



BUKU TEKS PENGANTAR KIMIA

Yashito Takeuchi,
diterjemahkan dari versi Bahasa Inggrisnya
oleh Ismunandar

MUKI KAGAKU by Taro Saito
© 2006 by Yashito Takeuchi
Reproduced by permission of Iwanami Shoten, Publishers, Tokyo

Sesuai dengan kesepakatan dengan Iwanami Shoten, buku online ini, hanya diperbolehkan digunakan dalam bentuk file elektronik, digunakan hanya untuk tujuan pendidikan, untuk guru, siswa, dosen, dan mahasiswa sarjana dan pascasarjana. Tidak boleh didistribusikan dalam bentuk tercetak.

Pengantar Kimia

BUKU TEKS ONLINE

Pengantar Kimia

© Iwanami Publishing Company

Pengantar Penerjemah

Untuk mengatasi keterbatasan akses pada buku teks dan masalah bahasa, maka saya berinisiatif menerjemahkan buku elektronik ini, yang dapat diakses gratis. Buku versi internet ini adalah sebagai buku gratis untuk mahasiswa yang memiliki akses terbatas pada buku cetak dan menghadapi masalah bahasa dalam membaca buku bahasa asing. Saya berharap pembaca dapat mengambil manfaat dari buku ini. Saya menyampaikan terimakasih kepada Professor Ito atas bantuannya merealisasikan proyek ini dan kepada Iwanami Publishing Company yang mengizinkan publikasi edisi internet tanpa mengklaim *royalty*. Terimakasih pula kepada Dr. Bambang Prijamboedi yang telah membaca dan memberikan beberapa koreksi akhir.

Ismunandar

Prakata

Buku teks ini awalnya ditulis dalam bahasa Jepang sebagai volume pertama seri “Pengantar Kimia” (ada total delapan buku) yang diterbitkan oleh Iwanami Publishing Co. pada tahun 1996. Tujuan penulis menulis buku teks, “Kimia Dasar”, adalah memberikan petunjuk kompak pada kimia modern tidak hanya bagi mahasiswa tahun pertama yang akan berkonsentrasi pada bidang sains/teknologi, tetapi juga bagi apa yang disebut sebagai pelajar “seni” atau warga masyarakat umum. Akibatnya, tidak terlalu banyak matematik. Namun, sejumlah cukup halaman dialokasikan sebagai pendahuluan pada kimia struktural (Bab 1-4). Menurut penulis, konsep of orbital dan geometrinya merupakan bagian yang paling penting kimia dasar. Tanpa pengetahuan ini, seseorang tidak akan pernah memahami bagian penting kimia modern, yakni hubungan struktur molekular dan fungsinya.

Bagian kedua dalam Bab 11-13. Dengan mempelajari bab-bab ini, pelajar dapat melihat apa yang dilakukan kimiawan (khususnya kimiawan di laboratorium) dalam kesehariannya di laboratorium. Pelajar dapat pada saat yang sama mempelajari *nusa* metodologi kimia modern. Akhirnya, bab 14 secara ringkas memaparkan aspek sosiologi kimia modern yang secara alami mencakup isu lingkungan. Peran kimia dalam mempertahankan masyarakat yang berkelanjutan juga didiskusikan.

Harus disampaikan bahwa penggunaan model molekular (misalnya model molekular HGS) akan membuat studi beberapa bab (khususnya bab 1, 2, 3 dan 9) jauh lebih mudah. Alasannya jelas. Molekul adalah objek 3-dimensi. Struktur molekular yang dicetak di buku ini jelas berupa gambar 2-dimensi. Kemampuan gambar 2-dimensi untuk menampilkan informasi 3-dimensi jelas terbatas.

Akhirnya pengarang ingin menyampaikan terimakasih yang tulus pada Prof. M. M. Ito, anggota IUPAC CCE, atas usaha kerasnya dari awal proyek ini. Tanpa inisiatif dan kerjanya, proyek ini tidak akan pernah terwujud.

Penulis juga memberikan penghargaan yang tinggi pada bantuan Professor Emeritus E. E. Daub, *University of Wisconsin*, atas kebaikannya memikul tanggung jawab membaca manuskrip berbahasa Inggris dan memberikan

banyak perubahan penting-penambahan dan pengurangan-yang membuat buku berbahasa Inggrisnya mencapai tingkat yang dapat diterima.

Penulis juga ingin mengucapkan terimakasih pada Iwanami Shoten dan Mr. Masao Kuwabara, editor. Penerbit telah berbaik hati mengizinkan penerjemahan dan distribusi bebas buku ini melalui *homepage* IUPAC CCE, dan Mr. Kuwabara mengatur urusan yang sangat rumit ini dengan sangat terampil.

Juli, 2006

Yoshito Takeuchi

Professor Emeritus, *the University of Tokyo*

Daftar Isi

1	<i>Lahirnya Teori Atom</i>	1
1.1	Lahirnya kimia	1
a	Teori atom kuno	2
b	Teori atom Dalton	3
c	Bukti keberadaan atom	4
1.2	Komponen-komponen materi	6
a	Atom	6
b	Molekul	8
c	Ion	8
1.3	Stoikiometri	9
a	Tahap awal stoikiometri	9
b	Massa atom relatif dan massa atom	10
c	Massa molekul dan massa rumus	12
d	Kuantitas materi dan mol	13
e	Satuan massa atom (sma)	14
2	<i>Struktur Atom</i>	16
2.1	Penemuan elektron	16
2.2	Model atom	19
a	Ukuran atom	19
b	Penemuan inti atom	20
2.3	Dasar-dasar teori kuantum klasik	21
a	Spektrum atom	21
b	Teori Bohr	22
c	Spektra atom hidrogen	25
d	Hukum Moseley	26
e	Keterbatasan teori Bohr	27
2.4	Kelahiran mekanika kuantum	28
a	Sifat gelombang partikel	28
b	Prinsip ketidakpastian	29
c	Persamaan Schrödinger	30
d	Orbital	33
3	<i>Ikatan Kimia</i>	41
3.1	Teori ikatan kimia sebelum abad 20	41
a	Afinitas kimia	41
b	Dualisme Elektrokimia	42

c	Teori Valensi.....	42
3.2	Teori ikatan kimia berdasarkan teori Bohr.....	44
a	Ikatan ionik.....	44
b	Ikatan kovalen.....	45
c	Ikatan koordinat.....	46
3.3	Teori kuantum ikatan kimia.....	48
a	Metoda Heitler dan London.....	48
b	Pendekatan ikatan valensi.....	50
c	Pendekatan orbital molekul.....	51
3.4	Jenis ikatan kimia lain.....	53
a	Ikatan logam.....	53
b	Ikatan hidrogen.....	54
c	Ikatan Van der Waals.....	55
4	Bentuk Molekul.....	59
4.1	Struktur molekul sederhana.....	59
a	Teori tolakan pasangan elektron valensi.....	59
b	Hibridisasi orbital atom.....	62
4.2	Struktur senyawa karbon.....	64
a	Keisomeran karena atom karbon asimetrik, keisomeran optik.....	64
b	Isomer geometri.....	66
c	Struktur benzen.....	68
d	Struktur etana: analisis konformasional.....	68
4.3	Struktur senyawa anorganik.....	71
5	Sistem Periodik.....	79
5.1	Tabel Periodik.....	79
a	Usulan-usulan sebelum Mendeleev.....	79
b	Prediksi Mendeleev dan kebenarannya.....	80
c	Tabel Periodik dan konfigurasi elektron.....	82
5.2	Sifat periodik unsur.....	86
a	Energi Ionisasi pertama.....	86
b	Afinitas elektron dan keelektronegatifan.....	88
c	Bilangan oksidasi atom.....	91
d	Ukuran atom dan ion.....	93
5.3	Keperiodikan sifat senyawa sederhana.....	96
a	Keperiodikan sifat oksida.....	96
b	Keperiodikan sifat hidrida.....	99
6	Gas.....	104
6.1	Hukum gas ideal.....	104
a	Sifat gas.....	104
b	Volume dan tekanan.....	105
c	Volume dan temperatur.....	106
d	Persamaan gas ideal.....	108
e	Hukum tekanan parsial.....	109
6.2	Gas ideal dan gas nyata.....	111

a	Persamaan keadaan van der Waals.....	111
b	Temperatur dan tekanan kritis.....	112
c	Pencairan gas	113
6.3	Teori kinetik molekular gas	113
7	Cairan dan Larutan	118
7.1	Karakteristik Cairan.....	118
7.2	Sifat Cairan.....	120
a	Tekanan uap	120
b	Titik didih.....	122
c	Titik beku	124
7.3	Kesetimbangan fasa dan diagram fasa.....	125
7.4	Larutan.....	126
a	Konsentrasi	127
b	Tekanan uap	127
c	Larutan ideal dan nyata	129
d	Kenaikan titik didih dan penurunan titik beku	130
e	Tekanan osmosis	132
f	Viskositas	132
g	Tegangan permukaan	133
8	Padatan.....	139
8.1	Padatan kristalin dan amorf	139
a	Bahan kristalin	139
b	Padatan amorf	141
8.2	Struktur padatan kristalin	142
a	Susunan terjejal.....	142
b	Kubus berpusat badan	145
c	Analisis kristalografi sinar-X	145
8.3	Berbagai kristal	147
a	Kristal logam.....	148
b	Kristal ionik	149
c	Kristal molekular.....	151
d	Kristal kovalen	152
e	Kristal cair.....	154
9	Asam dan Basa.....	159
9.1	Pembentukan konsep asam dan basa	159
9.2	Teori asam basa.....	160
a	Kesetimbangan kimia.....	160
b	Kesetimbangan disosiasi elektrolit.....	161
c	Teori disosiasi elektrolit Arrhenius	162
d	Teori Brønsted dan Lowry	163
e	Disosiasi asam dan basa	164
f	Teori asam basa Lewis	168
9.3	Netralisasi.....	169
a	Netralisasi	170

b	Garam.....	171
c	Kurva titrasi	173
d	Kerja bufer	177
e	Indikator.....	178
10	Oksidasi dan Reduksi	183
10.1	Konsep oksidasi-reduksi	183
a	Penemuan oksigen.....	183
b	Peran hidrogen	184
c	Peran elektron	185
d	Oksidan dan reduktan (bahan pengoksidasi dan pereduksi).....	186
e	Bilangan oksidasi	187
f	Penyusunan persamaan reduksi oksidasi.....	188
10.2	Sel Galvani(Elektrik)	192
a	Struktur sel	192
10.3	Potensial (gaya gerak listrik) sel	194
a	Standarisasi potensial	194
b	Potensial elektroda normal.....	195
c	Persamaan Nernst.....	198
10.4	Sel-sel yang digunakan dalam praktek	200
a	Baterai timbal	200
b	Sel lain	201
c	Sel Bahan Bakar.....	203
10.5	Elektrolisis	204
a	Sel dan elektrolisis	204
b	Hukum elektrolisis Faraday	205
c	Elektrolisis penting di industri	206
11	Sintesis Material.....	210
11.1	Lahirnya konsep sintesis.....	210
11.2	Sintesis bahan anorganik industri	212
a	Natrium karbonat Na_2CO_3	213
b	Asam sulfat	215
c	Amonia dan asam nitrat	216
11.3	Sintesis organik.....	218
a	Reaksi Grignard	218
b	The Diels-Alder reaction.....	220
c	Sintesis asimetrik	222
12	Pemurnian Material.....	224
12.1	Material murni dan campuran	224
12.2	Analisis unsur	224
12.3	Metoda pemisahan standar	226
a	Filtrasi	226
b	Adsorpsi	227
c	Rekristalisasi	227
d	Distilasi	228

e	Ekstraksi.....	231
12.4	Kromatografi.....	233
a	Kromatografi partisi.....	234
b	Paper kromatografi.....	236
c	Kromatografi gas.....	237
d	HPLC	237
13	Penentuan Struktur Material.....	239
13.1	Awal mula penentuan struktur	239
a	Uji titik leleh campuran.....	240
b	Penggunaan turunan padatan.....	240
c	Perbandingan sifat fisik.....	241
d	Reaksi kalitatif	242
13.2	Metoda spektroskopik.....	242
a	Spektroskopi UV-VIS.....	243
b	Spektroskopi Infra merah (IR)	245
13.3	Spektroskopi NMR.....	249
a	Prinsip	249
b	Kopiling spin-spin.....	253
14	Kimia abad 21.....	255
14.1	Pandangan baru tentang materi	255
a	Deteksi interaksi lemah	255
b	Senyawa klatrat.....	255
c	Penemuan eter mahkota	256
d	Kimia susunan molekular (<i>molecular assemblies</i>).....	257
e	Kimia supramolekul	259
14.2	Keseimbangan dengan alam	259
a	Efek “skala besar” zat	259
b	Kimia lingkungan.....	261

1 Lahirnya Teori Atom

Kimia modern berdasarkan atas teori atom. Untuk memahami teori atom, Anda pertama harus mempelajari hukum-hukum fundamental termasuk hukum kekekalan massa, hukum perbandingan tetap, dan hukum perbandingan berganda. Hukum-hukum ini adalah dasar teori atom dan pada saat yang sama merepresentasikan kesimpulan yang ditarik dari teori atom. Namun, teori atom sendiri tidak lengkap. Kimia dapat menjadi sistem yang konsisten sejak teori atom dikombinasikan dengan konsep molekul. Di masa lalu, keberadaan atom hanyalah hipotesis. Di awal abad ke-20 teori atom akhirnya terbukti. Juga menjadi jelas bahwa atom terdiri atas partikel-partikel yang lebih kecil. Teori atom saat ini secara perlahan berkembang sejalan dengan perkembangan ini dan menjadi kerangka dunia material.

1.1 Lahirnya kimia

Kimia modern dimulai oleh kimiawan Perancis Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794). Ia menemukan hukum kekekalan massa dalam reaksi kimia, dan mengungkap peran oksigen dalam pembakaran. Berdasarkan prinsip ini, kimia maju di arah yang benar.

Sebenarnya oksigen ditemukan secara independen oleh dua kimiawan, kimiawan Inggris Joseph Priestley (1733-1804) dan kimiawan Swedia Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), di penghujung abad ke-18. Jadi, hanya sekitar dua ratus tahun sebelum kimia modern lahir. Dengan demikian, kimia merupakan ilmu pengetahuan yang relatif muda bila dibandingkan dengan fisika dan matematika, keduanya telah berkembang beberapa ribu tahun.

Namun alkimia, metalurgi dan farmasi di zaman kuno dapat dianggap sebagai akar kimia. Banyak penemuan yang dijumpai oleh orang-orang yang terlibat aktif di bidang-bidang ini berkontribusi besar pada kimia modern walaupun alkimia didasarkan atas teori yang salah. Lebih lanjut, sebelum abad ke-18, metalurgi dan farmasi sebenarnya didasarkan atas pengalaman saja dan bukan teori. Jadi, nampaknya tidak mungkin titik-titik awal ini yang kemudian berkembang menjadi kimia modern. Berdasarkan hal-hal ini dan sifat kimia modern yang terorganisir baik dan sistematis metodologinya, akar sebenarnya kimia modern mungkin dapat ditemui di filosofi Yunani kuno.

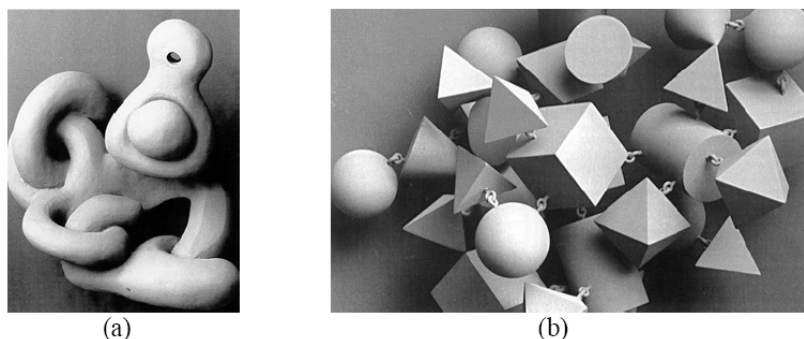
Jalan dari filosofi Yunani kuno ke teori atom modern tidak selalu mulus. Di Yunani kuno, ada perselisihan yang tajam antara teori atom dan penolakan keberadaan atom. Sebenarnya, teori atom tetap tidak ortodoks dalam dunia kimia dan sains. Orang-orang terpelajar tidak tertarik pada teori atom sampai abad ke-18. Di awal abad ke-19, kimiawan Inggris John Dalton (1766-1844)

melahirkan ulang teori atom Yunani kuno. Bahkan setelah kelahirannya kembali ini, tidak semua ilmuwan menerima teori atom. Tidak sampai awal abad 20 teori ato, akhirnya dibuktikan sebagai fakta, bukan hanya hipotesis. Hal ini dicapai dengan percobaan yang terampil oleh kimiawan Perancis Jean Baptiste Perrin (1870-1942). Jadi, perlu waktu yang cukup panjang untuk menetapkan dasar kimia modern.

Sebagaimana dicatat sebelumnya, kimia adalah ilmu yang relatif muda. Akibatnya, banyak yang masih harus dikerjakan sebelum kimia dapat mengklaim untuk mempelajari materi, dan melalui pemahaman materi ini memahami alam ini. Jadi, sangat penting di saat awal pembelajaran kimia kita meninjau ulang secara singkat bagaimana kimia berkembang sejak kelahirannya.

a Teori atom kuno

Sebagaimana disebut tadi, akar kimia modern adalah teori atom yang dikembangkan oleh filsuf Yunani kuno. Filosofi atomik Yunani kuno sering dihubungkan dengan Democritos (kira-kira 460BC- kira-kira 370 BC). Namun, tidak ada tulisan Democritos yang tinggal. Oleh karena itu, sumber kita haruslah puisi panjang “*De rerum natura*” yang ditulis oleh seniman Romawi Lucretius (kira-kira 96 BC- kira-kira 55 BC).



Gambar 1.1 Dunia atom Democritos. Sayang, kita tidak dapat menduga gambaran atom seperti yang dibayangkan oleh Democritos. Kimiawan Jerman telah menyarankan gambaran atom sebagaimana dibayangkan Democritos. (a) atom zat yang manis (b) zat yang pahit (direproduksi dari: F. Berr, W. Pricha, Atommodelle, Deutsches Museum, 1987.)

Atom yang dipaparkan oleh Lucretius memiliki kemiripan dengan molekul modern. Anggur (*wine*) dan minyak zaitun, misalnya memiliki atom-atom sendiri. Atom adalah entitas abstrak. Atom memiliki bentuk yang khas dengan fungsi yang sesuai dengan bentuknya. ”Atom anggur bulat dan mulus sehingga dapat melewati kerongkongan dengan mulus sementara atom kina kasar dan akan

sukar melalui kerongkongan”. Teori struktural modern molekul menyatakan bahwa terdapat hubungan yang sangat dekat antara struktur molekul dan fungsinya.

Walaupun filosofi yang terartikulasi oleh Lucretius tidak didukung oleh bukti yang didapat dari percobaan, inilah awal kimia modern.

Dalam periode yang panjang sejak zaman kuno sampai zaman pertengahan, teori atom tetap In heretikal (berlawanan dengan teori yang umum diterima) sebab teori empat unsur (air, tanah, udara dan api) yang diusulkan filsuf Yunani kuno Aristotole (384 BC-322 BC) menguasai. Ketika otortas Aristotle mulai menurun di awal abad modern, banyak filsuf dan ilmuwan mulai mengembangkan teori yang dipengaruhi teori atom Yunani. Gambaran materi tetap dipegang oleh filsuf Perancis Rene Descartes (1596-1650), filsuf Jerman Gottfried Wilhelm Freiherr von Leibniz (1646-1716), dan ilmuwan Inggris Sir Issac Newton (1642-1727) yang lebih kurang dipengaruhi teori atom.

b Teori atom Dalton

Di awal abad ke-19, teori atom sebagai filosofi materi telah dikembangkan dengan baik oleh Dalton yang mengembangkan teori atomnya berdasarkan peran atom dalam reaksi kimia. Teori atomnya dirangkumkan sebagai berikut:

Teori atom Dalton:

- (i) partikel dasar yang menyusun unsur adalah atom. Semua atom unsur tertentu identik.
- (ii) massa atom yang berjenis sama akan identik tetapi berbeda dengan massa atom unsur jenis lain.
- (iii) keseluruhan atom terlibat dalam reaksi kimia. Keseluruhan atom akan membentuk senyawa. Jenis dan jumlah atom dalam senyawa tertentu tetap.

Dasar teoritik teori Dalton terutama didasarkan pada hukum kekekalan massa dan hukum perbandingan tetap¹, keduanya telah ditemukan sebelumnya, dan hukum perbandingan berganda² yang dikembangkan oleh Dalton sendiri.

¹ Senyawa tertentu selalu mengandung perbandingan massa unsur yang sama.

² Bila dua unsur A dan B membentuk sederet senyawa, rasio massa B yang bereaksi dengan sejumlah A dapat direduksi menjadi bilangan bulat sederhana.

Atom Democritus dapat dikatakan sebagai sejenis miniatur materi. Jadi jumlah jenis atom akan sama dengan jumlah materi. Di pihak lain, atom Dalton adalah penyusun materi, dan banyak senyawa dapat dibentuk oleh sejumlah terbatas atom. Jadi, akan terdapat sejumlah terbatas jenis atom. Teori atom Dalton mensyaratkan proses dua atau lebih atom bergabung membentuk materi. Hal ini merupakan alasan mengapa atom Dalton disebut atom kimia.

c Bukti keberadaan atom

Ketika Dalton mengusulkan teori atomnya, teorinya menarik cukup banyak perhatian. Namun, teorinya ini gagal mendapat dukungan penuh. Beberapa pendukung Dalton membuat berbagai usaha penting untuk mempersuasi yang melawan teori ini, tetapi beberapa oposisi masih tetap ada. Kimia saat itu belum cukup membuktikan keberadaan atom dengan percobaan. Jadi teori atom tetap merupakan hipotesis. Lebih lanjut, sains setelah abad ke-18 mengembangkan berbagai percobaan yang membuat banyak saintis menjadi skeptis pada hipotesis atom. Misalnya, kimiawan tenar seperti Sir Humphry Davy (1778-1829) dan Michael Faraday (1791-1867), keduanya dari Inggris, keduanya ragu pada teori atom.

Sementara teori atom masih tetap hipotesis, berbagai kemajuan besar dibuta di berbagai bidang sains. Salah satunya adalah kemunculan termodinamika yang cepat di abad 19. Kimia struktural saat itu yang direpresentasikan oleh teori atom hanyalah masalah akademik dengan sedikit kemungkinan aplikasi praktis. Tetapi termodinamika yang diturunkan dari isu praktis seperti efisiensi mesin uap nampak lebih penting. Ada kontroversi yang sangat tajam antara atomis dengan yang mendukung termodinamika. Debat antara fisikawan Austria Ludwig Boltzmann (1844-1906) dan kimiawan Jerman Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) dengan fisikawan Austria Ernst Mach (1838-1916) pantas dicatat. Debat ini berakibat buruk, Boltzmann bunuh diri.

Di awal abad 20, terdapat perubahan besar dalam minat sains. Sederet penemuan penting, termasuk keradioaktifan, menimbulkan minat pada sifat atom, dan lebih umum, sains struktural. Bahwa atom ada secara percobaan dikonfirmasi dengan percobaan kesetimbangan sedimentasi oleh Perrin.

Botanis Inggris, Robert Brown (1773-1858) menemukan gerak takberaturan partikel koloid dan gerakan ini disebut dengan gerak Brow, untuk menghormatinya. Fisikawan Swiss Albert Einstein

(1879-1955) mengembangkan teori gerak yang berdasarkan teori atom. Menurut teori ini, gerak Brown dapat diungkapkan dengan persamaan yang memuat bilangan Avogadro.

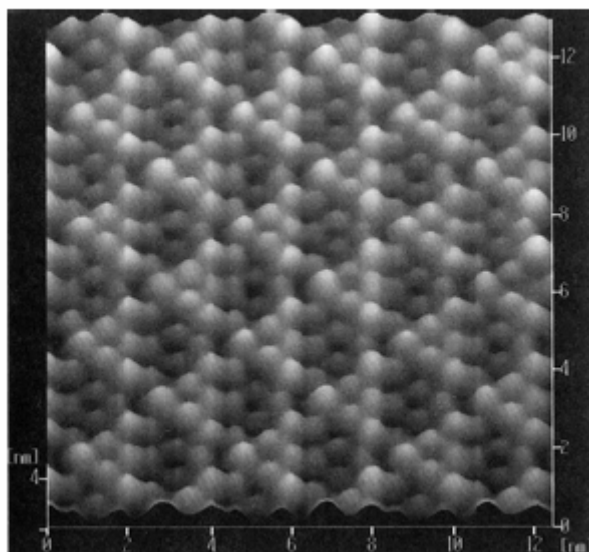
$$D = (RT/N) \cdot (1/6\pi\alpha\eta) \quad (1.1)$$

D adalah gerakan partikel, R tetapan gas, T temperatur, N bilangan Avogadro, α jari-jari partikel dan η viskositas larutan.

Inti ide Perrin adalah sebagai berikut. Partikel koloid bergerak secara random dengan gerak Brown dan secara simultan mengendap ke bawah oleh pengaruh gravitasi. Keketidaksimbangan sedimentasi dihasilkan oleh kedisimbangan dua gerak ini, gerak random dan sedimentasi. Perrin dengan teliti mengamati distribusi partikel koloid, dan dengan bantuan persamaan 1.1 dan datanya, ia mendapatkan bilangan Avogadro. Mengejutkan nilai yang didapatkannya cocok dengan bilangan Avogadro yang diperoleh dengan metoda lain yang berbeda. Kecocokan ini selanjutnya membuktikan kebenaran teori atom yang menjadi dasar teori gerak Brown.

Tidak perlu disebutkan, Perrin tidak dapat mengamati atom secara langsung. Apa yang dapat dilakukan saintis waktu itu, termasuk Perrin, adalah menunjukkan bahwa bilangan Avogadro yang didapatkan dari sejumlah metoda yang berbeda berdasarkan teori atom identik. Dengan kata lain mereka membuktikan teori atom secara tidak langsung dengan konsistensi logis.

Dalam kerangka kimia modern, metodologi seperti ini masih penting. Bahkan sampai hari ini masih tidak mungkin mengamati langsung partikel sekecil atom dengan mata telanjang atau mikroskop optik. Untuk mengamati langsung dengan sinar tampak, ukuran partikelnya harus lebih besar daripada panjang gelombang sinar tampak. Panjang gelombang sinar tampak ada dalam rentang $4,0 \times 10^{-7}$ - $7,0 \times 10^{-7}$ m, yang besarnya 1000 kali lebih besar daripada ukuran atom. Jadi jelas di luar rentang alat optis untuk mengamati atom. Dengan bantuan alat baru seperti mikroskop elektron (EM) atau *scanning tunneling microscope* (STM), ketidakmungkinan ini dapat diatasi. Walaupun prinsip mengamati atom dengan alat ini, berbeda dengan apa yang terlibat dengan mengamati bulan atau bunga, kita dapat mengatakan bahwa kita kini dapat mengamati atom secara langsung.



Gambar 1.2 Akhirnya kita dapat mengamati atom³. Fotograf permukaan kristal silikon diamati dengan STM. Setiap blok seperti sel adalah atom silikon. Skala 2 nm. Direproduksi dengan izin dari Central Laboratory, Hitachi & Co.

1.2 Komponen-komponen materi

a Atom

Dunia Kimia berdasarkan teori atom, satuan terkecil materi adalah atom. Materi didefinisikan sebagai kumpulan atom. Atom adalah komponen terkecil unsure yang tidak akan mengalami perubahan dalam reaksi Kimia. Semua atom terdiri atas komponen yang sama, sebuah inti dan electron. Diameter inti sekitar 10^{-15} - 10^{-14} m, yakni sekitar 1/10 000 besarnya atom. Lebih dari 99 % massa atom terkonsentrasi di inti. Inti terdiri atas proton dan neutron, dan jumlahnya menentukan sifat unsur.

Massa proton sekitar $1,67 \times 10^{-27}$ kg dan memiliki muatan positif, $1,60 \times 10^{-19}$ C (Coulomb). Muatan ini adalah satuan muatan listrik terkecil dan disebut muatan listrik elementer. Inti memiliki muatan listrik positif yang jumlahnya bergantung pada jumlah proton yang dikandungnya. Massa neutron hampir sama dengan massa proton, tetapi neutron tidak memiliki muatan listrik. Elektron adalah partikel dengan satuan muatan negatif, dan suatu atom tertentu mengandung sejumlah

³ Anda dapat melihat foto-foto STM yang lebih baru di alamat URL <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html>

elektron yang sama dengan jumlah proton yang ada di inti atomnya. Jadi atom secara listrik bermuatan netral. Sifat partikel-partikel yang menyusun atom dirangkumkan di Tabel 1.1.

Tabel 1.1 Sifat partikel penyusun atom.

	massa (kg)	Massa relatif	Muatan listrik (C)
proton	$1,672623 \times 10^{-27}$	1836	$1,602189 \times 10^{-19}$
neutron	$1,674929 \times 10^{-27}$	1839	0
elektron	$9,109390 \times 10^{-31}$	1	$-1,602189 \times 10^{-19}$

Jumlah proton dalam inti disebut nomor atom dan jumlah proton dan neutron disebut **nomor massa**. Karena massa proton dan neutron hampir sama dan massa elektron dapat diabaikan dibandingkan massa neutron dan proton, massa suatu atom hampir sama dengan nomor massanya.

Bila nomor atom dan nomor massa suatu atom tertentu dinyatakan, nomor atom ditambahkan di kiri bawah symbol atom sebagai *subscript*, dan nomor massa di kiri atas sebagai *superscript*. Misalnya untuk atom karbon dinyatakan sebagai $^{12}_6\text{C}$ karena nomor atom adalah 6 dan nomor massanya adalah 12. Kadang hanya nomor massanya yang dituliskan, jadi sebagai ^{12}C .

Jumlah proton dan elektron yang dimiliki oleh unsure menentukan sifat Kimia unsure. Jumlah neutron mungkin bervariasi. Suatu unsure tertentu akan selalu memiliki nomor atom yang sama tetapi mungkin memiliki jumlah neutron yang berbeda-beda. Varian-varian ini disebut isotop. Sebagai contoh hydrogen memiliki isotop yang dituliskan di tabel berikut.

