 211  
*Baterai Sel Kering 211 • Baterai Merkuri 211 • Baterai Bertimbal (Aki) 212 • Baterai Litium Keadaan-Padat 213 • Sel Bahan Bakar 213*
- 19.7 Korosi 215
- 19.8 Elektrolisis 219  
*Elektrolisis Lelehan Natrium Klorida 219 • Elektrolisis Air 220 • Elektrolisis Larutan Berair Natrium Klorida 221 • Aspek Kuantitatif dari Elektrolisis 222*

- 19.7** Elektrometalurgi 224  
*Produksi Logam Aluminium 224 • Pemurnian Logam Tembaga 225*  
 Ringkasan 225  
 Kata Kunci 226  
 Pertanyaan dan Soal 226

## Bab 20 Kimia Senyawa Koordinasi 235



- 20.1** Sifat-sifat Logam Transisi 236  
*Konfigurasi Elektron 236 • Keadaan Oksidasi 237*
- 20.2** Senyawa Koordinasi 238  
*Bilangan Oksidasi Logam dalam Senyawa Koordinasi 240 • Penamaan Senyawa Koordinasi 241*
- 20.3** Geometri Senyawa Koordinasi 242  
*Bilangan Koordinasi = 2 243 • Bilangan Koordinasi = 4 243 • Bilangan Koordinasi = 6 243*
- 20.4** Ikatan dalam Senyawa Koordinasi: Teori Medan Kristal 244  
*Pembelahan Medan Kristal dalam Kompleks Oktahedral 245 • Warna 245 • Sifat Magnetik 248 • Kompleks Tetrahedral dan Segi-Empat Planar 249*
- 20.5** Reaksi-reaksi Senyawa Koordinasi 250  
 Ringkasan 251  
 Kata Kunci 251  
 Pertanyaan dan Soal 252

## Bab 21 Kimia Inti 257



- 21.1** Sifat Reaksi Inti 258  
*Menyetarakan Persamaan Inti 258*
- 21.2** Stabilitas Inti 259  
*Energi Ikatan Inti 262*
- 21.3** Radioaktivitas Alami 265  
*Kinetika Peluruhan Radioaktif 265 • Penarikan Berdasarkan Peluruhan Radioaktif 266*
- 21.4** Transmutasi Inti 268  
*Unsur Transuranium 270*
- 21.5** Fisi Inti 270  
*Bom Atom 272 • Reaktor Nuklir 272*
- 21.6** Fusi Inti 275  
*Reaktor Fusi 276 • Bom Hidrogen 276*
- 21.7** Penggunaan Isotop 278  
*Penetapan Struktur 278 • Pengkajian Fotosintesis 279 • Isotop dalam Kedokteran 279*
- 21.8** Dampak Biologis dari Radiasi 280  
 Ringkasan 282  
 Kata Kunci 282  
 Pertanyaan dan Soal 283

**Bab 22** Polimer Organik—Sintetik dan Alami 289

- 22.1** Sifat-sifat Polimer 290
- 22.2** Polimer Organik Sintetik 290
  - Reaksi Adisi 290 • Reaksi Kondensasi 292*
- 22.3** Protein 295
  - Asam Amino 295 • Struktur Protein 298*
- 22.4** Asam Nukleat 302
  - Ringkasan 304
  - Kata Kunci 305
  - Pertanyaan dan Soal 305

**Lampiran 1** Satuan-satuan untuk Konstanta Gas 307

**Lampiran 2** Beberapa Data Termodinamika pada 1 atm dan 25°C 308

**Lampiran 3** Operasi-operasi Matematis 312

**Lampiran 4** Unsur-unsur dan Asal-usul Nama serta Lambangnya 314

Glosarium 319

Jawaban Soal-soal Bernomor Genap 322

Indeks 325





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



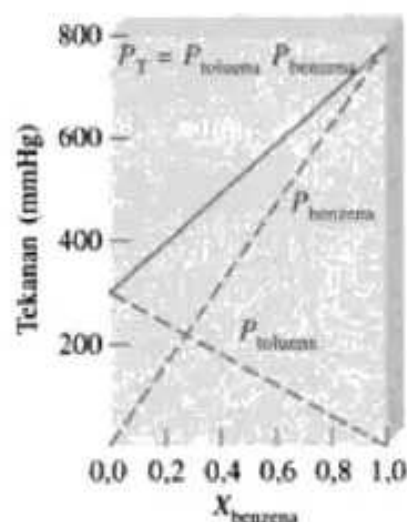
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



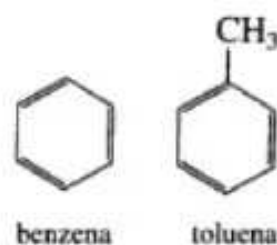
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



Gambar 13.6

Ketergantungan tekanan parsial benzena dan toluena terhadap fraksi molnya dalam larutan benzena-toluena ( $X_{\text{toluena}} = 1 - X_{\text{benzena}}$ ).

Benzena dan toluena memiliki struktur yang mirip dan dengan demikian mempunyai gaya antarmolekul yang mirip pula:



Dalam larutan benzena dan toluena, tekanan uap setiap komponen mematuhi hukum Raoult. Gambar 13.6 menunjukkan ketergantungan tekanan uap total ( $P_T$ ) dalam larutan benzena-toluena pada komposisi larutannya. Perhatikan bahwa kita hanya perlu menyatakan komposisi larutan dalam fraksi mol dari satu komponen saja. Untuk setiap nilai  $X_{\text{benzena}}$ , fraksi mol toluena adalah  $(1 - X_{\text{benzena}})$ . Larutan benzena-toluena merupakan salah satu dari sedikit contoh *larutan ideal* (*ideal solution*), yaitu *setiap larutan yang mematuhi hukum Raoult*. Salah satu ciri larutan ideal ialah kalor pelarutannya,  $\Delta H_{\text{larutan}}$ , selalu nol.



$X_{\text{benzena}}$  pada  $80^\circ\text{C}$ . Larutan ini dikatakan ideal karena tekanan uapnya mematuhi hukum Raoult.

## Kenaikan Titik Didih

Karena keberadaan zat terlarut yang tidak mudah menguap menurunkan tekanan uap larutan, maka titik didih larutan pasti juga terpengaruh karenanya. Titik didih larutan ialah suhu pada saat tekanan uap larutan sama dengan tekanan atmosfer luar (lihat Subbab 12.6). Gambar 13.7 memperlihatkan diagram fasa dari air dan perubahan yang terjadi dalam larutan berair. Karena pada suhu berapa pun tekanan uap larutan lebih rendah daripada tekanan uap pelarut murninya, kurva cairan-uap untuk larutan akan terletak di bawah kurva untuk pelarut murni. Akibatnya, kurva larutan (garis putus-putus) memotong garis horizontal yang bertanda  $P = 1 \text{ atm}$  pada suhu yang lebih tinggi daripada titik didih normal pelarut murni. Analisis grafis ini menunjukkan bahwa titik didih larutan lebih tinggi daripada titik didih air. Kenaikan titik didih,  $\Delta T_d$ , didefinisikan sebagai

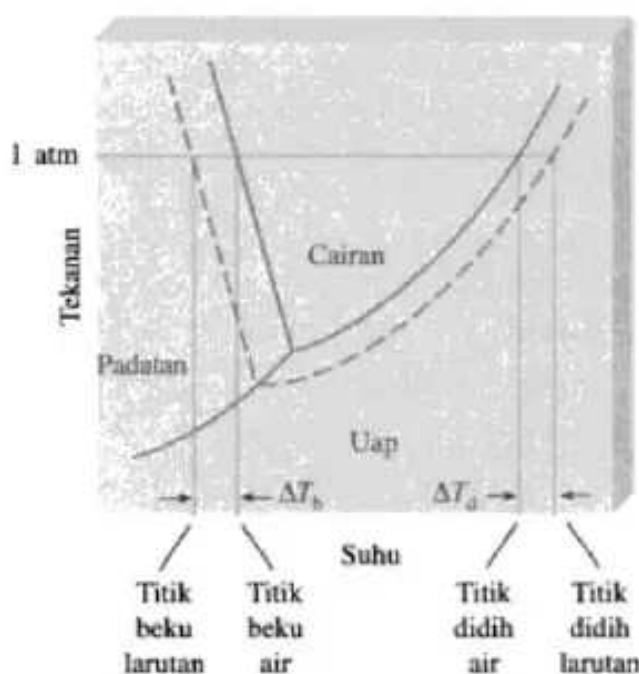
$$\Delta T_d = T_d - T_d^\circ$$

di mana  $T_d$  adalah titik didih larutan dan  $T_d^\circ$  adalah titik didih pelarut murni. Karena  $\Delta T_d$  berbanding lurus dengan penurunan tekanan uap, maka juga berbanding lurus dengan konsentrasi (molalitas) larutan. Dengan kata lain,

$$\Delta T_d \propto m$$

$$\Delta T_d = K_d m \quad (13.8)$$

**Gambar 13.7** Diagram fasa yang mengilustrasikan kenaikan titik didih dan penurunan titik beku larutan berair. Kurva putus-putus adalah untuk larutan, dan kurva biasa untuk pelarut murni. Seperti yang dapat Anda lihat, titik didih larutan lebih tinggi dibandingkan titik didih air, dan titik beku larutan lebih rendah dibandingkan titik beku air.



Bahan dengan hak cipta

**Tabel 13.2**

Konstanta Kenaikan Titik Didih Molal dan Konstanta Penurunan Titik Beku Molal untuk Beberapa Cairan yang Umum

Pelarut	Titik Beku Normal ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>*</sup>	$K_b$ ( $^\circ\text{C}/m$ )	Titik Didih Normal ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>*</sup>	$K_d$ ( $^\circ\text{C}/m$ )
Air	0	1,86	100	0,52
Benzena	5,5	5,12	80,1	2,53
Etanol	-117,3	1,99	78,4	1,22
Asam asetat	16,6	3,90	117,9	2,93
Sikloheksana	6,6	20,0	80,7	2,79

<sup>\*</sup> Diukur pada 1 atm

di mana  $m$  adalah molalitas larutan dan  $K_d$  adalah konstanta kenaikan titik didih molal. Satuan  $K_d$  ialah  $^\circ\text{C}/m$ .

Perlu dipahami pemilihan satuan konsentrasi yang digunakan di sini. Kita menghadapi sistem (larutan) yang umumnya tidak dijaga tetap sehingga kita tidak dapat memantapkan

sistem (larutan) yang suhunya *tidak* dijaga tetap, sehingga kita tidak dapat menyatakan satuan konsentrasi dalam molaritas sebab molaritas berubah jika suhu berubah.

Tabel 13.2 mencantumkan nilai  $K_d$  untuk beberapa pelarut yang umum digunakan. Dengan menggunakan konstanta kenaikan titik didih untuk air dan Persamaan (13.8), Anda dapat melihat bahwa jika molalitas larutan berair adalah 1,00  $m$ , titik didihnya adalah  $100,52^\circ\text{C}$ .

## Penurunan Titik-Beku

Seseorang yang bukan ilmuwan mungkin tidak akan pernah menyadari fenomena kenaikan titik didih, tetapi seorang pengamat yang jeli yang hidup di iklim dingin terbiasa dengan penurunan titik beku. Es di jalanan dan trotoar yang beku akan meleleh bila ditaburi garam seperti  $\text{NaCl}$  atau  $\text{CaCl}_2$ . Cara pelelehan semacam ini berhasil karena dapat menurunkan titik beku air.

Gambar 13.7 menunjukkan bahwa penurunan tekanan uap larutan menggeser kurva padatan-cairan ke arah kiri. Akibatnya, garis ini memotong garis horizontal pada suhu yang lebih rendah daripada titik beku air. Penurunan titik beku,  $\Delta T_b$ , didefinisikan sebagai

$$\Delta T_b = T_b^\circ - T_b$$

di mana  $T_b^\circ$  adalah titik beku pelarut murni, dan  $T_b$  adalah titik beku larutan. Sekali lagi,  $\Delta T_b$  berbanding lurus dengan konsentrasi larutan:

$$\begin{aligned}\Delta T_b &\propto m \\ \Delta T_b &= K_b m\end{aligned}\quad (13.9)$$

di mana dalam persamaan ini  $m$  adalah konsentrasi dari zat terlarut dalam satuan molalitas, dan  $K_b$  ialah konstanta penurunan titik beku molal (lihat Tabel 13.2). Seperti halnya  $K_d$ ,  $K_b$  mempunyai satuan  $^\circ\text{C}/m$ .

Penjelasan kualitatif untuk fenomena penurunan titik beku ialah sebagai berikut. Pembekuan melibatkan transisi dari keadaan tidak teratur ke keadaan teratur. Agar proses itu terjadi, energi harus diambil dari sistem. Karena larutan lebih tidak teratur dibandingkan pelarut, maka lebih banyak energi yang harus diambil darinya untuk menciptakan keteraturan dibandingkan dalam kasus pelarut murni. Jadi, larutan memiliki titik beku lebih rendah dibandingkan pelarut. Perhatikan bahwa bila larutan membeku, padatan yang memisah ialah komponen pelarutnya.



Pelelehan es pada pesawat terbang didasarkan pada penurunan titik beku.

Bahan dengan hak cipta



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

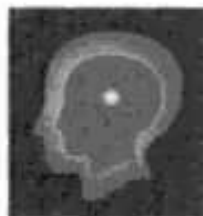
larutan lebih kecil dibandingkan yang diharapkan dari hukum Raoult. Hal sebaliknya berlaku untuk penyimpangan positif.

Gaya Tarik-Menarik	Penyimpangan dari Hukum Raoult	$\Delta H_{\text{larutan}}$
$A \longleftrightarrow A,$ $A \longleftrightarrow B >$ $A \longleftrightarrow B$		
	Negatif	
		Nol

- 13.101** Campuran etanol dan 1-propanol berperilaku ideal pada 36°C dan berada dalam kesetimbangan dengan uapnya. Jika fraksi mol etanol dalam larutan adalah 0,62, hitunglah fraksi molnya dalam fasa uap pada suhu ini.

(Tekanan uap etanol murni dan 1-propanol pada 36°C masing-masing adalah 108 mmHg dan 40,0 mmHg.)

- 13.102** Untuk larutan ideal, volumenya saling menjumlahkan (aditif). Ini berarti bahwa jika 5 mL A dan 5 mL B membentuk larutan ideal, maka volume larutannya menjadi 10 mL. Berikan penafsiran molekul atas hasil pengamatan ini. Bila 500 mL etanol ( $C_2H_5OH$ ) dicampur dengan 500 mL air, volume akhirnya kurang dari 1000 mL. Mengapa?
- 13.103** Asam asetat ialah molekul polar dan dapat membentuk ikatan hidrogen dengan molekul air. Jadi, asam ini memiliki kelarutan tinggi dalam air. Namun, asam asetat juga larut dalam benzena ( $C_6H_6$ ), yaitu pelarut nonpolar yang tidak mampu membentuk ikatan hidrogen. Larutan yang mengandung 3,8 g  $CH_3COOH$  dalam 80 g  $C_6H_6$  menunjukkan titik beku 3,5°C. Hitunglah massa molar zat terlarut dan jelaskan hasil Anda.



### Soal Khusus

- 13.104** Desalinasi ialah proses pemisahan garam dari air laut. Ada tiga cara utama untuk melakukan desalinasi yaitu penyulingan, pembekuan, dan osmosis balik. Metode pembekuan didasarkan pada fakta bahwa bila larutan berair membeku, maka padatan yang memisah dari larutan ialah air murni. Osmosis balik memanfaatkan gerakan air dari larutan yang lebih pekat ke larutan yang kurang pekat melalui membran semipermeabel.

- (a) Dengan merujuk pada Gambar 13.8, gambarkan diagram yang menunjukkan bagaimana osmosis balik dapat dilakukan.
- (b) Apa keuntungan dan kelemahan osmosis balik dibandingkan metode pembekuan dan metode pendidihan?
- (c) Berapa tekanan minimum (dalam atm) yang harus diberikan pada air laut pada 25°C agar osmosis balik dapat berlangsung? (Perlakukan air laut sebagai larutan 0,70 M NaCl.)

### Jawaban Latihan

- 13.1 Karbon disulfida. 13.2 0,638 m. 13.3 1,22 M. 13.4 8,92 m.  
13.5 13,8 m. 13.6  $2,9 \times 10^{-4}$  M. 13.7 0,78 m. 13.8 101,3°C; -4,48°C. 13.9 0,066 m;  $1,3 \times 10^2$  g/mol. 13.10  $2,60 \times 10^4$  g/mol.  
13.11 1,21.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



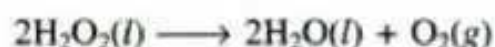
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

Molekul bromin berwarna coklat kemerahan. Semua spesi lain dalam reaksi ini tidak berwarna. Seiring berjalannya reaksi, konsentrasi  $\text{Br}_2$  terus menurun dan warnanya memudar (Gambar 14.3). Jadi, perubahan konsentrasi (yang terlihat dari intensitas warnanya) terhadap waktu dapat diamati dengan spektrometer. Kita dapat menentukan laju reaksi secara grafis dengan memplot konsentrasi bromin versus waktu, seperti ditunjukkan pada Gambar 14.4. Laju reaksi pada waktu tertentu ditunjukkan oleh kemiringan (*slope*) garis singgung (yaitu  $\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t$ ) pada saat itu. Dalam satu percobaan tertentu kita ketahui bahwa lajunya ialah  $2,96 \times 10^{-5} \text{ M/det}$  pada waktu 100 detik sesudah reaksi dimulai,  $2,09 \times 10^{-5} \text{ M/det}$  pada waktu 200 detik, dan seterusnya. Oleh karena umumnya laju berbanding lurus dengan konsentrasi reaktan, tidak mengherankan jika nilai lajunya mengecil seiring dengan menurunnya konsentrasi bromin.