Tabel 1.2 Isotop-isotop hidrogen

simbol dan nama	jumlah proton	Jumlah neutron
^1H hidrogen	1	0
^2H deuterium, D	1	1
^3H tritium, T	1	2

Banyak unsur yang ada alami di alam memiliki isotop-isotop. Beberapa memiliki lebih dari dua isotop. Sifat kimia isotop sangat mirip, hanya nomor massanya yang berbeda.

b Molekul

Komponen independen terkecil materi disebut molekul. Molekul monoatomik terdiri dari satu atom (misalnya, Ne). Molekul poliatomik terdiri lebih banyak atom (misalnya, CO₂). Jenis ikatan antar atom dalam molekul poliatomik disebut ikatan kovalen (lihat bab 3.2(b)).

Salah satu alasan mengapa diperlukan waktu yang lama sampai teori atom diterima dengan penuh adalah sebagai berikut. Dalam teorinya Dalton menerima keberadaan molekul (dalam terminologi modern) yang dibentuk oleh kombinasi atom yang berbeda-beda, tetapi ia tidak menerima ide molekul diatomik untuk unsur seperti oksigen, hidrogen atau nitrogen yang telah diteliti dengan intensif waktu itu. Dalton percaya pada apa yang disebut “prinsip tersederhana”⁴ dan berdasarkan prinsip ini, ia secara otomatis mengasumsikan bahwa unsur seperti hidrogen dan oksigen adalah monoatomik.

Kimiawan Perancis Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) mengusulkan **hukum reaksi gas** yang menyatakan bahwa dalam reaksi gas, perbandingan volume adalah bilangan bulat. Teori atom Dalton tidak memberikan rasional hukum ini. Di tahun 1811, kimiawan Italia Amedeo Avogadro (1776-1856) mengusulkan unsur gas seperti hidrogen dan oksigen yang bukan monoatomik tetapi diatomik. Lebih lanjut, ia juga mengusulkan bahwa pada temperatur dan tekanan tetap, semua gas dalam volume tertentu mengandung jumlah partikel yang sama. Hipotesis ini awalnya disebut **hipotesis Avogadro**, tetapi kemudian disebut **hukum Avogadro**.

Hukum Avogadro memberikan dasar penentuan massa atom relatif, yakni massa atom (secara nal disebut berat atom). Pentingnya massa atom ini lambat disadari. Kimiawan Italia Stanislao Cannizzaro (1826-1910) menyadari pentingnya hipotesis Avogadro dan validitasnya di *International Chemical Congress* yang diselenggarakan di Karlsruhe, Germany, di tahun 1860, yang diadakan untuk mendiskusikan kesepakatan internasional untuk standar massa atom. Sejak itu, validitas hipotesis Avogadro secara perlahan diterima.

c Ion

Atom atau kelompok atom yang memiliki muatan listrik disebut ion. Kation adalah ion yang memiliki muatan positif, anion memiliki muatan negatif. Tarikan listrik akan timbul antara kation

⁴ Alam menyukai yang tersederhana bila lebih dari satu kemungkinan.

dan anion. Dalam kristal natrium khlorida (NaCl), ion natrium (Na^+) dan ion khlorida (Cl^-) diikat dengan tarikan listrik. Jenis ikatan ini disebut ikatan ion (lihat bab3.2 (a)).

1.3 Stoikiometri

a Tahap awal stoikiometri

Di awal kimia, aspek kuantitatif perubahan kimia, yakni **stoikiometri** reaksi kimia, tidak mendapat banyak perhatian. Bahkan saat perhatian telah diberikan, teknik dan alat percobaan tidak menghasilkan hasil yang benar.

Salah satu contoh melibatkan **teori flogiston**. Flogistonis mencoba menjelaskan fenomena pembakaran dengan istilah “zat dapat terbakar”. Menurut para flogitonis, pembakaran adalah pelepasan zat dapat terbakar (dari zat yang terbakar). Zat ini yang kemudian disebut “flogiston”. Berdasarkan teori ini, mereka mendefinisikan pembakaran sebagai pelepasan flogiston dari zat terbakar. Perubahan massa kayu bila terbakar cocok dengan baik dengan teori ini. Namun, perubahan massa logam ketika dikalsinasi tidak cocok dengan teori ini. Walaupun demikian flogistonis menerima bahwa kedua proses tersebut pada dasarnya identik. Peningkatan massa logam terkalsinasi adalah merupakan fakta. Flogistonis berusaha menjelaskan anomali ini dengan menyatakan bahwa flogiston bermassa negatif.

Filsuf dari Flanders Jan Baptista van Helmont (1579-1644) melakukan percobaan “willow” yang terkenal. Ia menumbuhkan bibit willow setelah mengukur massa pot bunga dan tanahnya. Karena tidak ada perubahan massa pot bunga dan tanah saat benihnya tumbuh, ia menganggap bahwa massa yang didapatkan hanya karena air yang masuk ke bijih. Ia menyimpulkan bahwa “akar semua materi adalah air”. Berdasarkan pandangan saat ini, hipotesis dan percobaannya jauh dari sempurna, tetapi teorinya adalah contoh yang baik dari sikap aspek kimia kuantitatif yang sedang tumbuh. Helmont mengenali pentingnya stoikiometri, dan jelas mendahului zamannya.

Di akhir abad 18, kimiawan Jerman Jeremias Benjamin Richter (1762-1807) menemukan konsep ekuivalen (dalam istilah kimia modern ekuivalen kimia) dengan pengamatan teliti reaksi asam/basa, yakni hubungan kuantitatif antara asam dan basa dalam reaksi netralisasi. Ekuivalen Richter, atau yang sekarang disebut ekuivalen kimia, mengindikasikan sejumlah tertentu materi dalam reaksi. Satu ekuivalen dalam netralisasi berkaitan dengan hubungan antara sejumlah asam dan sejumlah basa untuk mentralkannya. Pengetahuan yang tepat tentang ekuivalen sangat penting

untuk menghasilkan sabun dan serbuk mesiu yang baik. Jadi, pengetahuan seperti ini sangat penting secara praktis.

Pada saat yang sama Lavoisier menetapkan hukum kekekalan massa, dan memberikan dasar konsep ekuivalen dengan percobaannya yang akurat dan kreatif. Jadi, stoikiometri yang menangani aspek kuantitatif reaksi kimia menjadi metodologi dasar kimia. Semua hukum fundamental kimia, dari hukum kekekalan massa, hukum perbandingan tetap sampai hukum reaksi gas semua didasarkan stoikiometri. Hukum-hukum fundamental ini merupakan dasar teori atom, dan secara konsisten dijelaskan dengan teori atom. Namun, menarik untuk dicatat bahwa, konsep ekuivalen digunakan sebelum teori atom dikenalkan.

b Massa atom relatif dan massa atom

Dalton mengenali bahwa penting untuk menentukan massa setiap atom karena massanya bervariasi untuk setiap jenis atom. Atom sangat kecil sehingga tidak mungkin menentukan massa satu atom. Maka ia memfokuskan pada nilai relatif massa dan membuat tabel massa atom (gambar 1.3) untuk pertamakalinya dalam sejarah manusia. Dalam tabelnya, massa unsur teringan, hidrogen ditetapkan satu sebagai standar ($H = 1$). Massa atom adalah nilai relatif, artinya suatu rasio tanpa dimensi. Walaupun beberapa massa atomnya berbeda dengan nilai modern, sebagian besar nilai-nilai yang diusulkannya dalam rentang kecocokan dengan nilai saat ini. Hal ini menunjukkan bahwa ide dan percobaannya benar.

ELEMENTS					
	Hydrogen	1		Strontian	46
	Azote	5		Barytes	68
	Carbon	41		Iron	50
	Oxygen	7		Zinc	56
	Phosphorus	9		Copper	56
	Sulphur	13		Lead	90
	Magnesia	20		Silver	190
	Lime	24		Gold	190
	Soda	28		Platina	190
	Potash	42		Mercury	167

Gambar 1.3 Tabel Dalton yang mendaftarkan simbol dan massa atom unsur. Tabel ini dibuat tahun 1807, dan kini menjadi salah satu koleksi *The Science Museum* di London.

Kemudian kimiawan Swedia Jons Jakob Baron Berzelius (1779-1848) menentukan massa atom dengan oksigen sebagai standar ($O = 100$). Karena Berzelius mendapatkan nilai ini berdasarkan analisis oksida, ia mempunyai alasan yang jelas untuk memilih oksigen sebagai standar. Namun, standar hidrogen jelas lebih unggul dalam hal kesederhanaannya. Kini, setelah banyak diskusi dan modifikasi, standar karbon digunakan. Dalam metoda ini, massa karbon ^{12}C dengan 6 proton dan 6 neutron didefinisikan sebagai 12,0000. Massa atom dari suatu atom adalah massa relatif pada standar ini. Walaupun karbon telah dinyatakan sebagai standar, sebenarnya cara ini dapat dianggap sebagai standar hidrogen yang dimodifikasi.

Soal Latihan 1.1 Perubahan massa atom disebabkan perubahan standar. Hitung massa atom hidrogen dan karbon menurut standar Berzelius ($O = 100$). Jawablah dengan menggunakan satu tempat desimal.

Jawab.

Massa atom hidrogen = $1 \times (100/16) = 6,25$ (6,3), massa atom karbon = $12 \times (100/16) = 75,0$

Massa atom hampir semua unsur sangat dekat dengan bilangan bulat, yakni kelipatan bulat massa atom hidrogen. Hal ini merupakan kosekuensi alami fakta bahwa massa atom hidrogen sama dengan massa proton, yang selanjutnya hampir sama dengan massa neutron, dan massa elektron sangat kecil hingga dapat diabaikan. Namun, sebagian besar unsur yang ada secara alami adalah campuran beberapa isotop, dan massa atom bergantung pada distribusi isotop. Misalnya, massa atom hidrogen dan oksigen adalah 1,00704 dan 15,9994. Massa atom oksigen sangat dekat dengan nilai 16 agak sedikit lebih kecil.

Contoh Soal 1.2 Perhitungan massa atom. Hitung massa atom magnesium dengan menggunakan distribusi isotop berikut: ^{24}Mg : 78,70%; ^{25}Mg : 10,13%, ^{26}Mg : 11,17%.

Jawab:

$$0,7870 \times 24 + 0,1013 \times 25 + 0,1117 \times 26 = 18,89 + 2,533 + 2,904 = 24,327(\text{amu; lihat bab 1.3(e)})$$

$$\text{Massa atom Mg} = 18,89 + 2,533 + 2,904 = 24,327 (\text{amu}).$$

Perbedaan kecil dari massa atom yang ditemukan di tabel periodik (24.305) hasil dari perbedaan cara dalam membulatkan angkanya.

c Massa molekul dan massa rumus

Setiap senyawa didefinisikan oleh rumus kimia yang mengindikasikan jenis dan jumlah atom yang menyusun senyawa tersebut. Massa rumus (atau massa rumus kimia) didefinisikan sebagai jumlah massa atom berdasarkan jenis dan jumlah atom yang terdefinisi dalam rumus kimianya. Rumus kimia molekul disebut rumus molekul, dan massa rumus kimianya disebut dengan massa molekul.⁵ Misalkan, rumus molekul karbon dioksida adalah CO_2 , dan massa molekularnya adalah $12 + (2 \times 16) = 44$. Seperti pada massa atom, baik massa rumus dan massa molekul tidak harus bilangan bulat. Misalnya, massa molekul hidrogen klorida HCl adalah 36,5. Bahkan bila jenis dan jumlah atom yang menyusun molekul identik, dua molekul mungkin memiliki massa molekular yang berbeda bila ada isostop berbeda yang terlibat.

⁵ Tidak mungkin mendefinisikan molekul untuk senyawa seperti natrium klorida. Massa rumus untuk NaCl digunakan sebagai ganti massa molekular.

Contoh Soal 1.3 Massa molekular molekul yang mengandung isotop.

Hitung massa molekular air H_2O dan air berat D_2O ($^2\text{H}_2\text{O}$) dalam bilangan bulat.

Jawab

Massa molekular $\text{H}_2\text{O} = 1 \times 2 + 16 = 18$, massa molekular $\text{D}_2\text{O} = (2 \times 2) + 16 = 20$

Perbedaan massa molekular H_2O dan D_2O sangat substansial, dan perbedaan ini sifat fisika dan kimia anatara kedua jenis senyawa ini tidak dapat diabaikan. H_2O lebih mudah dielektrolisis daripada D_2O . Jadi, sisa air setelah elektrolisis cenderung mengandung lebih banyak D_2O daripada dalam air alami.

d Kuantitas materi dan mol

Metoda kuantitatif yang paling cocok untuk mengungkapkan jumlah materi adalah jumlah partikel seperti atom, molekul yang menyusun materi yang sedang dibahas. Namun, untuk menghitung partikel atom atau molekul yang sangat kecil dan tidak dapat dilihat sangat sukar. Alih-alih menghitung jumlah partikel secara langsung jumlah partikel, kita dapat menggunakan massa sejumlah tertentu partikel. Kemudian, bagaimana sejumlah tertentu bilangan dipilih? Untuk menyingkat cerita, jumlah partikel dalam 22,4 L gas pada STP (0°C , 1atm) dipilih sebagai jumlah standar. Bilangan ini disebut dengan bilangan Avogadro. Nama bilangan Loschmidt juga diusulkan untuk menghormati kimiawan Austria Joseph Loschmidt (1821-1895) yang pertama kali dengan percobaan (1865).

Sejak 1962, menurut SI (*Systeme Internationale*) diputuskan bahwa dalam dunia kimia, mol digunakan sebagai satuan jumlah materi. Bilangan Avogadro didefinisikan jumlah atom karbon dalam 12 g $^{12}_6\text{C}$ dan dinamakan ulang konstanta Avogadro.

There are several definitions of “mol”.

Definisi “mol”

- (i) Jumlah materi yang mengandung sejumlah partikel yang terkandung dalam 12 g ^{12}C .
- (ii) satu mol materi yang mengandung sejumlah konstanta Avogadro partikel.
- (iii) Sejumlah materi yang mengandung $6,02 \times 10^{23}$ partikel dalam satu mol.

e Satuan massa atom (sma)

Karena standar massa atom dalam sistem Dalton adalah massa hidrogen, standar massa dalam SI tepat $1/12$ massa ^{12}C . Nilai ini disebut dengan satuan massa atom (sma) dan sama dengan $1,6605402 \times 10^{-27}$ kg dan D (Dalton) digunakan sebagai simbolnya. Massa atom didefinisikan sebagai rasio rata-rata sma unsur dengan distribusi isotop alaminya dengan $1/12$ sma ^{12}C .

Selingan-Siapa pendiri kimia

Priestley, penemu oksigen, adalah seorang kerk dan Scheele menjalankan usaha farmasi. Lavoisier adalah seorang penagih pajak resmi dan Dalton adalah guru di sekolah swasta. Mereka semua mempunyai uang dari kantong sendiri untuk mengerjakan risetnya. Davy dan Faraday adalah kekecualian, keduanya dipekerjakan oleh *Royal Institution*. Saat itu hanya di institusi inilah di Inggris orang dapat memperoleh bayaran untuk pekerjaan di bidang kimia. Training kimia secara sistematis dimulai di *Giesen University*, Jerman. Di sinilah kimiawan Jerman Justus von Liebig (1803-1873) membuat kurikulum baru pertama untuk kimiawan dengan mengkombinasikan kuliah dan percobaan yang dilakukan oleh para siswanya sendiri, dengan demikian membuat kurikulum pendidikan kimia. Ia mengajar dan mentraining sejumlah besar kimiawan yang baik, dan banyak di antaranya masuk ke industri kimia. Dengan demikian kimia menjadi suatu profesi.

Latihan

1.1 Isotop. Karbon alami adalah campuran dua isotop, 98,90(3)% ^{12}C dan 1,10(3)% ^{13}C . Hitung massa atom karbon.

1.1 Jawab. Massa atom karbon = $12 \times 0,9890 + 13 \times 0,0110 = 12,01(1)$

1.2 Konstanta Avogadro. Intan adalah karbon murni. Hitung jumlah atom karbon dalam 1 karat (0,2 g) intan.

1.2 Jawab. Jumlah atom karbon = $[0,2 \text{ (g)} / 12,01 \text{ (g mol}^{-1})] \times 6,022 \times 10^{23} \text{ (mol}^{-1}) = 1,00 \times 10^{22}$

1.3 Hukum perbandingan berganda. Komposisi tiga oksida nitrogen A, B dan C diuji. Tunjukkan bahwa hasilnya konsisten dengan hukum perbandingan berganda: massa nitrogen yang bereaksi dengan 1 g oksigen dalam tiap oksida: Oksida A: 1,750 g, oksida B: 0,8750 g, oksida C: 0,4375 g.

1.3 Jawab. Bila hukum perbandingan berganda berlaku, rasio massa nitrogen yang terikat pada 1 g oksigen harus merupakan bilangan bulat.

$$\frac{A}{B} = \frac{1.750}{0.875} = \frac{2}{1}; \frac{B}{C} = \frac{0.875}{0.4375} = \frac{2}{1}; \frac{A}{C} = \frac{1.750}{0.4375} = \frac{4}{1}$$

Hasilnya cocok dengan hukum perbandingan berganda.

1.4 Massa atom. Tembaga yang ada di alam dianalisis dengan spektrometer massa. Hasilnya: ^{63}Cu 69,09%, ^{65}Cu 30,91%. Hitung massa atom Cu. Massa ^{63}Cu dan ^{65}Cu adalah 62,93 dan 64,93 sma.

1.4 Jawab. Massa atom Cu = $62,93 \times (69,09/100) + 64,93 \times (30,91/100) = 63,55$ (sma)

1.5 Mol. Bila kumbang menyengat korbannya, kumbang akan menyalurkan sekitar 1 mg (1×10^{-6} g) isopentil asetat $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Senyawa ini adalah komponen fragrant pisang, dan berperan sebagai materi pentransfer informasi untuk memanggil kumbang lain. Berapa banyak molekul dalam 1 mg isopentil asetat?

1.5 Jawab. Massa molekular isopentil asetat adalah $M = 7 \times 12,01 + 14 \times 1,008 + 2 \times 16,00 = 130,18$ (g mol^{-1}). Jumlah mol: $1,0 \times 10^{-6}(\text{g}) / 130,18(\text{g mol}^{-1}) = 7,68 \times 10^{-9}(\text{mol})$

Jumlah molekul 1 mg isopentil asetat: $7,68 \times 10^{-9}(\text{mol}) \times 6,022 \times 10^{23}(\text{mol}^{-1}) = 4,6 \times 10^{15}$

1.6 Massa molekul hidrogen. Massa atom hidrogen adalah 1,008. Hitung massa molekul hidrogen.

1.6 Jawab. Massa molar hidrogen adalah $2,016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$. Massa satu molekul hidrogen = $[2,016 \times 10^{-3} (\text{kg mol}^{-1})] / [6,022 \times 10^{23}(\text{mol}^{-1})] = 3,35 \times 10^{-27}(\text{kg})$.

2 Struktur Atom

Kemajuan yang sangat pesat dalam sains paruh pertama abad 20 ditandai dengan perkembangan paralel teori dan percobaan. Sungguh menakjubkan mengikuti perkembangan saintifik sebab kita dapat dengan jelas melihat dengan jelas berbagai lompatan perkembangan ini. Sungguh kemajuan dari penemuan elektron, sampai teori kuantum Planck, sampai penemuan inti atom Rutherford, teori Bohr, sampai dikenalkan teori mekanika kuantum merangsang kepuasan intelektual. Dalam kimia penemuan ide umum orbital dan konfigurasi elektron memiliki signifikasi khusus. Ide-ide ini dapat dianggap sebagai baik modernisasi dan pelengkapan teori atom.

2.1 Penemuan elektron

Menurut Dalton dan ilmuwan sebelumnya, atom tak terbagi, dan merupakan komponen mikroskopik utama materi. Jadi, tidak ada seorangpun ilmuwan sebelum abad 19 menganggap atom memiliki struktur, atau dengan kata lain, atom juga memiliki komponen yang lebih kecil.

Keyakinan bahwa atom tak terbagi mulai goyah akibat perkembangan pengetahuan hubungan materi dan kelistrikan yang berkembang lebih lanjut. Anda dapat mempelajari perkembangan kronologis pemahaman hubungan antara materi dan listrik.

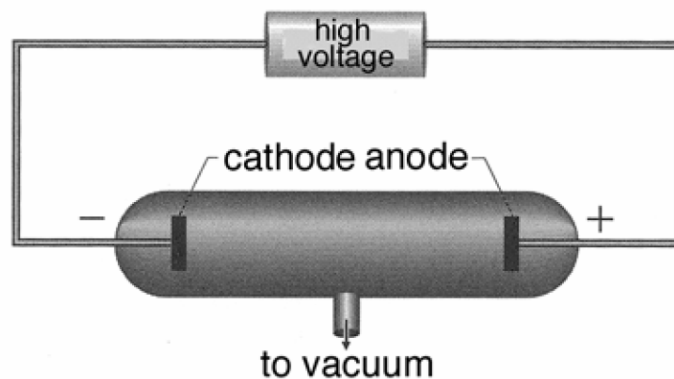
Tabel 2.1 Kemajuan pemahaman hubungan materi dan listrik.

Tahun	peristiwa
1800	Penemuan baterai (Volta)
1807	isolasi Na dan Ca dengan elektrolisis (Davy)
1833	Penemuan hukum elektrolisis (Faraday)
1859	Penemuan sinar katoda (Plücker)
1874	Penamaan elektron (Stoney)
1887	Teori ionisasi (Arrhenius)
1895	Penemuan sinar-X (Röntgen)
1897	Bukti keberadaan elektron (Thomson)
1899	Penentuan e/m (Thomson)
1909-13	Percobaan tetes minyak (Millikan)

Faraday memberikan kontribusi yang sangat penting, ia menemukan bahwa jumlah zat yang dihasilkan di elektroda-elektroda saat elektrolisis (perubahan kimia ketika arus listrik melewati larutan elektrolit) sebanding dengan jumlah arus listrik. Ia juga menemukan di tahun 1833 bahwa jumlah listrik yang diperlukan untuk menghasilkan 1 mol zat di elektroda adalah tetap (96,500 C). Hubungan ini dirangkumkan sebagai **hukum elektrolisis Faraday**.

Faraday sendiri tidak bermaksud menggabungkan hukum ini dengan teori atom. Namun, kimiawan Irish George Johnstone Stoney (1826-1911) memiliki wawasan sehingga mengenali pentingnya hukum Faraday pada struktur materi; ia menyimpulkan bahwa terdapat satuan dasar dalam elektrolisis, dengan kata lain ada analog atom untuk kelistrikan. Ia memberi nama **elektron** pada satuan hipotetik ini.

Kemudian muncul penemuan menarik dari percobaan tabung vakum. Bila kation mengenai anoda bila diberikan beda potensial yang tinggi pada tekanan rendah (lebih rendah dari 10^{-2} - 10^{-4} Torr⁶), gas dalam tabung, walaupun merupakan insulator, menjadi penghantar dan memancarkan cahaya. Bila vakumnya ditingkatkan, dindingnya mulai menjadi mengkilap, memancarkan cahaya fluoresensi (Gambar 2.1). Fisikawan Jerman Julius Plücker (1801-1868) berminat pada fenomena ini dan menginterpretasinya sebagai berikut: beberapa partikel dipancarkan dari katoda. Ia membebri nama sinar katoda pada partikel yang belum teridentifikasi ini (1859).



Gambar 2.1 Penemuan sinar katoda. Sinar katoda dihasilkan dalam tabung vakum bila vakum tinggi memberikan informasi yang sangat penting pada struktur atom.

⁶ Torr adalah satuan tekanan yang sering digunakan untuk mendeskripsikan tingkat vakum. (1 Torr = 133,3224 Pa)

Partikel yang belum teridentifikasi ini, setelah dipancarkan dari katoda, akan menuju dinding tabung atau anoda. Ditemukan bahwa partikel tersebut bermuatan karena lintasan gerakannya akan dibelokkan bila medan magnet diberikan. Lebih lanjut, sifat cahaya tidak bergantung jenis logam yang digunakan dalam tabung katoda, maupun jenis gas dalam tabung pelucut ini. Fakta-fakta ini menyarankan kemungkinan bahwa partikel ini merupakan bahan dasar materi.

Fisikawan Inggris Joseph John Thomson (1856-1940) menunjukkan bahwa partikel ini bermuatan negatif. Ia lebih lanjut menentukan massa dan muatan partikel dengan memperkirakan efek medan magnet dan listrik pada gerakan partikel ini. Ia mendapatkan rasio massa dan muatannya. Untuk mendapatkan nilai absolutnya, salah satu dari dua tersebut harus ditentukan.

Fisikawan Amerika Robert Andrew Millikan (1868-1953) berhasil membuktikan dengan percobaan yang cerdas adanya partikel kelistrikan ini. Percobaan yang disebut dengan **percobaan tetes minyak Millikan**. Tetesan minyak dalam tabung jatuh akibat pengaruh gravitasi. Bila tetesan minyak memiliki muatan listrik, gerakannya dapat diatur dengan melawan gravitasi dengan berikan medan listrik. Gerakan gabungan ini dapat dianalisis dengan fisika klasik. Millikan menunjukkan dengan percobaan ini bahwa muatan tetesan minyak selalu merupakan kelipatan $1,6 \times 10^{-19}$ C. Fakta ini berujung pada nilai muatan elektron sebesar $1,6 \times 10^{-19}$ C.

Rasio muatan/massa partikel bermuatan yang telah diketahui selama ini sekitar $1/1000$ (C/g). Rasio yang didapatkan Thomson jauh lebih tinggi nilai tersebut (nilai akurat yang diterima adalah $1,76 \times 10^8$ C/g), dan penemuan ini tidak masuk dalam struktur pengetahuan yang ada saat itu. Partikel ini bukan sejenis ion atau molekul, tetapi harus dianggap sebagai bagian atau fragmen atom.

Latihan 2.1 Perhitungan massa elektron.

Hitung massa elektron dengan menggunakan nilai yang didapat Millikan dan Thomson.

Jawab: Anda dapat memperoleh penyelesaian dengan mensubstitusikan nilai yang didapat Millikan pada hubungan: muatan/massa = $1,76 \times 10^8$ (C g⁻¹). Maka, $m = e/(1,76 \times 10^8 \text{ C g}^{-1}) = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}/(1,76 \times 10^8 \text{ C g}^{-1}) = 9,1 \times 10^{-28} \text{ g}$.

Muatan listrik yang dimiliki elektron (muatan listrik dasar) adalah salah satu konstanta universal dan sangat penting.

Latihan 2.2 Rasio massa elektron dan atom hidrogen.

Hitung rasio massa elektron dan atom hidrogen.

Jawab: Massa m_H atom hidrogen atom adalah: $m_H = 1 \text{ g} / 6 \times 10^{23} = 1,67 \times 10^{-24} \text{ g}$. Jadi, $m_e : m_H = 9,1 \times 10^{-28} \text{ g} : 1,67 \times 10^{-24} \text{ g} = 1 : 1,83 \times 10^3$.

Sangat menakjubkan bahwa massa elektron sangat kecil. Bahkan atom yang paling ringanpun, hidrogen, sekitar 2000 kali lebih berat dari massa elektron.

2.2 Model atom

a Ukuran atom

Sperti telah disebutkan di bagian sebelumnya, ketakterbagian atom perlahan mulai dipertanyakan. Pada saat yang sama, perhatian pada struktur atom perlahan menjadi semakin besar. Bila orang mempelajari struktur atom, ukurannya harus dipertimbangkan. Telah diketahui bahwa sebagai pendekatan volume atom dapat diperkirakan dengan membagi volume 1 mol padatan dengan konstanta Avogadro.

Latihan 2.3 volume satu molekul air

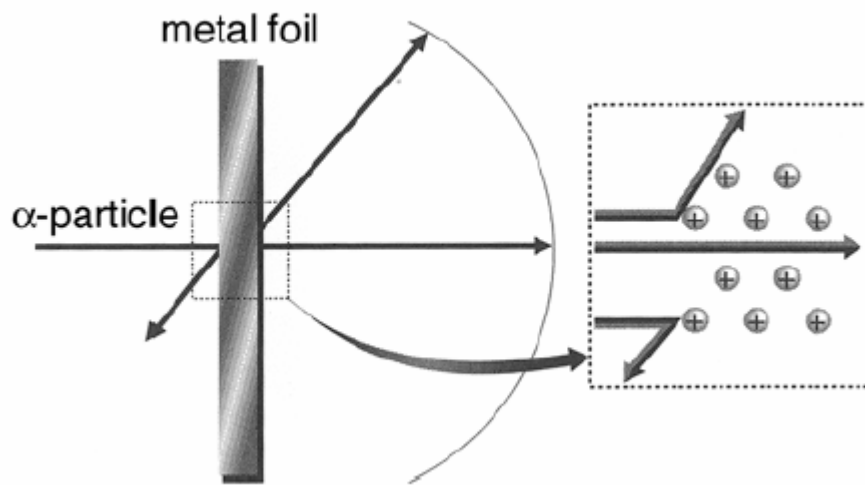
Dengan menganggap molekul air berbentuk kubus, hitung panjang sisi kubusnya. Dengan menggunakan nilai yang didapat, perkirakan ukuran kira-kira satu atom (nyatakan dengan notasi saintifik 10^x).

Jawab: Volume 1 mol air sekira 18 cm^3 . Jadi volume 1 molekul air: $v = 18 \text{ cm}^3 / 6 \times 10^{23} = 3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 = 30 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Panjang sisi kubus adalah $(30 \times 10^{-24})^{1/3} \text{ cm} = 3,1 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Nilai ini mengindikasikan bahwa ukuran atom sekitar 10^{-8} cm .

Thomson mengasumsikan bahwa atom dengan dimensi sebesar itu adalah bola seragam bermuatan positif dan elektron-elektron kecil yang bermuatan negatif tersebar di bola tersebut. Dalam kaitan ini model Thomson sering disebut dengan “model bolu kismis”, kismisnya seolah elektron dan bolunya adalah atom.

b Penemuan inti atom

Setelah melakukan banyak kemajuan dengan mempelajari keradioaktifan, fisikawan Inggris Ernest Rutherford (1871-1937) menjadi tertarik pada struktur atom, asal radiasi radioaktif. Ia menembaki lempeng tipis logam (ketebalan 10^4 atoms) dengan berkas paralel partikel α (di kemudian hari ditemukan bahwa partikel α adalah inti atom He). Ia merencanakan menentukan sudut partikel yang terhambur dengan menghitung jumlah sintilasi di layar ZnS (Gambar 2.2). Hasilnya sangat menarik. Sebagian besar partikel melalui lempeng tersebut. Beberapa partikel terpental balik. Untuk menjelaskan hal yang tak terduga ini, Rutherford mengusulkan adanya inti atom .



Gambar 2.2 Percobaan hamburan partikel α Rutherford

Sangat aneh mendapati sebagian besar partikel berbalik, dan beberapa bahkan 180 derajat. Rutherford menyatakan bahwa dalam atom harus ada partikel yang massa cukup besar sehingga partikel α yang memiliki massa sebesar massa atom helium tertolak, dan yang jari-jarinya sangat kecil.

Menurut ide Rutherford, muatan positif atom terpusat di bagian pusat (dengan jari-jari terhitung sekitar 10^{-12} cm) sementara muatan negatifnya terdispersi di seluruh ruang atom. Partikel kecil di pusat ini disebut dengan inti. Semua model atom sebelumnya sebagai ruang yang seragam dengan demikian ditolak.

Namun, model atom Rutherford yang terdiri atas inti kecil dengan elektron terdispersi di sekitarnya tidak dapat menjelaskan semua fenomena yang dikenal. Bila elektron tidak bergerak, elektron akan bersatu dengan inti karena tarikan elektrostatik (gaya Coulomb). Hal ini jelas tidak mungkin terjadi sebab atom adalah kesatuan yang stabil. Bila elektron mengelilingi inti seperti planet dalam pengaruh gravitasi matahari, elektron akan mengalami percepatan dan akan kehilangan energi melalui radiasi elektromagnetik. Akibatnya, orbitnya akan semakin dekat ke inti dan akhirnya elektron akan jatuh ke inti. Dengan demikian, atom akan memancarkan spektrum yang kontinyu. Tetapi faktanya, atom yang stabil dan diketahui atom memancarkan spektrum garis (spektrum atom Bab 2.3(a)) bukan spektrum kontinyu. Jelas diperlukan perubahan fundamental dalam pemikiran untuk menjelaskan semua fakta-fakta percobaan ini.

2.3 Dasar-dasar teori kuantum klasik

a Spektrum atom

Bila logam atau senyawanya dipanaskan di pembakar, warna khas logam akan muncul. Ini yang dikenal dengan reaksi nyala. Bila warna ini dipisahkan dengan prisma, beberapa garis spektra akan muncul, dan panjang gelombang setiap garis khas untuk logam yang digunakan. Misalnya, garis kuning natrium berkaitan dengan dua garis kuning dalam spektrumnya dalam daerah sinar tampak, dan panjang gelombang kedua garis ini adalah $5,890 \times 10^{-7}$ m dan $5,896 \times 10^{-7}$ m.

Bila gas ada dalam tabung vakum, dan diberi beda potensial tinggi, gas akan terlucuti dan memancarkan cahaya. Pemisahan cahaya yang dihasilkan dengan prisma akan menghasilkan garis-spektra garis diskontinyu. Karena panjang gelombang cahaya khas bagi atom, spektrum ini disebut dengan **spektrum atom**.

Fisikawan Swiss Johann Jakob Balmer (1825-1898) memisahkan cahaya yang diemisikan oleh hidrogen bertekanan rendah. Ia mengenali bahwa panjang gelombang λ deretan garis spektra ini dapat dengan akurat diungkapkan dalam persamaan sederhana (1885). Fisikawan Swedia Johannes Robert Rydberg (1854-1919) menemukan bahwa bilangan gelombang⁷ σ garis spektra dapat diungkapkan dengan persamaan berikut (1889).

$$\sigma = 1/\lambda = R\{ (1/n_1^2) - (1/n_2^2) \} \text{ cm}^{-1} \quad (2.1)$$

⁷ Jumlah gelombang dalam satuan panjang (misalnya, per 1 cm)

n_i dan n_f bilangan positif bulat ($n_i < n_f$) dan R adalah tetapan khas untuk gas yang digunakan. Untuk hidrogen R bernilai $1,09678 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Umumnya bilangan gelombang garis spektra atom hidrogen dapat diungkapkan sebagai perbedaan dua suku R/n^2 . Spektra atom gas lain jauh lebih rumit, tetapi sekali lagi bilangan gelombangnya juga dapat diungkapkan sebagai perbedaan dua suku.

b Teori Bohr

Di akhir abad 19, fisikawan mengalami kesukaran dalam memahami hubungan antara panjang gelombang radiasi dari benda yang dipanaskan dan intensitasnya. Terdapat perbedaan yang besar antara prediksi berdasarkan teori elektromagnetisme dan hasil percobaan. Fisikawan Jerman Max Karl Ludwig Planck (1858-1947) berusaha menyelesaikan masalah yang telah mengecewakan fisikawan tahun-tahun itu dengan mengenalkan hipotesis baru yang kemudian disebut dengan hipotesis kuantum (1900).

Berdasarkan hipotesisnya, sistem fisik tidak dapat memiliki energi sembarang tetapi hanya diizinkan pada nilai-nilai tertentu. Dengan radiasi termal, yakni radiasi energi gelombang elektromagnetik dari zat, gelombang elektromagnetik dengan frekuensi ν dari permukaan padatan akan dihasilkan dari suatu osilator yang berosilasi di permukaan padatan pada frekuensi tersebut. Berdasarkan hipotesis Planck, energi osilator ini hanya dapat memiliki nilai diskontinyu sebagaimana diungkapkan dalam persamaan berikut.

$$\epsilon = nh\nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.2)$$

n adalah bilangan bulat positif dan h adalah tetapan, $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$, yang disebut dengan tetapan Planck.

Ide baru bahwa energi adalah kuantitas yang diskontinyu tidak dengan mudah diterima komunitas ilmiah waktu itu. Planck sendiri menganggap ide yang ia usulkan hanyalah hipotesis yang hanya diperlukan untuk menyelesaikan masalah radiasi dari padatan. Ia tidak bertujuan meluaskan hipotesisnya menjadi prinsip umum.

Fenomena emisi elektron dari permukaan logam yang diradiasi cahaya (foto-irradiasi) disebut dengan efek fotolistrik. Untuk logam tertentu, emisi hanya akan terjadi bila frekuensi sinar yang

dijatuhkan di atas nilai tertentu yang khas untuk logam tersebut. Alasan di balik gejala ini waktu itu belum diketahui. Einstein dapat menjelaskan fenomena ini dengan menerapkan hipotesis kuantum pada efek fotoelektrik (1905). Sekitar waktu itu, ilmuwan mulai percaya bahwa hipotesis kuantum merupakan prinsip umum yang mengatur dunia mikroskopik.

Fisikawan Denmark Niels Hendrik David Bohr (1885-1962) berusaha mengkombinasikan hipotesis kuantum Planck dengan fisika klasik untuk menjelaskan spektra atom yang diskontinyu. Bohr membuat beberapa asumsi seperti diberikan di bawah ini dan di Gambar 2.3.

Teori Bohr

- (i) Elektron dalam atom diizinkan pada keadaan stasioner tertentu. Setiap keadaan stasioner berkaitan dengan energi tertentu.
- (ii) Tidak ada energi yang dipancarkan bila elektron berada dalam keadaan stasioner ini. Bila elektron berpindah dari keadaan stasioner berenergi tinggi ke keadaan stasioner berenergi lebih rendah, akan terjadi pemancaran energi. Jumlah energinya, $h\nu$, sama dengan perbedaan energi antara kedua keadaan stasioner tersebut.
- (iii) Dalam keadaan stasioner manapun, elektron bergerak dalam orbit sirkular sekitar inti.
- (iv) Elektron diizinkan bergerak dengan suatu momentum sudut yang merupakan kelipatan bilangan bulat $h/2\pi$, yakni

$$mvr = n(h/2\pi), n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.3)$$

Energi elektron yang dimiliki atom hidrogen dapat dihitung dengan menggunakan hipotesis ini. Di mekanika klasik, gaya elektrostatis yang bekerja pada elektron dan gaya sentrifugal yang dihasilkan akan saling menyetimbangkan. Jadi,

$$e^2/4\pi\epsilon_0 r^2 = mv^2/r \quad (2.4)$$

Dalam persamaan 2.3 dan 2.4, e , m dan v adalah muatan, massa dan kecepatan elektron, r adalah jarak antara elektron dan inti, dan ϵ_0 adalah tetapan dielektrik vakum, $8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$.

Latihan 2.4 Jari-jari orbit elektron dalam hidrogen

Turunkan persamaan untuk menentukan jari-jari orbit r elektron dalam atom hidrogen dari persamaan 2.3 dan 2.4. Jelaskan makna persamaan yang anda turunkan.

Jawab: $mvr = nh/2\pi$ dapat diubah menjadi $v = nh/2\pi mr$. Dengan mensubstitusikan ini ke persamaan 2.4, anda akan mendapatkan persamaan:

$$e^2/4\pi\epsilon_0 r^2 = mn^2h^2/4\pi^2 m^2 r^3$$

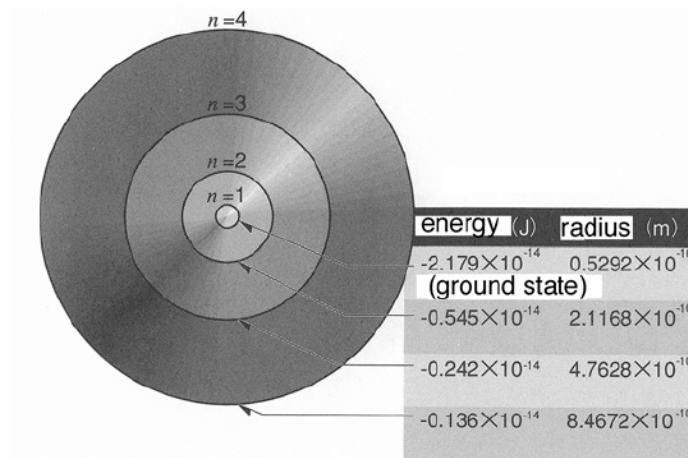
$$\text{Jadi } r = n^2 \epsilon_0 h^2 / (2\pi)^2 m e^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5)$$

Persamaan 2.5 menunjukkan batasan bahwa jari-jari elektron diizinkan pada nilai tertentu saja (diskontinyu). Di sini n disebut bilangan kuantum.

Jari-jari r dapat diungkapkan dalam persamaan

$$r = n^2 a_B, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.6)$$

Dalam persamaan ini, a_B adalah jari-jari minimum bila $n = 1$. Nilai ini, $5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$, disebut dengan jari-jari Bohr.



Gambar 2.3 Model Bohr. Elektron akan berotasi dalam orbit sirkular di sekeliling inti. Nilai jari-jarinya diskontinyu dan dapat diprediksikan dari teori Bohr.

Energi elektron dalam atom hidrogen merupakan jumlah energi kinetik dan energi potensinya, Jadi

$$E = mv^2/2 - e^2/4\pi\epsilon_0 r \quad (2.7)$$

Latihan 2.5 Energi elektron dalam atom hidrogen.

Dengan menggunakan persamaan 2.3 dan 2.4, turunkan persamaan yang tidak mengandung suku v untuk mengungkapkan energi elektron dalam atom hidrogen.

Jawab: Persamaan 2.4 dapat diubah menjadi $mv^2 = e^2/4\pi\epsilon_0 r$. Dengan mensubstitusikan persamaan ini kedalam persamaan 2.7, anda dapat mendapatkan persamaan berikut setelah penyusunan ulang:

$$E = -me^4/8\epsilon_0^2 n^2 h^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.8)$$

Jelas energi elektron akan diskontinyu, masing-masing ditentukan oleh nilai n .

Alasan mengapa nilai E negatif adalah sebagai berikut. Energi elektron dalam atom lebih rendah daripada elektron yang tidak terikat pada inti. Elektron yang tidak terikat inti disebut elektron bebas. Keadaan stasioner paling stabil elektron akan berkaitan dengan keadaan dengan $n = 1$. Dengan meningkatnya n , energinya menurun dalam nilai absolutnya dan menuju nol.

c Spektra atom hidrogen

Menurut teori Bohr, energi radiasi elektromagnetik yang dipancarkan atom berkaitan dengan perbedaan energi dua keadaan stasioner i dan j . Jadi,

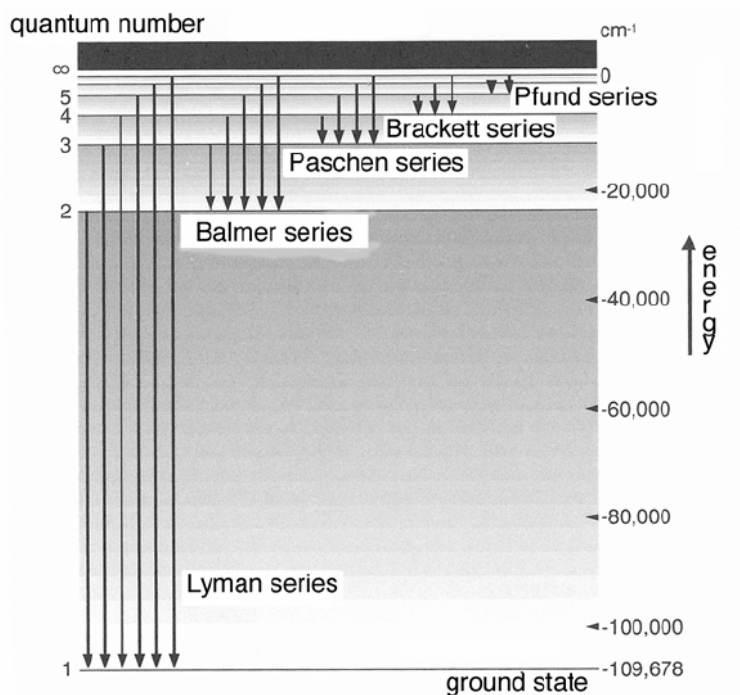
$$\Delta E = h \nu = |E_j - E_i| = (2\pi^2 me^4 / \epsilon_0^2 h^2) [(1/n_i^2) - (1/n_j^2)] \quad n_j > n_i \quad (2.9)$$

Bilangan gelombang radiasi elektromagnetik diberikan oleh:

$$\nu = me^4 / 8 \epsilon_0^2 n^2 h^3 [(1/n_i^2) - (1/n_j^2)] \quad (2.10)$$

Suku tetapan yang dihitung untuk kasus $n_j = 2$ dan $n_i = 1$ didapatkan identik dengan nilai yang didapatkan sebelumnya oleh Rydberg untuk atom hidrogen (lihat persamaan 2.1). Nilai yang secara teoritik didapatkan oleh Bohr ($1,0973 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}$) disebut dengan konstanta Rydberg R_∞ . Deretan nilai frekuensi yang dihitung dengan memasukkan $n_i = 1, 2, 3, \dots$ berkaitan dengan frekuensi radiasi elektromagnetik yang dipancarkan elektron yang kembali dari keadaan tereksitasi ke tiga keadaan stasioner, $n = 1, n = 2$ dan $n = 3$. Nilai-nilai didapatkan dengan perhitungan adalah nilai yang telah didapatkan dari spektra atom hidrogen. Ketiga deret tersebut berturut-turut

dinamakan deret Lyman, Balmer dan Paschen. Ini mengindikasikan bahwa teori Bohr dapat secara tepat memprediksi spektra atom hidrogen. Spekranya dirangkumkan di Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Spektra atom hidrogen. Teori Bohr dapat menjelaskan semua transisi.

d Hukum Moseley

Fisikawan Inggris Henry Gwyn Jeffreys Moseley (1887-1915) mendapatkan, dengan menembakkan elektron berkecepatan tinggi pada anoda logam, bahwa frekuensi sinar-X yang dipancarkan khas bahan anodanya. Spekranya disebut dengan sinar-X karakteristik. Ia menginterpretasikan hasilnya dengan menggunakan teori Bohr, dan mendapatkan bahwa panjang gelombang λ sinar- X berkaitan dengan muatan listrik Z inti. Menurut Moseley, terdapat hubungan antara dua nilai ini (hukum Moseley; 1912).

$$1/\lambda = c(Z - s)^2 \quad (2.11)$$

c dan s adalah tetapan yang berlaku untuk semua unsur, dan Z adalah bilangan bulat.

Bila unsur-unsur disusun dalam urutan sesuai dengan posisinya dalam tabel periodik (lihat bab 5), nilai Z setiap unsur berdekatan akan meningkat satu dari satu unsur ke unsur berikutnya. Moseley

dengan benar menginterpretasikan nilai Z berkaitan dengan muatan yang dimiliki inti. Z tidak lain adalah nomor atom.

Latihan 2.6 Perkiraan nomor atom (hukum Moseley)

Didapatkan bahwa sinar-X khas unsur yang tidak diketahui adalah $0,14299 \times 10^{-9}$ m. Panjang gelombang dari deret yang sama sinar-X khas unsur Ir ($Z = 77$) adalah $0,13485 \times 10^{-9}$ m. Dengan asumsi $s = 7,4$, perkirakan nomor atom unsur yang tidak diketahui tersebut.

Jawab: Pertama perkirakan $\sqrt{c}$ dari persamaan (2.1).

$$[1/0,13485 \times 10^{-9}(\text{m})]^{1/2} = \sqrt{c} \cdot (77 - 7,4) = 69,6 \sqrt{c}; \text{ jadi } \sqrt{c} = 1237,27, \text{ maka}$$

$$[1/0,14299 \times 10^{-9}(\text{m})] = 1237 (z - 7,4) \text{ dan didapat } z = 75$$

Berbagai unsur disusun dalam urutan sesuai dengan nomor atom sesuai hukum Moseley. Berkat hukum Moseley, masalah lama (berapa banyak unsur yang ada di alam?) dapat dipecahkan. Ini merupakan contoh lain hasil dari teori Bohr.

e Keterbatasan teori Bohr

Keberhasilan teori Bohr begitu menakjubkan. Teori Bohr dengan sangat baik menggambarkan struktur atom hidrogen, dengan elektron berotasi mengelilingi inti dalam orbit melingkar. Kemudian menjadi jelas bahwa ada keterbatasan dalam teori ini. Setelah berbagai penyempurnaan, teori Bohr mampu menerangkan spektrum atom mirip hidrogen dengan satu elektron seperti ion helium He^+ . Namun, spektra atom atom poli-elektronik tidak dapat dijelaskan. Selain itu, tidak ada penjelasan persuasif tentang ikatan kimia dapat diperoleh. Dengan kata lain, teori Bohr adalah satu langkah ke arah teori struktur atom yang dapat berlaku bagi semua atom dan ikatan kimia. Pentingnya teori Bohr tidak dapat diremehkan karena teori ini dengan jelas menunjukkan pentingnya teori kuantum untuk memahami struktur atom, dan secara lebih umum struktur materi.

2.4 Kelahiran mekanika kuantum

a Sifat gelombang partikel

Di paruh pertama abad 20, mulai diketahui bahwa gelombang elektromagnetik, yang sebelumnya dianggap gelombang murni, berperilaku seperti partikel (foton). Fisikawan Perancis Louis Victor De Broglie (1892-1987) mengasumsikan bahwa sebaliknya mungkin juga benar, yakni materi juga berperilaku seperti gelombang. Berawal dari persamaan Einstein, $E = cp$ dengan p adalah momentum foton, c kecepatan cahaya dan E adalah energi, ia mendapatkan hubungan:

$$E = h\nu = \nu = c/\lambda \text{ atau } hc/\lambda = E, \text{ maka } h/\lambda = p \quad (2.12)$$

De Broglie menganggap setiap partikel dengan momentum $p = mv$ disertai dengan gelombang (gelombang materi) dengan panjang gelombang λ didefinisikan dalam persamaan (2.12) (1924). Tabel 2.2 memberikan beberapa contoh panjang gelombang materi yang dihitung dengan persamaan (2.12). Dengan meningkatnya ukuran partikel, panjang gelombangnya menjadi lebih pendek. Jadi untuk partikel makroskopik, particles, tidak dimungkinkan mengamati difraksi dan fenomena lain yang berkaitan dengan gelombang. Untuk partikel mikroskopik, seperti elektron, panjang gelombang materi dapat diamati. Faktanya, pola difraksi elektron diamati (1927) dan membuktikan teori De Broglie.

Tabel 2.2 Panjang-gelombang gelombang materi.

partikel	massa (g)	kecepatan (cm s ⁻¹)	Panjang gelombang (nm)
elektron(300K)	9,1x10-28	1,2x107	6,1
elektron at 1 V	9,1x10-28	5,9x107	0,12
elektron at 100 V	9,1x10-28	5,9x108	0,12
He atom 300K	6,6x10-24	1,4x105	0,071
Xe atom 300K	2,2x10-22	2,4x104	0,012

Latihan 2.7 Panjang-gelombang gelombang materi.

Peluru bermassa 2 g bergerak dengan kecepatan $3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$. Hitung panjang gelombang materi yang berkaitan dengan peluru ini.

Jawab: Dengan menggunakan (2.12) dan $1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$, $\lambda = h / mv = 6,626 \times 10^{-34} \text{ (J s)} / [2,0 \times 10^{-3}(\text{kg}) \times 3 \times 10^2(\text{m s}^{-1})] = 1,10 \times 10^{-30} \text{ (m}^2 \text{ kg s}^{-1}) / (\text{kg m s}^{-1}) = 1,10 \times 10^{-30} \text{ m}$

Perhatikan bahwa panjang gelombang materi yang berkaitan dengan gelombang peluru jauh lebih pendek dari gelombang sinar-X atau γ dan dengan demikian tidak teramati.

b Prinsip ketidakpastian

Dari yang telah dipelajari tentang gelombang materi, kita dapat mengamati bahwa kehati-hatian harus diberikan bila teori dunia makroskopik akan diterapkan di dunia mikroskopik. Fisikawan Jerman Werner Karl Heisenberg (1901-1976) menyatakan tidak mungkin menentukan secara akurat posisi dan momentum secara simultan partikel yang sangat kecil semacam elektron. Untuk mengamati partikel, seseorang harus meradiasi partikel dengan cahaya. Tumbukan antara partikel dengan foton akan mengubah posisi dan momentum partikel.

Heisenberg menjelaskan bahwa hasil kali antara ketidakpastian posisi Δx dan ketidakpastian momentum Δp akan bernilai sekitar konstanta Planck:

$$\Delta x \Delta p = h \quad (2.13)$$

Hubungan ini disebut dengan prinsip ketidakpastian Heisenberg.

Latihan 2.8 Ketidakpastian posisi elektron.

Anggap anda ingin menentukan posisi elektron sampai nilai sekitar $5 \times 10^{-12} \text{ m}$. Perkirakan ketidakpastian kecepatan pada kondisi ini.

Jawab: Ketidakpastian momentum diperkirakan dengan persamaan (2.13). $\Delta p \approx h / \Delta x = 6,626 \times 10^{-34} \text{ (J s)} / 5 \times 10^{-12} \text{ (m)} = 1,33 \times 10^{-22} \text{ (J s m}^{-1})$. Karena massa elektron $9,1065 \times 10^{-31} \text{ kg}$, ketidakpastian kecepatannya Δv akan bernilai: $\Delta v \approx 1,33 \times 10^{-22} \text{ (J s m}^{-1}) / 9,10938 \times 10^{-31} \text{ (kg)} = 1,46 \times 10^8 \text{ (m s}^{-1})$.

Perkiraan ketidakpastian kecepatannya hampir setengah kecepatan cahaya ($2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) mengindikasikan bahwa jelas tidak mungkin menentukan dengan tepat posisi elektron. Jadi menggambarkan orbit melingkar untuk elektron jelas tidak mungkin.

c Persamaan Schrödinger

Fisikawan Austria Erwin Schrödinger (1887-1961) mengusulkan ide bahwa persamaan De Broglie dapat diterapkan tidak hanya untuk gerakan bebas partikel, tetapi juga pada gerakan yang terikat seperti elektron dalam atom. Dengan memperluas ide ini, ia merumuskan sistem **mekanika gelombang**. Pada saat yang sama Heisenberg mengembangkan sistem **mekanika matriks**. Kemudian hari kedua sistem ini disatukan dalam **mekanika kuantum**.

Dalam mekanika kuantum, keadaan sistem dideskripsikan dengan fungsi gelombang. Schrödinger mendasarkan teorinya pada ide bahwa energi total sistem, E^s dapat diperkirakan dengan menyelesaikan persamaan. Karena persamaan ini memiliki kemiripan dengan persamaan yang mengungkapkan gelombang di fisika klasik, maka persamaan ini disebut dengan persamaan gelombang Schrödinger.

Persamaan gelombang partikel (misalnya elektron) yang bergerak dalam satu arah (misalnya arah x) diberikan oleh:

$$(-\hbar^2/8\pi^2m)(d^2\Psi/dx^2) + V\Psi = E\Psi \quad (2.14)$$

m adalah massa elektron, V adalah energi potensial sistem sebagai fungsi koordinat, dan Ψ adalah fungsi gelombang.

POTENSIAL KOTAK SATU DIMENSI (SUB BAB INI DI LUAR KONTEKS KULIAH KITA)

Contoh paling sederhana persamaan Schrödinger adalah sistem satu elektron dalam potensial kotak satu dimensi. Misalkan energi potensial V elektron yang terjebak dalam kotak (panjangnya a) adalah 0 dalam kotak ($0 < x < a$) dan ∞ di luar kotak. Persamaan Schrödinger di dalam kotak menjadi:

$$d^2\Psi/dx^2 = (-8\pi^2mE/\hbar^2)\Psi \quad (2.15)$$

$$\Psi = 0 \text{ di } x = 0 \text{ dan } x = a \quad (2.16)$$

Persamaan berikut akan didapatkan sebagai penyelesaian persamaan-persamaan di atas:

⁸) penyelesaian persamaan Schrödinger (energi) disebut dengan nilai Eigen (Eigen = kata dari bahasa Jerman yang bermakna “memiliki”)

$$\Psi(x) = (\sqrt{2/a})\sin(n\pi x/a) \quad (2.17)$$

Catat bahwa n muncul secara otomatis. Persamaan gelombang Ψ sendiri tidak memiliki makna fisik. Kuadrat nilai absolut Ψ , Ψ^2 , merupakan indikasi matematis kebolehjadian menemukan elektron dalam posisi tertentu, dan dengan demikian sangat penting sebab nilai ini berhubungan dengan kerapatan elektron. Bila kebolehjadian menemukan elektron pada posisi tertentu diintegrasikan di seluruh ruang aktif, hasilnya harus bernilai satu, atau secara matematis:

$$\int \Psi^2 dx = 1$$

Energinya (nilai eigennya) adalah

$$E = n^2 h^2 / 8ma^2; n = 1, 2, 3... \quad (2.18)$$

Jelas bahwa nilai energi partikel diskontinyu.

ATOM MIRIP HIDROGEN

Dimungkinkan untuk memperluas metoda yang digunakan dalam potensial kotak satu dimensi ini untuk menangani atom hidrogen dan atom mirip hidrogen secara umum. Untuk keperluan ini persamaan satu dimensi (2.14) harus diperluas menjadi persamaan tiga dimensi sebagai berikut:

$$(-h^2/8\pi^2m)\Psi \left[(\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2) \right] + V(x, y, z)\Psi = E\Psi \quad (2.19)$$

Bila didefinisikan ∇^2 sebagai:

$$(\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2) = \nabla^2 \quad (2.20)$$

Maka persamaan Schrödinger tiga dimensi akan menjadi:

$$(-h^2/8\pi^2m)\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (2.21)$$

atau

$$\nabla^2\Psi + (8\pi^2m/h^2)(E - V)\Psi = 0 \quad (2.22)$$

Energi potensial atom mirip hidrogen diberikan oleh persamaan berikut dengan Z adalah muatan listrik.

$$V = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r \quad (2.23)$$

Bila anda substitusikan persamaan (2.23) ke persamaan (2.22), anda akan mendapatkan persamaan berikut.

$$\nabla^2 \Psi + (8\pi^2 m/h^2) [E + (Ze^2/4\pi\epsilon_0 r)] \Psi = 0 \quad (2.24)$$

Ringkasnya, penyelesaian persamaan ini untuk energi atom mirip hidrogen cocok dengan yang didapatkan dari teori Bohr.

BILANGAN KUANTUM

Karena elektron bergerak dalam tiga dimensi, tiga jenis bilangan kuantum (Bab 2.3(b)), bilangan kuantum utama, azimut, dan magnetik diperlukan untuk mengungkapkan fungsi gelombang. Dalam Tabel 2.3, notasi dan nilai-nilai yang diizinkan untuk masing-masing bilangan kuantum dirangkumkan. Bilangan kuantum ke-empat, bilangan kuantum magnetik spin berkaitan dengan momentum sudut elektron yang disebabkan oleh gerak spinnya yang terkuantisasi. Komponen aksial momentum sudut yang diizinkan hanya dua nilai, $+1/2(h/2\pi)$ dan $-1/2(h/2\pi)$. Bilangan kuantum magnetik spin berkaitan dengan nilai ini ($m_s = +1/2$ atau $-1/2$). Hanya bilangan kuantum spin sajalah yang nilainya tidak bulat.

Tabel 2.3 Bilangan kuantum

Nama (bilangan kuantum)	simbol	Nilai yang diizinkan
Utama	n	1, 2, 3,...
Azimut	l	0, 1, 2, 3, ... $n - 1$
Magnetik	$m(l)$	0, ± 1 , ± 2 , ... $\pm l$
Magnetik spin	m_s	$+1/2$, $-1/2$

Simbol lain seperti yang diberikan di Tabel 2.4 justru yang umumnya digunakan. Energi atom hidroegn atau atom mirip hidrogen ditentukan hanya oleh bilangan kuantum utama dan persamaan yang mengungkapkan energinya identik dengan yang telah diturunkan dari teori Bohr.

Tabel 2.4 Simbol bilangan kuantum azimut

nilai l	0	1	2	3	4
simbol	s	p	d	f	g

d Orbital

Fungsi gelombang elektron disebut dengan orbital. Bila bilangan kuantum utama $n = 1$, hanya ada satu nilai l , yakni 0. Dalam kasus ini hanya ada satu orbital, dan kumpulan bilangan kuantum untuk orbital ini adalah $(n = 1, l = 0)$. Bila $n = 2$, ada dua nilai l , 0 dan 1, yang diizinkan. Dalam kasus ada empat orbital yang didefinisikan oleh kumpulan bilangan kuantum: $(n = 2, l = 0)$, $(n = 2, l = 1, m = -1)$, $(n = 2, l = 1, m = 0)$, $(n = 2, l = 1, m = +1)$.