Jika salah satu dari antara produk atau reaktan dari reaksi adalah gas, kita dapat menggunakan manometer untuk mengetahui laju reaksinya. Sebagai ilustrasi metode ini, mari kita perhatikan dekomposisi hidrogen peroksida:



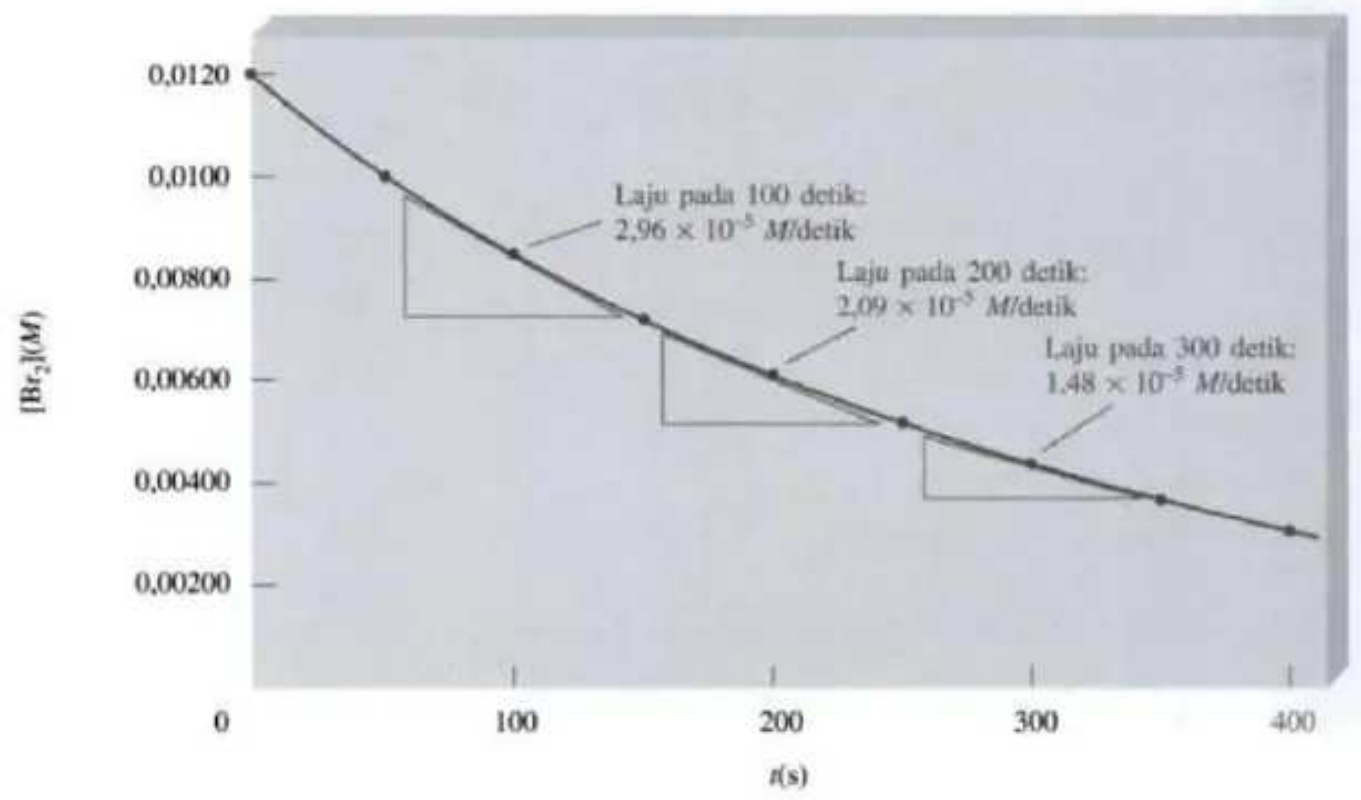
Dalam kasus ini, laju dekomposisi dapat dengan mudah ditentukan dengan mengukur laju terbentuknya oksigen dengan manometer (Gambar 14.5). Tekanan oksigen dapat dengan

**Gambar 14.3** Menurunnya konsentrasi bromin seiring dengan waktu terlihat dengan memudarnya warna (dari kiri ke kanan).





**Gambar 14.4** Laju sesaat pada reaksi antara molekul bromin dan asam format pada  $t = 100$  detik, 200 detik, dan 300 detik diberikan oleh kemiringan garis singgung pada waktu yang bersangkutan.



Bahan dengan hak cipta



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



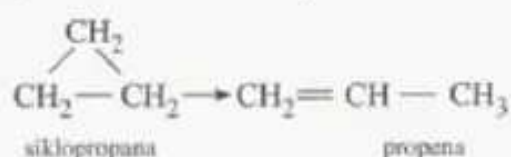
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.







**Contoh 14.3** Perubahan siklopropana menjadi propena dalam fasa gas adalah reaksi orde pertama dengan konstanta laju  $6,7 \times 10^{-4} \text{ detik}^{-1}$  pada  $500^\circ\text{C}$ .



- (a) Jika konsentrasi awal siklopropana adalah  $0,25 \text{ M}$ , berapa konsentrasinya setelah 8,8 menit?  
 (b) Berapa lama diperlukan agar konsentrasi siklopropana turun dari  $0,25 \text{ M}$  menjadi  $0,15 \text{ M}$ ?  
 (c) Berapa lama diperlukan untuk mengubah 74 persen dari bahan awalnya?

**Penjelasan dan Penyelesaian** (a) Diketahui konsentrasi awal senyawa dan ditanyakan konsentrasinya setelah beberapa saat, sehingga diperlukan Persamaan (14.3). Karena  $k$  diketahui dalam satuan  $\text{detik}^{-1}$ , kita harus mengkonversi 8,8 menit menjadi detik.

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{[A]}{0,25 \text{ M}} = -(6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) \left( 8,8 \text{ min} \times \frac{60 \text{ det}}{1 \text{ min}} \right)$$

Dengan menyelesaikan persamaan ini, kita mendapatkan

$$\ln \frac{[A]}{0,25 \text{ M}} = -0,354$$

$$\frac{[A]}{0,25 \text{ M}} = e^{-0,354}$$

$$[A] = 0,18 \text{ M}$$

- (b) Sekali lagi, dengan menggunakan Persamaan (14.3), kita dapatkan

$$\ln \frac{0,15 \text{ M}}{0,25 \text{ M}} = -(6,7 \times 10^{-4} \text{ detik}^{-1})t$$

$$t = 7,6 \times 10^2 \text{ detik}$$

$$= 13 \text{ menit}$$

- (c) Dalam perhitungan seperti ini, kita tidak perlu mengetahui konsentrasi bahan awal yang sebenarnya. Jika 74 persen bahan awal telah bereaksi, maka jumlah yang tersisa setelah waktu  $t$  ialah  $(100\% - 74\%)$ , atau 26%. Jadi,  $[A]/[A]_0 = 26\%/100\%$ , atau 0,26. Persamaan (14.3) dapat disusun-ulang menjadi

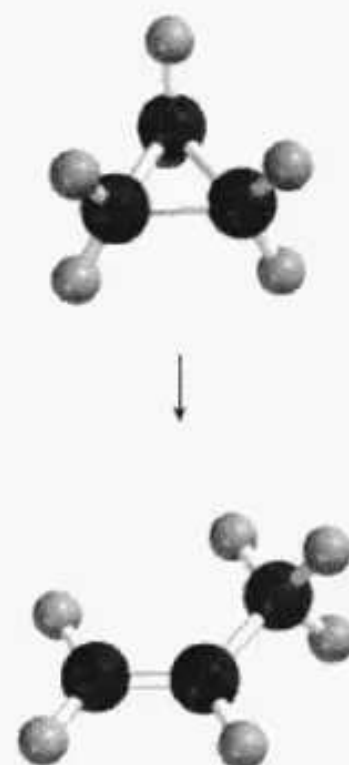
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$= \frac{1}{6,7 \times 10^{-4} \text{ det}^{-1}} \ln \frac{1,0}{0,26}$$

$$= 2,0 \times 10^3 \text{ detik}$$

$$= 33 \text{ menit}$$

**Latihan** Reaksi  $2A \rightarrow B$  adalah reaksi orde pertama dalam A dengan konstanta laju  $2,8 \times 10^{-2} \text{ detik}^{-1}$  pada  $80^\circ\text{C}$ . Berapa lama (dalam detik) diperlukan agar A turun dari  $0,88 \text{ M}$



Soal serupa: 14.24(b), 14.25(a).

menjadi 0,14 M?

**Waktu-paruh** (*half-life*) suatu reaksi,  $t_{1/2}$ , ialah waktu yang diperlukan agar konsentrasi reaktan turun menjadi setengah dari konsentrasi awalnya. Kita dapat memperoleh persamaan untuk  $t_{1/2}$  untuk reaksi orde pertama seperti berikut. Dengan menata-ulang Persamaan (14.3) diperoleh

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



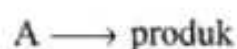
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

**Tabel 14.2** Ringkasan dari Kinetika Reaksi Orde Pertama dan Kedua

Orde	Hukum Laju	Persamaan Konsentrasi-Waktu	Waktu Paruh
1	Laju = $k[A]$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$	$\frac{0,693}{k}$
2	Laju = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$\frac{1}{k[A]_0}$



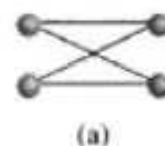
hukum lajunya ialah

$$\begin{aligned} \text{laju} &= k[A]^0 \\ &= k \end{aligned} \quad (14.8)$$

Jadi, laju reaksi orde ke-nol ialah suatu *konstanta*, tidak bergantung pada konsentrasi reaktan. Reaksi orde ketiga dan reaksi orde yang lebih tinggi sangat rumit sehingga tidak akan dibahas dalam buku ini. Tabel 14.2 meringkas kinetika untuk reaksi orde pertama dan



**Gambar 14.9**  
Ketergantungan konstanta laju pada suhu. Konstanta laju dari sebagian besar reaksi meningkat dengan meningkatnya suhu.





diulas dalam buku ini. Tabel 14.2 meringkas kinetika untuk reaksi orde pertama dan reaksi orde kedua dari jenis A  $\rightarrow$  produk.

## 14.4 Energi Aktivasi dan Ketergantungan Konstanta Laju terhadap Suhu

Walau ada sedikit pengecualian, laju reaksi meningkat dengan meningkatnya suhu. Sebagai contoh, waktu yang diperlukan untuk merebus telur pada  $100^{\circ}\text{C}$  (sekitar 10 menit) lebih singkat dibandingkan pada  $80^{\circ}\text{C}$  (sekitar 30 menit). Sebaliknya, cara yang efektif untuk mengawetkan makanan ialah dengan menyimpannya pada suhu di bawah nol, yang akan memperlambat laju pembusukan oleh bakteri. Gambar 14.9 menunjukkan contoh khas hubungan antara konstanta laju reaksi dan suhu. Untuk menjelaskan perilaku ini, kita harus mengetahui bagaimana reaksi dimulai pada awalnya.

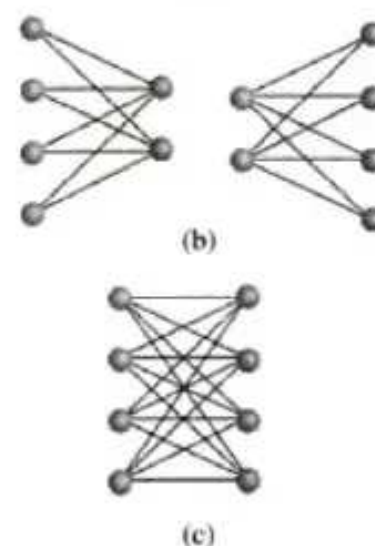
### Teori Tumbukan pada Kinetika Kimia

Teori kinetik molekul gas (buku jilid 1, hlm. 142) menyatakan bahwa molekul gas sering bertumbukan satu dengan lainnya. Jadi, sangat masuk akal jika kita menganggap, dan biasanya benar, bahwa reaksi kimia berlangsung sebagai akibat dari tumbukan antara molekul-molekul yang bereaksi. Dari segi *teori tumbukan* dari kinetika kimia, maka, kita perkirakan laju reaksi akan berbanding lurus dengan banyaknya tumbukan molekul per detik, atau berbanding lurus dengan frekuensi tumbukan molekul:

$$\text{laju} \propto \frac{\text{banyaknya tumbukan}}{\text{detik}}$$

Hubungan yang sederhana ini menjelaskan ketergantungan laju reaksi terhadap konsentrasi.

Kita asumsikan reaksi molekul A dengan molekul B membentuk suatu produk. Misalkan setiap molekul produk terbentuk lewat penggabungan langsung satu molekul A dan satu molekul B. Jika kita lipatduakan konsentrasi A, misalnya, jumlah tumbukan A-B juga akan berlipat dua, sebab, dalam volume berapa pun, akan ada dua kali lebih banyak molekul A yang dapat bertumbukan dengan molekul B (Gambar 14.10). Akibatnya, laju akan meningkat



**Gambar 14.10** Ketergantungan banyaknya tumbukan terhadap konsentrasi. Di sini kita hanya memperhatikan tumbukan A-B, yang akan membentuk produk. (a) Terdapat empat tumbukan yang mungkin antara dua molekul A dan dua molekul B. (b) Melipatduakan jumlah salah satu dari kedua jenis molekul (tetapi tidak keduanya sekaligus) akan meningkatkan jumlah tumbukan menjadi delapan. (c) Melipatduakan jumlah molekul A dan B akan meningkatkan jumlah tumbukan menjadi enam belas.

2 kali. Sama halnya, melipatduakan konsentrasi molekul B akan meningkatkan laju menjadi dua kali. Jadi, kita dapat menyatakan hukum laju dengan

$$\text{laju} = k[\text{A}][\text{B}]$$

Reaksi ini ialah reaksi orde pertama dalam A maupun B dan mematuhi kinetika orde kedua.

Teori tumbukan secara intuitif cukup menarik, tetapi hubungan antara laju dan tumbukan molekul jauh lebih rumit dibandingkan yang Anda duga. Implikasi dari teori tumbukan ialah bahwa suatu reaksi selalu terjadi bila satu molekul A dan satu molekul B bertumbukan. Namun demikian, tidak semua tumbukan menghasilkan reaksi. Perhitungan berdasarkan teori kinetik molekul menunjukkan bahwa pada tekanan biasa (misalnya, 1 atm) dan suhu biasa (misalnya, 298 K), terdapat sekitar  $1 \times 10^{27}$  tumbukan biner (tumbukan antara dua molekul) dalam volume 1 mL setiap detik, dalam fasa gas. Jumlah tumbukan per detik yang terjadi dalam cairan lebih banyak lagi. Jika setiap tumbukan biner menghasilkan produk, maka sebagian besar reaksi akan selesai dalam sekejap saja. Pada praktiknya, kita temukan bahwa laju reaksi sangat beragam. Ini berarti bahwa dalam banyak hal, tumbukan saja tidak menjamin bahwa suatu reaksi akan berlangsung.

Setiap molekul yang bergerak memiliki energi kinetik; semakin cepat gerakannya, semakin besar energi kinetiknya. Ketika molekul-molekul bertumbukan, sebagian dari energi kinetiknya diubah menjadi energi vibrasi. Jika energi kinetik awalnya besar, molekul yang bertumbukan akan bergetar kuat sehingga memutuskan beberapa ikatan kimianya. Putusnya ikatan merupakan langkah pertama ke pembentukan produk. Jika energi kinetik awalnya

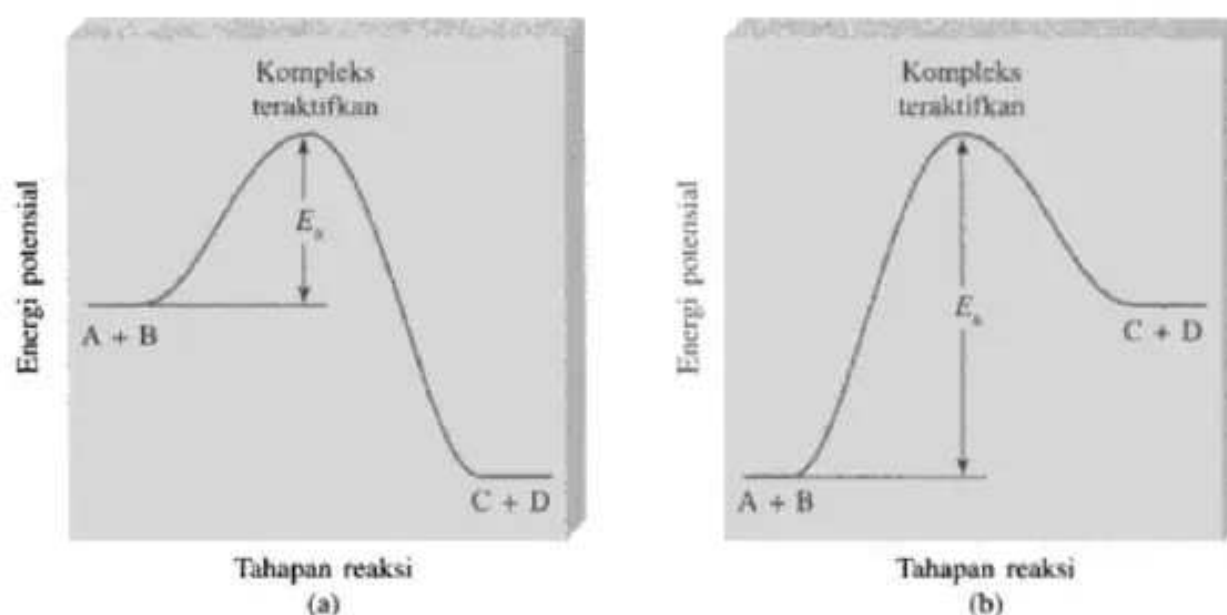




kecil, molekul hanya akan terpelempar tetapi masih utuh. Dari segi energi, ada semacam energi tumbukan minimum yang harus tercapai agar reaksi terjadi.

Kita postulatkan bahwa, untuk bereaksi, molekul yang bertumbukan harus memiliki energi kinetik total sama dengan atau lebih besar daripada **energi aktivasi** (*activation energy*) ( $E_a$ ), yaitu *jumlah minimum energi yang diperlukan untuk mengawali reaksi kimia*. Apabila energinya lebih kecil daripada energi aktivasi, molekul tetap utuh, dan tidak ada perubahan akibat tumbukan. *Spesi yang terbentuk sementara oleh molekul reaktan sebagai akibat tumbukan sebelum membentuk produk dinamakan kompleks teraktifkan* (*activated complex*) (juga dinamakan *keadaan transisi*).

Gambar 14.11 menunjukkan dua profil energi potensial yang berbeda untuk reaksi



**Gambar 14.11** Profil energi potensial untuk reaksi (a) eksotermik dan (b) endotermik. Kedua plot memperlihatkan perubahan energi potensial sewaktu reaktan A dan B diubah menjadi produk C dan D. Kompleks teraktifkan merupakan spesi yang sangat tidak stabil dengan energi potensial yang tinggi. Energi aktivasi didefinisikan untuk reaksi ke kanan dalam (a) dan (b). Perhatikan bahwa produk C dan D lebih stabil dibandingkan reaktan dalam (a) dan kurang stabil dibandingkan reaktan dalam (b).

Bahan dengan hak cipta



Jika produk lebih stabil dibandingkan reaktan, maka reaksi akan diiringi dengan pelepasan kalor; dengan kata lain, reaksinya eksotermik [Gambar 14.11 (a)]. Sebaliknya, jika produk kurang stabil dibandingkan reaktan, maka kalor akan diserap dari lingkungannya oleh campuran yang bereaksi dan reaksinya bersifat endotermik [Gambar 14.11(b)]. Dalam kedua kasus kita memplotkan energi potensial dari sistem yang bereaksi terhadap tahapan reaksi. Secara kualitatif, kedua plot ini menunjukkan perubahan energi potensial sewaktu reaktan diubah menjadi produk.

Kita dapat membayangkan energi aktivasi sebagai penghalang yang mencegah molekul yang kurang berenergi untuk bereaksi. Karena jumlah molekul reaktan dalam reaksi biasa sangat banyak, maka kecepatan, dan dengan demikian juga energi kinetik molekul, juga sangat beragam. Umumnya, hanya sebagian kecil molekul yang bertumbukan, yaitu molekul dengan gerakan yang paling cepat, yang memiliki energi kinetik yang cukup untuk melampaui energi aktivasi. Dengan demikian, molekul-molekul ini dapat terlibat dalam reaksi. Meningkatnya laju (atau konstanta laju) karena meningkatnya suhu sekarang dapat dijelaskan: Kecepatan molekul mematuhi hukum distribusi Maxwell yang ditunjukkan pada Gambar 5.14. Bandingkan distribusi kecepatan pada dua suhu yang berbeda. Karena molekul yang berenergi lebih tinggi terdapat pada suhu yang lebih tinggi, maka laju pembentukan produk juga lebih besar pada suhu yang lebih tinggi.