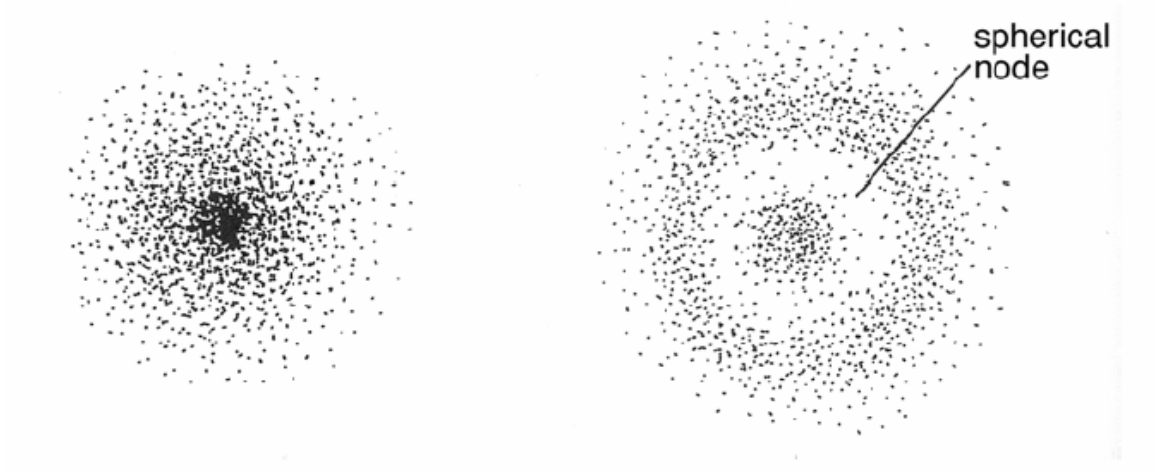
Latihan 2.9 Jumlah orbital yang mungkin.

Berapa banyak orbital yang mungkin bila $n = 3$. Tunjukkan kumpulan bilangan kuantumnya sebagaimana yang telah dilakukan di atas.

Jawab: Penghitungan yang sama dimungkinkan untuk kumpulan ini $(n = 3, l = 0)$ dan $(n = 3, l = 1)$. Selain itu, ada lima orbital yang berkaitan dengan $(n = 3, l = 2)$. Jadi, $(n = 3, l = 0)$, $(n = 3, l = 1, m = -1)$, $(n = 3, l = 1, m = 0)$, $(n = 3, l = 1, m = +1)$, $(n = 3, l = 2, m = -2)$, $(n = 3, l = 2, m = -1)$, $(n = 3, l = 2, m = 0)$, $(n = 3, l = 2, m = +1)$, $(n = 3, l = 2, m = +2)$. Semuanya ada 9 orbital.

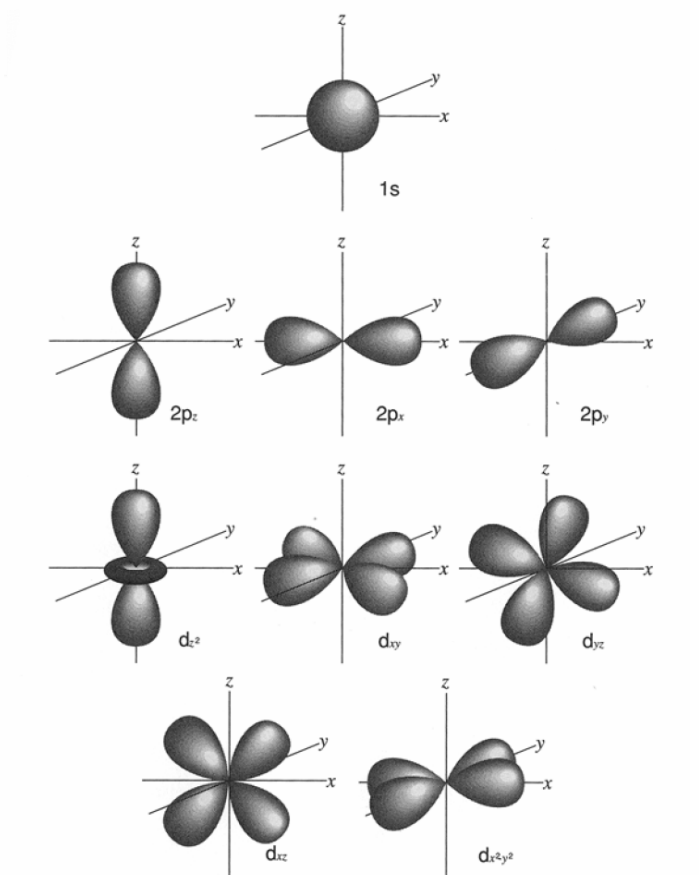
Singkatan untuk mendeskripsikan orbita dengan menggunakan bilangan kuantum utama dan simbol yang ada dalam Tabel 2.4 digunakan secara luas. Misalnya orbital dengan kumpulan bilangan kuantum $(n = 1, l = 0)$ ditandai dengan 1s, dan orbital dengan kumpulan bilangan kuantum $(n = 2, l = 1)$ ditandai dengan 2p tidak peduli nilai m -nya.

Sukar untuk mengungkapkan Ψ secara visual karena besaran ini adalah rumus matematis. Namun, Ψ^2 menyatakan kebolehjadian menemukan elektron dalam jarak tertentu dari inti. Bila kebolehjadian yang didapatkan diplotkan, anda akan mendapatkan Gambar 2.5. Gambar sferis ini disebut dengan awan elektron.



Gambar 2.5 Awan elektron. Kebolehjadian menemukan elektron menjadi semakin kecil bila jarak dari intinya semakin besar. (a) orbital 1s hidrogen. (b) orbital 2s hidrogen.

Bila kita batasi kebolehjadian sehingga katakan kebolehjadian menemukan elektron di dalam batas katakan 95% tingkat kepercayaan, kita dapat kira-kira memvisualisasikan sebagai yang ditunjukkan dalam Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Visualisasi orbital. Batas orbital atom hidrogen dan atom mirip hidrogen dapat digambarkan dengan tingkat kepercayaan yang anda mau.

KONFIGURASI ELEKTRON ATOM

Bila atom mengandung lebih dari dua elektron, interaksi antar elektron harus dipertimbangkan, dan sukar untuk menyelesaikan persamaan gelombang dari sistem yang sangat rumit ini. Bila diasumsikan setiap elektron dalam atom poli-elektron akan bergerak dalam medan listrik simetrik yang kira-kira simetrik orbital untuk masing-masing elektron dapat didefinisikan dengan tiga bilangan kuantum n , l dan m serta bilangan kuantum spin m_s , seperti dalam kasus atom mirip hidrogen.

Energi atom mirip hidrogen ditentukan hanya oleh bilangan kuantum utama n , tetapi untuk atom poli-elektron terutama ditentukan oleh n dan l . Bila atom memiliki bilangan kuantum n yang sama, semakin besar l , semakin tinggi energinya.

PRINSIP EKSKLUSI PAULI

Menurut **prinsip eksklusi Pauli**, hanya satu elektron dalam atom yang diizinkan menempati keadaan yang didefinisikan oleh kumpulan tertentu 4 bilangan kuantum, atau, paling banyak dua elektron dapat menempati satu orbital yang didefinisikan oleh tiga bilangan kuantum n , l dan m . Kedua elektron itu harus memiliki nilai m_s yang berbeda, dengan kata lain **spinnya antiparalel**, dan pasangan elektron seperti ini disebut dengan **pasangan elektron**.

Kelompok elektron dengan nilai n yang sama disebut dengan kulit atau **kulit elektron**. Notasi yang digunakan untuk kulit elektron diberikan di Tabel 2.5.

Tabel 2.5 Simbol kulit elektron.

n	1	2	3	4	5	6	7
simbol	K	L	M	N	O	P	Q

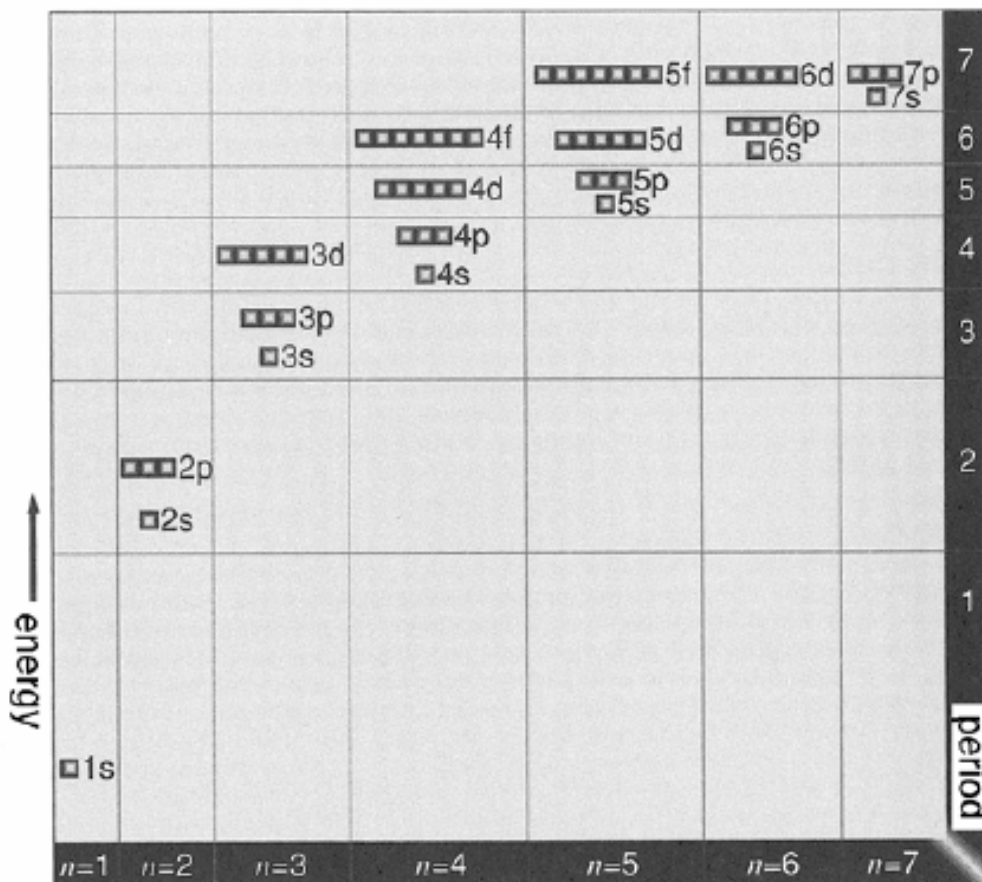
Tabel 2.6 merangkumkan jumlah maksimum elektron dalam tiap kulit, mulai kulit K sampai N. Bila atom dalam keadaan paling stabilnya, keadaan dasar, elektron-elektronnya akan menempati orbital dengan energi terendah, mengikuti prinsip Pauli.

Tabel 2.6 Jumlah maksimum elektron yang menempati tiap kulit.

n	kulit	l	simbol	Jumlah maks elektron	total di kulit
1	K	0	1s	2	$(2 = 2 \times 1^2)$
2	L	0	2s	2	$(8 = 2 \times 2^2)$
		1	2p	6	
3	M	0	3s	2	$(18 = 2 \times 3^2)$
		1	3p	6	
		2	3d	10	
4	N	0	4s	2	$(32 = 2 \times 4^2)$
		1	4p	6	
		2	4d	10	
		3	4f	14	

Di Gambar 2.7, tingkat energi setiap orbital ditunjukkan. Dengan semakin tingginya energi orbital perbedaan energi antar orbital menjadi lebih kecil, dan kadang urutannya menjadi terbalik. Konfigurasi elektron setiap atom dalam keadaan dasar ditunjukkan dalam Tabel 5.4. Konfigurasi elektron kulit terluar dengan jelas berubah ketika nomor atomnya berubah. Inilah teori dasar hukum periodik, yang akan didiskusikan di Bab 5.

Harus ditambahkan di sini, dengan menggunakan simbol yang diberikan di Tabel 2.6, konfigurasi elektron atom dapat diungkapkan. Misalnya, atom hidrogen dalam keadaan dasar memiliki satu elektron di kulit K dan konfigurasi elektronnya ($1s^1$). Atom karbon memiliki 2 elektron di kulit K dan 4 elektron di kulit L. Konfigurasi elektronnya adalah ($1s^2 2s^2 2p^2$).



Gambar 2.7 Tingkat energi elektron.

Nilai di kolom berkaitan dengan kulit elektron mulai dari K. Dua elektron maksimum mengisi masing-masing kotak.

Latihan

2.1 Teori Bohr

Hitung energi yang diserap oleh elektron yang tereksitasi dari ($n=1$) ke ($n=3$). Tentukan panjang gelombang radiasi elektromagnetik yang berkaitan. Teori Bohr mengasumsikan energi elektron atom hidrogen adalah $-2,718 \times 10^{-18}/n^2$ (J)

2.1 Jawab: Energinya dapat dihitung dengan persamaan (2.9).

$$\Delta E = -2,178 \times 10^{-18} \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2} \right] = +1,94 \times 10^{-18} \text{ (J)}$$

Hubungan antara frekuensi dan panjang gelombang elektromagnetik $\nu = c/\lambda$. Jadi $\Delta E = hc/\lambda$, panjang gelombang dapat diperoleh sebagai berikut:

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ (Js)} \times 2,9979 \times 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}}{1,94 \times 10^{-18} \text{ (J)}} = +1,02 \times 10^{-7} \text{ (m)} = 102 \text{ (nm)}$$

2.2 Teori Bohr

Hitung jumlah energi yang diperlukan untuk memindahkan elektron dari atom hidrogen yang dieksitasi dari ($n=2$)?

$$2.2 \text{ Jawab: } \Delta E = E_{\infty} - E_2 = |E_2| = \left| \frac{1}{4} E_1 \right| = 5,45 \times 10^{-19} \text{ (J)}$$

2.3 Persamaan De Broglie

Hitung panjang gelombang yang berkaitan dengan elektron ($m = 9,11 \times 10^{-31}$ kg) yang bergerak dengan kecepatan $5,31 \times 10^6$ m s⁻¹.

2.3 Jawab

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ (Js)}}{9,11 \times 10^{-34} \text{ (kg)} \times 5,31 \times 10^6 \text{ (ms}^{-1}\text{)}} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ (kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ s)}}{9,11 \times 10^{-34} \text{ (kg)} \times 5,31 \times 10^6 \text{ (ms}^{-1}\text{)}} = 1,37 \times 10^{-10} \text{ (m)} = 0,137 \text{ (nm)}$$

2.4 Potensial kotak satu dimensi

Elektron dijebak dalam kotak satu dimensi dengan lebar 0,3 nm. Tentukan tingkat energinya. Hitung frekuensi dan panjang gelombang bila elektron berpindah dari ($n = 2$) ke ($n = 1$).

2.4 Jawab:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} = n^2 \frac{(6,626 \times 10^{-34})^2 (Js)^2}{8(9,11 \times 10^{-31})(kg)(0,31 \times 10^{-9})^2 (m^2)} = n^2 (6,69 \times 10^{-19} (J))$$

Frekuensi dan panjang gelombang elektronnya adalah:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{(4 - 1)(6,69 \times 10^{-19})(Js)^2}{(6,626 \times 10^{-34})(Js)} = 3,03 \times 10^{15} s^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 (ms^{-1})}{3,03 \times 10^{15} s^{-1}} = 99 \times 10^{-9} m = 99 nm$$

2.5 Prinsip ketidakpastian

Posisi elektron dalam atom akan ditentukan dengan ketepatan sampai 0,02 nm. Perkirakan ketidakpastian yang berkaitan dengan kecepatan elektronnya

2.5 Jawab:

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} = \frac{h}{m \Delta x} = \frac{(6,626 \times 10^{-34})(Js)}{(9,110 \times 10^{-31})(kg) \cdot 0,02 \times 10^{-9} (m)} = 3,58 \times 10^7 ms^{-1}$$

Menarik untuk membandingkannya dengan kecepatan cahaya ($3,0 \times 10^8 m s^{-1}$).

2.6 Konfigurasi elektron atom

Umumnya energi orbital atom poli-elektron meningkat dengan urutan $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p$. Tentukan konfigurasi elektron ^{26}Fe , ^{40}Zr , ^{52}Te di keadaan dasarnya. Bila Anda tidak dapat menyelesaikan soal ini, kembali kerjakan soal ini setelah menyelesaikan Bab 5.

2.6 Jawab: $^{26}\text{Fe}; (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^6(4s)^2$

$^{40}\text{Zr}; (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^2(5s)^2$

$^{52}\text{Te}; (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^2(5p)^4$

Sekitar pertengahan abad 19, kimiawan mencari cara untuk mengukur afinitas kimia dengan kuantitatif. Kimiawan Denmark Hans Peter Jergen Julius Thomsen (1826-1909) dan kimiawan Perancis Pierre Eugene Marcelin Berthelot (1827-1907) menggunakan kalor yang dihasilkan dalam reaksi sebagai ukuran afinitas kimia. Namun, ada beberapa reaksi yang endoterm, walaupun sebagian besar reaksi eksoterm. Kemudian menjadi jelas, tidak ada hubungan yang sederhana antara kalor yang dihasilkan dalam reaksi dan afinitas kimia.

b Dualisme Elektrokimia

Dualisme elektrokimia adalah teori ikatan kimia rasional yang pertama, dan teori ini diusulkan oleh Davy, Berzelius dkk di pertengahan pertama abad 19. Dasar teori Berzelius adalah sebagai berikut: atom berbagai unsur bermuatan positif atau negatif dalam jumlah yang berbeda, dan muatan ini adalah gaya dorong pembentukan zat. Misalnya, tembaga bermuatan listrik positif dan oksigen bermuatan negatif. Tembaga oksida terbentuk dengan kombinasi kedua unsur tersebut masih sedikit positif. Hal ini yang menyebabkan umumnya oksida logam yang agak positif dan air yang agak negatif bereaksi satu sama lain menghasilkan hidroksida. Penemuan bahwa elektrolisis oksida logam alkali menghasilkan logam dan oksigen dengan baik dijelaskan dengan dualisme elektrokimia.

Namun, ditemukan beberapa kasus yang tidak cocok dengan teori ini. Menurut aksioma Berzelius, atom hidrogen bermuatan positif dan atom klorin bersifat negatif. Menurut teori Berzelius, walaupun asam asetat, CH_3COOH , bersifat asam, asam trikloroasetat, CCl_3COOH , seharusnya basa. Berzelius percaya bahwa muatan listrik adalah asal usul keasaman dan kebasaan. Karena penukaran hidrogen dengan klorin, yang muatannya berlawanan, akan membentuk basa. Faktanya asam trikloroasetat asam, bahkan lebih asam dari asam asetat. Dualisme elektrokimia dengan demikian perlahan ditinggalkan.

c Teori Valensi

Di paruh akhir abad 19, teori yang lebih praktis diusulkan dari bidang kimia organik. Banyak senyawa organik yang telah disintesis sebelum masa itu, dan strukturnya telah ditentukan dengan analisis kimia. Karena dijumpai banyak senyawa yang secara kimia mirip (misalnya, dalam nomenklatur saat ini sifat-sifat deret asam karboksilat), kimiawan mengusulkan beberapa teori untuk mengklasifikasikan dan mengurutkan kemiripan sifat ini. Menurut salah satu teori, satu radikal (misalnya radikal benzoil, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^-$) yang terdiri dari beberapa atom dianggap ekuivalen

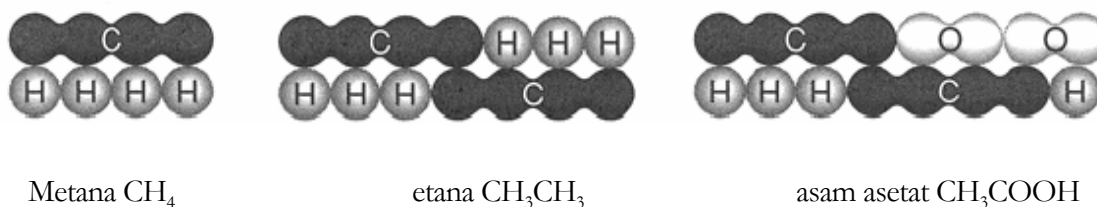
dengan satu atom dalam senyawa anorganik (Tabel 3.1). Teori lain menjelaskan bahwa kemampuan ikatan (afinitas kimia) atom tertentu yang terikat sejumlah tertentu atom lain.

Table 3.1 Beberapa contoh senyawa dengan radikal benzoil

Rumus saat itu	Rumus modern	Nama
$C_7H_5O \cdot H$	C_6H_5CHO	Benzaldehida
$C_7H_5O \cdot OH$	C_6H_5COOH	Asam benzoat
$C_7H_5O \cdot Cl$	C_6H_5COCl	benzoil khlorida

Kimiawan Jerman Stradouity Friedrich August Kekulé (1829-1896) dan kimiawan Inggris Archibald Scott Couper (1831-1892) mengelaborasi teori kedua menjadi teori valensi. Kekulé menganggap bahwa satu atom karbon memiliki empat satuan afinitas (dalam terminologi modern, valensi) dan menggunakan satuan afinitas ini dengan empat atom hidrogen membentuk CH_4 atau berkombinasi dengan dua atom oksigen membentuk CO_2 . Ia juga menyarankan kemungkinan atom karbon dapat berkombinasi dengan atom karbon lain, menggunakan satu dari empat valensinya, dan setiap atom karbon dapat berkombinasi dengan atom lain termasuk atom karbon, dengan menggunakan tiga valensi sisanya.

Kekulé mengusulkan metoda menggambarkan molekul (yang disebut dengan sosis Kekulé) seperti di gambar 3.2. Pada tahap ini, valensi hanya sejenis indeks yang mengindikasikan rasio atom yang menyusun molekul.



Gambar 3.2 Struktur molekul yang diusulkan oleh Kekulé. Pada tahap ini konsep ikatan kimia yang menghubungkan atom belum jelas.

Couper memformulasikan teorinya dengan cara yang mirip, tetapi ia mendahului Kekulé dalam menggunakan istilah “ikatan” yang digunakan seperti saat ini untuk menyatakan ikatan atom atom. Konsep fundamental dalam kimia organik modern, yakni rantai atom karbon, secara perlahan

diformulasikan. Jadi konsep ikatan kimia digunakan oleh Kekulé dan Couper didasarkan atas teori valensi dan ikatan kimia pada dasarnya identik dengan konsep modern ikatan kimia. Harus ditekankan bahwa di abad 19 tidak mungkin menjawab pertanyaan mendasar mengapa kombinasi tertentu dua atom membentuk ikatan sementara kombinasi dua atom lain tidak akan membentuk ikatan.

3.2 Teori ikatan kimia berdasarkan teori Bohr

a Ikatan ionik

Untuk mengetahui ikatan kimia dengan lebih dalam, atom harus dikenal dengan lebih dalam. Daro awal abad 20, pemahaman ilmuwan tentang struktur atom bertambah mendalam, dan hal ini mempercepat perkembangan teori ikatan kimia.

Kimiawan Jerman Albrecht Kossel (1853-1927) menganggap kestabilan gas mulia disebabkan konfigurasi elektronnya yang penuh (yakni, konfigurasi elektron di kulit terluarnya, kulit valensi, terisi penuh). Ia berusaha memperluas interpretasinya ke atom lain. Atom selain gas mulia cenderung mendapatkan muatan listrik (elektron) dari luar atau memberikan muatan listrik ke luar, bergantung apakah jumlah elektron di kulit terluarnya lebih sedikit atau lebih banyak dari atom gas mulia yang terdekat dengannya. Bila suatu atom kehilangan elektron, atom tersebut akan menjadi kation yang memiliki jumlah elektron yang sama dengan gas mulia terdekat, sementara bila atom mendapatkan elektron, atom tersebut akan menjadi anion yang memiliki jumlah elektron yang sama dengan atom gas mulia terdekatnya. Ia menyimpulkan bahwa gaya dorong pembentukan ikatan kimia adalah gaya elektrostatik antara kation dan anion. Ikatan kimia yang dibentuk disebut dengan **ikatan ionik**.

Kulit K dan L atom natrium terisi penuh elektron, tetapi hanya ada satu elektron di kulit terluar (M). Jadi natrium dengan mudah kehilangan satu elektron terluar ini menjadi ion natrium Na^+ yang memiliki konfigurasi elektron yang sama dengan atom neon Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$). Konfigurasi elektron atom khlor ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$). Bila satu atom khlorin menangkap satu elektron untuk melengkapi kulit M-nya agar menjadi terisi penuh, konfigurasi elektronnya menjadi ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) yang identik dengan konfigurasi elektron argon Ar.

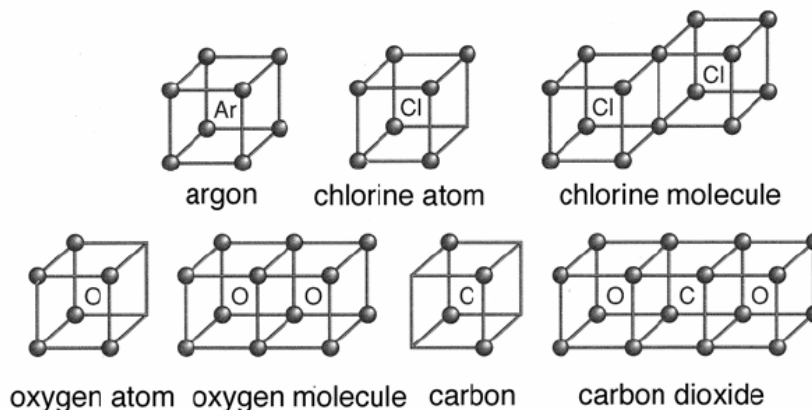
Pada waktu itu, struktur kristal natrium khlorida telah dianalisis dengan analisis kristalografik sinar-X, dan keberadaan ion natrium dan khlorida telah diyakini. Jelas tidak ada pertentangan antara

teori Kossel dan fakta sepanjang senyawa ion yang dijelaskan. Namun, teori ini belum lengkap, seperti dalam kasus dualisme elektrokimia, dalam hal teori ini gagal menjelaskan fakta eksperimen seperti pembentukan senyawa hidrogen atau tidak diamatinya kation C^{4+} atau anion C^{4-} .

b Ikatan kovalen

Sekitar tahun 1916, dua kimiawan Amerika, Gilbert Newton Lewis (1875-1946) dan Irving Langmuir (1881-1957), secara independen menjelaskan apa yang tidak dijelaskan oleh teori Kossel dengan memperluasnya untuk molekul non polar. Titik krusial teori mereka adalah penggunaan bersama elektron oleh dua atom sebagai cara untuk mendapatkan kulit terluar yang diisi penuh elektron. Penggunaan bersama pasangan elektron oleh dua atom atau **ikatan kovalen** adalah konsep baru waktu itu.

Teori ini kemudian diperluas menjadi **teori oktet**. Teori ini menjelaskan, untuk gas mulia (selain He), delapan elektron dalam kulit valensinya disusun seolah mengisi kedelapan pojok kubus (gambar 3.3) sementara untuk atom lain, beberapa sudutnya tidak diisi elektron. Pembentukan ikatan kimia dengan penggunaan bersama pasangan elektron dilakukan dengan penggunaan bersama rusuk atau bidang kubus. Dengan cara ini dimungkinkan untuk memahami ikatan kimia yang membentuk molekul hidrogen. Namun, pertanyaan paling fundamental, mengapa dua atom hidrogen bergabung, masih belum dijelaskan. Sifat sebenarnya ikatan kimia masih belum terjawab.



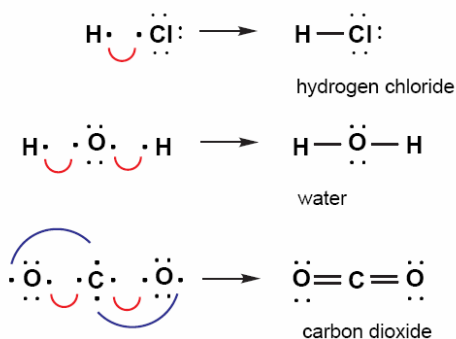
Gambar 3.3 Teori oktet Lewis/Langmuir. Model atom dan molekul sederhana. Ikatan tunggal diwakili oleh penggunaan bersama rusuk kubus, ikatan ganda dengan penggunaan bersama bidang kubus.

Lewis mengembangkan simbol untuk ikatan elektronik untuk membentuk molekul (struktur Lewis atau rumus Lewis) dengan cara sebagai berikut.

Aturan penulisan rumus Lewis

- 1) Semua elektron valensi ditunjukkan dengan titik di sekitar atomnya.
- 2) Satu ikatan (dalam hal ini, ikatan tunggal) antara dua atom dibentuk dengan penggunaan bersama dua elektron (satu elektron dari masing-masing atom)
- 3) Satu garis sebagai ganti pasangan titik sering digunakan untuk menunjukkan pasangan elektron ikatan.
- 4) Elektron yang tidak digunakan untuk ikatan tetap sebagai elektron bebas. Titik-titik tetap digunakan untuk menyimbolkan pasangan elektron bebas.
- 5) Kecuali untuk atom hidrogen (yang akan memiliki dua elektron bila berikatan), atom umumnya akan memiliki delapan elektron untuk memenuhi aturan oktet.

Berikut adalah contoh-contoh bagaimana cara menuliskan struktur Lewis.

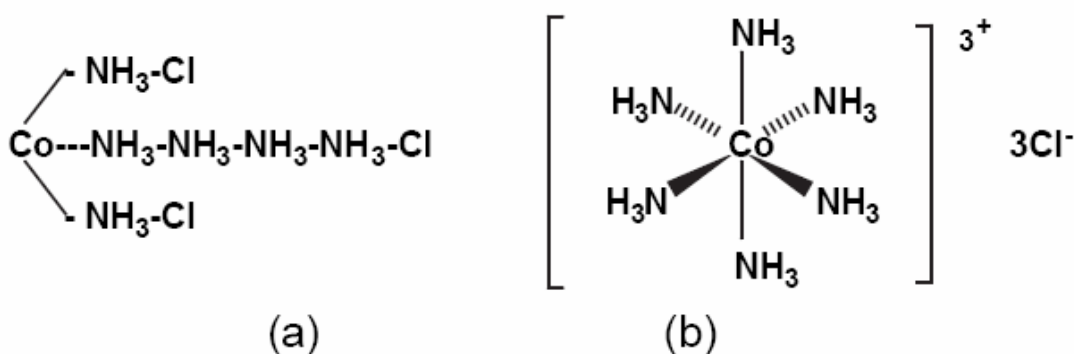


c Ikatan koordinat

Dengan menggabungkan teori valensi dengan teori ikatan ion dan kovalen, hampir semua ikatan kimia yang diketahui di awal abad 20 dapat dipahami. Namun, menjelang akhir abad 19, beberapa senyawa yang telah dilaporkan tidak dapat dijelaskan dengan teori Kekulé dan Couper. Bila teori Kekulé dan Couper digunakan untuk menginterpretasikan struktur garam luteo, senyawa yang

mengandung kation logam dan amonia dengan rumus rasional $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, maka struktur singular (gambar 3.4(a)) harus diberikan.

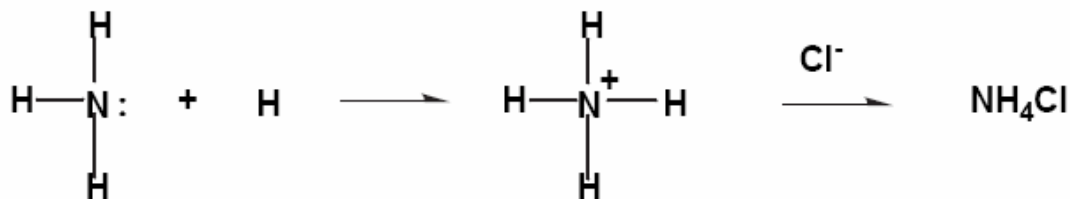
Struktur semacam ini tidak dapat diterima bagi kimiawan Swiss Alfred Werner (1866-1919). Ia mengusulkan bahwa beberapa unsur termasuk kobalt memiliki **valensi tambahan**, selain valensi yang didefinisikan oleh Kekulé dan Couper, yang oleh Werner disebut dengan **valensi utama**. Menurut Werner, atom kobalt dalam garam luteo berkombinasi dengan tiga anion khlorida dengan valensi utamanya (trivalen) dan enam amonia dengan valensi tambahannya (heksavalen) membentuk suatu oktahedron dengan atom kobaltnya di pusat (gambar 3.4(b)).



Gambar 3.4 Dua struktur yang diusulkan untuk garam luteo.

Setelah melalui debat panjang, kebenaran teori Werner diterima umum, dan diteumkan bahwa banyak senyawa lain yang memiliki valensi tambahan. Dalam senyawa-senyawa ini, atomnya (atau ionnya) yang memerankan peranan kobalt disebut dengan **atom pusat**, dan molekul yang memerankan seperti amonia disebut dengan **ligan**.

Sifat sebenarnya dari valensi tambahan ini diungkapkan oleh kimiawan Inggris Nevil Vincent Sidgewick (1873-1952). Ia mengusulkan sejenis ikatan kovalen dengan pasangan elektron yang hanya disediakan oleh salah satu atom, yakni ikatan koordinat. Jadi atom yang menerima pasangan elektron harus memiliki orbital kosong yang dapat mengakomodasi pasangan elektron. Kekulé telah mengungkapkan amonium khlorida sebagai $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$. Menurut Sidgewick, suatu ikatan koordinat dibentuk oleh atom nitrogen dari amonia dan proton menghasilkan ion amonium NH_4^+ , yang selanjutnya membentuk ikatan ion dengan ion khlorida menghasilkan amonium khlorida.



Amonia adalah donor elektron karena mendonorkan pasangan elektron, sementara proton adalah akseptor elektron karena menerima pasangan elektron di dalam orbital kosongnya.

Dalam hal garam luteo, ion kobalt memiliki enam orbital kosong yang dapat membentuk ikatan koordinat dengan amonia. Alasan mengapa ion kobalt memiliki enam orbital kosong akan dijelaskan di bab 5.

Latihan 3.1 Konfigurasi elektron senyawa boron.

Tuliskan rumus Lewis trifluoroboron BF_3 , dan jelaskan alasan mengapa senyawa ini membentuk adduk (senyawa adisi) $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$.

Jawab

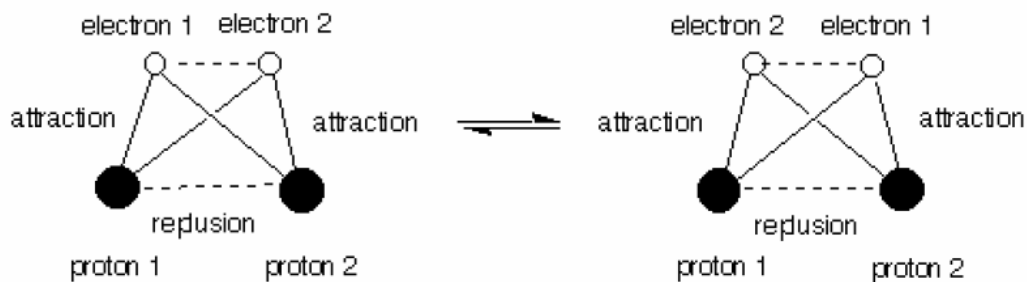
Boron ${}_5\text{B}$ adalah anggota golongan 13 (lihat Bab 5), dan konfigurasi elektronnya adalah $1s^2 2s^2 3p^1$, jadi boron memiliki tiga elektron valensi. Setiap elektron valensinya dapat membentuk ikatan kovalen dengan satu elektron valensi fluorin. Kemudian, atom boron hanya memiliki enam elektron valensi, kurang dua dari yang dihubungkan dengan atom stabil. Dengan pembentukan ikatan koordinat dengan pasangan elektron amonia, baik boron maupun nitrogen mendapatkan delapan elektron valensi yang berkaitan dengan atom stabil.

3.3 Teori kuantum ikatan kimia

a Metoda Heitler dan London

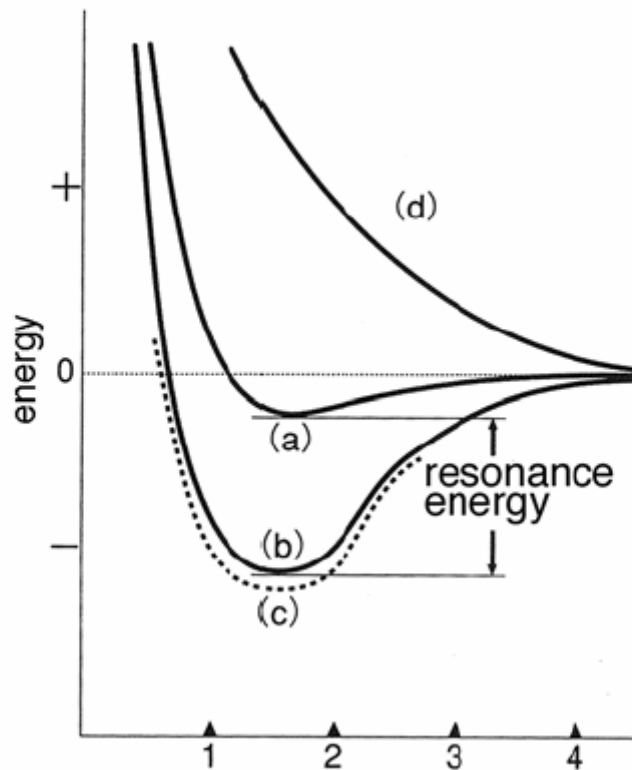
Sebagaimana dipaparkan di bagian 2.3, teori Bohr, walaupun merupakan model revolusioner, namun gagal menjelaskan mengapa atom membentuk ikatan. Teori Lewis-Langmuir tentang ikatan kovalen sebenarnya kualitatif, dan gagal memberikan jawaban pada pertanyaan fundamental mengapa atom membentuk ikatan, atau mengapa molekul lebih stabil daripada dua atom yang membentuknya.

Masalah ini diselesaikan dengan menggunakan mekanika kuantum (mekanika gelombang). Segera setelah mekanika kuantum dikenalkan, fisikawan Jerman Walter Heitler (1904-1981) dan fisikawan Jerman/Amerika Fritz London (1900-1954) berhasil menjelaskan pembentukan molekul hidrogen dengan penyelesaian persamaan gelombang sistem yang terdiri atas dua atom hidrogen dengan pendekatan. Sistemnya adalah dua proton dan dua elektron (gambar 3.5(a)). Mereka menghitung energi sistem sebagai fungsi jarak antar atom dan mendapatkan bahwa ada lembah dalam yang berkaitan dengan energi minimum yang diamati dalam percobaan (yakni pada jarak ikatan) tidak dihasilkan. Mereka mengambil pendekatan lain: mereka menganggap sistem dengan elektron yang posisinya dipertukarkan (gambar 3.5(b)), dan menghitung ulang dengan asumsi bahwa dua sistem harus menyumbang sama pada pembentukan ikatan. Mereka mendapatkan kemungkinan pembentukan ikatan meningkat, dan hasil yang sama dengan hasil percobaan diperoleh.



Gambar 3.5 Keadaan sistem yang terdiri atas dua atom hidrogen. Lokasi elektron dipertukarkan antara (a) dan (b). Sistemnya beresonansi antara keadaan (a) dan (b).

Dua keadaan di gambar 3.5 disebut “beresonansi”. Perbedaan energi antara plot (a) dan (b) disebut energi resonansi. Energi di gambar 3.6(d) adalah energi untuk keadaan dengan spin dua elektronnya sejajar. Dalam keadaan ini, tolakannya dominan, yang akan mendestabilkan ikatan, yakni keadaan antibonding. Metoda Heitler dan London adalah yang pertama berhasil menjelaskan dengan kuantitatif ikatan kovalen. Metoda ini memiliki potensi untuk menjelaskan tidak hanya ikatan yang terbentuk dalam molekul hidroegn, tetapi ikatan kimia secara umum.



Gambar 3.6 Energi sistem yang terdiri atas dua atom hidrogen.. Nilai di sepanjang absis adalah jarak antar atom dalam jari-jari Bohr (a) energi bila satu keadaan saja yang dihitung (b) energi bila struktur resonansi diperhatikan (c) nilai hasil percobaan (d) energi bila spin dua elektronnya paralel (orbital antibonding).

b Pendekatan ikatan valensi

Marilah kita perhatikan metoda Heitler dan London dengan detail. Bila dua atom hidrogen dalam keadaan dasar pada jarak tak hingga satu sama lain, fungsi gelombang sistemnya adalah $1s_1(1)1s_2(2)$ (yang berkaitan dengan keadaan dengan elektron 1 berkaitan dengan proton 1 dan elektron 2 berhubungan dengan proton 2 sebagaimana diperlihatkan di gambar 3.5(a) (atau $1s_1(2)1s_2(1)$ yang berkaitan dengan keadaan dimana elektron 2 terikat di proton 1 dan elektron 1 berikatan dengan proton 2 sebagaimana diperlihatkan gambar 3.5(b)). Bila dua proton mendekat, menjadi sukar untuk membedakan dua proton. Dalam kasus ini, sistemnya dapat didekati dengan mudah kombinasi linear dua fungsi gelombang. Jadi,

$$\Psi_+ = N_+ [1s_1(1)1s_2(2) + 1s_1(2)1s_2(1)] \quad (3.1)$$

$$\Psi_- = N_- [1s_1(1)1s_2(2) - 1s_1(2)1s_2(1)] \quad (3.2)$$

dengan N_+ dan N_- adalah konstanta yang menormalisasi fungsi gelombangnya⁹. Dengan menyelesaikan persamaan ini, akan diperoleh nilai eigen E_+ dan E_- yang berkaitan dengan gambar 3.6(a) dan 3.6(b).

Metoda yang dipaparkan di atas disebut dengan metoda ikatan valensi (valence-bond/VB). Premis metoda VB adalah molekul dapat diungkapkan dengan fungsi-fungsi gelombang atom yang menyusun molekul. Bila dua elektron digunakan bersama oleh dua inti atom, dan spin kedua elektronnya antiparalel, ikatan yang stabil akan terbentuk.

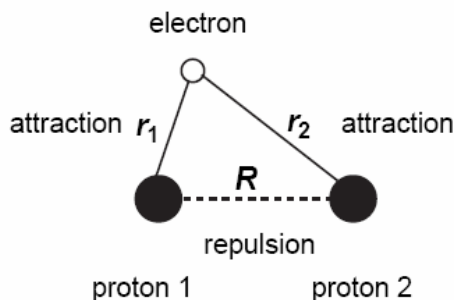
c Pendekatan orbital molekul

Metoda VB dikembangkan lebih lanjut oleh ilmuwan Amerika termasuk John Clarke Slater (1900-1978) dan Linus Carl Pauling (1901-1994). Namun, kini metoda orbital molekul (molecular orbital, MO) jauh lebih populer. Konsep dasar metoda MO dapat dijelaskan dengan mudah dengan mempelajari molekul tersederhana, ion molekul H_2^+ (gambar 3.7).

$$(-\hbar^2/8\pi^2m)\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (2.21)$$

maka,

$$(-\hbar^2/8\pi^2m)\nabla^2\Psi + e^2/4\pi\epsilon_0 [(-1/r_1) - (1/r_2) + (1/R)] \Psi = E\Psi \quad (3.3)$$



Gambar 3.7 Ion molekul hidrogen. Spesi ini adalah molekul terkecil, terdiri atas dua proton dan satu elektron.

⁹) Ingat bahwa Ψ^2 memberikan kebolehjadian menemukan elektron di dalam daerah tertentu. Bila Anda jumlahkan fungsi ini di seluruh daerah, Anda akan dapatkan kebolehjadian total menemukan elektron, yang harus sama dengan satu. Orbital biasanya dinormalisasi agar memenuhi syarat ini, yakni $\int \Psi^2 dx dy dz = 1$.

Fungsi gelombang sistem ini didapatkan dengan mensubstitusi potensialnya kedalam persamaan 2.21. Bila elektronnya di sekitar inti 1, pengaruh inti 2 dapat diabaikan, dan orbitalnya dapat didekati dengan fungsi gelombang 1s hidrogen di sekitar inti 1. Demikian pula, bila elektronnya di sekitar inti 2, pengaruh inti 1 dapat diabaikan, dan orbitalnya dapat didekati dengan fungsi gelombang 1s hidrogen di sekitar inti 2.

Kemudian kombinasi linear dua fungsi gelombang 1s dikenalkan sebagai orbital molekul pendekatan bagi orbital molekul H_2 . Untuk setiap elektron 1 dan 2, orbital berikut didapatkan.

$$\begin{aligned}\psi_+(1) &= a[1s_1(1) + 1s_2(1)] \\ \psi_+(2) &= a[1s_1(2) + 1s_2(2)]\end{aligned}\quad (3.4)$$

Orbital untuk molekul hidrogen haruslah merupakan hasil kali kedua orbital atom ini.

Jadi,

$$\begin{aligned}\Psi_+(1, 2) &= \psi_+(1) \cdot \psi_+(2) = a[1s_1(1) + 1s_2(1)] \times a[1s_1(2) + 1s_2(2)] \\ &= a^2[1s_1(1) 1s_1(2) + 1s_1(1) 1s_2(2) + 1s_1(2) 1s_2(1) + 1s_2(1) 1s_2(2)]\end{aligned}\quad (3.5)$$

Orbital ini melingkupi seluruh molekul, dan disebut dengan fungsi orbital molekul, atau secara singkat orbital molekul. Seperti juga, orbital satu elektron untuk atom disebut dengan fungsi orbital atom atau secara singkat orbital atom. Metoda untuk memberikan pendekatan orbital molekul dengan melakukan kombinasi linear orbital atom disebut dengan kombinasi linear orbital atom (linear combination of atomic orbital, LCAO).

Latihan 3.3 metoda VB dan MO

Perbedaan metoda VB dan MO terletak dalam hal seberapa luas kita memperhatikan keadaan elektronik molekulnya. Carilah perbedaan ini dengan membandingkan persamaan 3.1 dan 3.5.

Jawab

Kecuali konstanta, suku kedua dan ketiga dalam persamaan 3.5 identik dengan dua suku di persamaan 3.1. Keadaan elektronik yang dideskripsikan oleh suku-suku ini adalah keadaan molekul sebab setiap elektron dimiliki oleh orbital yang berbeda. Di pihak lain, suku pertama dan

keempat persamaan 3.5 meakili keadaan ionik molekul $H^+ - H^-$ sebab kedua elekktron mengisi orbital atom yang sama. Persamaan 3.1 tidak memiliki suku-suku ini, Jadi, teori MO mempertimbangkan keadaan ionik sementara metoda VN tidak.

3.4 Jenis ikatan kimia lain

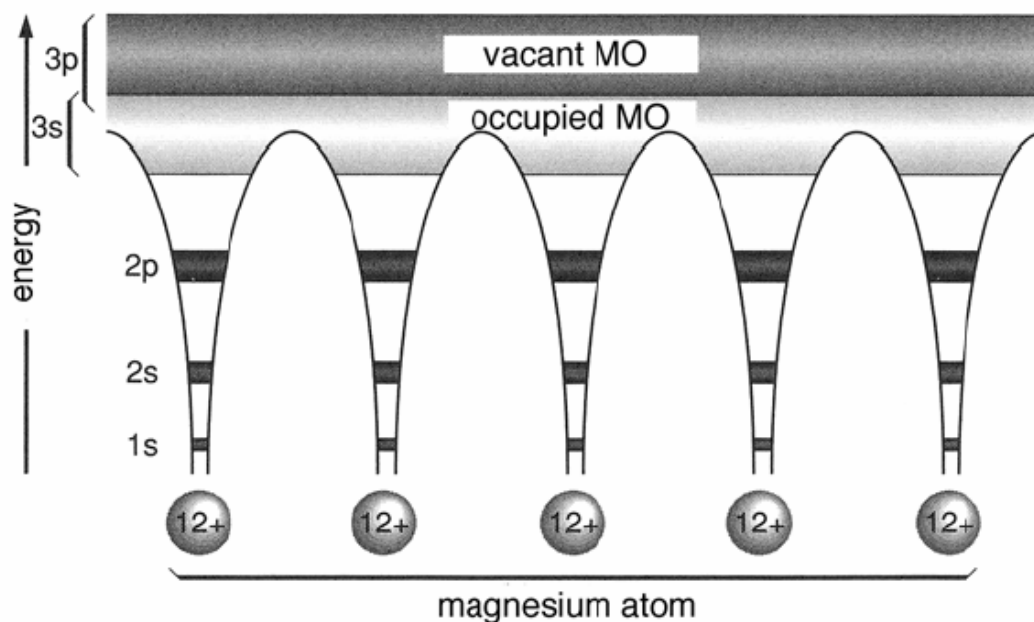
a Ikatan logam

Setelah penemuan elektron, daya hantar logam yang tinggi dijelaskan dengan menggunakan model **elektron bebas**, yakni ide bahwa logam kaya akan elektron yang bebas bergerak dalam logam. Namun, hal ini tidak lebih dari model. Dengan kemajuan mekanika kuantum, sekitar tahun 1930, teori MO yang mirip dengan yang digunakan dalam molekul hidrogen digunakan untuk masalah kristal logam.

Elektron dalam kristal logam dimiliki oleh orbital-orbital dengan nilai energi diskontinyu, dan situasinya mirip dengan elektron yang mengelilingi inti atom. Namun, dengan meingkatnya jumlah orbital atom yang berinteraksi banyak, celah energi dari teori MO menjadi lebih sempit, dan akhirnya perbedaan antar tingkat-tingkat energi menjadi dapat diabaikan. Akibatnya banyak tingkat energi akan bergabung membentuk pita energi dengan lebar tertentu. Teori ini disebut dengan **teori pita**.

Tingkat energi logam magnesium merupakan contoh teori pita yang baik (Gambar 3.8). Elektron yang ada di orbital 1s, 2s dan 2p berada di dekat inti, dan akibatnya terlokalisasi di orbital-orbital tersebut. Hal ini ditunjukkan di bagian bawah Gambar 3.8. Namun, orbital 3s dan 3p bertumpang tindih dan bercampur satu dengan yang lain membentuk MO. MO ini diisi elektron sebagian, sehingga elektron-elektron ini secara terus menerus dipercepat oleh medan listrik menghasilkan arus listrik. Dengan demikian, magnesium adalah **konduktor**.

Bila orbital-orbital valensi (s) terisi penuh, elektron-elektron ini tidak dapat digerakkan oleh medan listrik kecuali elektron ini lompat dari orbital yang penuh ke orbital kosong di atasnya. Hal inilah yang terjadi dalam **isolator**.

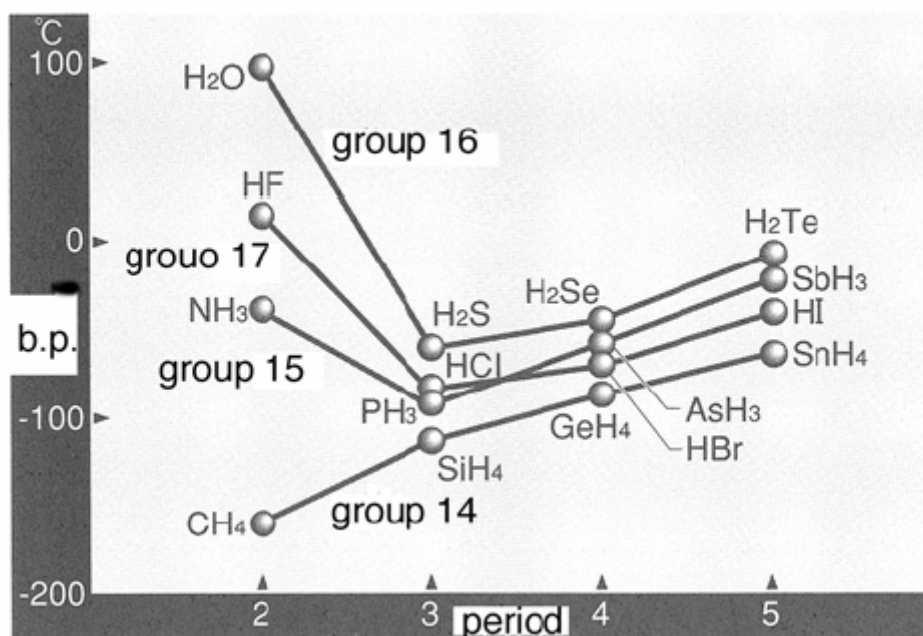


Gambar 3.8 Representasi skematik MO logam magnesium. Orbital 1s, 2s dan 2p terlokalisasi, tetapi orbital 3s dan 3p bertumpangtindih membentuk struktur pita.

b Ikatan hidrogen

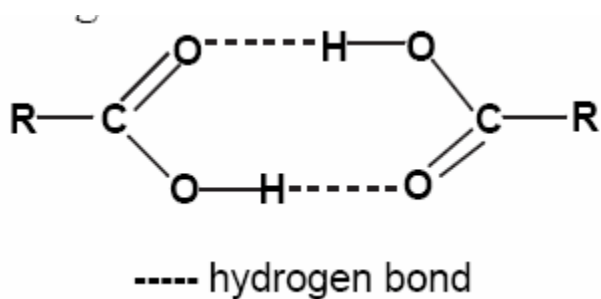
Awalnya diduga bahwa alasan mengapa hidrogen fluorida HF memiliki titik didih dan titik leleh yang lebih tinggi dibandingkan hidrogen halida lain (gambar 3.9) adalah bahwa HF ada dalam bentuk polimer. Alasan tepatnya tidak begitu jelas untuk kurun waktu yang panjang. Di awal tahun 1920-an, dengan jelas diperlihatkan bahwa polimer terbentuk antara dua atom fluorin yang mengapit atom hidrogen.

Sangat tingginya titik didih dan titik leleh air juga merupakan masalah yang sangat menarik. Di awal tahun 1930-an, ditunjukkan bahwa dua atom oksigen membentuk ikatan yang mengapit hidrogen seperti dalam kasus HF (gambar 3.9). Kemudian diketahui bahwa ikatan jenis ini umum didapatkan dan disebut dengan **ikatan hidrogen**.



Gambar 3.9 Titik didih senyawa-senyawa hidrogen. Terlihat bahwa titik didih senyawa yang terbentuk oleh unsur periode kedua (N, O, F) menyimpang dari senyawa unsur segolongannya.

Ikatan hidrogen dengan mudah terbentuk bila atom hidrogen terikat pada atom elektronegatif seperti oksigen atau nitrogen. Fakta bahwa beberapa senyawa organik dengan gugus hidroksi –OH atau gugus amino –NH₂ relatif lebih larut dalam air disebabkan karena pembentukan ikatan hidrogen dengan molekul air. Dimerisasi asam karboksilat seperti asam asetat CH₃COOH juga merupakan contoh yang sangat baik adanya ikatan hidrogen.



c Ikatan Van der Waals

Gaya dorong pembentukan ikatan hidrogen adalah distribusi muatan yang tak seragam dalam molekul, atau polaritas molekul (dipol permanen). Polaritas molekul adalah sebab agregasi molekul menjadi cair atau padat. Namun, molekul non polar semacam metana CH₄, hidrogen H₂ atau He

(molekul monoatomik) dapat juga dicairkan, dan pada suhu yang sangat rendah, mungkin juga dipadatkan. Hal ini berarti bahwa ada gaya agregasi antar molekul-molekul ini.. Gaya semacam ini disebut dengan **gaya antarmolekul**.

Ikatan hidrogen yang didiskusikan di atas adalah salah satu jenis **gaya antarmolekul**. Gaya antarmolekul khas untuk molekul non polar adalah gaya van der Waals. Asal usul gaya ini adalah distribusi muatan yang sesaat tidak seragam (dipol sesaat) yang disebabkan oleh fluktuasi awan elektron di sekitar inti. Dalam kondisi yang sama, semakin banyak jumlah elektron dalam molekul semakin mudah molekul tersebut akan dipolarisasi sebab elektron-elektronnya akan tersebar luas. Bila dua awan elektron mendekati satu sama lain, dipol akan terinduksi ketika awan elektron mempolarisasi sedemikian sehingga menstabilkan yang bermuatan berlawanan. Dengan gaya van der Waals suatu sistem akan terstabilkan sebesar 1 kkal mol^{-1} . Bandingkan harga ini dengan nilai stabilisasi yang dicapai dengan pembentukan ikatan kimia (dalam orde $100 \text{ kkal mol}^{-1}$). Kimiawan kini sangat tertarik dengan supramolekul yang terbentuk dengan agregasi molekul dengan gaya antarmolekul.

Latihan

3.1 Kekuatan ikatan ion

Energi interaksi antara dua muatan listrik Q_1 dan Q_2 (keduanya adalah bilangan bulat positif atau negatif) yang dipisahkan dengan jarak r (nm) adalah $E = 2,31 \times 10^{-19} Q_1 Q_2 / r$ (J nm). Hitung energi interaksi untuk kasus: (1) interaksi antara Na^+ dan Cl^- dengan $r = 0,276 \text{ nm}$; (2) interaksi antara Mg^{2+} dan O^{2-} dengan $r = 0,25 \text{ nm}$.

3.1 Jawab

$$(1) E = 2,31 \times 10^{-19} (+1)(-1)/(0,276) = -8,37 \times 10^{-19} \text{ (J)}; \text{ atau untuk per mol,}$$

$$E(\text{mol}) = -8,37 \times 10^{-19} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ J} = 5,04 \times 10^5 \text{ J} = 504,0 \text{ kJ.}$$

$$(2) E = 2,31 \times 10^{-19} (+2)(-2)/(0,205) = -4,51 \times 10^{-18} \text{ (J)}; \text{ atau per mol,}$$

$$E(\text{mol}) = -4,51 \times 10^{-18} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ J} = 2,71 \times 10^5 \text{ J} = 271,0 \text{ kJ}$$

Alasan mengapa yang kedua lebih besar adalah lebih besarnya muatan ion dan kedua karena jarak antar ionnya lebih pendek.

3.2 Kepolaran ikatan

Besarnya kepolaran ikatan, yakni besarnya distribusi pasangan elektron yang tidak merata, ditentukan oleh perbedaan ke-elektronegativan dua atom yang membentuk ikatan. Susunlah ikatan-ikatan berikut berdasarkan kenaikan kepolarannya. Anda dapat menggunakan Tabel 5.7 untuk melihat nilai keelektronegativannya.

H-H, O-H, Cl-H, S-H, F-H

3.2 Jawab

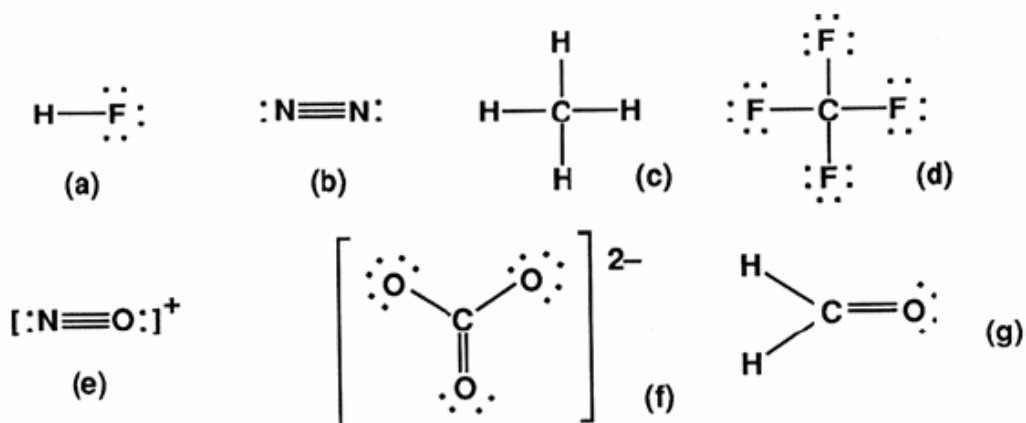
H-H < S-H < Cl-H < O-H < F-H

3.3 Rumus struktur Lewis

Dengan mengikuti aturan oktet, tuliskan rumus struktur Lewis senyawa-senyawa berikut:

(a) hidrogen fluorida HF (b) nitrogen N₂ (c) metana CH₄ (d) karbon tetrafluorida CF₄ (e) kation nitrosil NO⁺ (f) ion karbonat CO₃²⁻ (g) asetaldehida HCHO

3.3 Jawab



3.4 Senyawa-senyawa boron-nitrogen

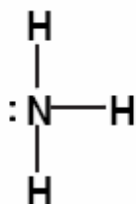
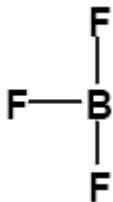
Jawablah pertanyaan-pertanyaan berikut:

- (1) Tuliskan konfigurasi elektron boron dalam keadaan dasar.
- (2) Gambarkan rumus struktur Lewis BF_3 .
- (3) Gambarkan rumus struktur Lewis NH_3 .
- (4) Reaksi antara NH_3 dan BF_3 menghasilkan senyawa adisi. Jelaskan mengapa reaksi ini berlangsung, dan sarankan struktur senyawa adisinya.