## Persamaan Arrhenius

Ketergantungan konstanta laju reaksi terhadap suhu dapat dinyatakan dengan persamaan berikut, dikenal sekarang sebagai *persamaan Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (14.9)$$

di mana  $E_a$  adalah energi aktivasi dari reaksi (dalam kilojoule per mol),  $R$  adalah konstanta gas ( $8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ ),  $T$  adalah suhu mutlak, dan  $e$  adalah basis dari skala logaritma natural (lihat Lampiran 3). Besaran  $A$  menyatakan frekuensi tumbukan dan dinamakan *faktor frekuensi*. Faktor ini dapat dianggap sebagai konstanta untuk sistem reaksi tertentu dalam kisaran suhu yang cukup lebar. Persamaan (14.9) menunjukkan bahwa konstanta laju berbanding lurus dengan  $A$  dan, dengan begitu, berbanding lurus dengan frekuensi tumbukan. Selain itu, karena tanda minus untuk eksponen  $E_a/RT$ , maka konstanta laju menurun dengan meningkatnya energi aktivasi dan meningkat dengan meningkatnya suhu. Persamaan ini dapat dinyatakan dalam bentuk yang lebih baik dengan menghitung logaritma natural di kedua sisi:

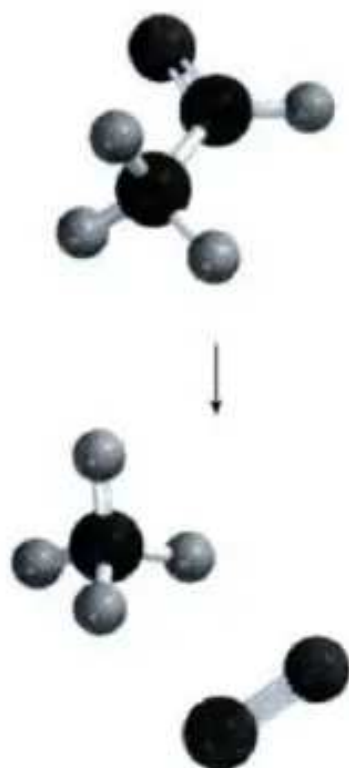
$$\begin{aligned} \ln k &= \ln Ae^{-E_a/RT} \\ &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \end{aligned} \quad (14.10)$$

Persamaan (14.10) dapat diubah ke bentuk persamaan linear:

$$\begin{aligned} \ln k &= \left( -\frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A \\ \uparrow &\quad \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ y &= m \quad x \quad + b \end{aligned} \quad (14.11)$$

Jadi, plot  $\ln k$  terhadap  $1/T$  menghasilkan garis lurus yang kemiringannya  $m$  sama dengan  $-E_a/R$  dan titik potong  $b$  dengan sumbu  $y$  adalah  $\ln A$ .

Bahan dengan hak cipta



### Contoh 14.6 Konstanta laju untuk penguraian asetaldehida



diukur pada lima suhu yang berbeda. Data ditampilkan pada tabel. Plotkan  $\ln k$  terhadap  $1/T$ , dan tentukan energi aktivasi (dalam kJ/mol) untuk reaksi ini. Perhatikan bahwa reaksi ini memiliki orde " $\frac{3}{2}$ " untuk  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , sehingga  $k$  memiliki satuan  $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot \text{detik}$ .

$k(1/M^{\frac{1}{2}} \cdot \text{det})$	$T(\text{K})$
0,011	700
0,035	730
0,105	760
0,343	790
0,789	810

**Penjelasan dan Penyelesaian** Berdasarkan Persamaan (14.11), plot  $\ln k$  terhadap  $1/T$  menghasilkan garis lurus yang kemiringannya adalah  $-E_a/R$ . Jadi, mula-mula kita konversikan datanya ke tabel berikut:

$\ln k$	$1/T(\text{K}^{-1})$
-4,51	$1,43 \times 10^{-3}$
-3,35	$1,37 \times 10^{-3}$

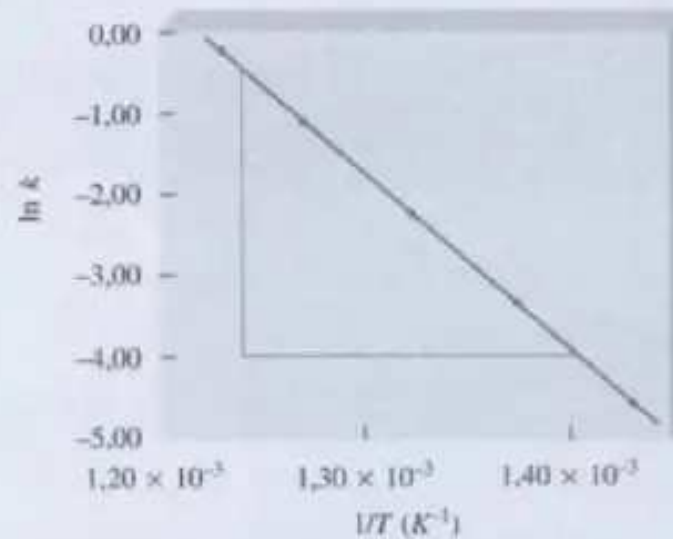
2,254	$1,32 \times 10^{-3}$
-1,070	$1,27 \times 10^{-3}$
-0,237	$1,23 \times 10^{-3}$

Plot dari data ini menghasilkan grafik pada Gambar 14.12. Kemiringan garis dihitung dari dua pasang koordinat:

$$\text{kemiringan} = \frac{-4,00 - (-0,45)}{(1,41 - 1,24) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -2,09 \times 10^4 \text{ K}$$

Dari bentuk linear Persamaan (14.11)

$$\begin{aligned} \text{kemiringan} &= -\frac{E_a}{R} = -2,09 \times 10^4 \text{ K} \\ &= (8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(2,09 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1,74 \times 10^5 \text{ J/mol} \\ &= 1,74 \times 10^2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



**Gambar 14.12** Plot  $\ln k$  terhadap  $1/T$ .

**Soal serupa:** 14.33.

**Komentar** Perlu diingat bahwa meskipun konstanta laju itu sendiri mempunyai satuan  $1/M^{1/2} \cdot \text{detik}$ , besaran  $\ln k$  tidak memiliki satuan (kita tidak dapat menghitung logaritma dari suatu satuan).

Bahan dengan hak cipta



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.







## 14.6 Katalisis

Meningkatnya suhu juga meningkatkan laju reaksi. Akan tetapi, pada suhu tinggi, produk yang terbentuk mungkin menjalani reaksi lain, sehingga mengurangi perolehan.

Untuk memperluas analogi lalu lintas, penambahan katalis dapat dibandingkan dengan pembangunan terowongan menembus sebuah gunung yang menghubungkan dua kota yang semula dihubungkan oleh jalan memutar yang mengelilingi gunung.

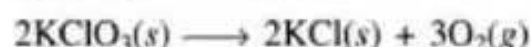
Katalis menurunkan energi aktivasi untuk reaksi ke kanan dan reaksi ke kiri.

Gambar 14.16

Perbandingan antara penghalang energi aktivasi dari (a) reaksi tanpa katalis dan (b) reaksi yang sama dengan kehadiran katalis. Katalis menurunkan

Kita telah melihat dalam penguraian hidrogen peroksida bahwa laju reaksi bergantung pada konsentrasi ion iodida meskipun  $I^-$  tidak muncul dalam persamaan keseluruhan. Kita perhatikan bahwa  $I^-$  bertindak sebagai katalis untuk reaksi itu. **Katalis** (*catalyst*) ialah zat yang meningkatkan laju reaksi kimia tanpa ikut terpakai. Katalis dapat bereaksi membentuk zat antara, tetapi akan diperoleh kembali dalam tahap reaksi berikutnya.

Dalam pembuatan molekul oksigen di laboratorium, sampel kalium klorat dipanaskan; reaksinya adalah (lihat buku jilid 1, hlm. 140).



Namun, penguraian termal ini sangat lambat tanpa adanya katalis. Laju penguraian dapat ditingkatkan secara drastis dengan menambahkan sedikit katalis mangan dioksida ( $MnO_2$ ), yaitu suatu zat berwujud serbuk hitam. Semua  $MnO_2$  dapat diperoleh kembali pada akhir reaksi, sama seperti semua ion  $I^-$  yang tetap ada setelah penguraian  $H_2O_2$ .

Katalis mempercepat reaksi dengan menyediakan serangkaian tahapan elementer dengan kinetika yang lebih baik dibandingkan jika tanpa katalis. Dari Persamaan (14.9) kita ketahui bahwa konstanta laju  $k$  (dan dengan demikian lajunya) reaksi bergantung pada faktor frekuensi  $A$  dan energi aktivasi  $E_a$ —semakin besar  $A$  atau semakin kecil  $E_a$ , semakin tinggi lajunya. Dalam banyak kasus, katalis meningkatkan laju dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksinya.

Mari kita anggap bahwa reaksi berikut memiliki konstanta laju  $k$  tertentu dan energi aktivasi  $E_a$ .



Namun demikian, dengan kehadiran katalis, konstanta lajunya ialah  $k_c$  (disebut *konstanta laju katalitik*):



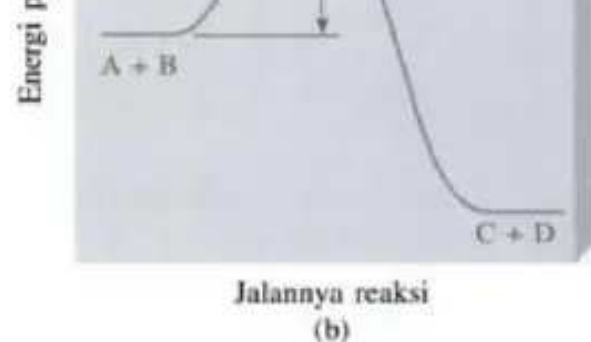
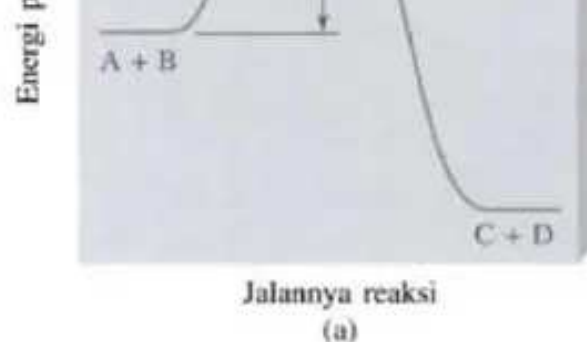
Berdasarkan definisi katalis,

$$\text{laju}_{\text{berkatalis}} > \text{laju}_{\text{takberkatalis}}$$

Gambar 14.16 menunjukkan profil energi potensial untuk kedua reaksi. Perhatikan bahwa energi total dari reaktan (A dan B) dan energi total dari produk (C dan D) tidak dipengaruhi oleh katalis: satu-satunya perbedaan di antara keduanya ialah penurunan energi aktivasi dari  $E_a$  menjadi  $E'_a$ . Karena energi aktivasi untuk reaksi ke kiri juga turun, katalis meningkatkan laju reaksi ke kiri sama besarnya dengan laju reaksi ke kanan.



penghalang energi tetapi tidak mempengaruhi energi aktual dari reaktan maupun produk. Meskipun reaktan dan produknya sama dalam kedua kasus ini, mekanisme dan hukum lajunya berbeda untuk (a) dan (b).



Bahan dengan hak cipta

Terdapat tiga jenis katalisis yang umum, tergantung jenis zat yang menaikkan lajunya: katalisis heterogen, katalisis homogen, dan katalisis enzim.

## Katalisis Heterogen

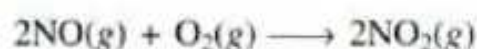
Dalam katalisis heterogen, reaktan dan katalis berbeda fasa. Biasanya katalis berupa padatan dan reaktan berwujud gas atau cairan. Katalisis heterogen sejauh ini adalah jenis katalisis yang paling penting dalam kimia industri, terutama dalam sintesis berbagai bahan kimia penting. Di sini dijelaskan dua contoh katalisis heterogen yang spesifik.

### Pembuatan Asam Nitrat

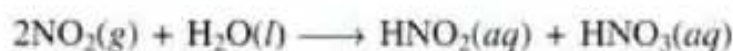
Asam nitrat ialah salah satu asam anorganik yang paling penting. Asam ini digunakan dalam produksi pupuk, zat warna, obat-obatan, dan bahan peledak. Metode industri yang utama dalam memproduksi asam nitrat ialah proses Ostwald. Bahan awalnya, yaitu amonia dan molekul oksigen, dipanaskan dengan tambahan adanya katalis platina-rodium (Gambar 14.17) sampai sekitar 800°C:



Nitrat oksida yang terbentuk mudah teroksidasi (tanpa katalisis) menjadi nitrogen dioksida:



Ketika dilarutkan di dalam air,  $\text{NO}_2$  membentuk asam nitrit dan asam nitrat:



Jika dipanaskan, asam nitrit berubah menjadi asam nitrat sebagai berikut:



$\text{NO}$  yang dihasilkan dapat didaur-ulang untuk menghasilkan  $\text{NO}_2$  pada tahap kedua.

### Konverter Katalitik

Pada suhu tinggi di dalam mesin mobil yang sedang berjalan, gas nitrogen dan oksigen bereaksi membentuk nitrat oksida:

Logam dan senyawa logam yang paling banyak digunakan dalam katalisis heterogen. Untuk sandi warna, lihat Gambar 8.2 di buku jilid 1, hlm. 232.



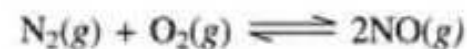




**Gambar 14.17** Katalis platina-rodium dalam proses Ostwald.

Kawat platina panas berpijar bila digantung di atas larutan amonia pekat. Oksidasi amonia menghasilkan nitrat oksida, dikatalisasi oleh platina, bersifat sangat eksotermik.

Bahan dengan hak cipta



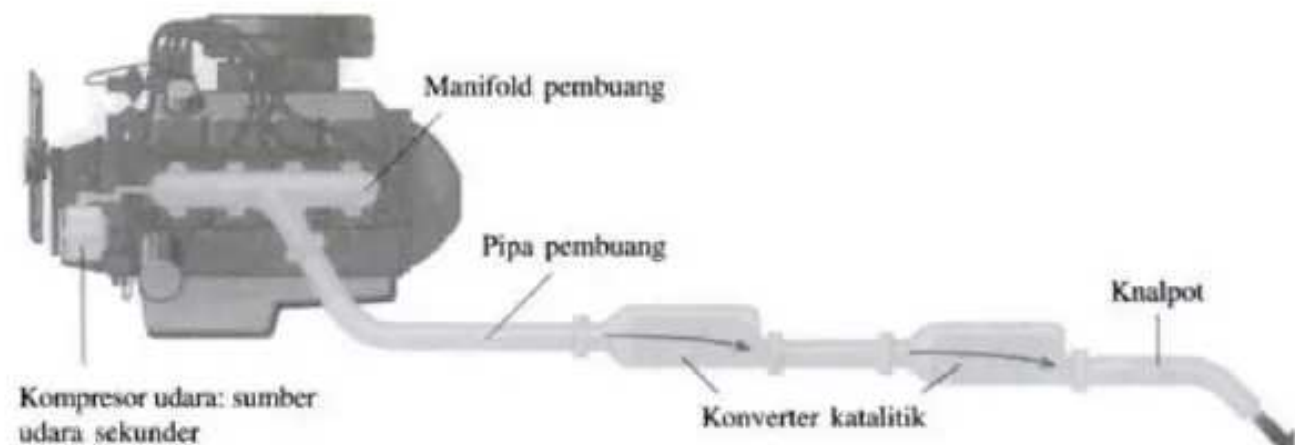
Ketika lepas ke atmosfer, NO segera bergabung dengan  $\text{O}_2$  membentuk  $\text{NO}_2$ . Nitrogen dioksida dan gas lain yang diemisikan oleh mobil, seperti karbon monoksida (CO) dan berbagai hidrokarbon yang tidak terbakar, menjadikan mobil sebagai sumber pencemar udara yang utama.

Sebagian besar mobil baru dilengkapi dengan konverter katalitik (Gambar 14.18). Konverter katalitik yang efisien memiliki dua tujuan: Mengoksidasi CO dan hidrokarbon-hidrokarbon yang tidak terbakar menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ , dan mereduksi NO dan  $\text{NO}_2$  menjadi  $\text{N}_2$  dan  $\text{O}_2$ . Gas buang panas yang telah diinjeksi dengan udara dilewatkan ke bilik pertama dari salah satu konverter untuk mempercepat pembakaran hidrokarbon yang sempurna dan untuk menurunkan emisi CO. (Satu penampang melintang dari konverter katalitik, mengandung Pt atau Pd atau oksida logam transisi seperti CuO atau  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ditunjukkan pada Gambar 14.19). Namun, karena suhu tinggi meningkatkan produksi NO, diperlukan satu lagi bilik kedua yang berisi katalis berbeda (logam transisi atau oksida logam transisi) dan bekerja pada suhu yang lebih rendah untuk menguraikan NO menjadi  $\text{N}_2$  dan  $\text{O}_2$  sebelum gas dibuang lewat knalpot.

### Katalisis Homogen

Dalam *katalisis homogen*, reaktan dan katalis terdispersi dalam satu fasa, biasanya fasa cair. Katalisis asam dan basa adalah jenis katalisis homogen yang paling penting dalam larutan cairan. Contohnya, reaksi etil asetat dengan air yang menghasilkan asam asetat dan etanol biasanya berlangsung sangat lambat sehingga sukar diukur.

**Gambar 14.18** Konverter katalitik dua tahap untuk mobil.



**Gambar 14.19** Gambar penampang melintang konverter katalitik. Manik-manik berisi platina, paladium, dan rodium.



paladium, dan rodium, yang mengkatalisis pembakaran CO dan hidrokarbon.



Bahan dengan hak cipta



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

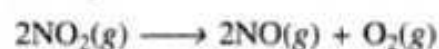


You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

**14.26** Konstanta laju untuk reaksi orde kedua



ialah  $0,54/M \cdot \text{detik}$  pada  $300^\circ\text{C}$ . (a) Berapa lama (dalam detik) yang diperlukan agar konsentrasi  $\text{NO}_2$  turun dari  $0,62 M$  menjadi  $0,28 M$ ? (b) Hitunglah waktu-paruh pada kedua konsentrasi itu.

## Energi Aktivasi

### Pertanyaan Ulangan

**14.27** Definisikan energi aktivasi. Apa peran energi aktivasi dalam kinetika kimia?

**14.28** Tulislah persamaan Arrhenius dan definisikan semua sukunya.

aktivasinya ialah  $63 \text{ kJ/mol}$ . Bagaimana konstanta laju reaksi ini pada  $75^\circ\text{C}$ ?