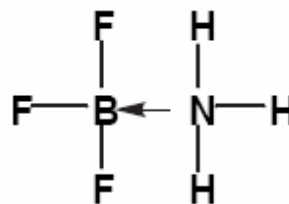
3.4 Jawab

(1) $1s^2 2s^2 3p^1$

(2), (3)



(4)



4 Bentuk Molekul

Samapai di sini, penyusun zat diungkapkan dalam rumus dengan simbol unsur dan ikatan dalam dua dimensi. Konsep atom karbon asimetri di SMA juga mungkin dibahas, walau biasanya jarang mendalam. Umumnya, struktur molekul dianggap datar. Kini kita akan membahas, bahwa struktur zat dapat dianggap obyek tiga dimensi, dan molekul planar adalah kekecualian. Lebih lanjut, faktor-faktor yang menentukan struktur tiga dimensi zat akan dipelajari. Bab ini akan membahas beberapa senyawa anorganik dan organik khas sebagai contoh. Penting untuk mempelajari stereokimia untuk memahami masalah penting dalam kimia modern, khususnya untuk mengetahui hubungan struktur dan fungsi molekul.

4.1 Struktur molekul sederhana

Ikatan ionik dibentuk oleh tarikan elektrostatik antara kation dan anion. Karena medan listrik suatu ion bersimetri bola, ikatan ion tidak memiliki karakter arah. Sebaliknya, ikatan kovalen dibentuk dengan tumpang tindih orbital atom. Karena tumpang tindih sedemikian sehingga orbital atom dapat mencapai tumpang tindih maksimum, ikatan kovalen pasti bersifat terarah. Jadi bentuk molekul ditentukan oleh sudut dua ikatan, yang kemudian ditentukan oleh orbital atom yang terlibat dalam ikatan.

Paparan di atas adalah pembahasan umum struktur molekul. Struktur molekul sederhana dapat disimpulkan dari pertimbangan stereokimia sederhana yang akan dijelaskan di bab ini.

a Teori tolakan pasangan elektron valensi

Di tahun 1940, Sidgwick mengusulkan teori yang disebut dengan Teori tolakan pasangan elektron valensi [*valence shell electron pair repulsion* (VSEPR)], yang karena sifat kualitatifnya sangat mudah dipahami. Teorinya sangat cocok untuk memprediksi struktur senyawa berjenis XY_m . Menurut teori ini, jumlah pasangan elektron menentukan penyusunan pasangan-pasangan elektron di sekitar atom pusat molekul. Terdapat gaya tolak elektrostatik antara dua pasangan elektron yang cenderung menolak orbital atom sejauh mungkin satu sama lain. Karena pasangan elektron menempati orbital atom, pasangan elektron bebas juga mempunyai dampak yang sama dengan pasangan elektron ikatan. Dengan kata lain, pasangan elektron bebas dan pasangan elektron ikatan juga tolak menolak sejauh mungkin.

SENYAWA DENGAN ATOM PUSAT DIVALEN

Menurut teori VSEPR, dua pasangan elektron yang dimiliki atom pusat divalen akan terpisah sejauh mungkin bila sudut ikatannya 180° . Dengan kata lain, molekulnya akan memiliki struktur linear. Faktanya, berilium khlorida BeCl_2 , dengan atom pusat divalen, adalah molekul linear. Seperti akan didiskusikan kemudian, beberapa senyawa seperti karbon dioksida $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ dan alena $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ juga linear seolah memiliki atom pusat divalen.

SENYAWA DENGAN ATOM PUSAT TRIVALEN

Bila teori VSEPR berlaku juga untuk senyawa dengan atom pusat trivalen seperti boron trikhlorida BCl_3 , sudut ikatan $\angle \text{Cl-B-Cl}$ akan bernilai 120° dengan empat atom itu berada dalam bidang yang sama. Struktur trigonal planar juga diamati di timah khlorida, SnCl_3 . Catat juga bahwa struktur segitiga juga diamati di etilena $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, ion nitrat NO_3^- dan sulfur dioksida SO_2 .

SENYAWA DENGAN ATOM PUSAT TETRAVALEN

Teori karbon tetrahedral diusulkan oleh kimiawan Belanda Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) dan kimiawan Perancis Joseph Achille Le Bel (1847-1930), yang menyempurnakan teorinya hampir pada saat yang bersamaan. Kesimpulan yang sama juga dapat secara otomatis didapatkan dari teori VSEPR. Misalnya untuk metana, struktur yang akan memiliki tolakan antar pasangan elektron yang minimal didapatkan untuk geometri tetrahedron dengan sudut $109,5^\circ$, yang jelas lebih besar dari bujur sangkar yang bersudut 90° . Menariknya ion amonium NH_4^+ dengan atom nitrogen sebagai atom pusat juga tetrahedral seperti metana. Bila pasangan elektron bebas juga dihitung, atom nitrogen dari amonia NH_3 dan atom oksigen dalam air H_2O juga dapat dianggap tetravalen. Namun di molekul-molekul ini tidak didapat tetrahedral sempurna, sudut ikatan $\angle \text{H-NH}$ adalah 106° dan $\angle \text{H-O-H}$ adalah $104,5^\circ$. Fakta ini menyarankan hubungan kualitatif berikut.

Kekuatan relatif tolakan

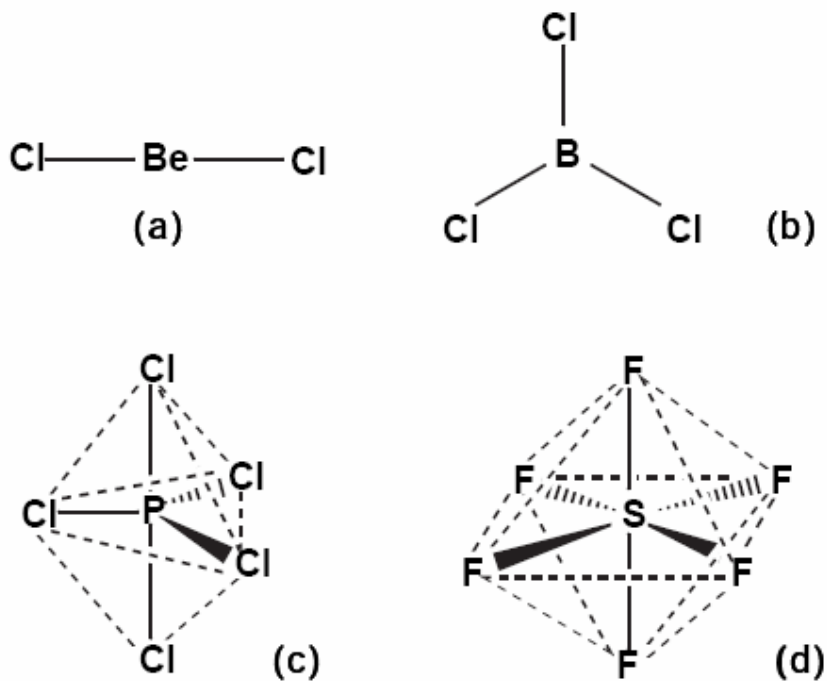
Pasangan elektron bebas (PEB)-PEB > PEB- Pasangan elektron ikatan (PEI) > PEI-PEI

Beberapa ion poliatomik semacam SO_4^{2-} dan SO_3^{2-} juga memiliki struktur tetrahedral.

SENYAWA DENGAN VALENSI LEBIH TINGGI DARI EMPAT

Struktur senyawa dengan atom pusat memiliki valensi lebih besar dari empat juga dapat dijelaskan dengan teori VSEPR. Senyawa pentavalen memiliki struktur trigonal bipiramidal. Senyawa khas jenis ini adalah fosfor pentaklorida PCl_5 . Senyawa dengan atom pusat heksavalen berstruktur oktahedral, yang identik dengan bujur sangkar bipiramid. Contoh yang baik adalah belerang heksafluorida SF_6 . Dalam kasus senyawa heptavalen, situasinya sama dan strukturnya adalah pentagonal bipiramid.

Ketika menggunakan teori ini, dalam senyawa yang strukturnya ditentukan pasangan elektron bebas harus diikutsertakan sebagai bagian pasangan elektron yang menentukan struktur. Misalnya untuk IF_5 dan ICl_4 hal ini sangat penting. Di Gambar 4.1 ditunjukkan beberapa struktur senyawa khas.



Gambar 4.1 Struktur beberapa senyawa anorganik khas: (a) linear BeCl_2 ; (b) segitiga BCl_3 ; (c) segitiga bipiramid PCl_5 ; (d) oktahedron SF_6 .

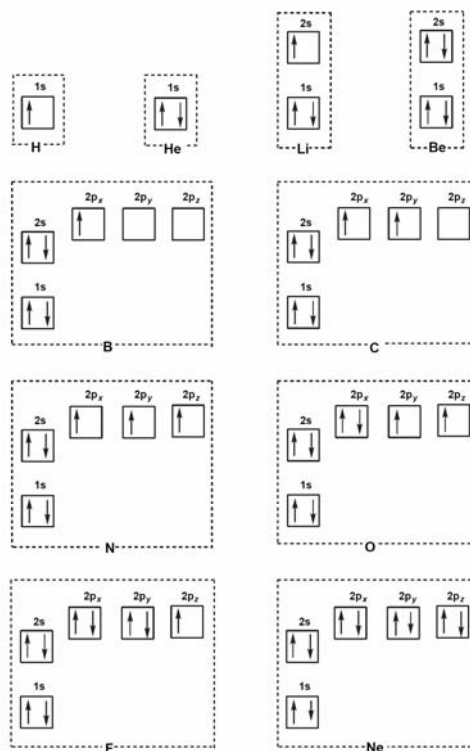
Latihan Prediksi struktur berdasarkan teori VSEPR

Prediksikan struktur spesi kimia berikut dengan teori VSEPR: (a) SO_2 , (b) SO_3 (c) SO_4^{2-}

Jawab: (a) segitiga, (b) piramidal, (c) tetrahedral

b Hibridisasi orbital atom

Diharapkan bahwa berilium khlorida BeCl_2 dan timah (II) khlorida SnCl_2 akan memiliki struktur yang mirip karena memiliki rumus molekul yang mirip. Namun, ternyata senyawa pertama berstruktur linear sedang yang kedua bengkok. Hal ini dapat dijelaskan dengan perbedaan orbital atom yang digunakan. Bila elektron-elektron mengisi orbital atom mengikuti prinsip Aufbau, elektron akan mengisi orbital atom yang berenergi terendah. Dua elektron diizinkan mengisi satu orbital. Menurut prinsip Pauli, tidak ada elektron yang memiliki satu set bilangan kuantum yang tepat sama (Bab 2.4 (d)). Masalah yang timbul adalah akan diletakkan di mana elektron ke-empat atom karbon. Telah ditetapkan bahwa konfigurasi elektron terendah atom adalah konfigurasi dengan jumlah elektron tak berpasangan maksimum dan masih tetap diizinkan oleh aturan Pauli dalam set orbital dengan energi yang sama (dalam kasus karbon adalah tiga orbital $2p$). Dalam kasus ini awalnya semua elektron akan memiliki bilangan kuantum spin yang sama (yakni, $+1/2$ atau $-1/2$) (Gambar 4.2).



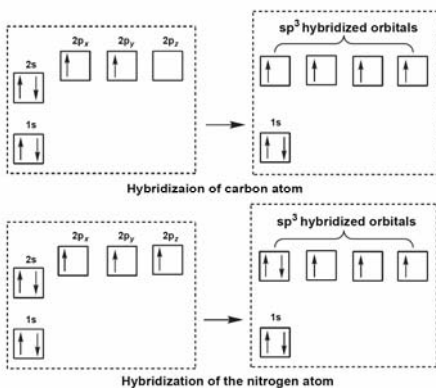
Gambar 4.2 Konfigurasi elektron atom; dari hidrogen samapai neon. Orbital secara berangsur diisi dengan cara seperti yang dibahas di bawah ini.

Berilium adalah atom dengan dua elektron valensi dan konfigurasi elektron ($1s^2 2s^2$). Agar berilium membentuk ikatan sebagai atom divalen, orbital 2s dan 2p harus membentuk pasangan orbital terhibridisasi sp. Karena kedua orbital hibrida sp membentuk sudut ikatan 180° , BeCl_2 dengan demikian linear.

Mirip dengan itu, boron yang memiliki tiga elektron valensi dan konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^1$; atau secara sederhana ditulis $1s^2 2s^2 2p$. Untuk membentuk ikatan dengan valensi tiga, konfigurasi elektronnya harus ($1s^2 2s 2p_x 2p_y$). Satu orbital 2s dan dua orbital 2p akan membentuk orbital terhibridisasi sp^2 . Karena sudut ikatan antara dua orbital hibrida sp^2 adalah 120° , BCl_3 berstruktur segitiga.

Dalam kasus senyawa karbon, strukturnya dijelaskan dengan mengasumsikan empat orbital sp^3 ekuivalen terbentuk dari satu orbital 2s dan tiga orbital 2p. Atom karbon memiliki empat elektron valensi, dan konfigurasi elektronnya adalah $1s^2 2s^2 2p^2$, dan untuk membentuk atom tetravalen, konfigurasi elektronnya harus berubah menjadi ($1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$). Dengan hibridisasi, empat orbital hibrida sp^3 yang ekuivalen akan terbentuk. Sudut ikatan yang dibuat oleh dua orbital hibrida sp^3 adalah $109,5^\circ$ (sudut tetrahedral). Inilah alasan mengapa metana berstruktur tetrahedral.

Untuk kasus senyawa nitrogen, amonia NH_3 misalnya, empat dari lima elektron valensi atom nitrogen akan menempati empat orbital hibrida sp^3 seperti ditunjukkan di Gambar 4.3. Satu elektron valensi yang tersisa akan menempati satu orbital hibrida yang telah diisi satu elektron. Jadi spin elektron kedua ini harus berlawanan dengan spin elektron pertama. Akibatnya atom nitrogen akan trivalen dengan satu pasangan elektron bebas.



Gambar 4.3 Hibridisasi orbital atom karbon dan nitrogen.

Dalam kasus fosfor, ada dua kasus. Dalam satu kasus atom fosfornya trivalen dengan satu pasang elektron bebas seperti nitrogen, dan di satu kasus lain fosfornya pentavalen dengan orbital hibrida dsp^3 . Fosfor pentavalen memiliki struktur trigonal bipiramidal. Ion kompleks dengan ion nikel atau kobal sebagai atom pusat berkoordinasi enam dengan struktur oktahedral.

Sebagaimana didiskusikan di atas, baik teori VSEPR maupun hibridisasi orbital atom akan memberikan kesimpulan struktur molekul dan ion yang sama. Walaupun teori VSEPR hanya bergantung pada tolakan antar pasangan elektron, dan teori hibridisasi memberikan justifikasi teoritisnya.

4.2 Struktur senyawa karbon

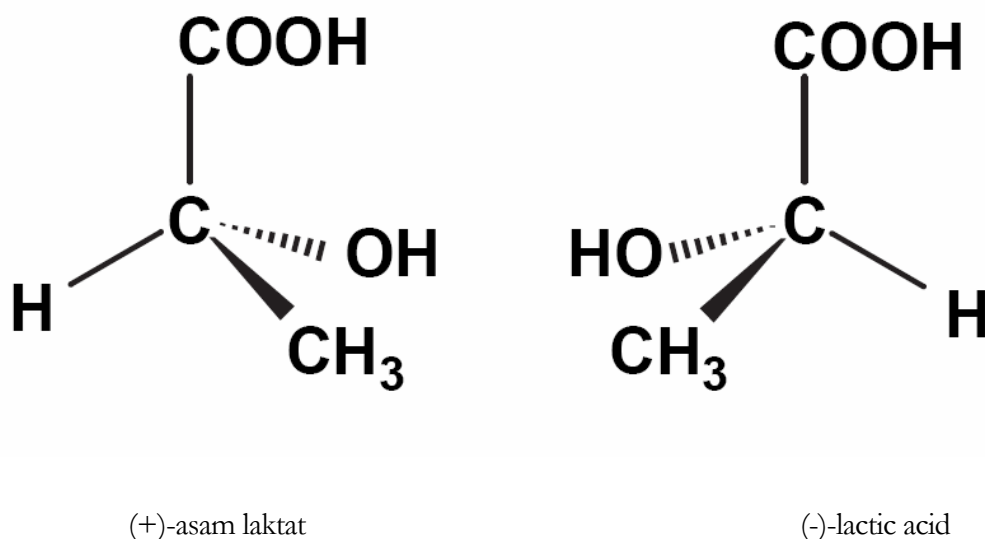
a Keisomeran karena atom karbon asimetrik, keisomeran optik

Sebelum ada teori valensi, kimiawan/fisiologis Perancis Louis Pasteur (1822-1895) telah mengenali pengaruh struktur molekul individual pada sifat gabungan molekul. Ia berhasil memisahkan asam rasemat tartarat (sebenarnya garam natrium amonium) menjadi (+) dan (-) berdasarkan arah muka hemihedral kristalnya (1848).

Kedua senyawa memiliki sifat fisika (misalnya titik leleh) dan kimia yang sama, tetapi ada perbedaan dalam sifat optik dalam larutan masing-masing senyawa. Keduanya memutar bidang polarisasi cahaya, dengan kata lain mempunyai **keaktifan optik**. **Rotasi jenis** kedua senyawa, yang mengukur kekuatan rotasi kedua senyawa, memiliki nilai absolut yang sama, namun tandanya berlawanan. Karena molekul berada bebas dalam larutan, perbedaan ini tidak dapat dijelaskan karena perbedaan struktur kristal. Sayangnya waktu itu, walaupun teori atom sudah ada, teori valensi belum ada. Dengan kondisi seperti ini Pasteur tidak dapat menjelaskan penemuannya.

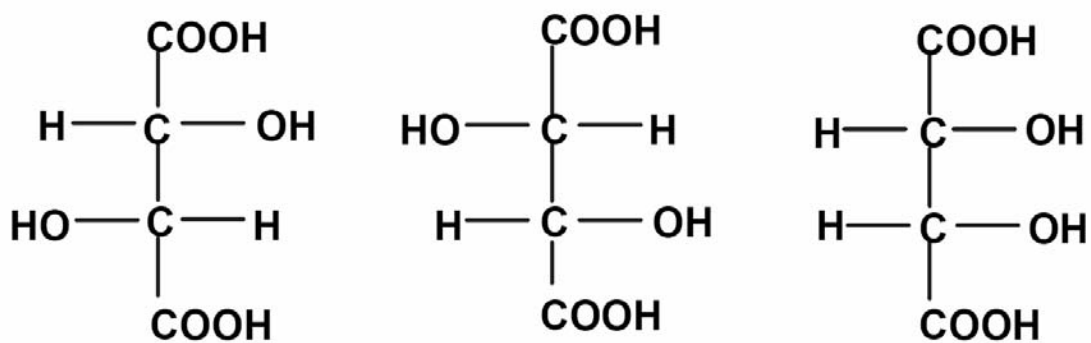
Di tahun 1860-an, kimiawan Jerman Johannes Adolf Wislicenus (1835-1902) menemukan bahwa dua jenis asam laktat yang diketahui waktu itu keduanya adalah asam α -hidroksipropanoat $CH_3CH(OH)COOH$, bukan asam β -hidroksipropanoat $HOCH_2CH_2COOH$. Ia lebih lanjut menyarankan bahwa konsep baru untuk stereoisomer harus dibuat untuk menjelaskan fenomena ini. Konsep baru ini menyatakan bahwa kedua senyawa yang memiliki rumus struktur yang sama dalam dua dimensi dapat menjadi stereoisomer bila susunan atom-atomnya di ruang berbeda.

Di tahun 1874, van't Hoff dan Le Bel secara independen mengusulkan teori atom karbon tetrahedral. Menurut teori ini, kedua asam laktat yang dapat digambarkan di Gambar 4.4. Salah satu asam laktat adalah bayangan cermin asam laktat satunya. Dengan kata lain, hubungan kedua senyawa seperti hubungan tangan kanan dan tangan kiri, dan oleh karena itu disebut dengan antipoda atau enantiomer. Berkat teori van't Hoff dan Le Bel, bidang kimia baru, stereokimia, berkembang dengan cepat.



Gambar 4.4 Stereoisomer asam laktat.
Kedua isomer atau antipoda, berhubungan layaknya tangan kanan dan kiri

Pada atom karbon pusat di asam laktat, empat atom atau gugus yang berbeda terikat. Atom karbon semacam ini disebut dengan **atom karbon asimetrik**. Umumnya, jumlah stereoisomer akan sebanyak 2^n , n adalah jumlah atom karbon asimetrik. Asam tartarat memiliki dua atom karbon asimetrik. Namun, karena keberadaan simetri molekul, jumlah stereoisomernya kurang dari 2^n , dan lagi salah satu stereoisomer secara optik tidak aktif (Gambar 4.5). Semua fenomena ini dapat secara konsisten dijelaskan dengan teori atom karbon tetrahedral.



(+)-asam tartarat

(-)-asam tartarat

meso-asam tartarat

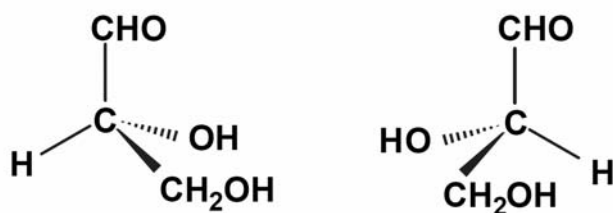
Gambar 4.5 Stereoisomer asam tartarat

(+)-asam tartarat dan (-)-asam tartarat membentuk pasangan enantiomer. Namun karena adanya simetri, meso-asam tartarat secara optik tidak aktif.

Latihan 4.2 Gliseraldehida

Gambarkan perspektif gliseraldehida $\text{OHCCHOHCH}_2\text{OH}$, gula paling sederhana, seperti cara yang ditunjukkan pada gambar 4.4.

Jawab.



Catat ada banyak cara lain untuk menggambarkannya.

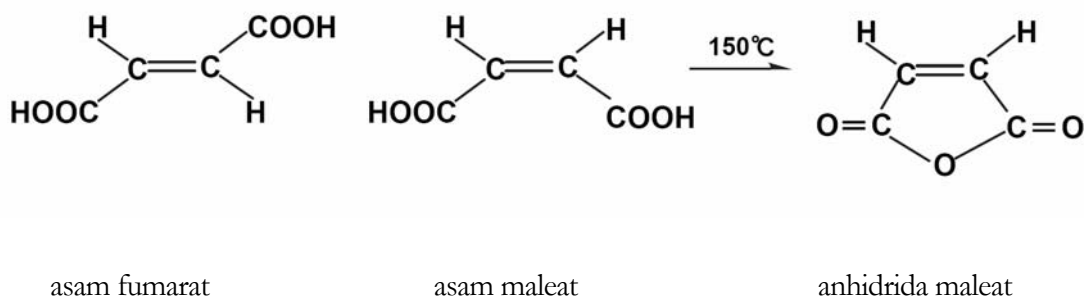
b Isomer geometri

Van't Hoff menjelaskan keisomeran asam fumarat dan maleat karena batasan rotasi di ikatan ganda, suatu penjelasan yang berbeda dengan untuk keisomeran optik. Isomer jenis ini disebut dengan **isomer geometri**. Dalam bentuk **trans** substituenya (dalam kasus asam fumarat dan

maleat, gugus karboksil) terletak di sisi yang berbeda dari ikatan rangkap, sementara dalam isomer **cis**nya substituenya terletak di sisi yang sama.

Dari dua isomer yang diisoasi, van't Hoff menamai isomer yang mudah melepaskan air menjadi anhidrida maleat isomer cis sebab dalam isomer cis kedua gugus karboksi dekat satu sama lain. Dengan pemanasan sampai 300 °C, asam fumarat berubah menjadi anhidrida maleat. Hal ini cukup logis karena prosesnya harus melibatkan isomerisasi cis-trans yang merupakan proses dengan galangan energi yang cukup tinggi (Gambar 4.6).

Karena beberapa pasangan isomer geometri telah diketahui, teori isomer geometri memberikan dukunagn yang baik bagi teori struktural van't Hoff.

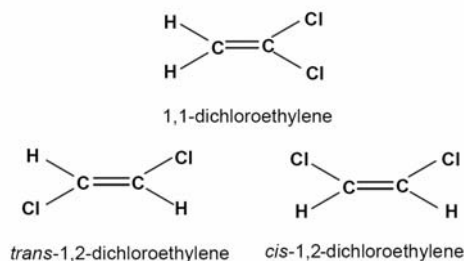


Gambar 4.6 Isomer geometri
asam maleat (bentuk cis) mempunyai dua gugus karboksil yang dekat, dan mudah melepas air mnejadi anhidrida (anhidrida maleat).

Latihan 4.3 Isomer dikhloroetilena

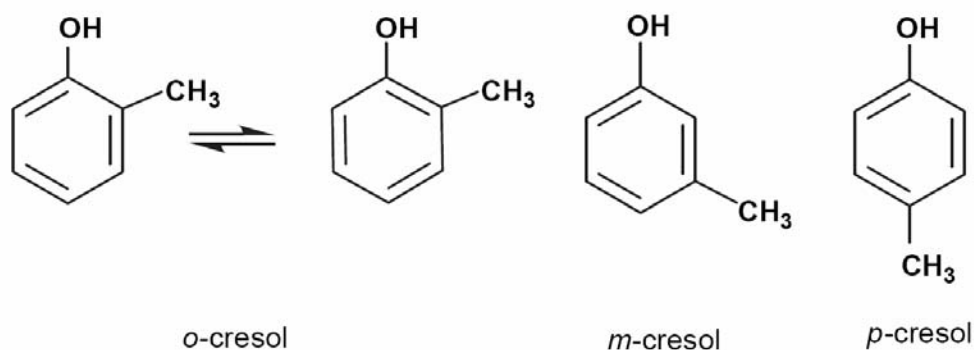
Gambarkan rumus struktur semua isomer dikhloroetilena $C_2H_2Cl_2$.

Jawab: Dua atom khlorin dapat terikat pada atom karbon yang sama, atau pada atom karbon yang berbeda. Dan pada kasus yang kedua akan ada isomer geometri.



c Struktur benzen

Struktur benzen menjadi enigma beberapa tahun. Di tahun 1865, Kekulé mengusulkan struktur siklik planar dengan tiga ikatan tunggal dan tiga ikatan ganda yang terhubung secara bergantian. Strukturnya disebut dengan struktur Kekulé. Bukti struktur semacam ini datang dari jumlah isomer benzen tersubstitusi. Dengan struktur Kekulé, akan ada tiga isomer kresol, yakni, o-, m- dan p-kresol (Gambar 4.7).



Gambar 4.7 Isomer kresol, Ada tiga isomer, o-, m-, dan p-kresol bergantung pada lokasi substituenya (CH_3 dan OH). Ada dua isomer o-kresol.

Struktur Kekulé tidak dapat menyelesaikan semua masalah yang berkaitan dengan struktur benzene. Bila benzene memiliki struktur seperti yang diusulkan Kekulé, akan ada dua isomer o-kresol, yang tidak diamati. Kekulé mempostulatkan bahwa ada kesetimbangan cepat, yang disebut dengan resonansi antara kedua struktur. Istilah resonansi kemudian digunakan dalam mekanika kuantum.

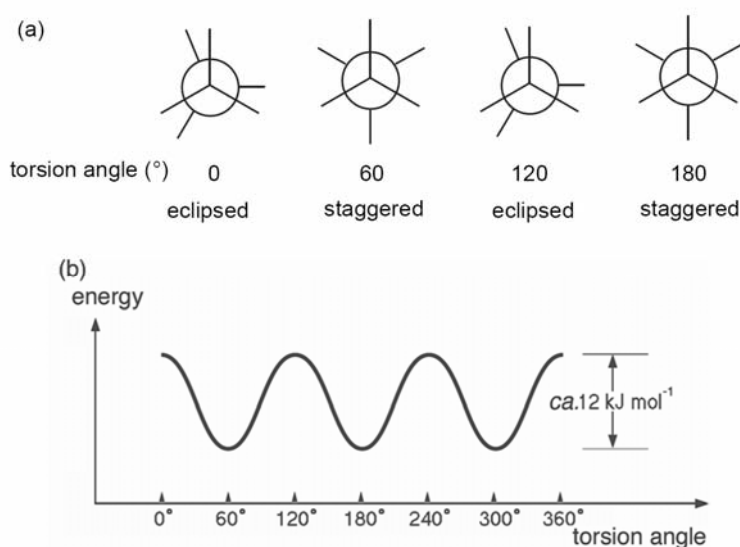
d Struktur etana: analisis konformasional

Teori atom karbon tetrahedral dan struktur benzene memberikan fondasi teori struktur senyawa organik. Namun, van't Hoff dan kimiawan lain mengenali bahwa masih ada masalah yang tersisa dan tidak dapat dijelaskan dengan teori karbon tetrahedral. Masalah itu adalah keisomeran yang disebabkan oleh adanya rotasi di sekitar ikatan tunggal.

Bila rotasi di sekitar ikatan C-C dalam 1,2-dikloroetana $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ terbatas sebagaimana dalam kasus asam fumarat dan maleat, maka akan didapati banyak sekali isomer. Walaupun van't Hoff awalnya menganggap adanya kemungkinan seperti itu, ia akhirnya menyimpulkan bahwa

rotasinya bebas (**rotasi bebas**) karena tidak didapati isomer rotasional akibat batasan rotasi tersebut. Ia menambahkan bahwa struktur yang diamati adalah rata-rata dari semua struktur yang mungkin.

Di tahun 1930-an dibuktikan dengan teori dan percobaan bahwa rotasi di sekitar ikatan tunggal tidak sepenuhnya bebas. Dalam kasus etana, tolakan antara atom hidrogen yang terikat di atom karbon dekatnya akan membentuk halangan bagi rotasi bebas, dan besarnya tolakan akan bervariasi ketika rotasi tersebut berlangsung. Gambar 4.8(a) adalah proyeksi Newman etana, dan Gambar 4.8(b) adalah plot energi-sudut torsi.