**14.36** Konstanta laju untuk reaksi orde pertama ialah  $4,60 \times 10^{-4} \text{ detik}^{-1}$  pada  $350^\circ\text{C}$ . Jika energi aktivasinya ialah  $104 \text{ kJ/mol}$ , hitunglah ialah suhu ketika konstanta lajunya  $8,80 \times 10^{-4} \text{ detik}^{-1}$ .

**14.37** Konstanta laju beberapa reaksi berlipat dua dengan setiap kenaikan suhu  $10^\circ$ . Anggaplah reaksi berlangsung pada  $295 \text{ K}$  dan  $305 \text{ K}$ . Berapa energi aktivasi seharusnya untuk konstanta laju agar berlipat dua seperti dijelaskan tadi?

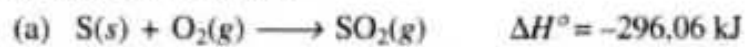
**14.38** Laju suara jangkrik ialah  $2,0 \times 10^2$  per menit pada  $27^\circ\text{C}$  tetapi hanya  $39,6$  per menit pada  $5^\circ\text{C}$ . Dari data ini, hitunglah "energi aktivasi" untuk proses suara tersebut. (Petunjuk: Perbandingan laju sama dengan per-



**14.29** Gunakan persamaan Arrhenius untuk menunjukkan mengapa konstanta laju reaksi (a) menurun dengan meningkatnya energi aktivasi dan (b) meningkat dengan meningkatnya suhu.

**14.30** Seperti kita ketahui, metan mudah terbakar dalam oksigen dalam reaksi yang sangat eksotermik. Namun, campuran metana dan gas oksigen dapat disimpan dalam waktu lama tanpa ada perubahan yang berarti. Jelaskan.

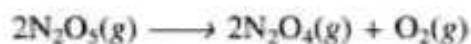
**14.31** Sketsalah plot energi potensial terhadap langkah reaksi untuk reaksi berikut:



**14.32** Reaksi  $\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  telah dikaji selama bertahun-tahun. Sketsalah diagram energi potensial terhadap tahapan reaksi untuk reaksi ini.

### Soal-soal

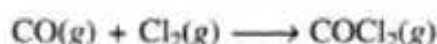
**14.33** Perubahan konstanta laju dengan suhu untuk reaksi orde pertama



diberikan dalam tabel berikut. Tentukan secara grafis energi aktivasi untuk reaksi ini.

T (K)	k(detik <sup>-1</sup> )
273	$7,87 \times 10^3$
298	$3,46 \times 10^5$
318	$4,98 \times 10^6$
338	$4,87 \times 10^7$

**14.34** Dengan konsentrasi yang sama, reaksi



pada 250°C ialah  $1,50 \times 10^3$  kali lebih cepat dibandingkan reaksi yang sama pada 150°C. Hitunglah energi aktivasi untuk reaksi ini. Anggaplah faktor frekuensinya konstan.

**14.35** Untuk reaksi



faktor frekuensi A ialah  $8,7 \times 10^{12} \text{ detik}^{-1}$  dan energi

bandingan konstanta laju.)

## Mekanisme Reaksi

### Pertanyaan Ulangan

**14.39** Apa yang dimaksud dengan mekanisme reaksi?

**14.40** Apa yang dimaksud dengan tahap elementer?

**14.41** Apakah yang dimaksud dengan molekularitas reaksi?

**14.42** Reaksi dapat digolongkan sebagai unimolekular, bimolekular, dan seterusnya. Mengapa tidak ada reaksi nolmolekular?

**14.43** Jelaskan mengapa reaksi termolekular jarang dijumpai.

**14.44** Apakah tahap penentu laju suatu reaksi? Berikan analogi sehari-hari untuk menggambarkan makna istilah "penentu laju".

**14.45** Persamaan untuk pembakaran etana ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) ialah

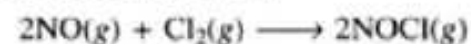


Jelaskan mengapa tidak mungkin bahwa persamaan ini juga menyatakan tahap elementer untuk reaksi tersebut.

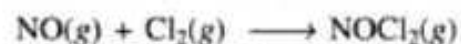
**14.46** Mana dari spesi-spesi berikut ini yang tidak dapat diisolasi dari reaksi: kompleks teraktifkan, produk, zat antara?

### Soal-soal

**14.47** Hukum laju untuk reaksi



diberikan oleh laju =  $k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$ . (a) Apa orde reaksi-nya? (b) Mekanisme yang melibatkan tahap-tahap berikut telah diajukan untuk reaksi di atas.



Jika mekanisme ini benar, apa yang tersirat mengenai laju relatif kedua tahap tersebut?

**14.48** Untuk reaksi  $\text{X}_2 + \text{Y} + \text{Z} \longrightarrow \text{XY} + \text{XZ}$  diketahui bahwa dengan melipatduakan konsentrasi  $\text{X}_2$  akan melipatduakan laju reaksi, dengan melipatgandakan

Bahan dengan hak cipta

konsentrasi Y akan melipatgandakan laju, dan dengan melipatduakan konsentrasi Z tidak berpengaruh. (a) Bagaimana hukum laju untuk reaksi ini? (b) Mengapa perubahan konsentrasi Z tidak mempengaruhi laju? (c) Sarankan mekanisme untuk reaksi ini yang konsisten dengan hukum lajunya.

## Katalisis

### Pertanyaan Ulangan

**14.49** Bagaimana katalis meningkatkan laju reaksi?

**14.50** Apa ciri katalis?

**14.51** Suatu reaksi tertentu diketahui berlangsung lambat pada suhu ruang. Mungkinkah membuat reaksi berlangsung lebih cepat tanpa mengubah suhu?

katalis heterogen, volume katalis (dalam bentuk bulatan) ialah  $10,0 \text{ cm}^3$ . Hitunglah luas permukaan katalis. Jika bulatan dipecah menjadi delapan bulatan, masing-masing dengan volume  $1,25 \text{ cm}^3$ , berapa luas permukaan total bulatan-bulatan tersebut? Mana dari kedua konfigurasi geometri katalis yang lebih efektif? Jelaskan. (Luas permukaan bulatan ialah  $4\pi r^2$ , dengan  $r$  adalah jari-jari bulatan.)

**14.61** Bila metil fosfat dipanaskan dalam larutan asam, akan bereaksi dengan air:



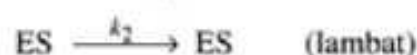
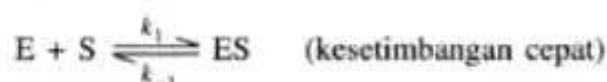
Jika reaksi dilakukan dalam air yang diperkaya dengan  $^{18}\text{O}$ , isotop oksigen-18 ditemukan dalam produk asam fosfat tetapi tidak dalam metanol. Apa yang dapat diketahui tentang mekanisme pemutusan ikatan dalam reaksi



- 14.52** Bedakan antara katalisis homogen dan katalisis heterogen. Jelaskan beberapa proses industri yang penting yang menggunakan katalisis heterogen.
- 14.53** Apakah reaksi yang berkatalisis enzim merupakan contoh katalisis homogen atau heterogen?
- 14.54** Konsentrasi enzim dalam sel biasanya sangat rendah. Apa makna biologis dari fakta ini?

#### Soal-soal

- 14.55** Kebanyakan reaksi, termasuk reaksi berkatalisis enzim berlangsung lebih cepat pada suhu yang lebih tinggi. Namun, untuk enzim tertentu, lajunya merosot tajam pada suhu tertentu. Jelaskan perilaku ini.
- 14.56** Perhatikan mekanisme untuk reaksi berkatalisis enzim ini.



Turunkan rumus untuk hukum laju reaksi ini dalam konsentrasi E dan S. (*Petunjuk:* Untuk menyelesaikan [ES], gunakan fakta bahwa pada kesetimbangan, laju reaksi ke kanan sama dengan laju reaksi kebalikannya.)

#### Soal-soal Tambahan

- 14.57** Sarankan percobaan agar laju reaksi berikut dapat dipelajari:
- (a)  $\text{CaCO}_3(s) \longrightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$
- (b)  $\text{Cl}_2(g) + 2\text{Br}^-(aq) \longrightarrow \text{Br}_2(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$
- (c)  $\text{C}_2\text{H}_6(g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g)$
- 14.58** Sebutkan empat faktor yang mempengaruhi laju reaksi.
- 14.59** "Konstanta laju untuk reaksi
- $$\text{NO}_2(g) + \text{CO}(g) \longrightarrow \text{NO}(g) + \text{CO}_2(g)$$
- ialah  $1,64 \times 10^{-6} / M \cdot \text{detik}$ . "Apa yang belum lengkap dalam pernyataan ini?
- 14.60** Dalam satu proses industri tertentu yang menggunakan

diketahui tentang skema pemutusan ikatan dalam reaksi ini?

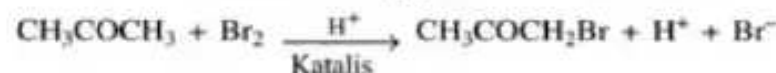
- 14.62** Laju reaksi



menunjukkan ciri orde pertama—artinya laju =  $k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ , meskipun ini adalah reaksi orde kedua (orde pertama dalam  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  dan orde pertama dalam  $\text{H}_2\text{O}$ ). Jelaskan.

- 14.63** Jelaskan mengapa kebanyakan logam yang digunakan dalam katalisis adalah logam-logam transisi.

- 14.64** Brominasi aseton menggunakan katalis asam:



Laju hilangnya bromin diukur pada beberapa konsentrasi aseton, bromin dan ion  $\text{H}^+$  yang berbeda, pada suhu tertentu.

	[CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ]	[Br <sub>2</sub> ]	[H <sup>+</sup> ]	Laju Hilangnya Br <sub>2</sub> (M/detik)
(a)	0,30	0,050	0,050	$5,7 \times 10^{-5}$
(b)	0,30	0,10	0,050	$5,7 \times 10^{-5}$
(c)	0,30	0,050	0,10	$1,2 \times 10^{-4}$
(d)	0,40	0,050	0,20	$3,1 \times 10^{-4}$
(e)	0,40	0,050	0,050	$7,6 \times 10^{-5}$

(a) Bagaimana hukum laju reaksi ini? (b) Tentukan konstanta lajunya.

- 14.65** Reaksi  $2A + 3B \longrightarrow C$  ialah orde pertama dalam A dan B. Bila konsentrasi awal  $[A] = 1,6 \times 10^{-2} M$  dan  $[B] = 2,4 \times 10^{-3} M$ , lajunya ialah  $4,1 \times 10^{-4} M/\text{det}$ . Hitung konstanta laju reaksi.
- 14.66** Penguraian  $\text{N}_2\text{O}$  menjadi  $\text{N}_2$  dan  $\text{O}_2$  ialah reaksi orde pertama. Pada  $730^\circ\text{C}$ , waktu paruh reaksi ialah  $3,58 \times 10^3$  menit. Jika tekanan awal  $\text{N}_2\text{O}$  ialah 2,10 atm pada  $730^\circ\text{C}$ , hitunglah tekanan gas total setelah satu waktu paruh. Anggaplah bahwa volumenya tetap sama.
- 14.67** Reaksi  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$  berlangsung lambat dalam larutan berair, tetapi reaksi ini dapat dikatalisis oleh ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Diketahui bahwa  $\text{Fe}^{3+}$  dapat mengoksidasi

Bahan dengan hak cipta

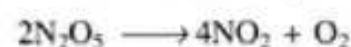
$\text{I}^-$  dan  $\text{Fe}^{2+}$  dapat mereduksi  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , tuliskan mekanisme dua tahap yang mungkin untuk reaksi ini. Jelaskan mengapa reaksi yang tidak berkatalis berjalan lambat.

- 14.68** Apa satuan dari konstanta laju untuk reaksi orde ketiga?
- 14.69** Perhatikan reaksi orde ke-nol  $A \longrightarrow B$ . Sketsalah plot berikut: (a) laju terhadap  $[A]$  dan (b)  $[A]$  terhadap  $t$ .
- 14.70** Sebuah labu berisi campuran senyawa A dan B. Kedua senyawa mengurai dengan kinetika orde pertama. Waktu paruhnya ialah 50,0 menit untuk A dan 18,0 menit untuk B. Jika konsentrasi A dan B sama pada awalnya, berapa waktu yang diperlukan agar konsentrasi A menjadi empat kali dari konsentrasi B?
- 14.71** Merujuk pada penguraian  $\text{N}_2\text{O}_5$  di hlm. 37, jelaskan bagaimana Anda mengukur secara percobaan tekanan parsial  $\text{N}_2\text{O}_5$  sebagai fungsi waktu.

(a) Tentukan orde reaksinya. (b) Hitunglah konstanta lajunya. (c) Sarankan mekanisme yang mungkin dari konsisten dengan hukum laju. (*Petunjuk:* Anggaplah atom oksigen merupakan zat antara.)

- 14.78** Sebanyak 35,5 persen suatu reaksi orde pertama selesai dalam 4,90 menit pada  $25^\circ\text{C}$ . Bagaimana konstanta lajunya?

- 14.79** Penguraian dinitrogen pentoksida telah dikaji dalam pelarut karbon tetraklorida ( $\text{CCl}_4$ ) pada suhu tertentu:



[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] (M)	Laju Awal (M/detik)
0,92	$0,95 \times 10^{-5}$
1,23	$1,20 \times 10^{-5}$
1,70	$1,67 \times 10^{-5}$



- 14.72** Hukum laju untuk reaksi  $2\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  ialah laju  $= k[\text{NO}_2]^2$ . Mana di antara perubahan berikut yang akan mengubah nilai  $k$ ? (a) Tekanan  $\text{NO}_2$  dilipatduakan. (b) Reaksi berlangsung dalam pelarut organik. (c) Volume wadah dilipatduakan. (d) Suhu diturunkan. (e) Katalis ditambahkan ke dalam wadah.
- 14.73** Reaksi  $\text{G}_2$  dengan  $\text{E}_2$  membentuk  $2\text{EG}$  termasuk eksotermik, dan reaksi  $\text{G}_2$  dengan  $\text{X}_2$  membentuk  $2\text{XG}$  adalah endotermik. Energi aktivasi reaksi eksotermik lebih besar daripada reaksi endotermik. Sketsalah diagram profil energi potensial untuk kedua reaksi ini pada grafik yang sama.
- 14.74** Dalam industri nuklir, para pekerja menggunakan pengetahuan umum bahwa radioaktivitas dari sampel manapun akan relatif tidak berbahaya sesudah 10 waktu paruh. Hitunglah fraksi sampel radioaktif yang tersisa setelah waktu tersebut. (*Petunjuk:* Peluruhan radioaktif mengikuti kinetika orde pertama.)
- 14.75** Secara singkat, berilah komentar tentang pengaruh katalis pada (a) energi aktivasi, (b) mekanisme reaksi, (c) entalpi reaksi, (d) laju pada langkah reaksi ke depan, (e) laju pada langkah kebalikan.
- 14.76** Sebanyak 6 g granula Zn ditambahkan ke dalam larutan 2 M HCl dalam gelas piala pada suhu kamar. Gas hidrogen dihasilkan. Untuk setiap perubahan berikut (pada volume asam yang tetap) nyatakan apakah laju pembentukan gas hidrogen akan meningkat, menurun, atau tidak berubah: (a) 6 g serbuk Zn digunakan; (b) 4 g granula Zn digunakan; (c) 2 M asam asetat digunakan, dan bukannya 2 M HCl; (d) suhu dinaikkan menjadi  $40^\circ\text{C}$ .
- 14.77** Data berikut dikumpulkan untuk reaksi antara hidrogen dan nitrat oksida pada  $700^\circ\text{C}$ :



Percobaan	$[\text{H}_2]$	$[\text{NO}]$	Laju Awal (M/detik)
1	0,010	0,025	$2,4 \times 10^{-6}$
2	0,0050	0,025	$1,2 \times 10^{-6}$
3	0,010	0,0125	$0,60 \times 10^{-6}$

1,79	$1,93 \times 10^{-5}$
2,00	$2,10 \times 10^{-5}$
2,21	$2,26 \times 10^{-5}$

Tentukan secara grafis hukum laju untuk reaksi ini dan hitunglah konstanta lajunya.

- 14.80** Penguraian termal  $\text{N}_2\text{O}_5$  mengikuti kinetika orde pertama. Pada  $45^\circ\text{C}$ , plot  $\ln [\text{N}_2\text{O}_5]$  terhadap  $t$  menghasilkan kemiringan  $-6,18 \times 10^{-4} \text{ menit}^{-1}$ . Berapa waktu paruh reaksi ini?
- 14.81** Bila campuran metana dan bromin dipaparkan ke cahaya, reaksi berikut terjadi dengan lambat:



Sarankan mekanisme yang masuk akal untuk reaksi ini. (*Petunjuk:* Uap bromin berwarna merah tua; metana tidak berwarna.)

- 14.82** Perhatikan tahap elementer berikut:



(a) Tulislah hukum laju untuk reaksi ini. (b) Jika laju awal pembentukan  $\text{XY}_2$  adalah  $3,8 \times 10^{-3} \text{ M/det}$  dan konsentrasi awal X dan Y masing-masing adalah 0,26 M dan 0,88 M, berapa konstanta laju reaksi ini?

- 14.83** Perhatikan reaksi

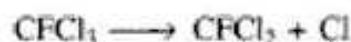


Bagaimana Anda dapat mengetahui jalannya reaksi dengan mengukur hantaran listrik larutan?

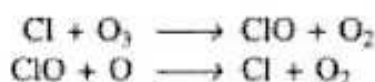
- 14.84** Senyawa X menjalani dua reaksi orde pertama secara *serentak* sebagai berikut:  $\text{X} \longrightarrow \text{Y}$  dengan konstanta laju  $k_1$  dan  $\text{X} \longrightarrow \text{Z}$  dengan konstanta laju  $k_2$ . Perbandingan  $k_1/k_2$  pada  $40^\circ\text{C}$  ialah 8,0. Berapa perbandingan pada  $300^\circ\text{C}$ ? Anggaplah bahwa faktor frekuensi kedua reaksi adalah sama.

- 14.85** Beberapa tahun terakhir ini, ozon di stratosfer telah berkurang dengan laju yang mencolok yang disebabkan oleh reaksi dengan klorofluorokarbon (CFCs). Molekul CFC seperti  $\text{CFCl}_3$  pertama-tama diuraikan oleh radiasi UV:

Bahan dengan hak cipta



Radikal klor kemudian bereaksi dengan ozon sebagai berikut:



(a) Tulislah reaksi keseluruhan untuk dua tahap terakhir. (b) Apa peran Cl dan ClO? (c) Mengapa radikal fluorin tidak penting dalam mekanisme ini? (d) Salah satu saran untuk mengurangi konsentrasi radikal klorin ialah dengan menambahkan hidrokarbon seperti etana ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) ke stratosfer. Apakah hal ini akan berhasil?

- 14.86** Perhatikan sebuah mobil yang dilengkapi dengan konverter katalitik. Pada 10 menit pertama atau sekitar itu adalah waktu yang paling mencemari udara. Mengapa?

nyata dengan perubahan suhu yang kecil? (b) Jika reaksi bimolekular terjadi setiap kali satu molekul A dan satu molekul B bertumbukan, apa yang dapat Anda katakan tentang faktor orientasi dan energi aktivasi reaksinya?