Gambar 4.8 Analisis konformasional. Dalam gambar (a) (proyeksi Newman), Anda dapat melihat molekul di arah ikatan C-C. Atom karbon depan dinyatakan dengan titik potong tiga garis pendek (masing-masing mewakili ikatan CH) sementara lingkaran mewakili atom karbon yang belakang. Keseluruhan gambar akan berkaitan dengan proyeksi molekul di dinding di belakangnya. Demi kesederhanaan atom hidrogennya tidak digambarkan (b) Bila sudut torsinya 0°, 120°, 240° dan 360°, bagian belakang molekul “berimpitan” *eclipsed* dengan bagian depan. Bila anda menggambarkan proyeksi Newman dengan tepat berimpit, anda sama sekali tidak dapat melihat bagian belakang. Secara konvensi, bagian belakang diputar sedikit agar dapat dilihat.

Bila sudut rotasi (sudut torsi) 0°, 60°, 120° dan 180°, energi molekul kalau tidak maksimum akan minimum. Struktur (konformasi) dengan sudut torsi 0° atau 120° disebut dengan bentuk *eklips*, dan konformasi dengan sudut torsi 60° atau 180° disebut bentuk *staggered*. Studi perubahan struktur molekular yang diakibatkan oleh rotasi di sekitar ikatan tunggal disebut dengan **analisis konformasional**. Analisis ini telah berkembang sejak tahun 1950-an hingga kini.

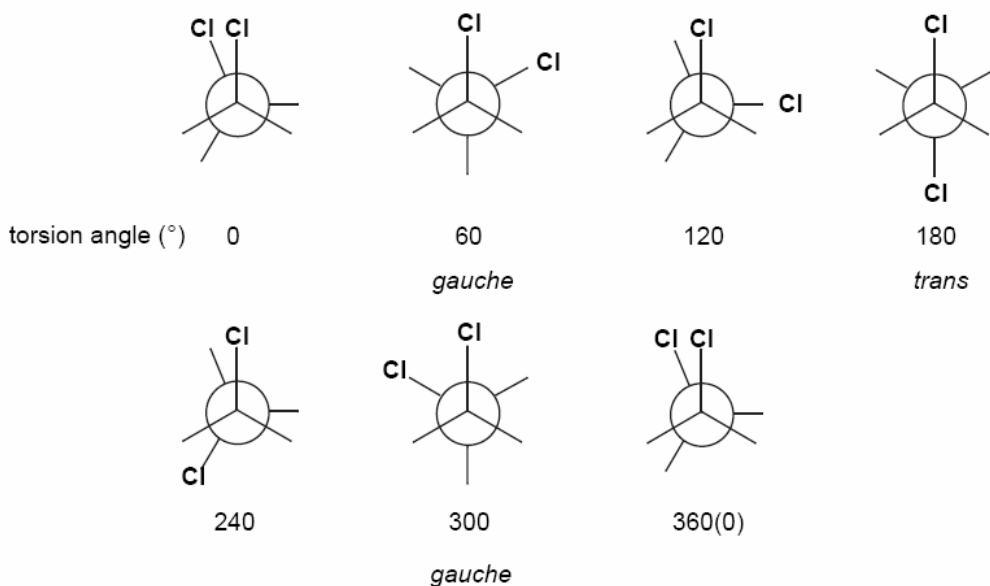
Analisis konformasional butana $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ atas rotasi di sekitar ikatan C-C pusat, mengungkapkan bahwa ada dua bentuk *staggered*. Bentuk *trans*, dengan dua gugus metil terminal di sisi yang berlawanan, berenergi $0,7 \text{ kkal mol}^{-1}$ lebih rendah (lebih stabil) daripada isomer *gauche* yang dua gugus metilnya berdekatan.

Hasil ini dapat diperluas ke senyawa-senyawa semacam pentana dan heksana yang memiliki lingkungan metilena tambahan, dan akhirnya pada poliolefin yang dibentuk oleh sejumlah besar metilen yang terikat. Dalam semua analisis ini, struktur *trans*, yakni struktur zig zag, adalah yang paling stabil. Namun, ini hanya benar dalam larutan. Untuk wujud padatnya faktor lain harus ikut diperhatikan.

Latihan 4.4 Analisis konformasional 1,2-dikhloroetana

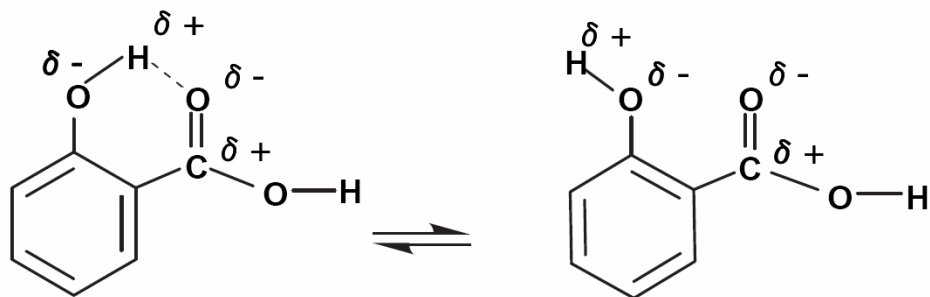
Lakukan analisis konformasional 1,2-dikhloroetan dengan memutar di sekitar ikatan C-C dan menggambarkan proyeksi Newman sebagaimana diperlihatkan di Gambar 4.8(a).

Jawab:



Sebagai rangkuman, struktur senyawa karbon terutama ditentukan oleh keadaan hibridisasi atom karbon yang terlibat. Bila banyak konformasi dimungkinkan oleh adanya rotasi di sekitar ikatan tunggal, konformasi yang paling stabil akan dipilih.

Bila molekulnya memiliki sisi polar, faktor lain mungkin akan terlibat. Interaksi tarik menarik antara sisi positif dan negatif akan mengakibatkan struktur dengan halangan sterik terbesar lebih stabil. Dalam kasus asam salisilat, ikatan hidrogen antara gugus hidroksi dan karboksi akan membuat struktur yang lebih rapat lebih stabil.



Gambar 4.9 Ikatan hidroegn dalam asam salisilat.

Walaupun struktur di sebelah kiri melibatkan lebih banyak tolakan sterik, ikatan hidrogen akan membuatnya lebih stabil.

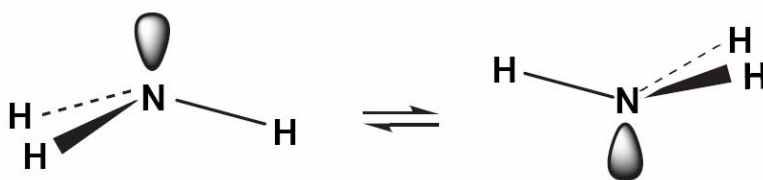
Sebagai kesimpulan, struktur senyawa karbon dapat dijelaskan dengan cukup baik bila berbagai faktor dipertimbangkan.

4.3 Struktur senyawa anorganik

Struktur banyak senyawa anorganik dapat dijelaskan dengan menggunakan teori VSEPR atau secara sederhana dengan teori valensi. Namun, beberapa senyawa anorganik yang tidak masuk dalam kelompok ini sangat penting baik dari sudut pandang teori maupun praktis. Beberapa senyawa ini akan didiskusikan di bawah ini.

AMONIA

Amonia NH_3 seolah diturunkan dari metana dengan menggantikan atom karbon dengan atom nitrogen dan salah satu atom hidrogen dengan pasangan elektron bebas. Jadi, amonia memiliki seolah struktur tetrahedral. Namun untuk memahami struktur amonia, anda harus mempertimbangkan inversi atom nitrogen. Perilaku amonia sangat mirip dengan payung yang tertiuap sehingga terbalik. Halangan inversinya hanya $5,8 \text{ kkal mol}^{-1}$, dan inversi amonia pada suhu kamar sangat cepat (Gambar 4.10).

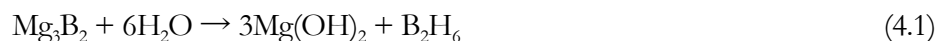


Gambar 4.10 4.10 Inversi amonia
Perilaku molekul sangat mirip dengan payung yang terbalik.

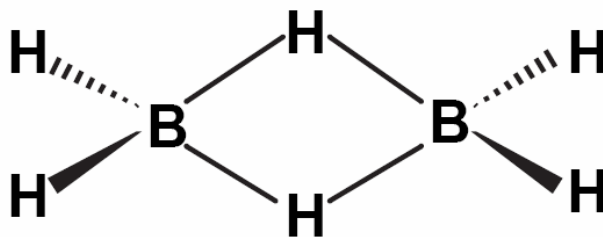
Secara prinsip, atom nitrogen dari amina yang mengikat tiga atom atau gugus yang berbeda dapat merupakan pusat asimetrik sebab nitrogen memiliki empat substituen termasuk pasangan elektron bebas. Namun karena adanya inversi ini, atom nitrogen tidak dapat menjadi pusat asimetrik..

DIBORAN

Diharapkan reaksi antara magnesium borida dan air akan menghasilkan boron trihidrida BH_3 . Namun, yang didapatkan adalah diboran B_2H_6 . Nampaknya senyawa ini tidak dapat dijelaskan dengan teori valensi sederhana, dan banyak sekali usaha telah dilakukan untuk mengelusidasi anomali ini.



Kini telah dibuktikan bahwa senyawa ini memiliki struktur aneh sebagai berikut.



Gambar 4.11 Struktur diboran. Poin utama struktur ini adalah ikatan tiga pusat, dua elektron.

Kerangka molekulnya adalah jajaran genjang yang terbentuk dari dua atom boron dan dua atom hidrogen, dan atom hidrogen terikat pada dua atom boron disebut dengan hidrogen jembatan. Empat ikatan B-H terminal secara esensi terbentuk dari tumpang tindih orbital 1s hidrogen dan orbital hibrida boron. Sebaliknya, ikatan jembatan B---H---B adalah ikatan tiga pusat, dua elektron yang terbentuk dari hibridisasi hidrogen 1s dan dua orbital hibrida boron. Keberadaan ikatan seperti ini dikonfirmasi dengan mekanika kuantum.

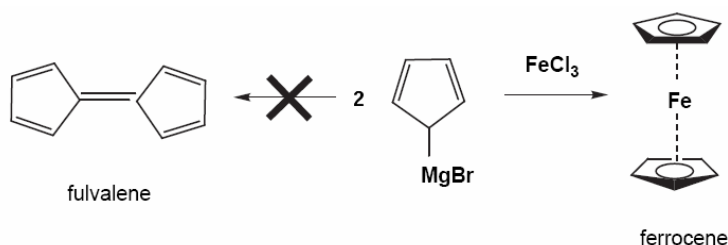
SENYAWA GAS MULIA

Lama sekali dipercaya bahwa gas mulia hanya ada sebagai molekul monoatomik, dan tidak membentuk senyawa. Kimiawan Kanada Neil Bartlett (1932-) menemukan spesi ionik $[\text{O}_2]^+[\text{PtF}_6]^-$ dengan mereaksikan oksigen dengan platina heksafluorida PtF_6 . Ia beranggapan reaksi yang mirip dengan ini yakni reaksi antara xenon dan PtF_6 akan berlangsung karena energi ionisasi pertama xenon dekat nilainya dengan energi ionisasi pertama molekul oksigen. Di tahun 1962 ia berhasil mendapatkan senyawa gas mulia pertama $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$, ($x = 1, 2$).

Kemudian menjadi jelas bahwa gas mulia membentuk senyawa biner dengan oksigen dan fluorin yang keduanya memiliki keelektronegativan tinggi. XeF_2 adalah molekul linear dengan kelebihan elektron, sementara XeF_4 merupakan satu-satunya senyawa unsur berbentuk bujur sangkar. XeF_6 berbentuk oktahedron terdistorsi, dan di dekat titik lelehnya, senyawa ini ada sebagai kristal $[\text{XeF}_5]^+\text{F}^-$.

FEROSEN

Ferosen adalah senyawa terdiri atas dua cincin siklopentadienil yang melapisi kedua sisi atom Fe dan senyawa ini merupakan contoh pertama kelompok senyawa yang disebut dengan senyawa *sandwich* (Gambar 4.12).



Gambar 4.12 Struktur ferosen.

Satu atom Fe atom terjebak antara dua cincin siklopentadiena. Disebut struktur *sandwich*.

D awal tahun 1950-an , rekasi antara siklopentadienilmagnesium bromida dan FeCl_3 anhidrat dilakukan dengan harapan akan dihasilkan turunan fulvalena. Namun, senyawa dengan struktur $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ yang diperoleh. Struktur senyawa ini didapatkan sangat unik: delapan belas elektron, dua belas dari dua molekul siklopentadienil (masing-masing enam elektron) dan enam dari kulit terluar Fe. Jadi, konfigurasi elektron gas mulia dicapai dan kestabilannya kira-kira sepadan. Kedua cincin siklopentadienil berputar layaknya piringan CD musik.

Latihan

4.1 Struktur senyawa inorganik; teori VSEPR.

Sarankan struktur senyawa anorganik berikut: (a) SeF_6 (b) N_2O (c) ClO^- (d) CF_3Cl (C atom pusat)

Jawab (a) oktahedron (b) linear (c) linear (d) tetrahedron

4.2 Isomer benzen tersubstitusi

Rumus molekul senyawa yang mengandung satu cincin benzen adalah C_8H_{10} . Gambarkan struktur isomer-isomer yang mungkin untuk senyawa ini.

Jawab: senyawa C_8H_{10} mengandung satu cincin benzen dapat berupa etilbenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ atau xylen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$. Xylen akan memiliki tiga isomer posisi, yakni, o-, m- dan p-xylene.

4.3 Isomer geometri

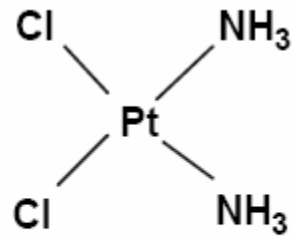
Baik asam fumarat dan maleat memiliki rumus $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ dan merupakan pasangan isomer geometri. Dengan pemanasan ke 150°C , asam maleat kehilangan satu mol H_2O menghasilkan anhidrat maleat sementara asam fumarat tidak akan berubah menjadi anhidrat maleat sampai pemanasan pada 300°C . Dengan menggunakan data ini, jelaskan struktur kedua senyawa.

Jawab: lihat teks di halaman

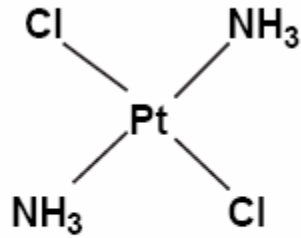
4.4 Struktur senyawa kompleks platina

Diamindikhloroplatina $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ memiliki struktur bujur sangkar. Prediksikan struktur isomer-isomernya yang mungkin.

Dua isomer, bentuk cis- dan trans, mungkin ada. Struktur bujur sangkar planar disebabkan oleh hibridisasi dsp^2 . Isomer cis merupakan obat antikanker yang terkenal.



cis-form



trans-form

4.5. Stereoisomer gula

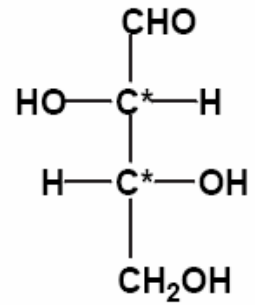
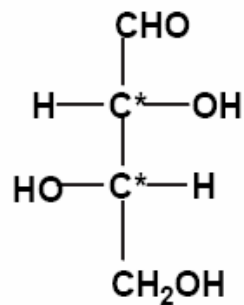
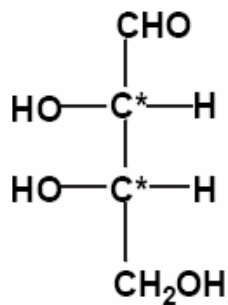
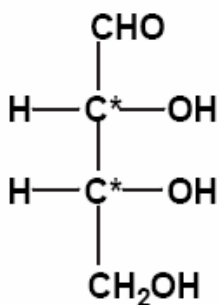
Senyawa yang memiliki empat atom karbon, $HOCH_2CHOHCHOHCHO$, adalah gula yang kesederhanaanya sebanding dengan gliseraldehida.

(a) Ada berapa atom karbon asimetrik dalam molekul ini? (b) Gambarkan rumus struktur semua stereoisomer gula ini seperti yang ditunjukkan dalam gambar 4.5.

Jawab

(a) Ada dua. Dalam struktur di bawah ini, atom karbon asimetrik ditandai dengan *.

(b) Dua pasang enantiomer dengan jelas ditandai.

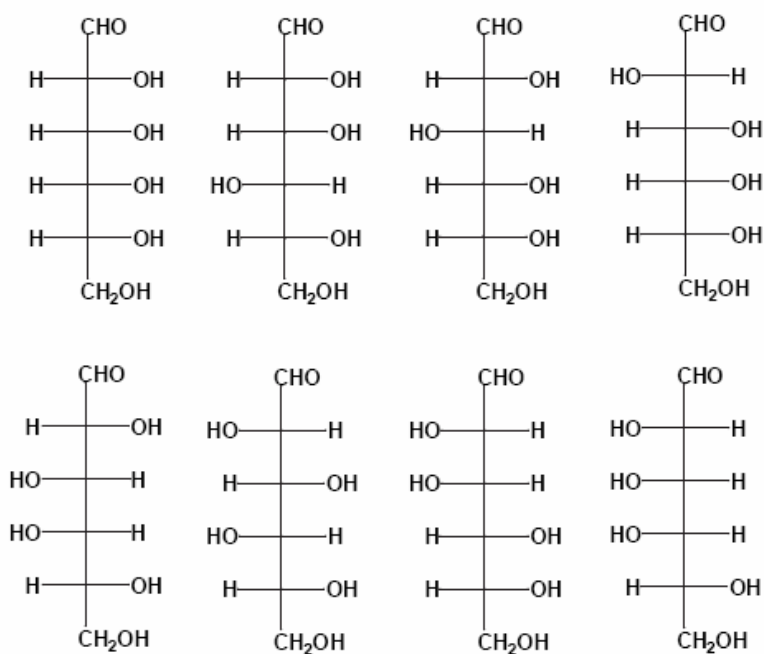


4.6 Stereoisomer gula

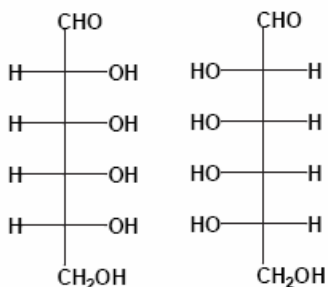
Glukosa, $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHO}$, memiliki enam atom karbon dan merupakan salah satu senawa alam yang berlimpah.

(a) Ada berapa atom karbon asimetrik dalam molekul ini? (b) Gambarkan rumus struktur semua stereoisomer gula ini seperti yang ditunjukkan dalam gambar 4.5.

Jawab:(a) Empat. Di struktur di bawah ini, atom karbon asimetrik ditandai dengan *. (b) Jumlah stereoisomer adalah $2^4 = 16$. Struktur delapan isomer ditunjukkan di bawah ini.



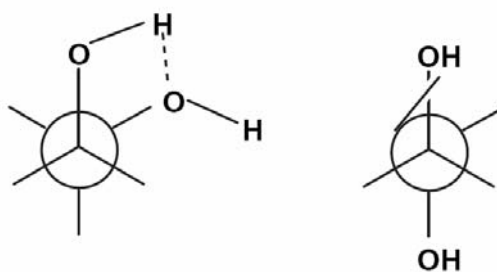
Bagi masing-masing isomer di atas, anda dapat menggambarkan pasangan enantiomernya sebagai berikut:



4.7 Analisis konformasional konformer

Dalam kasus 1,2-dikloroetana, bentuk trans lebih stabil daripada bentuk *gauche*. Di pihak lain, dalam kasus etilen glikol (1,2-etanadiol; digunakan secara luas sebagai cairan antibeku) bentuk *gauche* lebih stabil daripada bentuk trans walaupun struktur molekulnya sangat mirip dengan 1,2-dikloroetana. Jelaskan.

Jawab: Dalam bentuk *gauche* etilen glikol ikatan hidrogen intramolekul akan terjadi dan menstabilkan struktur. Ikatan semacam ini tidak ada dalam bentuk trans.



Bentuk gauche

bentuk trans

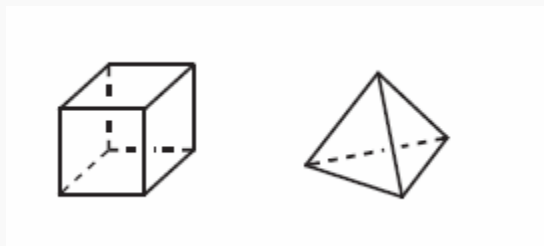
4.8 ikatan dalam diboran

Jelaskan ikatan dalam diboran.

Jawab: lihat teks halaman.

Selingan —Senyawa dengan struktur yang menarik

Terdapat sejumlah senyawa organik dengan struktur menarik dan unik. Contoh yang baik adalah kuban C_8H_8 dengan struktur yang hampir kubus. Walaupun banyak teknik telah dicoba, molekul tetrahedral, tetrahedran C_4H_4 , belum pernah disintesis. Sudut ikatan $\angle C-C-C$ terlalu berbeda dari sudut tetrahedral normal, dan mungkin inilah alasan mengapa sintesisnya belum dapat dilakukan.

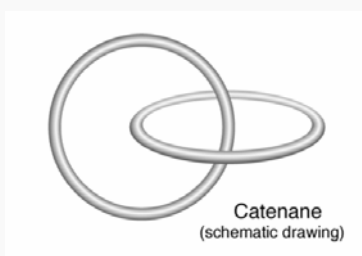


kubus

tetrahedron

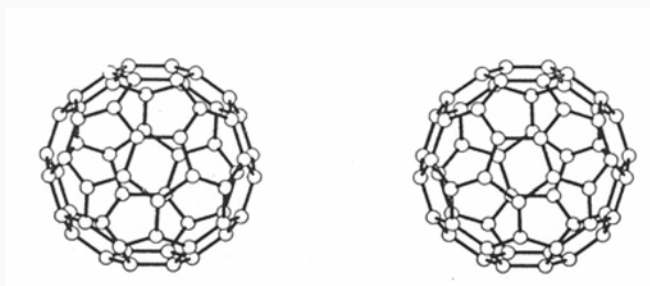
demikian kesederhanaan label atom dan ikatan C-H tidak digambarkan

Deret lain senyawa dengan struktur menarik dan aneh adalah katenan, cincin molekul yang penuh teka-teki. Bagaimana dua cincin saling mengait walaupun tidak ada ikatan antar keduanya. Bagaimana kimiawan dapat mensintesis senyawa semacam ini? Sungguh ini merupakan prestasi pakung gemilang yang dicapai kimia organik sintetik.



Gambar skematik katenan

Sejak penemuannya di akhir abad 20, fullerene C_{60} telah menarik perhatian baik kimiawan teoritis maupun praktis. Bolanya dibentuk oleh kombinasi heksagon dan pentagon, dan sungguh sangat mirip dengan bola sepak. Menarik untuk dicatat bahwa keberadaan fullerene telah diprediksikan jauh sebelumnya oleh kimiawan Jepang Eiji Osawa.



padangan stereo fullerene

5 Sistem Periodik

Satu prestasi intelektual yang terbesar dalam kimia adalah tabel periodik unsur. Tabel periodik dapat dicetak dalam satu lembar kertas, tetapi apa yang terkandung di dalamnya dan apa yang dapat diberikan kepada kita sangat banyak dan tidak ternilai. Tabel ini adalah hasil jerih payah tak kenal lelah, yang berawal dari zaman Yunani, untuk mengetahui sifat materi sebenarnya. Sem ini dapat dikatakan kitab sucinya kimia. Nilai sistem periodik bukan hanya pada organisasi informasi yang telah diketahui, tetapi juga kemampuannya memprediksi sifat yang belum diketahui. Kemampuan sesungguhnya tabel periodik terletak di sini.

5.1 Tabel Periodik

a Usulan-usulan sebelum Mendeleev

Konsep unsur merupakan konsep yang sangat tua, sejak jaman Yunani, Menurut filsuf Yunani, materi dibentuk atas empat unsur: tanah, air, api dan udara. Pandangan ini perlahan ditinggalkan, dan akhirnya di abad 17 definisi unsur yang diberikan oleh kimiawan Inggris Robert Boyle (1627-1691) menggantikan definisi lama tadi. Boyle menyatakan bahwa unsur adalah zat yang tidak dapat diuraikan menjadi zat yang lebih sederhana.

Lavoisier mengusulkan daftar unsur dalam bukunya "*Traite Elementaire de Chemie*". Walaupun ia memasukkan cahaya dan panas dalam daftarnya, anggota lain daftar adalah apa yang kita sebut sebagai unsur sampai saat ini. Selain itu, ia menambahkan pada daftar unsur-unsur yang belum dideteksi tetapi ia yakini keberadaannya. Misalnya, khlorin pada waktu itu belum diisolasi, tetapi ia menambahkannya pada tabel sebagai radikal dari asam muriatik¹⁰⁾. Demikian juga, natrium dan kalium ada juga dalam tabel.

Di awal abad 19, unsur-unsur ini diisolasi dengan elektrolisis, dan daftar unsur perlahan diperluas. Di pertengahan abad 19, analisis spektroskopi, metoda baru mendeteksi unsur dikenalkan dan mempercepat pertambahan daftar ini. Walaupun disambut gembira oleh kimiawan, masalah-masalah baru muncul. Salah satu pertanyaan adalah 'Apakah jumlah unsur terbatas?' dan pertanyaan lain adalah 'Apakah sifat unsur-unsur diharapkan akan mempunyai keteraturan tertentu?'

¹⁰⁾ nama lama asam khlorida.

Penemuan unsur-unsur baru mengkatalisi diskusi-diskusi semacam ini. Ketika iodine ditemukan di tahun 1826, kimiawan Jerman Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) mencatat kemiripan antara unsur ini dengan unsur yang telah dikenal klorin dan bromin. Ia juga mendeteksi trio unsur mirip lain. Inilah yang dikenal dengan teori triade Döbereiner.

Tabel 5.1 Triade Döbereiner

litium (Li)	kalsium (Ca)	Klorin (Cl)	sulfur (S)	mangan (Mn)
Natrium (Na)	stronsium (Sr)	Bromin (Br)	selenium (Se)	khromium (Cr)
kalium (K)	barium (Ba)	iodin (I)	telurium (Te)	Besi (Fe)

b Prediksi Mendeleev dan kebenarannya

Banyak ide pengelompokan unsur yang lain yang diajukan tetapi tidak memuaskan masyarakat ilmiah waktu itu. Namun, teori yang diusulkan oleh kimiawan Rusia Dmitrij Ivanovich Mendeleev (1834-1907), dan secara independen oleh kimiawan Jerman Julius Lothar Meyer (1830-1895) berbeda dengan usulan-usulan lain dan lebih persuasif. Keduanya mempunyai pandangan sama sebagai berikut:

Pandangan Mendeleev dan Meyer

- (1) Daftar unsur yang ada waktu itu mungkin belum lengkap.
- (2) Diharapkan sifat unsur bervariasi secara sistematis. Jadi sifat unsur yang belum diketahui dapat diprediksi.

Awalnya teori Mendeleev gagal menarik perhatian. Namun, di tahun 1875, ditunjukkan bahwa unsur baru galium ditemukan oleh kimiawan Perancis Paul Emile Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) ternyata bukan lain adalah eka-aluminium yang keberadaan dan sifatnya telah diprediksikan oleh Mendeleev. Jadi, signifikansi teori Mendeleev dan Meyer secara perlahan diterima. Tabel 5.2 memberikan sifat yang diprediksi oleh Mendeleev untuk unsur yang saat itu belum diketahui eka-silikon dan sifat germanium yang ditemukan oleh kimiawan Jerman Clemens Alexander Winkler (1838-1904).

Tabel 5.2 Prediksi sifat unsu eka-silikon oleh Mendeleev dan perbandingannya dengan sifat yang kemudian ditemukan.

Sifat	eka-silicon	germanium
Massa atom relatif	72	72,32
Rapat massa	5,5	5,47
Volume atom	13	13,22
Valensi	4	4
Kalor jenis	0,073	0,076
Rapat jenis dioksida	4,7	4,703
Titik didih tetrakhlorida (°C)	<100	86

Mendeleev mempublikasikan tabel yang dapat dianggap sebagai asal mula tabel periodik modern. Dalam menyiapkan tabelnya, Mendeleev awalnya menyusun unsur berdasarkan urutan massa atomnya, sebagaimana pendahulunya. Namun, ia menyatakan keperiodikan sifat, dan kadang menyusun ulang unsur-unsur, yang berakibat membalikkan urutan massa atom.

Lebih lanjut, situasinya diperumit sebab prosedur menentukan massa atom belum distandarkan, dan kadang kimiawan mungkin menggunakan massa atom yang berbeda untuk unsur yang sama. Dilema ini secara perlahan diatasi setelah *International Chemical Congress*¹¹ pertama yang dihadiri oleh Mendeleev, namun kesukaran-kesukaran tetap ada.

Dengan mendasarkan pada valensi dalam menentukan massa atom, Mendeleev sedikit banyak menyelesaikan masalah (Tabel 5.3).

Tabel 5.3 Tabel Periodik awal Mendeleev (1869).

Typische Elemente H = 1 Li = 7 Na = 23			K = 39	Rb = 85	Cs = 133	—	—
			Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	—	—
			—	?Yt = 88?	?Di = 138?	Er = 178?	—
			Ti = 48?	Zr = 90	Ce = 140?	?La = 180?	Tb = 231
			V = 51	Nb = 94	—	Ta = 182	—
			Cr = 52	Mo = 96	—	W = 184	U = 240
			Mn = 55	—	—	—	—
			Fe = 56	Ru = 104	—	Os = 195?	—
			Co = 59	Rh = 104	—	Ir = 197	—
			Ni = 59	Pd = 106	—	Pt = 198?	—
			Cu = 63	Ag = 108	—	Au = 199?	—
			Zn = 65	Cd = 112	—	Hg = 200	—
			—	In = 113	—	Tl = 204	—
			—	Sn = 118	—	Pb = 207	—
			As = 75	Sb = 122	—	Bi = 208	—
			Se = 78	Te = 125?	—	—	—
			Br = 80	J = 127	—	—	—
			—	—	—	—	—

¹¹ Kongres ini diadakan di tahun 1860 di Karlsruhe, Jerman. Tujuan kongres ini untuk mendiskusikan masalah penyatuan massa atom. Dalam kesempatan ini Cannizzaro mengenalkan teori Avogadro.

c **Tabel Periodik dan konfigurasi elektron**

Tabel periodik secara terus menerus bertambah unsurnya setelah tabel periodik diusulkan Mendeleev. Sementara, muncul berbagai masalah. Salah satu masalah penting adalah bagaimana menangani **gas mulia**, **unsur transisi** dan **unsur tanah jarang**. Semua masalah ini dengan baik diselesaikan dan membuat tabel periodik lebih bernilai. Tabel periodik, kitab suci kimia, harus dirujuk secara rutin.