- 14.92** Hukum laju untuk reaksi ini



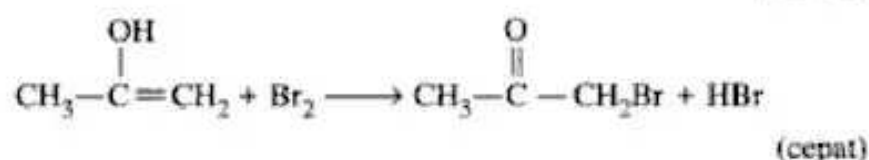
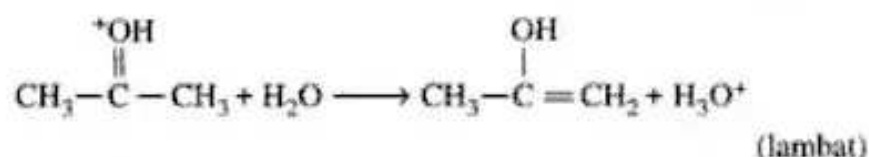
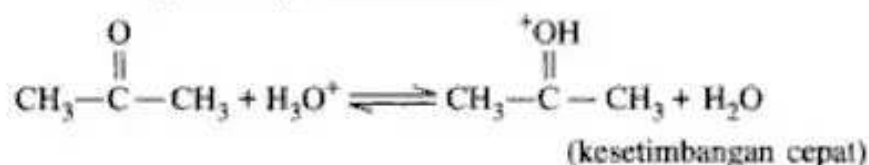
ialah laju  $= k[\text{NO}_2]^2$ . Sarankan mekanisme yang mungkin untuk reaksi ini, jika diketahui bahwa spesi  $\text{NO}_3$  yang tidak stabil adalah suatu zat antara.

- 14.93** Radioaktif plutonium-239 ( $t_{1/2} = 2,44 \times 10^5 \text{ thn}$ ) digunakan dalam reaktor nuklir dan bom atom. Jika ada  $5,0 \times 10^2 \text{ g}$  isotop ini dalam sebuah bom atom kecil, berapa lama yang diperlukan zat itu untuk meluruh menjadi  $1,0 \times 10^2 \text{ g}$ , jumlah yang terlalu kecil untuk bom yang



**14.87** Reaksi  $2A + 3B \longrightarrow C$  ialah orde pertama dalam A dan B. Bila konsentrasi awal  $[A] = 1,6 \times 10^{-2} M$  and  $[B] = 2,4 \times 10^{-3} M$ , lajunya ialah  $4,1 \times 10^{-4} M/\text{det}$ . Hitunglah konstanta laju reaksinya.

**14.88** Mekanisme berikut telah diajukan untuk reaksi yang dijelaskan pada Soal 14.64:



Tunjukkan bahwa hukum laju yang ditentukan dari mekanisme ini konsisten dengan yang ditunjukkan pada (a) di Soal 14.64.

**14.89** Hukum laju terpadu untuk reaksi orde ke-nol  $A \longrightarrow B$  ialah  $[A] = [A]_0 - kt$ . (a) Sketsalah plot berikut: (i) laju terhadap  $[A]$  dan (ii)  $[A]$  terhadap  $t$ . (b) Turunkan rumus untuk waktu paruh dari reaksi ini. (c) Hitunglah waktu dalam waktu paruh bila hukum laju terpadu tidak berlaku lagi, artinya bila  $[A] = 0$ .

**14.90** Hukum laju yang diturunkan untuk reaksi pada Soal 14.77 berlaku hanya untuk konsentrasi  $\text{H}_2$  tertentu. Hukum laju yang umum untuk reaksi adalah berbentuk

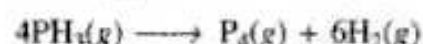
$$\text{laju} = \frac{k_1[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}{1 + k_2[\text{H}_2]}$$

dengan  $k_1$  dan  $k_2$  adalah konstanta. Turunkan rumus hukum laju pada kondisi konsentrasi hidrogen yang sangat tinggi dan sangat rendah. Apakah hasil dari Soal 14.77 sama dengan hasil dari rumus laju di sini?

**14.91** (a) Apa yang dapat Anda simpulkan tentang energi aktivasi dari suatu reaksi jika konstanta lajunya berubah

efektif? (Petunjuk: Peluruhan radioaktif mengikuti kinetika orde pertama.)

**14.94** Banyak reaksi yang melibatkan katalis heterogen berorde ke-nol; artinya, laju =  $k$ . Satu contoh ialah penguraian fosfina ( $\text{PH}_3$ ) pada wolfram (W):

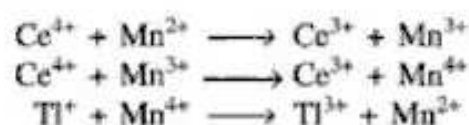


Diketahui bahwa reaksi ini tidak bergantung pada  $[\text{PH}_3]$  asalkan tekanan fosfina cukup tinggi ( $\geq 1 \text{ atm}$ ). Jelaskan.

**14.95** Talium(I) dioksidasi oleh serium(IV) sebagai berikut:

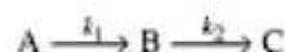


Tahap elementer, dengan kehadiran  $\text{Mn(II)}$  ialah sebagai berikut:



(a) Identifikasi katalis, zat antara, dan langkah penentu laju jika hukum lajunya ialah laju =  $k[\text{Ce}^{4+}][\text{Mn}^{2+}]$ . (b) Jelaskan mengapa reaksinya lambat tanpa katalis. (c) Golongkan jenis katalisis ini (homogen atau heterogen).

**14.96** Perhatikan tahap elementer berikut untuk reaksi yang berurutan



(a) Tulislah rumus untuk laju perubahan B. (b) Turunkan rumus untuk konsentrasi B pada kondisi keadaan tunak (*steady-state*); artinya, bila B terurai menjadi C dengan laju yang sama seperti yang terbentuk dari A.

**14.97** Untuk reaksi fasa gas, kita dapat mengganti suku konsentrasi dalam Persamaan (14.3) dengan tekanan reaktan yang berwujud gas. (a) Turunkan persamaan

$$\ln \frac{P}{P_0} = -kt$$

dengan  $P$  dan  $P_0$  masing-masing adalah tekanan pada  $t = t$  dan  $t = 0$ . (b) Perhatikan penguraian azometana



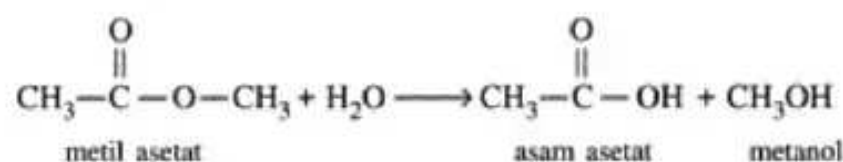
Data yang diperoleh pada  $300^\circ\text{C}$  ditunjukkan dalam tabel berikut:

Bahan dengan hak cipta

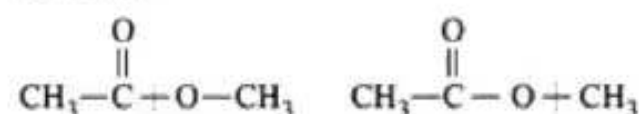
Waktu (s)	Tekanan Parsial dari Azometana (mmHg)
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150
300	132

Apakah nilai ini konsisten dengan kinetika orde pertama? Jika ya, tentukan konstanta laju dengan memplotkan data seperti ditunjukkan pada Gambar 14.6(b). (c) Tentukan konstanta laju dengan metode waktu paruh.

**14.98** Hidrolisis metil asetat

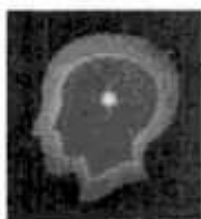


melibatkan pemutusan ikatan C-O. Dua kemungkinannya ialah



Sarankan percobaan yang memungkinkan Anda dapat membedakan kedua kemungkinan tersebut.





## Soal-soal Khusus

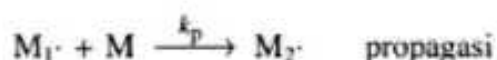
- 14.99** Polietilena digunakan dalam banyak barang seperti pipa air, botol, isolator listrik, mainan anak, dan amplop surat. Polietilena adalah *polimer*, yaitu molekul dengan massa molar yang sangat besar, yang dibuat dengan menggabungkan banyak molekul etilena (satuan dasarnya disebut monomer) (lihat buku jilid 1, hlm. 344). Tahap inisiasinya ialah



Spesi  $R\cdot$  (disebut radikal) bereaksi dengan satu molekul etilena ( $M$ ) menghasilkan radikal lain



Reaksi  $M_1\cdot$  dengan monomer lain lagi menghasilkan pertumbuhan atau propagasi rantai polimer:



Tahap ini dapat diulang dengan beratus-ratus satuan monomer. Propagasi berakhir bila dua radikal bergabung



(a) Inisiator yang digunakan dalam polimerisasi etilena ialah benzoil peroksida  $[(C_6H_5COO)_2]$ :



Ini adalah reaksi orde pertama. Waktu paruh benzoil peroksida pada  $100^\circ\text{C}$  ialah 19,8 menit. (a) Hitunglah konstanta laju (dalam  $\text{menit}^{-1}$ ) reaksi ini. (b) Jika waktu paruh benzoil peroksida adalah 7,30 jam atau 438 menit, pada  $70^\circ\text{C}$ , berapa energi aktivasi (dalam  $\text{kJ/mol}$ ) untuk penguraian benzoil peroksida? (c) Tulislah hukum laju untuk tahap elementer dalam proses polimerisasi di atas dan identifikasi reaktan, produk, dan zat antaranya. (d) Bagaimana kondisi yang baik untuk pertumbuhan polietilena dengan massa molar yang besar?

- 14.100** Etanol ialah zat beracun yang bila dikonsumsi berlebihan dapat merusak fungsi pernafasan dan jantung karena mengganggu neurotransmitter dari sistem syaraf. Dalam tubuh manusia, etanol dimetabolisme oleh enzim alkohol dehidrogenase menjadi asetaldehida, yang menyebabkan "hangover." (a) Berdasarkan pengetahuan Anda tentang kinetika enzim, jelaskan mengapa meminum terlalu banyak alkohol terlalu cepat terbukti mematikan. (b) Metanol bahkan lebih beracun dibandingkan etanol. Metanol juga dimetabolisme oleh alkohol dehidrogenase, dan produknya, yaitu formaldehida, dapat menyebabkan kebutaan atau kematian. Antidot untuk keracunan metanol ialah etanol. Jelaskan bagaimana prosedur ini bekerja.

## Jawaban Latihan

**14.1**  $\text{laju} = \frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$

**14.2**  $\text{laju} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$ ,  $k = 8,1 \times 10^{-2}/\text{M} \cdot \text{detik}$ . **14.3** 66 detik.

**14.4**  $1,2 \times 10^3$  detik. **14.5** (a) 3,2 menit, (b) 2,1 menit. **14.6** 240

$\text{kJ/mol}$ . **14.7**  $3,13 \times 10^{-9} \text{ detik}^{-1}$ . **14.8** (a)  $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ , (b)  $\text{NO}_3$ , (c) tahap pertama adalah penentu laju.

Bahan dengan hak cipta

**P**ada awal tahun 1900-an, terjadi kekurangan pasokan senyawa nitrogen, yang pada saat itu digunakan sebagai pupuk pertanian dan bahan peledak. Kimiawan saat itu tertarik untuk mengubah nitrogen di atmosfer menjadi senyawa yang berguna (proses yang dinamakan fiksasi nitrogen), seperti amonia. Pada

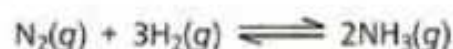


*Kerja katalitik dalam sintesis amonia. Mula-mula molekul  $\text{H}_2$  dan  $\text{N}_2$  terikat pada permukaan katalis. Interaksi ini melemahkan ikatan kovalen dan mengakibatkan molekul terurai. Atom-atom yang sangat reaktif pindah ke permukaan dan akhirnya bergabung membentuk molekul  $\text{NH}_3$ , yang kemudian meninggalkan permukaan.*

telah memperpanjang Perang Dunia I selama beberapa tahun



bangkan sebuah metode yang sekarang dinamakan sesuai namanya, untuk mensintesis amonia langsung dari nitrogen dan hidrogen:



Proses ini kadang-kadang disebut proses Haber-Bosch untuk memberi penghargaan juga kepada Karl Bosch seorang insinyur



*Amonia cair ditambahkan ke tanah sebelum tanah ditanami.*

yang telah mengembangkan peralatan untuk memproduksi amonia secara industri, yang harus dilakukan pada suhu 500°C dan tekanan 500 atm. Keberhasilan Haber didasarkan pada pengetahuannya tentang faktor-faktor yang mempengaruhi kesetimbangan gas dan pemilihan katalis yang tepat (besi dan oksida-oksida aluminium dan kalium). Upayanya ini dipercaya

sebab ini dapat membuat bangsa Jerman terus membuat bahan peledak setelah pasokan natrium nitrat dari Chili terhenti akibat blokade oleh angkatan laut pasukan sekutu. Pada tahun 2001 sekitar 16 juta kilogram amonia diproduksi di Amerika Serikat melalui proses Haber; kebanyakan digunakan untuk pupuk.

Fritz Haber dilahirkan di Prussia pada tahun 1868. Di samping sintesis amonia, ia juga melakukan penelitian penting dalam elektrokimia dan kimia pembakaran, dan ia adalah direktur Institut Kaiser Wilhelm yang bergengsi. Kegagalan ilmiah Haber yang menonjol ialah usahanya untuk mengekstraksi emas dari air laut, ia menduga konsentrasi emas dalam air laut lebih dari seribu kali! Namun, kegiatan yang paling mencoreng namanya ialah keterlibatannya dalam memperkenalkan gas beracun (klorin) di medan perang. Keputusan untuk menganugerahi Haber Hadiah Nobel dalam bidang kimia pada tahun 1918 menimbulkan kontroversi dan kritikan yang luar biasa, satu hal yang jarang terjadi dalam penganugerahan Hadiah Nobel dalam bidang ilmu fisika.

Sewaktu Nazi berkuasa pada tahun 1933, Haber diusir dari Jerman sebab ia adalah seorang Yahudi. Ia meninggal karena serangan jantung di Swiss pada tahun berikutnya.

# Kesetimbangan Kimia

## Bab 15

- 15.1** Konsep Kesetimbangan 66  
Konstanta Kesetimbangan
- 15.2** Beberapa Cara untuk Menyatakan Konstanta Kesetimbangan 68  
Kesetimbangan Homogen • Kesetimbangan Heterogen • Bentuk  $K$  dan Persamaan Kesetimbangan • Ringkasan tentang Aturan-aturan Penulisan Persamaan Konstanta Kesetimbangan
- 15.3** Apa yang Dapat Kita Ketahui dari Konstanta Kesetimbangan? 75  
Memprediksi Arah Reaksi • Menghitung Konsentrasi Kesetimbangan
- 15.4** Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kesetimbangan Kimia 79  
Aspek Le Chatelier • Perubahan Konsentrasi • Perubahan Tekanan dan Volume • Perubahan Suhu



## KONSEP PENTING

➤ **Kesetimbangan Kimia** Kesetimbangan kimia menjelaskan keadaan di mana laju reaksi maju dan laju reaksi balik sama besar dan di mana konsentrasi reaktan dan produk tetap tidak berubah seiring berjalannya waktu. Keadaan kesetimbangan dinamik ini ditandai dari hanya adanya satu konstanta kesetimbangan. Bergantung pada jenis spesi yang bereaksi, konstanta kesetimbangan dapat dinyatakan dalam molaritas (untuk larutan) atau tekanan parsial (untuk gas). Konstanta kesetimbangan memberi informasi tentang arah akhir dari suatu reaksi reversibel dan konsentrasi-konsentrasi dari campuran kesetimbangannya.

➤ **Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kesetimbangan Kimia** Perubahan konsentrasi dapat mempengaruhi posisi keadaan kesetimbangan; atau lebih tepatnya, jumlah relatif reaktan dan produk. Perubahan tekanan dan volume mungkin dapat memberikan pengaruh yang sama terhadap sistem gas pada kesetimbangan. Hanya perubahan suhu yang dapat mengubah nilai konstanta kesetimbangan. Katalis dapat mempercepat tercapainya keadaan kesetimbangan dengan mempercepat reaksi maju dan reaksi balik, tetapi katalis tidak dapat mengubah posisi kesetimbangan atau konstanta kesetimbangan.

### 15.1 Konsep Kesetimbangan

Hanya sedikit reaksi kimia yang berlangsung satu arah. Kebanyakan merupakan reaksi reversibel. Pada awal proses reversibel, reaksi berlangsung maju ke arah pembentukan produk. Segera setelah beberapa molekul produk terbentuk, proses balik mulai berlangsung—yaitu pembentukan molekul reaktan dari molekul produk. *Bila laju reaksi maju dan reaksi balik sama besar dan konsentrasi reaktan dan produk tidak lagi berubah seiring berjalannya waktu, maka tercapailah kesetimbangan kimia (chemical equilibrium).*

Kesetimbangan kimia merupakan proses dinamik. Ini dapat diibaratkan dengan gerakan para pemain ski di suatu resor ski yang ramai, di mana jumlah pemain ski yang dibawa ke atas gunung dengan menggunakan lift kursi sama dengan jumlah pemain ski yang turun berseluncur. Jadi, meskipun ada perpindahan pemain ski terus terjadi, jumlah orang di atas dan jumlah orang di bawah gunung tidak berubah.

Perhatikan bahwa reaksi kesetimbangan kimia melibatkan zat-zat yang berbeda untuk

reaktan dan produknya. Kesetimbangan antara dua fasa dari zat yang sama dinamakan *kesetimbangan fisis* (*physical equilibrium*) karena *perubahan yang terjadi hanyalah proses fisis*. Penguapan air dalam wadah tertutup pada suhu tertentu merupakan contoh kesetimbangan fisis. Dalam kasus ini, molekul  $\text{H}_2\text{O}$  yang meninggalkan dan yang kembali ke fasa cair sama banyaknya:



(Ingat kembali dari Bab 4 bahwa panah ganda berarti reaksi reversibel.) Kajian mengenai kesetimbangan fisis menghasilkan informasi yang berguna, misalnya tekanan uap kesetimbangan (lihat Subbab 12.6). Namun, kimiawan sangat tertarik pada proses-proses kesetimbangan kimia, seperti reaksi reversibel yang melibatkan nitrogen dioksida ( $\text{NO}_2$ ) dan dinitrogen tetraoksida ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Tahapan reaksinya:



dapat dipantau dengan mudah sebab  $\text{N}_2\text{O}_4$  adalah gas tak berwarna, sementara  $\text{NO}_2$  berwarna coklat gelap yang membuatnya kadang-kadang tampak jelas di udara yang tercemar. Kita misalkan sejumlah tertentu  $\text{N}_2\text{O}_4$  diinjeksikan ke dalam labu kosong. Warna coklat muda akan segera terlihat, yang mengindikasikan pembentukan molekul  $\text{NO}_2$ . Warna akan semakin tua dengan terus berlangsungnya penguraian  $\text{N}_2\text{O}_4$  sampai akhirnya tercapai kesetimbangan. Setelah itu, tidak terlihat lagi perubahan warna. Dengan percobaan kita juga dapat mencapai keadaan kesetimbangan dengan memulainya dari  $\text{NO}_2$  murni atau dengan campuran  $\text{NO}_2$  dan  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Pada masing-masing kasus tersebut, terlihat perubahan warna pada awalnya, yang disebabkan oleh pembentukan  $\text{NO}_2$  (jika warna semakin tua) atau oleh berkurangnya  $\text{NO}_2$  (jika warna memudar), dan kemudian keadaan akhirnya di mana tidak ada lagi perubahan warna  $\text{NO}_2$ . Bergantung pada suhu sistem yang bereaksi dan pada jumlah awal  $\text{NO}_2$  dan  $\text{N}_2\text{O}_4$ , konsentrasi  $\text{NO}_2$  dan  $\text{N}_2\text{O}_4$  pada kesetimbangan berbeda dari satu sistem dengan sistem lainnya (Gambar 15.1).



Gas  $\text{NO}_2$  dan gas  $\text{N}_2\text{O}_4$  pada kesetimbangan.

### Konstanta Kesetimbangan

Tabel 15.1 menunjukkan beberapa data percobaan untuk reaksi ini pada  $25^\circ\text{C}$ . Konsentrasi gas dinyatakan dalam molaritas, yang dapat dihitung dari jumlah mol dari gas-gas yang semula ada dan pada kesetimbangan dan volume labu dalam liter. Analisis data pada kesetimbangan menunjukkan bahwa meskipun perbandingan  $[\text{NO}_2]/[\text{N}_2\text{O}_4]$  memberikan nilai-nilai yang beragam, perbandingan  $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$  memberikan nilai yang hampir tetap yakni rata-rata  $4,63 \times 10^{-3}$ . Nilai ini dinamakan *konstanta kesetimbangan*,  $K$ , untuk reaksi pada  $25^\circ\text{C}$ . Secara matematis, konstanta kesetimbangan untuk kesetimbangan  $\text{NO}_2\text{--N}_2\text{O}_4$  ialah

Bahan dengan hak cipta



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

72

## Bab 15 Kestimbangan Kimia

Soal serupa: 15.16

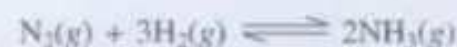
**Komentar** Perhatikan bahwa kita telah menambahkan atm sebagai satuan untuk  $P_{\text{Cl}_2}$ .

**Latihan** Konstanta kesetimbangan  $K_P$  untuk reaksi



adalah 158 pada 1000 K. Hitunglah  $P_{\text{O}_2}$  jika  $P_{\text{NO}_2} = 0,400$  atm dan  $P_{\text{NO}} = 0,270$  atm.

### Contoh 15.3 Untuk reaksi



$K_P$  ialah  $4,3 \times 10^{-4}$  pada  $375^\circ\text{C}$ . Hitunglah  $K_c$  untuk reaksi ini.

**Penjelasan dan Penyelesaian** Dari Persamaan (15.5) kita peroleh

$$K_c = \frac{K_P}{(0,08217)^{\Delta n}}$$

Karena  $T = 375 + 273 = 648$  K dan  $\Delta n = 2 - 4 = -2$ , maka

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{4,3 \times 10^{-4}}{(0,0821 \times 648)^{-2}} \\ &= 1,2 \end{aligned}$$

**Komentar** Perhatikan bahwa  $K_c$ , seperti halnya  $K_P$ , adalah kuantitas yang tidak berdimensi. Contoh ini menunjukkan bahwa kita bisa memperoleh nilai yang sangat berbeda untuk konstanta kesetimbangan untuk reaksi yang sama, tergantung pada apakah kita menyatakan konsentrasinya dalam mol per liter atau dalam atmosfer.

**Latihan** Konstanta kesetimbangan ( $K_c$ ) untuk reaksi



adalah  $4,63 \times 10^{-3}$  pada  $25^\circ\text{C}$ . Berapa nilai  $K_P$  pada suhu ini?

Soal serupa: 15.13

## Kestimbangan Heterogen

Reaksi reversibel yang melibatkan reaktan dan produk yang fasanya berbeda menghasilkan **kestimbangan heterogen** (*heterogeneous equilibrium*). Sebagai contoh, ketika kalsium karbonat dipanaskan dalam wadah tertutup, kesetimbangan berikut akan tercapai:



Dua padatan dan satu gas ini membentuk tiga fasa yang terpisah. Pada kesetimbangan, kita dapat menuliskan konstanta kesetimbangan sebagai

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad (15.6)$$



Mineral kalsit terbuat dari kalsium karbonat, demikian pula kapur dan marmer.

Akan tetapi, "konsentrasi" suatu padatan, seperti halnya kerapatannya, merupakan sifat intensif dan tidak bergantung pada banyaknya zat yang ada. [Perhatikan bahwa satuan konsentrasi (mol per liter) dapat diubah menjadi satuan kerapatan (gram per  $\text{cm}^3$ ) dan sebaliknya.] Berdasarkan alasan ini, suku  $[\text{CaCO}_3]$  dan  $[\text{CaO}]$  dengan sendirinya adalah konstanta sehingga dapat digabungkan dengan konstanta kesetimbangan. Kita dapat menyederhanakan persamaan kesetimbangan dengan menuliskan

$$\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K'_c = K_c = [\text{CO}_2] \quad (15.7)$$

Bahan dengan hak cipta

di mana  $K_c$ , konstanta kesetimbangan "baru", sekarang dengan mudah dinyatakan dalam satu konsentrasi, yaitu  $\text{CO}_2$ . Perlu diingat bahwa nilai  $K_c$  tidak bergantung pada banyaknya  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{CaO}$  yang ada, sepanjang ada sedikit dari masing-masing yang berada dalam kondisi kesetimbangan (Gambar 15.2).

Cara lainnya, kita dapat menyatakan konstanta kesetimbangan sebagai

$$K_P = P_{\text{CO}_2} \quad (15.8)$$

Konstanta kesetimbangan dalam hal ini memiliki nilai numerik yang sama dengan tekanan gas  $\text{CO}_2$ , suatu kuantitas yang mudah diukur.

Informasi yang telah kita peroleh tentang padatan juga berlaku untuk cairan. Jadi, jika reaktan atau produknya berupa cairan, kita dapat memperlakukan konsentrasinya sebagai konstanta dan kita dapat menghilangkannya dari persamaan konstanta kesetimbangan.

#### Contoh 15.4 Perhatikan kesetimbangan heterogen berikut:



Pada  $800^\circ\text{C}$ , tekanan  $\text{CO}_2$  adalah 0,236 atm. Hitunglah (a)  $K_P$  dan (b)  $K_c$  untuk reaksi tersebut pada suhu ini.

**Penjelasan dan Penyelesaian** (a) Karena konsentrasi padatan tidak muncul dalam persamaan konstanta kesetimbangan, maka, dengan menggunakan Persamaan (15.8), kita peroleh

$$\begin{aligned} K_P &= P_{\text{CO}_2} \\ &= 0,236 \end{aligned}$$

(b) Dari Persamaan (15.5), kita mengetahui

$$K_P = K_c(0,0821 T)^{\Delta n}$$

Dalam kasus ini,  $T = 800 + 273 = 1073 \text{ K}$  dan  $\Delta n = 1$ , kemudian kita substitusikan nilai ini semua ke dalam persamaan dan memperoleh

$$\begin{aligned} 0,236 &= K_c(0,0821 \times 1073) \\ K_c &= 2,68 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

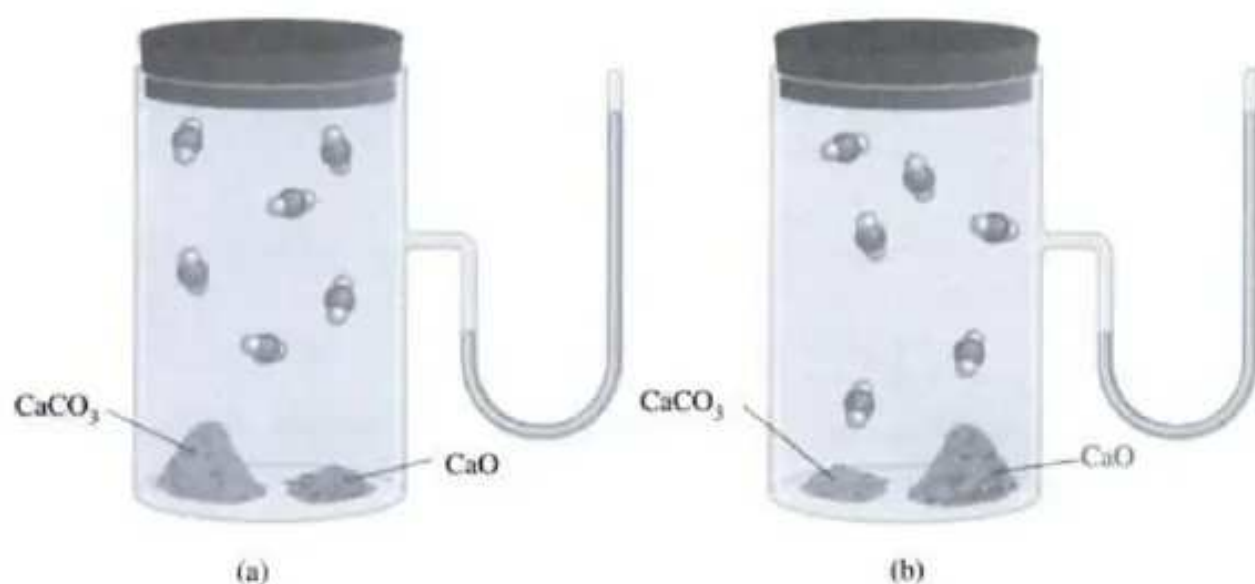
**Latihan** Perhatikan kesetimbangan berikut pada 295 K:



Tekanan parsial setiap gas adalah 0,265 atm. Hitunglah  $K_P$  dan  $K_c$  untuk reaksi tersebut.

Soal serupa: 15.18.





**Gambar 15.2** Dalam (a) dan (b) tekanan kesetimbangan dari  $\text{CO}_2$  akan sama pada suhu yang sama, walaupun jumlah  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{CaO}$  yang ada berbeda.

Bahan dengan hak cipta



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

	$\text{H}_2$	+	$\text{I}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}$
Awal ( $M$ )	0,500		0,500		0,000
Perubahan ( $M$ )	$-x$		$-x$		$+2x$
Kesetimbangan ( $M$ )	$(0,500 - x)$		$(0,500 - x)$		$2x$
<b>Tahap 2.</b>	Konstanta kesetimbangannya adalah				
	$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$				

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Dengan substitusi, kita peroleh

$$54,3 = \frac{(2x)^2}{(0,500 - x)(0,500 - x)}$$

Dengan menghitung akar pada kedua sisi, diperoleh

$$7,37 = \frac{2x}{0,500 - x}$$

$$x = 0,393 \text{ M}$$

Untuk memeriksa jawaban Anda, hitunglah konstanta kesetimbangan dengan menggunakan konsentrasi kesetimbangan.

**Tahap 3.** Pada kesetimbangan, konsentrasinya adalah

$$[H_2] = (0,500 - 0,393) \text{ M} = 0,107 \text{ M}$$

$$[I_2] = (0,500 - 0,393) \text{ M} = 0,107 \text{ M}$$

$$[HI] = 2 \times 0,393 \text{ M} = 0,786 \text{ M}$$

Soal serupa: 15.29

**Latihan** Perhatikan reaksi pada Contoh 15.6. Dengan konsentrasi awal 0,040 M untuk HI, hitunglah konsentrasi HI, H<sub>2</sub>, dan I<sub>2</sub> pada kesetimbangan.

Gunakan konsentrasi awal untuk menghitung  $Q_c$  dan kemudian bandingkan dengan  $K_c$  untuk menentukan arah reaksi bersih dalam mencapai kesetimbangan.

**Contoh 15.7** Untuk reaksi dan suhu yang sama seperti pada Contoh 15.6, misalkan konsentrasi awal H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, dan HI berturut-turut adalah 0,00623 M, 0,00414 M, dan 0,0224 M. Hitunglah konsentrasi spesi-spesi tersebut pada kesetimbangan.

**Penjelasan dan Penyelesaian** Ikuti prosedur pada Contoh 15.6.

**Tahap 1.** Misalkan  $x$  adalah pengurangan konsentrasi (mol/L) untuk H<sub>2</sub> dan I<sub>2</sub> pada kesetimbangan. Dari stoikiometri reaksi, peningkatan konsentrasi HI haruslah  $2x$ . Kita tuliskan

	H <sub>2</sub>	+	I <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	2HI
Awal (M):	0,00623		0,00414		0,0224
Perubahan (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Kesetimbangan (M):	$(0,00623 - x)$		$(0,00414 - x)$		$(0,0224 + 2x)$

**Tahap 2.** Konstanta kesetimbangannya adalah

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Dengan substitusi, kita peroleh

$$54,3 = \frac{(0,0224 + 2x)^2}{(0,00623 - x)(0,00414 - x)}$$

Tidak mungkin kita menyelesaikan persamaan ini dengan langsung menghitung akarnya, sebab konsentrasi awal [H<sub>2</sub>] dan [I<sub>2</sub>] tidak sama. Jadi, kita harus melakukan perkalian terlebih dahulu

Bahan dengan hak cipta

$$54,3(2,58 \times 10^{-5} - 0,0104x + x^2) = 5,02 \times 10^{-4} + 0,0896x + 4x^2$$

Dengan mengumpulkan suku-sukunya, diperoleh

$$50,3x^2 - 0,654x + 8,98 \times 10^{-4} = 0$$

Ini merupakan persamaan kuadrat yang berbentuk  $ax^2 + bx + c = 0$ . Penyelesaian suatu persamaan kuadrat (lihat Lampiran 3) adalah

$$-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}$$



$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Di sini kita mendapatkan  $a = 50,3$ ,  $b = -0,654$ , dan  $c = 8,98 \times 10^{-4}$ , sehingga

$$x = \frac{0,654 \pm \sqrt{(-0,654)^2 - 4(50,3)(8,98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50,3}$$

$$x = 0,0114 \text{ M} \quad \text{atau} \quad x = 0,00156 \text{ M}$$

Penyelesaian yang pertama secara fisis tidak mungkin karena jumlah  $\text{H}_2$  dan  $\text{I}_2$  yang bereaksi akan lebih besar daripada jumlah yang semula ada. Penyelesaian yang kedua adalah jawaban yang benar. Perhatikan bahwa dalam menyelesaikan persamaan kuadrat seperti ini, salah satu jawaban secara fisis selalu tidak mungkin, jadi memilih nilai  $x$  akan mudah.

**Tahap 3.** Pada kesetimbangan, konsentrasinya ialah

$$[\text{H}_2] = (0,00623 - 0,00156) \text{ M} = 0,00467 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = (0,00414 - 0,00156) \text{ M} = 0,00258 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = (0,0224 + 2 \times 0,00156) \text{ M} = 0,0255 \text{ M}$$

**Latihan** Pada  $1280^\circ\text{C}$ , konstanta kesetimbangan ( $K_c$ ) untuk reaksi



adalah  $1,1 \times 10^{-3}$ . Jika konsentrasi awalnya adalah  $[\text{Br}_2] = 6,3 \times 10^{-2} \text{ M}$  dan  $[\text{Br}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ , hitunglah konsentrasi kedua spesi tersebut pada kesetimbangan.

Untuk memeriksa jawaban Anda, hitunglah konstanta kesetimbangan dengan menggunakan konsentrasi kesetimbangan.

Soal serupa: 15.76.

## 15.4 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kesetimbangan Kimia

Kesetimbangan kimia merepresentasikan suatu kesetaraan antara reaksi maju dan reaksi balik. Dalam kebanyakan kasus, kesetaraan ini sangat rentan. Perubahan kondisi percobaan dapat mengganggu kesetaraan dan menggeser posisi kesetimbangan sehingga produk yang diinginkan bisa terbentuk lebih banyak atau kurang. Bila kita katakan bahwa posisi kesetimbangan bergeser ke kanan, misalnya, yang kita maksudkan ialah bahwa reaksi bersih sekarang adalah dari kiri ke kanan. Berikut ini adalah variabel-variabel percobaan yang dapat diatur: konsentrasi, tekanan, volume, dan suhu. Di sini kita akan melihat bagaimana variabel-variabel ini mempengaruhi sistem reaksi pada kesetimbangan. Selain itu, kita akan menguji pengaruh katalis pada kesetimbangan.

### Asas Le Châtelier

Ada satu aturan umum yang membantu kita memprediksi ke arah mana reaksi kesetimbangan akan bergeser bila terjadi perubahan konsentrasi, tekanan, volume, atau suhu. Aturan ini, dikenal sebagai **asas Le Châtelier** (*Le Châtelier's principle*) (diambil dari nama kimiawan Prancis Henri Le Châtelier), menyatakan bahwa *jika suatu tekanan eksternal diberikan*



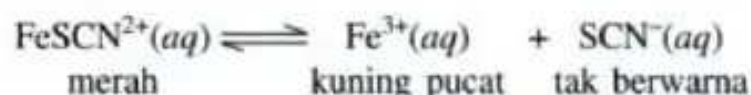
Asas Le Châtelier

kepada suatu sistem yang setimbangan, sistem ini akan menyesuaikan diri sedemikian rupa untuk mengimbangi sebagian tekanan ini pada saat sistem mencoba setimbang kembali. Kata "tekanan" (*stress*) di sini berarti perubahan konsentrasi, tekanan, volume, atau suhu yang menggeser sistem dari keadaan setimbangnya. Kita akan menggunakan asas Le Châtelier untuk menilai pengaruh dari perubahan tersebut.

### Perubahan Konsentrasi



Besi(III) tiosianat [ $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ] mudah larut dalam air dan menghasilkan larutan berwarna merah. Warna merah ini disebabkan oleh adanya ion terhidrasi  $\text{FeSCN}^{2+}$ . Kesetimbangan antara ion-ion  $\text{FeSCN}^{2+}$  yang tidak terurai dan  $\text{Fe}^{3+}$  dan  $\text{SCN}^-$  dituliskan sebagai

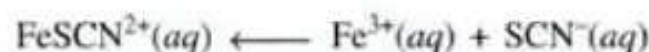


Apa yang terjadi jika kita tambahkan sedikit natrium tiosianat ( $\text{NaSCN}$ ) ke dalam larutan ini? Dalam hal ini, tekanan yang diberikan pada kesetimbangan sistem ialah penambahan konsentrasi  $\text{SCN}^-$  (berasal dari penguraian  $\text{NaSCN}$ ). Untuk mengkompensasi tekanan ini, beberapa ion  $\text{Fe}^{3+}$  bereaksi dengan ion  $\text{SCN}^-$  yang ditambahkan, sehingga kesetimbangannya bergeser dari kanan ke kiri:



Akibatnya, warna merah larutan bertambah tua (Gambar 15.5). Demikian juga, jika kita tambahkan besi(III) nitrat [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ] ke dalam larutan asal, warna merah juga akan bertambah tua karena ion  $\text{Fe}^{3+}$  tambahan dari [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ] akan menggeser kesetimbangan dari kanan ke kiri. Baik  $\text{Na}^+$  maupun  $\text{NO}_3^-$  ialah ion-ion pendamping yang tak berwarna.

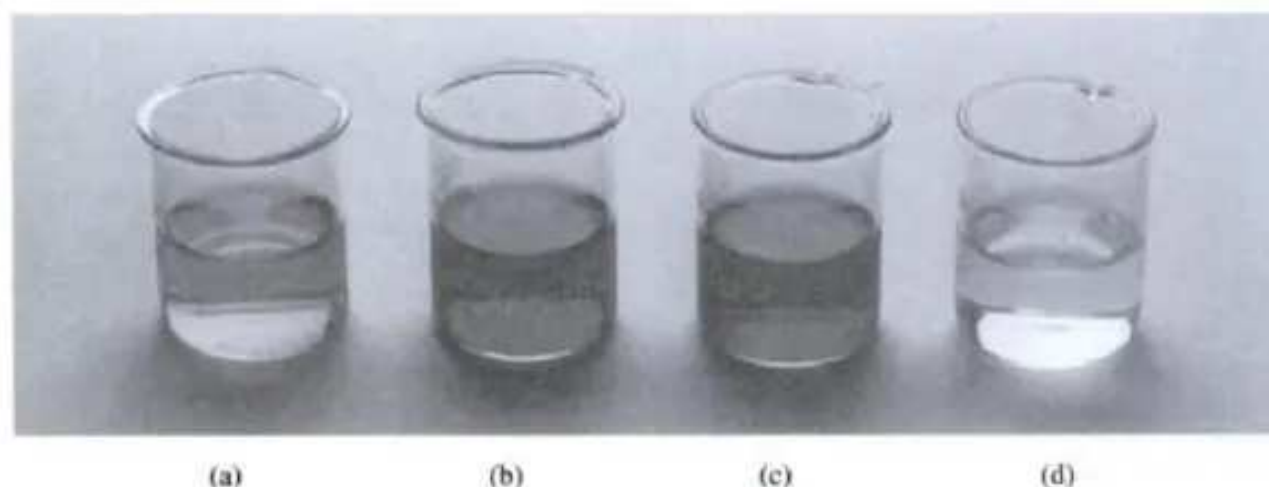
Sekarang kita coba tambahkan sedikit asam oksalat ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) ke dalam larutan asal. Asam oksalat terionisasi dalam air membentuk ion oksalat,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , yang terikat kuat dengan ion-ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Pembentukan ion stabil berwarna kuning  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  mengambil ion  $\text{Fe}^{3+}$  dari larutan. Akibatnya, lebih banyak satuan  $\text{FeSCN}^{2+}$  yang terurai dan kesetimbangan bergeser dari kiri ke kanan:



Larutan merah akan berubah menjadi kuning karena terbentuknya ion  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ .



Asam oksalat kadang-kadang digunakan untuk menggosok kerak di bak mandi yang mengandung karat, atau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Gambar 15.5** Pengaruh perubahan konsentrasi pada posisi kesetimbangan. (a) Larutan berair  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Warna larutan timbul karena spesi  $\text{FeSCN}^{2+}$  yang merah dan spesi  $\text{Fe}^{3+}$  yang kuning. (b) Sesudah ditambahkan sedikit  $\text{NaSCN}$  ke dalam larutan (a), kesetimbangan bergeser ke kiri. (c) Sesudah ditambahkan sedikit  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ke dalam larutan (a), kesetimbangan bergeser ke kiri. (d) Sesudah ditambahkan sedikit  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ke dalam larutan (a), kesetimbangan bergeser ke kanan. Warna kuning disebabkan oleh ion  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ .

Bahan dengan hak cipta

Percobaan ini menunjukkan bahwa pada kesetimbangan, semua reaktan dan produk berada dalam sistem reaksi. Kedua, peningkatan konsentrasi produk ( $\text{Fe}^{3+}$  atau  $\text{SCN}^-$ ) akan menggeser kesetimbangan ke kiri, dan penurunan konsentrasi produk  $\text{Fe}^{3+}$  akan menggeser kesetimbangan ke kanan. Hasil-hasil ini sama persis sebagaimana yang telah diprediksi oleh asas Le Châtelier.

Asas Le Châtelier pada dasarnya meringkas perilaku yang teramati pada sistem kesetimbangan; jadi, tidak benar jika dikatakan bahwa suatu pergeseran kesetimbangan yang terjadi "disebabkan" oleh asas Le Châtelier.

**Contoh 15.8** Pada  $720^\circ\text{C}$ , konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk reaksi





adalah  $2,37 \times 10^{-3}$ . Pada percobaan tertentu, konsentrasi kesetimbangan adalah  $[\text{N}_2] = 0,683 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2] = 8,80 \text{ M}$ , dan  $[\text{NH}_3] = 1,05 \text{ M}$ . Misalkan sedikit  $\text{NH}_3$  ditambahkan ke dalam campuran ini sehingga konsentrasinya meningkat menjadi  $3,65 \text{ M}$ . (a) Gunakan asas Le Châtelier untuk memprediksi arah pergeseran reaksi bersih untuk mencapai kesetimbangan baru. (b) Periksa prediksi Anda dengan menghitung hasilbagi reaksi  $Q_c$  dan bandingkan nilainya dengan  $K_c$ .

**Penjelasan dan Penyelesaian** (a) Tekanan terjadi pada sistem setelah penambahan  $\text{NH}_3$ . Untuk mengkompensasi tekanan ini, sedikit  $\text{NH}_3$  bereaksi untuk menghasilkan  $\text{N}_2$  dan  $\text{H}_2$  sampai tercapai kesetimbangan baru. Dengan demikian, reaksi bersih bergeser dari kanan ke kiri; dengan kata lain,



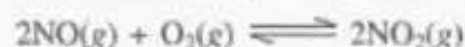
(b) Pada saat sedikit  $\text{NH}_3$  ditambahkan, sistem tidak lagi berada pada kesetimbangan. Hasilbagi reaksinya adalah

$$\begin{aligned} Q_c &= \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0[\text{H}_2]_0^3} \\ &= \frac{(3,65)^2}{(0,683)(8,80)^3} \\ &= 2,86 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

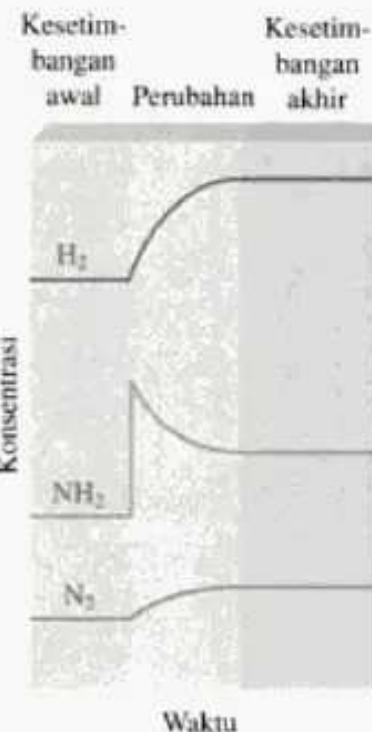
Karena nilai ini lebih besar daripada  $2,37 \times 10^{-3}$ , reaksi bersih bergeser dari kanan ke kiri sampai  $Q_c$  sama dengan  $K_c$ .

Gambar 15.6 secara kualitatif menunjukkan perubahan konsentrasi dari spesi-spesi yang bereaksi.

**Latihan** Pada  $430^\circ\text{C}$ , konstanta kesetimbangan ( $K_p$ ) untuk reaksi



ialah  $1,5 \times 10^5$ . Dalam satu percobaan, tekanan awal  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ , dan  $\text{NO}_2$  berturut-turut adalah  $2,1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ ,  $1,1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ , dan  $0,14 \text{ atm}$ . Hitunglah  $Q_p$  dan ramalkan arah pergeseran reaksi bersih untuk mencapai kesetimbangan.



**Gambar 15.6** Perubahan konsentrasi  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , dan  $\text{NH}_3$  sesudah penambahan  $\text{NH}_3$  pada campuran kesetimbangan.

Soal serupa: 15.34.

## Perubahan Tekanan dan Volume

Perubahan tekanan biasanya tidak mempengaruhi konsentrasi spesi yang bereaksi dalam fasa terkondensasi (katakanlah, dalam larutan berair) sebab cairan dan padatan pada dasarnya tidak dapat dimampatkan. Sebaliknya, konsentrasi gas sangat dipengaruhi oleh perubahan tekanan. Mari kita lihat lagi Persamaan (5.8):

$$PV = nRT$$

$$P = \left( \frac{n}{V} \right) RT$$

Jadi,  $P$  dan  $V$  berbanding terbalik: Semakin besar tekanan, semakin kecil volume, dan sebaliknya. Perhatikan juga, bahwa suku  $(n/V)$  ialah konsentrasi gas dalam mol per liter, dan konsentrasinya ini berbanding lurus dengan tekanan.

Misalkan sistem kesetimbangan



berada dalam sebuah silinder yang bisa dimasuki dengan pas oleh sebuah piston yang dapat bergerak, apa yang terjadi jika kita naikkan tekanan pada gas dengan menekan piston pada suhu tetap? Karena volume turun, konsentrasi ( $n/V$ )  $\text{NO}_2$  dan  $\text{N}_2\text{O}$  naik. Karena konsentrasi  $\text{NO}_2$  dikuadratkan, naiknya tekanan membuat pembilangnya lebih besar daripada penyebut. Sistem tidak lagi pada kesetimbangan, maka kita tuliskan

Pergeseran kesetimbangan juga dapat diramalkan dengan menggunakan asas Le Châtelier.

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}$$

Jadi  $Q_c > K_c$  dan reaksi bersihnya akan bergeser ke kiri sampai  $Q_c = K_c$ . Sebaliknya, penurunan tekanan (peningkatan volume) akan menghasilkan  $Q_c < K_c$ ; reaksi bersihnya akan bergeser ke kanan sampai  $Q_c = K_c$ .

Pada umumnya, peningkatan tekanan (penurunan volume) menghasilkan reaksi bersih yang menurunkan jumlah total mol gas (reaksi balik, pada kasus yang baru dibahas), dan penurunan tekanan (peningkatan volume) menghasilkan reaksi bersih yang meningkatkan jumlah total mol gas (di sini, reaksi maju). Untuk reaksi yang tidak menghasilkan perubahan jumlah mol gas, perubahan tekanan (atau volume) tidak mempengaruhi posisi kesetimbangan.

Kita dapat mengubah tekanan suatu sistem tanpa mengubah volumenya. Kita asumsikan sistem  $\text{NO}_2\text{--N}_2\text{O}_4$  berada dalam wadah baja anti karat yang volumenya tetap. Kita dapat meningkatkan tekanan total dalam wadah dengan menambahkan gas inert (helium, misalnya) ke dalam sistem yang berada dalam kesetimbangan ini. Penambahan helium ke dalam campuran kesetimbangan pada volume tetap akan meningkatkan tekanan gas total dan menurunkan fraksi mol  $\text{NO}_2$  maupun  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; tetapi tekanan parsial setiap gas, yaitu hasil kali fraksi molnya dan tekanan totalnya (lihat Subbab 5.5), tidak berubah. Jadi, keberadaan gas inert dalam hal ini tidak mempengaruhi kesetimbangan.

**Contoh 15.9** Perhatikan sistem kesetimbangan berikut:



Prediksi arah reaksi bersih dalam setiap soal sebagai akibat dari peningkatan tekanan (penurunan volume) sistem pada suhu tetap.

**Penjelasan dan Penyelesaian** Perubahan tekanan berpengaruh hanya pada komponen-komponen gas saja dalam campuran reaksi pada kesetimbangan.

- (a) Perhatikan molekul gas saja. Pada persamaan yang setara, ada 3 mol reaktan gas dan 2 mol produk gas. Jadi, reaksi bersih akan bergeser ke arah produk (ke kanan) untuk menurunkan jumlah mol gas ketika tekanan dinaikkan.
- (b) Banyaknya mol produk adalah 2 dan mol reaktan adalah 1; jadi, reaksi bersih akan bergeser ke kiri, ke arah reaktan.
- (c) Banyaknya mol produk sama dengan banyaknya mol reaktan, sehingga perubahan tekanan tidak mempengaruhi posisi kesetimbangan.

**Komentar** Dalam setiap kasus, prediksinya konsisten dengan asas Le Châtelier.

**Latihan** Perhatikan reaksi kesetimbangan yang melibatkan nitrosil klorida, nitrat oksida, dan molekul klorin



Prediksikan arah reaksi bersih sebagai akibat dari penurunan tekanan (peningkatan volume) pada sistem pada suhu tetap.

Soal serupa: 15.44.



**Gambar 15.7** (a) Dua bola mengandung campuran gas  $\text{NO}_2$  dan  $\text{N}_2\text{O}_4$  pada kesetimbangan. (b) Bila satu bola direndam dalam air es (kiri), warnanya akan menjadi lebih muda, yang menunjukkan pembentukan  $\text{N}_2\text{O}_4$ .





(a)



(b)

gas  $N_2O_4$  yang tak berwarna. Bila bola lainnya direndam dalam air panas (kanan), warnanya akan menjadi lebih tua, yang menunjukkan peningkatan  $NO_2$ .

## Perubahan Suhu

Perubahan konsentrasi, tekanan, atau volume dapat mengubah posisi kesetimbangan, tetapi tidak mengubah nilai konstanta kesetimbangan. Hanya perubahan suhu yang dapat mengubah konstanta kesetimbangan.

Pembentukan  $NO_2$  dari  $N_2O_4$  adalah proses endotermik:



dan reaksi baliknya adalah proses eksotermik:



Pada kesetimbangan, pengaruh kalor adalah nol karena tidak ada reaksi bersih. Apa yang terjadi jika sistem kesetimbangan



dipanaskan pada volume tetap? Karena proses endotermik menyerap kalor dari lingkungan, proses pemanasan akan menyebabkan terurainya molekul  $N_2O_4$  menjadi  $NO_2$ . Akibatnya, konstanta kesetimbangan, yaitu

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

meningkat dengan meningkatnya suhu (Gambar 15.7).

Contoh lain, perhatikan kesetimbangan antara ion-ion berikut:



Pembentukan  $CoCl_4^{2-}$  adalah proses endotermik. Jika dipanaskan, kesetimbangan bergeser ke kiri dan larutan menjadi biru. Pendinginan menghasilkan reaksi eksotermik [pembentukan  $Co(H_2O)_6^{2+}$ ] dan larutan menjadi merah muda (Gambar 15.8).

Ringkasnya, *peningkatan suhu menghasilkan reaksi endotermik dan penurunan suhu menghasilkan reaksi eksotermik.*

## Pengaruh Katalis

Katalis meningkatkan laju terjadinya reaksi (lihat Bab 14). Untuk reaksi reversibel, katalis mempengaruhi laju reaksi maju sama besar dengan reaksi balik. Jadi, keberadaan katalis tidak mengubah konstanta kesetimbangan, dan tidak menggeser posisi sistem kesetimbangan.

Bahan dengan hak cipta

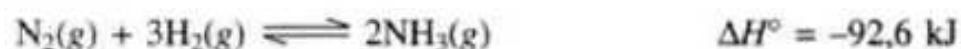
**Gambar 15.8** (Kiri) Pemanasan mengakibatkan pembentukan ion  $CoCl_4^{2-}$  yang berwarna biru. (Kanan) Pendinginan menyebabkan pembentukan ion  $Co(H_2O)_6^{2+}$  yang berwarna merah muda.





Penambahan katalis pada campuran reaksi yang tidak berada pada kesetimbangan akan mempercepat laju reaksi maju dan reaksi balik sehingga campuran kesetimbangan tercapai lebih cepat. Campuran kesetimbangan yang sama dapat diperoleh tanpa katalis, tetapi kita mungkin harus menunggu lebih lama agar kesetimbangan terjadi.

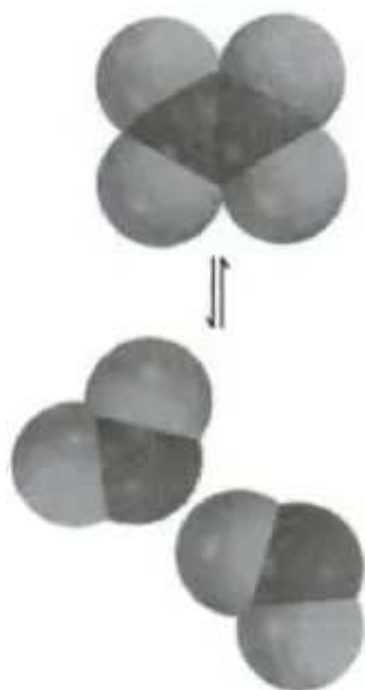
Asas Le Châtelier banyak diterapkan dalam proses industri. Perhatikan proses Haber dalam sintesis amonia di hlm. 64:



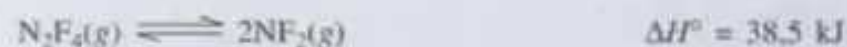
Karena reaksi maju mengakibatkan penurunan jumlah mol gas, reaksi ini berlangsung pada tekanan yang sangat tinggi, antara 500 atm dan 1000 atm, untuk memaksimumkan perolehan. Sifat eksotermik dari pembentukan amonia menyiratkan bahwa proses sebaiknya dilakukan pada suhu yang rendah. Namun, proses ini ternyata dilakukan pada sekitar 500°C, dengan katalis, untuk meningkatkan laju reaksi meskipun konstanta kesetimbangannya akan lebih kecil pada suhu tinggi. Dalam praktiknya, reaksi tidak dapat mencapai kesetimbangan karena amonia terus-menerus dipindahkan dari campuran reaksi sehingga reaksi bersih selalu bergeser dari kiri ke kanan.

### Ringkasan Faktor-faktor yang dapat Mempengaruhi Posisi Kesetimbangan

Kita telah membahas empat cara untuk mempengaruhi sistem reaksi pada kesetimbangan. Perlu diingat bahwa dari keempatnya, *hanya perubahan suhu yang mengubah nilai konstanta kesetimbangan*. Perubahan konsentrasi, tekanan, dan volume dapat mengubah konsentrasi-konsentrasi kesetimbangan dari campuran yang bereaksi, tetapi ketiga faktor ini tidak dapat mengubah konstanta kesetimbangan apabila suhunya tidak berubah. Katalis dapat membantu mencapai kesetimbangan lebih cepat, tetapi tidak mempunyai pengaruh apa-apa terhadap konstanta kesetimbangan atau terhadap konsentrasi kesetimbangan dari spesi-spesi yang bereaksi.



**Contoh 15.10** Perhatikan proses kesetimbangan antara dinitrogen tetrafluorida ( $\text{N}_2\text{F}_4$ ) dan nitrogen difluorida ( $\text{NF}_2$ ):



Prediksikan perubahan kesetimbangan jika (a) campuran reaksi dipanaskan pada volume tetap; (b) gas  $\text{NF}_2$  dipindahkan dari campuran reaksi pada suhu dan volume tetap; (c) tekanan pada

Bahan dengan hak cipta

campuran reaksi mengalami penurunan pada suhu tetap; dan (d) gas inert, seperti helium, ditambahkan ke dalam campuran reaksi pada volume dan suhu tetap.

**Penjelasan dan Penyelesaian** (a) Karena reaksi maju bersifat endotermik, peningkatan suhu menyebabkan pembentukan  $\text{NF}_2$ . Konstanta kesetimbangan

$$K_c = \frac{[\text{NF}_2]^2}{[\text{N}_2\text{F}_4]}$$



dengan demikian akan meningkat dengan meningkatnya suhu.

- (b) Tekanan di sini ialah pemindahan gas  $\text{NF}_2$ . Untuk mengkompensasi tekanan ini, akan lebih banyak jumlah  $\text{N}_2\text{F}_4$  yang terurai membentuk  $\text{NF}_2$ . Namun, konstanta kesetimbangan  $K_c$  tidak akan berubah.
- (c) Penurunan tekanan (yang disertai dengan meningkatnya volume gas) akan menyebabkan pembentukan molekul gas lebih banyak, artinya reaksi maju. Jadi, lebih banyak gas  $\text{NF}_2$  yang akan terbentuk. Konstanta kesetimbangan tidak akan berubah.
- (d) Penambahan helium ke dalam campuran kesetimbangan pada volume tetap tidak akan menggeser posisi kesetimbangan.

Soal serupa: 15.45, 15.46.

**Latihan** Perhatikan kesetimbangan antara molekul oksigen dan ozon



Apa pengaruh dari (a) peningkatan tekanan pada sistem dengan menurunkan volume, (b) peningkatan tekanan dengan menambahkan  $\text{O}_2$  pada sistem, (c) penurunan suhu, dan (d) penambahan katalis?

## Ringkasan

Kimiawan menaruh perhatian pada kesetimbangan dinamik antara fasa-fasa (kesetimbangan fisis) dan antara zat-zat yang bereaksi (kesetimbangan kimia). Untuk reaksi kimia yang umum



konsentrasi reaktan dan produk pada kesetimbangan (dalam mol per liter) dihubungkan oleh rumus konstanta kesetimbangan

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Konstanta kesetimbangan dapat juga dinyatakan dalam tekanan-tekanan tekanan parsial kesetimbangan (dalam atmosfer) dari gas, sebagai  $K_p$ .

Kesetimbangan yang semua reaktan dan produknya berada dalam fasa yang sama disebut kesetimbangan homogen. Jika reaktan dan produk tidak berada dalam fasa yang sama, kesetimbangannya disebut kesetimbangan heterogen. Konsentrasi padatan murni, cairan murni, dan pelarut selalu tetap dan tidak muncul dalam persamaan konstanta kesetimbangan reaksi. Nilai  $K$  bergantung pada bagaimana persamaan kimia disetarakan, dan konstanta kesetimbangan untuk reaksi balik tertentu adalah kebalikan dari konstanta kesetimbangan reaksi itu.

Hasilbagi reaksi  $Q$  memiliki bentuk yang sama dengan persamaan konstanta kesetimbangan, tetapi persamaan ini berlaku pada reaksi yang tidak berada pada kesetimbangan. Jika  $Q > K$ , reaksi akan berlangsung dari kanan ke kiri untuk mencapai kesetimbangan. Jika  $Q < K$ , reaksi akan bergerak dari kiri ke kanan untuk mencapai kesetimbangan.

Asas Le Châtelier menyatakan bahwa jika tekanan eksternal diberikan pada sistem yang berada pada kesetimbangan kimia, maka sistem akan menyesuaikan diri untuk

mengkompensasi sebagian dari tekanan tersebut. Hanya perubahan suhu yang dapat mengubah nilai konstanta kesetimbangan suatu reaksi. Perubahan konsentrasi, tekanan, atau volume dapat mengubah konsentrasi kesetimbangan reaktan dan produk. Penambahan katalis akan mempercepat tercapainya kesetimbangan tetapi tidak mempengaruhi konsentrasi kesetimbangan reaktan dan produk.

Asas Le Châtelier 79  
Hasilbagi reaksi 75

Kesetimbangan fisis 66  
Kesetimbangan heterogen 72

Kesetimbangan homogen 69  
Kesetimbangan kimia 66  
Konstanta kesetimbangan 68

## Pertanyaan dan Soal

### Konsep Kesetimbangan

#### Pertanyaan Ulangan

- 15.1 Apa definisi kesetimbangan? Berikan dua contoh kesetimbangan dinamik.
- 15.2 Jelaskan perbedaan antara kesetimbangan fisis dan kesetimbangan kimia. Berikan masing-masing dua contoh.
- 15.3 Jelaskan secara singkat pentingnya kesetimbangan dalam kajian reaksi kimia.
- 15.4 Perhatikan sistem kesetimbangan  $3A \rightleftharpoons B$ . Sketsalah perubahan konsentrasi A dan B seiring dengan waktu untuk situasi berikut: (a) Mula-mula hanya A yang ada; (b) mula-mula hanya B yang ada; (c) mula-mula baik A maupun B ada (dengan konsentrasi A lebih tinggi). Dalam setiap kasus, anggaplah konsentrasi B lebih tinggi daripada A pada kesetimbangan.

### Persamaan Konstanta Kesetimbangan

#### Pertanyaan Ulangan

- 15.5 Berikan definisi kesetimbangan homogen dan kesetimbangan heterogen. Berikan masing-masing dua contoh.
- 15.6 Apa makna lambang  $K_c$  dan  $K_p$ ?

#### Soal-soal

- 15.7 Tentukan persamaan untuk konstanta kesetimbangan  $K_p$  dari penguraian termal berikut:
- (a)  $2\text{NaHCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$
- (b)  $2\text{CaSO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{CaO}(s) + 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$
- 15.8 Tentukan persamaan konstanta kesetimbangan untuk  $K_c$  dan untuk  $K_p$ , jika mungkin, untuk proses berikut:
- (a)  $2\text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g)$

- (b)  $3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(g)$
- (c)  $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$
- (d)  $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$
- (e)  $\text{HCOOH}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{HCOO}^-(aq)$
- (f)  $2\text{HgO}(s) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$

- 15.9 Tentukan persamaan konstanta kesetimbangan untuk  $K_c$  dan  $K_p$ , jika mungkin, untuk reaksi berikut:

- (a)  $2\text{NO}_2(g) + 7\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$
- (b)  $2\text{ZnS}(s) + 3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{ZnO}(s) + 2\text{SO}_2(g)$
- (c)  $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$
- (d)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(aq) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(aq) + \text{H}^+(aq)$

### Menghitung Konstanta Kesetimbangan

#### Pertanyaan Ulangan

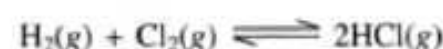
- 15.10 Tulislah persamaan yang menghubungkan  $K_c$  dan  $K_p$  dan definisikan semua sukunya.

#### Soal-soal

- 15.11 Konstanta kesetimbangan ( $K_c$ ) untuk reaksi

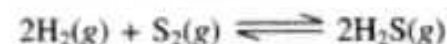


adalah  $4,17 \times 10^{-34}$  pada  $25^\circ\text{C}$ . Berapa konstanta kesetimbangan untuk reaksi



pada suhu yang sama?

- 15.12 Perhatikan proses kesetimbangan berikut pada  $700^\circ\text{C}$ :

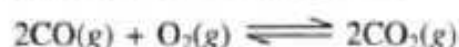


Analisis menunjukkan bahwa ada 2,50 mol  $\text{H}_2$ ,  $1,35 \times 10^{-5}$  mol  $\text{S}_2$ , dan 8,70 mol  $\text{H}_2\text{S}$  dalam labu 12,0 L pada

Bahan dengan hak cipta

kesetimbangan. Hitunglah konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk reaksi ini.

- 15.13 Berapa  $K_p$  pada  $1273^\circ\text{C}$  untuk reaksi



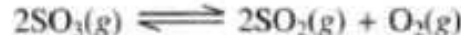
jika  $K_c$  ialah  $2,24 \times 10^{22}$  pada suhu yang sama?

- 15.14 Konstanta kesetimbangan  $K_p$  untuk reaksi

Bila 1,05 mol  $\text{Br}_2$  dimasukkan ke dalam labu 0,980 L, 1,20 persen  $\text{Br}_2$  mengalami penguraian. Hitunglah konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk reaksi ini.

- 15.22 Gas fosgen murni ( $\text{COCl}_2$ ) sebanyak  $3,00 \times 10^{-2}$  mol, dimasukkan ke dalam wadah 1,50 L. Gas ini dipanaskan pada 800 K, dan pada kesetimbangan tekanan CO diketahui 0,497 atm. Hitunglah konstanta kesetimbangan  $K_p$  untuk reaksi ini.





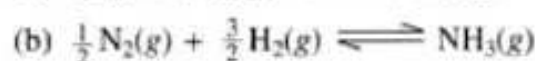
ialah  $5,0 \times 10^{-4}$  pada  $302^\circ\text{C}$ . Berapa  $K_c$  untuk reaksi ini?

**15.15** Perhatikan reaksi berikut:



Jika tekanan parsial kesetimbangan  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , dan  $\text{NO}$  berturut-turut adalah 0,15 atm, 0,33 atm, dan 0,050 atm pada  $2200^\circ\text{C}$ , berapa  $K_p$ ?

**15.16** Sebuah wadah reaksi mengandung  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ , dan  $\text{H}_2$  pada kesetimbangan pada suhu tertentu. Konsentrasi kesetimbangan adalah  $[\text{NH}_3] = 0,25 \text{ M}$ ,  $[\text{N}_2] = 0,11 \text{ M}$ , dan  $[\text{H}_2] = 1,91 \text{ M}$ . Hitunglah konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk sintesis amonia jika reaksinya dinyatakan sebagai



**15.17** Konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk reaksi



ialah  $3,8 \times 10^{-5}$  pada  $727^\circ\text{C}$ . Hitunglah  $K_c$  dan  $K_p$  untuk kesetimbangan



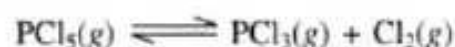
pada suhu yang sama.

**15.18** Tekanan pada campuran reaksi



pada kesetimbangan ialah 0,105 atm pada  $350^\circ\text{C}$ . Hitunglah  $K_p$  dan  $K_c$  untuk reaksi ini.

**15.19** Konstanta kesetimbangan  $K_p$  untuk reaksi



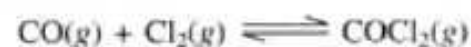
ialah 1,05 pada  $250^\circ\text{C}$ . Reaksi dimulai dengan campuran  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ , dan  $\text{Cl}_2$  masing-masing pada tekanan 0,177 atm, 0,223 atm, dan 0,111 atm pada  $250^\circ\text{C}$ . Bila campuran mencapai kesetimbangan pada suhu itu, tekanan gas mana yang akan turun dan tekanan gas mana yang akan naik? Jelaskan alasannya.

**15.20** Amonium karbamat,  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ , mengurai sebagai:



Dimulai dengan padatan saja, diketahui bahwa pada  $40^\circ\text{C}$  tekanan gas total ( $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$ ) ialah 0,363 atm. Hitunglah tetapan kesetimbangan  $K_p$ .

**15.21** Perhatikan reaksi berikut pada  $1600^\circ\text{C}$ :



**15.23** Perhatikan kesetimbangan



Jika nitrosil bromida,  $\text{NOBr}$ , adalah 34 persen terurai pada  $25^\circ\text{C}$  dan tekanan totalnya adalah 0,25 atm, hitunglah  $K_p$  dan  $K_c$  untuk penguraian pada suhu ini.

**15.24** Sebanyak 2,50 mol  $\text{NOCl}$  mula-mula ditempatkan di dalam wadah reaksi 1,50 L pada  $400^\circ\text{C}$ . Setelah kesetimbangan tercapai, diketahui 28,0 persen  $\text{NOCl}$  terurai:



Hitunglah konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk reaksi ini.

## Menghitung Konsentrasi Kesetimbangan

### Pertanyaan Ulangan

**15.25** Berikan definisi kuosien reaksi. Apa bedanya dengan konstanta kesetimbangan?

**15.26** Buatlah garis besar tahapan dalam menghitung konsentrasi spesi-spesi yang bereaksi dalam reaksi kesetimbangan.

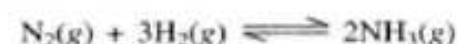
### Soal-soal

**15.27** Konstanta kesetimbangan  $K_p$  untuk reaksi



ialah  $5,60 \times 10^4$  pada  $350^\circ\text{C}$ . Mula-mula  $\text{SO}_2$  dan  $\text{O}_2$  dicampur masing-masing pada 0,350 atm dan 0,762 atm pada  $350^\circ\text{C}$ . Bila campuran berkesetimbangan, apakah tekanan totalnya lebih kecil atau lebih besar daripada jumlah tekanan semula, yaitu 1,112 atm?

**15.28** Untuk sintesis amonia



konstanta kesetimbangan  $K_c$  pada  $375^\circ\text{C}$  ialah 1,2. Dimulai dengan  $[\text{H}_2]_0 = 0,76 \text{ M}$ ,  $[\text{N}_2]_0 = 0,60 \text{ M}$ , dan  $[\text{NH}_3]_0 = 0,48 \text{ M}$ , bila campuran ini mencapai kesetimbangan, gas apa yang akan meningkat konsentrasinya dan gas apa yang akan menurun konsentrasinya?

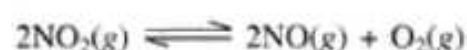
**15.29** Untuk reaksi



pada  $700^\circ\text{C}$ ,  $K_c = 0,534$ . Hitunglah banyaknya mol  $\text{H}_2$  yang terbentuk pada kesetimbangan jika campuran 0,300 mol  $\text{CO}$  dan 0,300 mol  $\text{H}_2\text{O}$  dipanaskan sampai  $700^\circ\text{C}$  dalam wadah 10,0 L.

Bahan dengan hak cipta

**15.30** Sampel gas  $\text{NO}_2$  murni dipanaskan hingga 1000 K dan mengurai



Konstanta kesetimbangan  $K_p$  ialah 158. Hasil analisis menunjukkan bahwa tekanan parsial  $\text{O}_2$  adalah 0,25 atm pada kesetimbangan. Hitunglah tekanan  $\text{NO}$  dan  $\text{NO}_2$  dalam campuran ini.

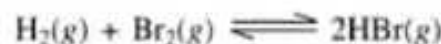
**15.38** Gunakan asas Le Châtelier untuk menjelaskan mengapa tekanan uap kesetimbangan suatu cairan meningkat dengan meningkatnya suhu.

**15.39** Sebutkan empat faktor yang dapat menggeser posisi kesetimbangan. Faktor apa yang dapat mengubah nilai konstanta kesetimbangan?

**15.40** Apa yang dimaksud dengan "posisi kesetimbangan"? Apakah penambahan katalis mempengaruhi posisi kesetim-



15.31 Konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk reaksi



ialah  $2,18 \times 10^6$  pada  $730^\circ\text{C}$ . Dimulai dengan 3,20 mol HBr dalam wadah reaksi 12,0 L, hitunglah konsentrasi  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , dan HBr pada kesetimbangan.

15.32 Disosiasi/penguraian molekul iodin menjadi atom iodin dinyatakan dengan



Pada 1000 K, konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk reaksi adalah  $3,80 \times 10^{-5}$ . Jika Anda mulai dengan 0,0456 mol  $\text{I}_2$  dalam labu 2,30 L pada 1000 K, berapa konsentrasi gas-gas pada kesetimbangan?

15.33 Konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk penguraian fosgen,  $\text{COCl}_2$  ialah  $4,63 \times 10^{-3}$  pada  $527^\circ\text{C}$ :



Hitunglah tekanan parsial kesetimbangan semua komponen, dimulai dengan fosgen murni pada 0,760 atm.

15.34 Perhatikan proses kesetimbangan pada  $686^\circ\text{C}$ :



Konsentrasi kesetimbangan spesi-spesi yang bereaksi adalah  $[\text{CO}] = 0,050 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2] = 0,045 \text{ M}$ ,  $[\text{CO}_2] = 0,086 \text{ M}$ , dan  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,040 \text{ M}$ . (a) Hitunglah  $K_c$  untuk reaksi pada  $686^\circ\text{C}$ . (b) Jika konsentrasi  $\text{CO}_2$  ditingkatkan menjadi 0,50 mol/L dengan menambahkan  $\text{CO}_2$ , berapa konsentrasi semua gas ketika kesetimbangan tercapai kembali?

15.35 Perhatikan proses kesetimbangan heterogen berikut:



Pada  $700^\circ\text{C}$ , tekanan total sistem diketahui 4,50 atm. Jika konstanta kesetimbangan  $K_p$  adalah 1,52, hitunglah tekanan parsial kesetimbangan  $\text{CO}_2$  dan CO.

15.36 Konstanta kesetimbangan  $K_c$  untuk reaksi



adalah 4,2 pada  $1650^\circ\text{C}$ . Mula-mula 0,80 mol  $\text{H}_2$  dan 0,80 mol  $\text{CO}_2$  diinjeksikan ke dalam labu 5,0 L. Hitunglah konsentrasi setiap spesi pada kesetimbangan.

## Asas Le Châtelier

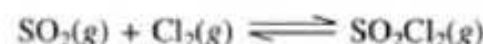
### Pertanyaan Ulangan

15.37 Jelaskan yang dimaksud dengan asas Le Châtelier. Bagaimana asas ini dapat membantu kita memaksimumkan perolehan reaksi?

banan?

### Soal-soal

15.41 Perhatikan sistem kesetimbangan berikut:



Prediksi bagaimana posisi kesetimbangan akan berubah jika (a) gas  $\text{Cl}_2$  ditambahkan ke dalam sistem, (b)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  dipindahkan dari sistem, (c)  $\text{SO}_2$  dipindahkan dari sistem. Suhu dipertahankan tetap.

15.42 Pemanasan padatan natrium bikarbonat dalam wadah tertutup mencapai kesetimbangan berikut:



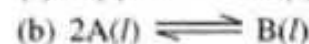
Apa yang akan terjadi pada posisi kesetimbangan jika (a) sedikit  $\text{CO}_2$  dipindahkan dari sistem, (b) sedikit padatan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ditambahkan ke dalam sistem, (c) sedikit padatan  $\text{NaHCO}_3$  dipindahkan dari sistem? Suhu dipertahankan tetap.

15.43 Perhatikan sistem kesetimbangan berikut:



Prediksi perubahan konstanta kesetimbangan  $K_c$  yang akan terjadi dalam setiap kasus jika suhu sistem yang bereaksi ditingkatkan.

15.44 Bagaimana pengaruh peningkatan tekanan pada sistem berikut yang berada pada kesetimbangannya?



Suhu dipertahankan tetap. Dalam setiap kasus, campuran yang bereaksi berada dalam silinder yang dilengkapi dengan piston yang dapat bergerak.

15.45 Perhatikan kesetimbangan



Bagaimana pengaruhnya pada posisi kesetimbangan jika (a) tekanan total sistem ditingkatkan dengan menurunkan volumenya, (b)  $\text{I}_2$  ditambahkan ke dalam campuran reaksi, (c) suhu diturunkan?

15.46 Perhatikan proses kesetimbangan berikut:

Bahan dengan hak cipta



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.







You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.