Golongan baru gas mulia dengan mudah disisipkan di antara unsur positif yang sangat reaktif, logam alkali (golongan 1) dan unsur negatif yang sangat reaktif, halogen (golongan 7).

Unsur logam transisi diakomodasi dalam tabel periodik dengan menyisipkan **periode panjang** walaupun rasionalnya tidak terlalu jelas. Masalah yang nyata adalah lantanoid. Lantanoid ditangani sebagai unsur “ekstra” dan ditempatkan secara marjinal di luar bagian utama tabel periodik. Namun, sebenarnya prosedur ini tidak menyelesaikan masalah utama. Pertama, mengapa unsur ekstra ini ada tidak jelas, bahkan lebih menjadi teka-teki adalah pertanyaan: apakah ada batas jumlah unsur dalam tabel periodik? Karena ada unsur-unsur yang sangat mirip, sangat sukar untuk memutuskan berapa banyak unsur dapat ada di alam.

Teori Bohr dan percobaan Moseley menghasilkan penyelesaian teoritik masalah-masalah ini. Penjelasan tabel periodik dari periode pertama sampai periode ketiga dapat dijelaskan dengan teori konfigurasi elektron yang dipaparkan di bab 4. Periode pertama (${}_1\text{H}$ dan ${}_2\text{He}$) berkaitan dengan proses memasuki orbital 1s. Demikian juga periode kedua (dari ${}_3\text{Li}$ sampai ${}_{10}\text{Ne}$) berkaitan dengan pengisian orbital 1s, 2s dan 2p, dan periode ke-3 (dari ${}_{11}\text{Na}$ sampai ${}_{18}\text{Ar}$) berkaitan dengan pengisian orbital 1s, 2s, 2p, 3s dan 3p.

Periode panjang dimulai periode ke-4. Penjelasan atas hal ini adalah karena bentuk orbital d yang berbeda drastis dari lingkaran, dan jadi energi elektron 3d bahkan lebih tinggi dari 4s. Akibatnya, dalam periode ke-4, elektron akan mengisi orbital 4s (${}_{19}\text{K}$ dan ${}_{20}\text{Ca}$) segera setelah pengisian orbital 3s dan 3p, melompati orbital 3d. Kemudian elektron mulai menempati orbital 3d. Proses ini berkaitan dengan sepuluh unsur dari ${}_{21}\text{Sc}$ sampai ${}_{30}\text{Zn}$. Proses pengisian orbital 4p selanjutnya berkaitan dengan enam unsur dari ${}_{31}\text{Ga}$ sampai ${}_{36}\text{Kr}$. Inilah alasan mengapa periode ke-4 mengandung 18 unsur bukan 8. Energi elektron orbital 4f jauh lebih tinggi dari orbital 4d dan dengan demikian elektron 4f tidak memainkan peran pada unsur periode ke-4.

Tabel 5.4a Konfigurasi elektron atom ${}_1\text{H}$ - $_{54}\text{Xe}$.

period	element	K		L		M			N				O			
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	
1	1 H 2 He	1 2														
2	3 Li 4 Be 5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne	2 2 2 2 2 2 2 2	1 2 2 2 2 2 2 2													
3	11 Na 12 Mg 13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar	2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6	1 2 2 2 2 2 2 2											
4	19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	1 2 1 2 3 5 5 6 7 8 10 1 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2								
5	37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6			1 2 2 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2				

Tabel 5.4b Konfigurasi elektron atom ($_{55}\text{Cs}$ - $_{103}\text{Lr}$).

period element	K			L			M			N				O				P			Q
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s			
6	55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6			1						
	56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6			2						
	57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	1		2						
	58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2						
	59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2						
	60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2						
	61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2						
	62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2						
	63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2						
	64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2						
	65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2						
	66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2						
	67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2						
	68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2						
	69 Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2						
	70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2						
	71 Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2						
	72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2						
	73 Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2						
	74 W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2						
	75 Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2						
	76 Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2						
	77 Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2						
	78 Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1						
	79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1						
	80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2						
	81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1					
	82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2					
	83 Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3					
	84 Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4					
	85 At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5					
	86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6					
7	87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6			1		
	88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6			2		
	89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1		2		
	90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2		2		
	91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1		2		
	92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2		
	93 Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2		
	94 Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2		
	95 Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2		
	96 Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2		
	97 Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2		
	98 Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2		
	99 Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2		
	100 Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2		
	101 Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1	2		
	102 No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1	2		
	103 Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2		

Periode ke-5 mirip dengan periode ke-4. Elektron akan mengisi orbital 5s, 4d dan 5p dalam urutan ini. Akibatnya periode ke-5 akan memiliki 18 unsur. Orbital 4f belum terlibat dan inilah yang merupakan alasan mengapa jumlah unsur di periode 5 adalah 18.

Jumlah unsur yang dimasukkan dalam periode ke-6 berjumlah 32 sebab terlibat $7 \times 2 = 14$ unsur yang berkaitan dengan pengisian orbital 4f. Awalnya elektron mengisi orbital 6s ($_{55}\text{Cs}$ dan $_{56}\text{Ba}$). Walaupun ada beberapa pengecualian, unsur dari $_{57}\text{La}$ sampai $_{80}\text{Hg}$ berkaitan dengan pengisian orbital 4f dan kemudian 5d. Deret lantanoid (sampai $_{71}\text{Lu}$) unsur tanah jarang berkaitan dengan pengisian orbital 4f. Setelah proses ini, enam unsur golongan utama ($_{81}\text{Tl}$ sampai $_{86}\text{Rn}$) mengikuti, hal ini berkaitan dengan pengisian orbital 6p.

Periode ke-7 mulai dengan pengisian orbital 7s ($_{87}\text{Fr}$ dan $_{88}\text{Ra}$) diikuti dengan pengisian orbital 5f menghasilkan deret aktinoid unsur tanah jarang (dari $_{89}\text{Ac}$ sampai unsur no 103). Dunia unsur akan meluas lebih lanjut, tetapi di antara unsur-unsur yang ada alami, unsur dengan nomor atom terbesar adalah $_{92}\text{U}$. Unsur setelah $_{92}\text{U}$ adalah unsur-unsur buatan dengan waktu paruh yang sangat pendek. Sukar untuk meramalkan perpanjangan daftar unsur semacam ini, tetapi sangat mungkin unsur baru akan sangat pendek waktu paruhnya.

Di Tabel 5.5, dirangkumkan hubungan antara tabel periodik dan konfigurasi elektron.

Tabel 5.5 Konfigurasi elektron tiap perioda.

period	orbital yang diisi	jumlah unsur
1 (pendek)	1s	2
2 (pendek)	2s, 2p	$2 + 6 = 8$
3 (pendek)	3s, 3p	$2 + 6 = 8$
4 (panjang)	3d, 4s, 4p	$2 + 6 + 10 = 18$
5 (panjang)	4d, 5s, 5p	$2 + 6 + 10 = 18$
6 (panjang)	4f, 5d, 6s, 6p	$2 + 6 + 10 + 14 = 32$

Contoh Soal 5.1 Konfigurasi elektron lawrensium. Konfigurasi elektron $_{89}\text{Ac}$ adalah $_{86}\text{Rn}.6d^17s^2$.

Tuliskan konfigurasi elektron lawrensium $_{103}\text{Lr}$.

Jawab:

Lawrensium memiliki 14 elektron lebih banyak dari aktinium. Karena elektron akan mengisi orbital 5f, konfigurasi elektronnya $_{103}\text{Lr}$ adalah $_{86}\text{Rn}. 5f^{14}6d^17s^2$.

Sebagaimana dipaparkan sebelumnya, hukum Moseley menyatakan bahwa ada hubungan antara panjang gelombang λ sinar-X karakteristik unsur dan muatan listrik intinya Z (yakni, nomor atom): $1/\lambda = c(Z - s)^2$ (2.11)

Berkat hukum Moseley, unsur-unsur kini dapat disebut dengan menyebut nomor atomnya. Kini kita dapat dengan tepat mengetahui jumlah unsur di alam.

5.2 Sifat periodik unsur

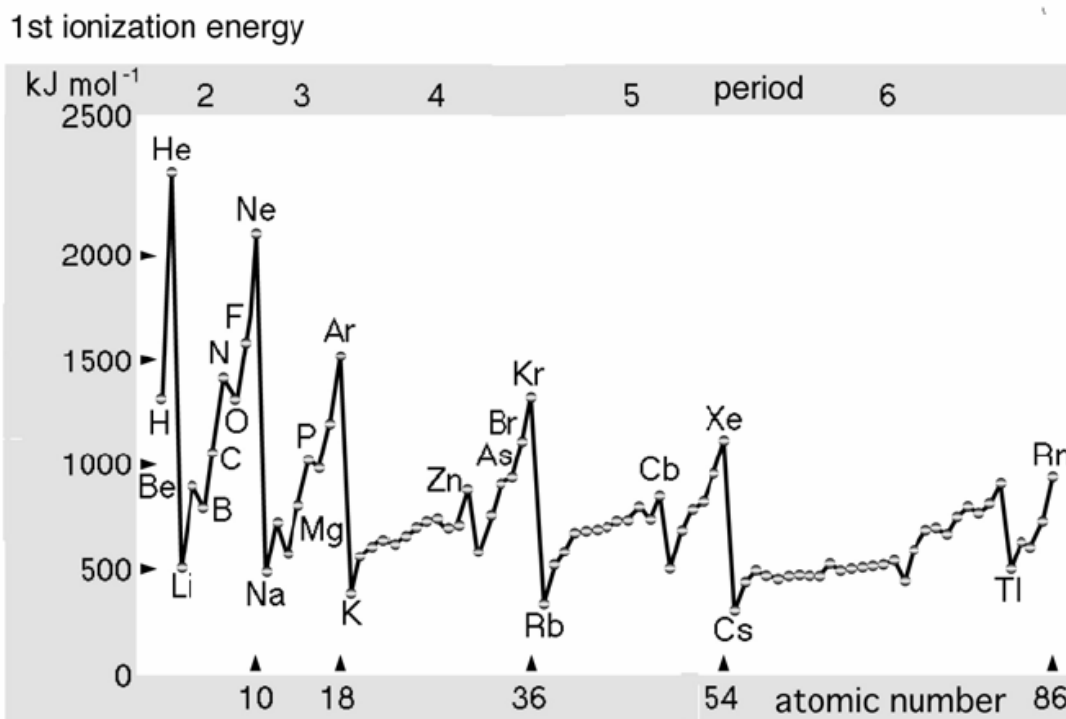
a Energi ionisasi pertama

Bila unsur-unsur disusun sesuai dengan massa atomnya, sifat unsur atau senyawa menunjukkan keperiodikan, dan pengamatan ini berujung pada penemuan hukum periodik. Konfigurasi elektron unsur menentukan tidak hanya sifat kimia unsur tetapi juga sifat fisiknya. Keperiodikan jelas ditunjukkan sebab energi ionisasi atom secara langsung ditentukan oleh konfigurasi elektron. Energi ionisasi didefinisikan sebagai kalor reaksi yang dibutuhkan untuk mengeluarkan elektron dari atom netral, misalnya, untuk natrium:



Energi ionisasi pertama, energi yang diperlukan untuk memindahkan elektron pertama, menunjukkan keperiodikan yang sangat jelas sebagaimana terlihat di gambar 5.1. Untuk periode manapun, energi ionisasi meningkat dengan meningkatnya nomor atom dan mencapai maksimum pada gas mulia. Dalam golongan yang sama energi ionisasi menurun dengan naiknya nomor atom. Kecenderungan seperti ini dapat dijelaskan dengan jumlah elektron valensi, muatan inti, dan jumlah elektron dalam.

Energi ionisasi kedua dan ketiga didefinisikan sebagai energi yang diperlukan untuk memindahkan elektron kedua dan ketiga.



Gambar 5.1 Energi ionisasi pertama atom. Untuk setiap perioda, energi ionisasi minimum untuk logam alkali dan maksimumnya untuk gas mulia.

Contoh Soal 5.2 Energi ionisasi.

Tiga atom memiliki konfigurasi elektron sebagai berikut

- (1) $1s^2 2s^2 2p^6$
- (2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- (3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Manakah yang memiliki energi ionisasi tertinggi? Usulkan atom manakah yang energi ionisasi keduanya tertinggi?

Jawab.

Atom (1) memiliki kulit penuh, dan akan memiliki energi ionisasi pertama tertinggi. Atom (2) dan (3) berturut-turut adalah natrium dan magnesium. Elektron kedua yang akan dikeluarkan adalah

elektron 3s untuk Na dan elektron 3s untuk Mg. Anda dapat membayangkan bahwa elektron lebih luar akan lebih mudah dikeluarkan dibandingkan dengan elektron yang lebih dalam.

b Afinitas elektron dan keelektronegatifan

Afinitas elektron didefinisikan sebagai kalor reaksi saat elektron ditambahkan kepada atom netral gas, yakni dalam reaksi.



Nilai positif mengindikasikan reaksi eksoterm, negatif menunjukkan reaksi endoterm. Karena tidak terlalu banyak atom yang dapat ditambahi elektron pada fasa gas, data yang ada terbatas jumlahnya dibandingkan jumlah data untuk energi ionisasi. Tabel 5.6 menunjukkan bahwa afinitas elektron lebih besar untuk non logam daripada untuk logam.

Tabel 5.6 Afinitas elektron atom.

H	72,4	C	122,5	F	322,3
Li	59,	O	141,8	Cl	348,3
Na	54,0	P	72,4	Br	324,2
K	48,2	S	200,7	I	295,2

Besarnya kenegativan(elektron) yang didefinisikan dengan keelektronegatifan (Tabel 5.7), yang merupakan ukuran kemampuan atom mengikat elektron. Kimiawan dari Amerika Robert Sanderson Mulliken (1896-1986) mendefinisikan keelektronegativan sebanding dengan rata-rata aritmatik energi ionisasi dan afinitas elektron.

Tabel 5.7 Keelektronegativitan unsur golongan utama elements (Pauling)

H 2.1						
Li 0.97	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.1
Na 1.0	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.7	P 2.1	S 2.4	Cl 2.8
K 0.90	Ca 1.0	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.5	Br 2.7
Rb 0.89	Sr 1.0	In 1.5	Sn 1.72	Sb 1.82	Te 2.0	I 2.2
Cs 0.86	Ba 0.97	Tl 1.4	Pb 1.5	Bi 1.7	Po 1.8	At 1.9

Pauling mendefinisikan perbedaan keelektronegativan antara dua atom A dan B sebagai perbedaan energi ikatan molekul diatomik AB, AA dan BB. Anggap $D(A-B)$, $D(A-A)$ dan $D(B-B)$ adalah energi ikatan masing-masing untuk AB, AA dan BB. $D(A-B)$ lebih besar daripada rata-rata geometri $D(A-A)$ dan $D(B-B)$. Hal ini karena molekul hetero-diatomik lebih stabil daripada molekul homo-diatomik karena kontribusi struktur ionik. Akibatnya, $\Delta(A-B)$, yang didefinisikan sebagai berikut, akan bernilai positif:

$$\Delta(A-B) = D(A-B) - \sqrt{D(A-A)D(B-B)} > 0 \quad (5.3)$$

$\Delta(A-B)$ akan lebih besar dengan membesarnya karakter ionik. Dengan menggunakan nilai ini, Pauling mendefinisikan keelektronegativan x sebagai ukuran atom menarik elektron.

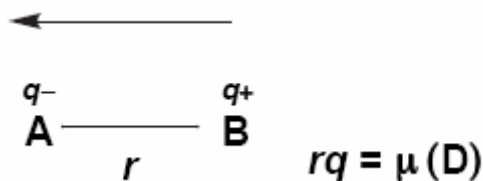
$$|x_A - x_B| = \sqrt{D(A-B)} \quad (5.4)$$

x_A dan x_B adalah keelektronegativan atom A dan B.

Apapun skala keelektronegativan yang dipilih, jelas bahwa keelektronegativan meningkat dari kiri ke kanan dan menurun dari atas ke bawah. Keelektronegativan sangat bermanfaat untuk memahami sifat kimia unsur.

Informasi lain yang bermanfaat dapat disimpulkan dari Tabel 5.7. Perbedaan keelektronegativan antara dua atom yang berikatan, walaupun hanya semi kuantitatif, berhubungan erat dengan sifat ikatan kimia seperti momen dipol dan energi ikatan..

Misalnya ada distribusi muatan yang tidak sama dalam ikatan A-B ($\chi_A > \chi_B$). Pasangan muatan positif dan negatif $\pm q$ yang dipisahkan dengan jarak r akan membentuk dipol (listrik).



Arah dipol dapat direpresentasikan dengan panah yang mengarah ke pusat muatan negatif dengan awal panah berpusat di pusat muatan positif. Besarnya dipol, $r q$, disebut momen dipol. Momen dipol adalah besaran vektor dan besarnya adalah μ dan memiliki arah.

Besarnya momen dipol dapat ditentukan dengan percobaan tetapi arahnya tidak dapat. Momen dipol suatu molekul (momen dipol molekul) adalah resultan vektor momen dipol ikatan-ikatan yang ada dalam molekul. Bila ada simetri dalam molekul, momen dipol ikatan yang besar dapat menghilangkan satu sama lain sehingga momen dipol molekul akan kecil atau bahkan nol.

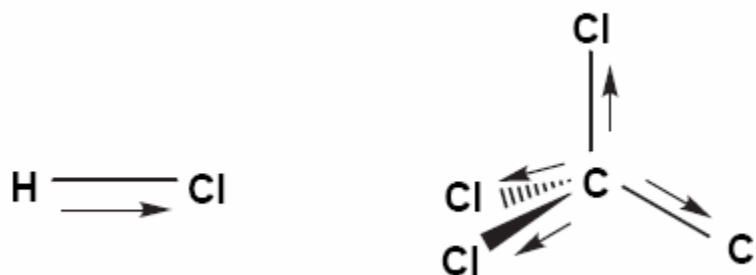
Contoh Soal 5.3 Momen dipol ikatan dan momen dipol molekul.

(a) Jawab pertanyaan berikut tentang hidrogen klorida HCl dan karbon tetrakhlorida CCl_4 . Tunjukkan bagaimana arah momen dipol untuk tiap senyawa. Usulkan apakah senyawa ini memiliki momen dipol atau tidak.

(b) Karbon dioksida CO_2 dan sulfur trioksida SO_3 tidak memiliki momen dipol molekul. Usulkan struktur molekul senyawa-senyawa ini berdasarkan pengamatan ini.

Jawab.

- (a) Arah momen dipol ikatan ditunjukkan di bawah ini. HCl memiliki dipol molekular, sementara CCl_4 tidak memiliki momen dipol sebab momen dipol ikatan akan menghilangkan satu sama lain.



- (b) Kedua senyawa harus simetris agar dipol ikatan C-O dan S-O yang besar akan saling meniadakan. Jadi CO_2 berbentuk linear sementara SO_3 adalah segitiga.

c Bilangan oksidasi atom

Terdapat hubungan yang jelas antara bilangan oksidasi (atau tingkat oksidasi) atom dan posisinya dalam tabel periodik. Bilangan oksidasi atom dalam senyawa kovalen didefinisikan sebagai muatan imajiner atom yang akan dimiliki bila elektron yang digunakan bersama dibagi sama rata antara atom yang berikatan (kalau atom yang berikatan sama) atau diserahkan semua ke atom yang lebih kuat daya tariknya (kalau yang berikatan atom yang berbeda).

(1) UNSUR GOLONGAN UTAMA

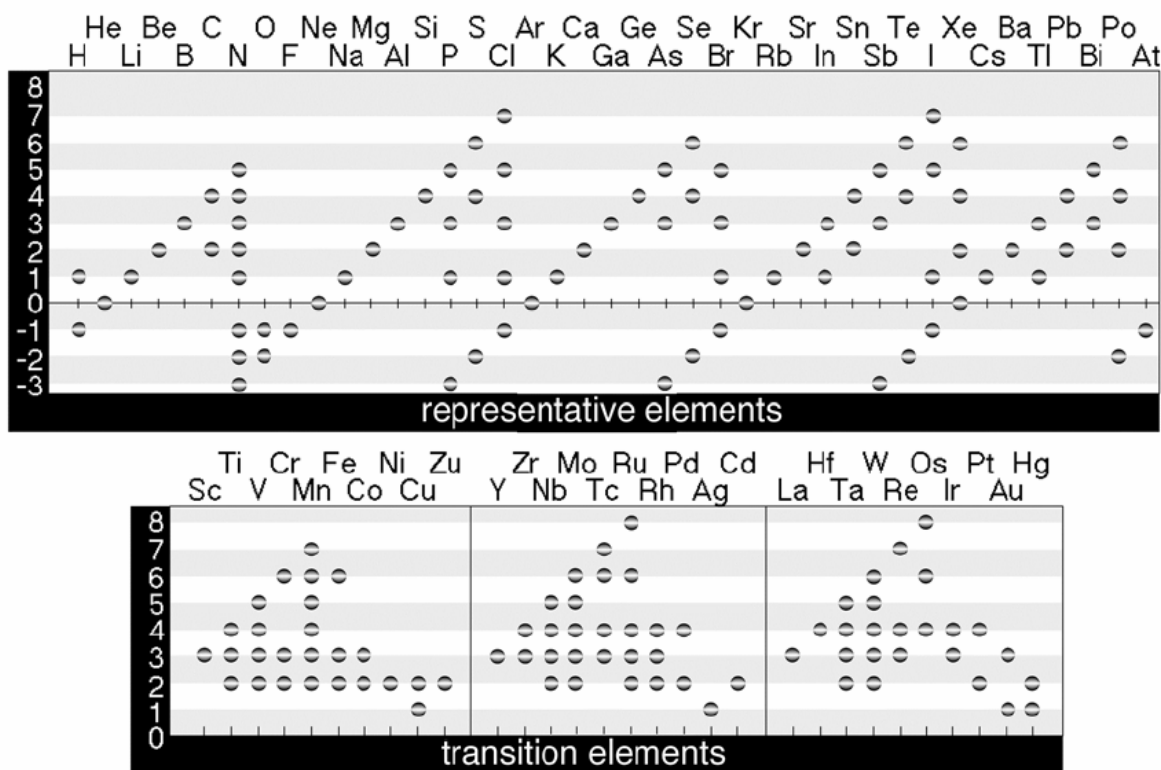
Untuk unsur golongan utama, bilangan oksidasi dalam banyak kasus adalah jumlah elektron yang akan dilepas atau diterima untuk mencapai konfigurasi elektron penuh, ns^2np^6 (kecuali untuk periode pertama) atau konfigurasi elektron nd^{10} (gambar 5.2).

Hal ini jelas untuk unsur-unsur periode yang rendah yang merupakan anggota golongan 1, 2 dan 13-18. Untuk periode yang lebih besar, kecenderungannya memiliki bilangan oksidasi yang berhubungan dengan konfigurasi elektron dengan elektron ns dipertahankan dan elektron np akan dilepas. Misalnya, timah Sn dan timbal Pb, keduanya golongan 14, memiliki bilangan oksidasi +2 dengan melepas elektron np^2 tetapi mempertahankan elektron ns^2 , selain bilangan oksidasi +4. Alasan yang sama dapat digunakan untuk adanya fakta bahwa fosfor P dan bismut Bi, keduanya golongan 15 dengan konfigurasi elektron ns^2np^3 , memiliki bilangan oksidasi +3 dan +5.

Umumnya, pentingnya bilangan oksidasi dengan elektron ns^2 dipertahankan akan menjadi semakin penting untuk periode yang lebih besar. Untuk senyawa nitrogen dan fosfor, bilangan

oksidasi +5 dominan, sementara untuk bismut yang dominan adalah +3 dan bilangan oksidasi +5 agak jarang.

Unsur logam dan semilogam (silikon Si atau germanium Ge) jarang memiliki nilai bilangan oksidasi negatif, tetapi bagi non logam fenomena ini umum dijumpai. Dalam hidrida nitrogen dan fosfor, NH_3 dan PH_3 , bilangan oksidasi N dan P adalah -3. Semakin tinggi periode unsur, unsur akan kehilangan sifat ini dan bismut Bi tidak memiliki bilangan oksidasi negatif. Di antara unsur golongan 16, bilangan oksidasi -2 dominan seperti dalam kasus oksigen O. Kecenderungan ini lagi-lagi akan menurun untuk unsur-unsur di periode lebih tinggi. Misalkan oksigen hanya memiliki bilangan oksidasi negatif, tetapi S memiliki bilangan oksidasi positif seperti +4 dan +6 yang juga signifikan.



Gambar 5.2 Bilangan oksidasi unsur. Jumlah dan nilai bilangan oksidasi bervariasi, namun bilangan oksidasi yang tertingginya memperlihatkan keperiodikan.

Contoh Soal 5.4 Bilangan oksidasi atom. Tentukan bilangan oksidasi unsur berikut.

(1) Mn dalam MnSO_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_4^- , MnO_4^{2-}

(2) As dalam As_2O_3 , AsO^- , AsO_4^{3-} , AsH_3 (As)

(3) I dalam I^- , IO^- , IO_3^- , I_2 , ICl_3 , ICl_2^-

Jawab

(1) +2, +3, +4, +7, +6

(2) +3, +3, +5, -3

(3) -1, +1, +5, 0, +3 (keelektronegativan Cl lebih besar dari I)

(2) UNSUR TRANSISI

Walaupun unsur transisi memiliki beberapa bilangan oksidasi, keteraturan dapat dikenali. Bilangan oksidasi tertinggi atom yang memiliki lima elektron yakni jumlah orbital d berkaitan dengan keadaan saat semua elektron d (selain elektron s) dikeluarkan. Jadi, dalam kasus skandium dengan konfigurasi elektron $(n-1)d^1ns^2$, bilangan oksidasinya 3. Mangan dengan konfigurasi $(n-1)d^5ns^2$, akan berbilangan oksidasi maksimum +7.

Bila jumlah elektron d melebihi 5, situasinya berubah. Untuk besi Fe dengan konfigurasi elektron $(n-1)d^6ns^2$, bilangan oksidasi utamanya adalah +2 dan +3. Sangat jarang ditemui bilangan oksidasi +6. Bilangan oksidasi tertinggi sejumlah logam transisi penting seperti kobalt Co, Nikel Ni, tembaga Cu dan zink Zn lebih rendah dari bilangan oksidasi atom yang kehilangan semua elektron $(n-1)d$ dan ns -nya. Di antara unsur-unsur yang ada dalam golongan yang sama, semakin tinggi bilangan oksidasi semakin penting untuk unsur-unsur pada periode yang lebih besar.

d Ukuran atom dan ion

Ketika Meyer memplotkan volume atom yang didefinisikan sebagai volume 1 mol unsur tertentu (massa atomik/kepadatan) terhadap nomor atom dia mendapatkan plot yang berbentuk gigi gergaji. Hal ini jelas merupakan bukti bahwa volume atom menunjukkan keperiodikan. Karena agak sukar menentukan volume atom semua unsur dengan standar yang identik, korelasi ini tetap kualitatif. Namun, kontribusi Meyer dalam menarik perhatian adanya keperiodikan ukuran atom pantas dicatat.

Masih tetap ada beberapa tafsir ganda bila anda ingin menentukan ukuran atom sebab awan elektron tidak memiliki batas yang jelas. Untuk ukuran atom logam, kita dapat menentukan jari-jari atom dengan membagi dua jarak antar atom yang diukur dengan analisis difraksi sinar-X. Harus dinyatakan bahwa nilai ini bergantung pada bentuk kristal (misalnya kisi kubus sederhana atau kubus berpusat muka, dsb.) dan hal ini akan menghasilkan tafsir ganda itu. Masalah yang sama ada juga dalam penentuan jari-jari ionik yang ditentukan dengan analisis difraksi sinar-X kristal ion.

Keperiodikan umum yang terlihat di gambar 5.3 yang menunjukkan kecenderungan jari-jari atom dan ion. Misalnya, jari-jari kation unsur seperiode akan menurun dengan meningkatnya nomor atom. Hal ini logis karena muatan inti yang semakin besar akan menarik elektron lebih kuat. Untuk jari-jari ionik, semakin besar periodenya, semakin besar jari-jari ionnya.

Contoh soal 5.5 Ukuran atom dan ion. Pilihlah spesi yang terkecil dalam tiap kelompok.

(1) Li, Na, K (2) P, Sb, As (3) S, Cl, Ar (4) O^+ , O, O

Jawab

(1) Li (2) P (3) Cl (4) O^+

group
period

周期	族 1	2	13	14	15	16	17	18
1	 H 0.030							 He 0.140
2	 Li 0.152	 Be 0.111	 B 0.081	 C 0.077	 N 0.074	 O 0.074	 F 0.072	 Ne 0.154
	 Li ⁺ 0.090	 Be ²⁺ 0.059				 O ²⁻ 0.126	 F ⁻ 0.119	
3	 Na 0.186	 Mg 0.160	 Al 0.143	 Si 0.117	 P 0.110	 S 0.104	 Cl 0.099	 Ar 0.188
	 Na ⁺ 0.116	 Mg ²⁺ 0.086	 Al ³⁺ 0.068			 S ²⁻ 0.170	 Cl ⁻ 0.167	
4	 K 0.231	 Ca 0.197	 Ga 0.122	 Ge 0.122	 As 0.121	 Se 0.117	 Br 0.114	 Kr 0.202
	 K ⁺ 0.152	 Ca ²⁺ 0.114	 Ga ³⁺ 0.076	 Ge ⁴⁺ 0.067		 Se ²⁻ 0.184	 Br ⁻ 0.182	
5	 Rb 0.247	 Sr 0.215	 In 0.163	 Sn 0.141	 Sb 0.145	 Te 0.137	 I 0.133	 Xe 0.216
	 Rb ⁺ 0.166	 Sr ²⁺ 0.132	 In ³⁺ 0.094	 Sn ⁴⁺ 0.083		 Te ²⁻ 0.207	 I ⁻ 0.206	
6	 Cs 0.266	 Ba 0.217	 Tl 0.170	 Pb 0.175	 Bi 0.156			
	 Cs ⁺ 0.181	 Ba ²⁺ 0.149	 Tl ³⁺ 0.103	 Pb ⁴⁺ 0.092				

Gambar 5.3 Jari-jari atom dan ion. Karena adanya unsur transisi, perubahan dari periode 3 dan 4 relatif tidak terlalu besar.

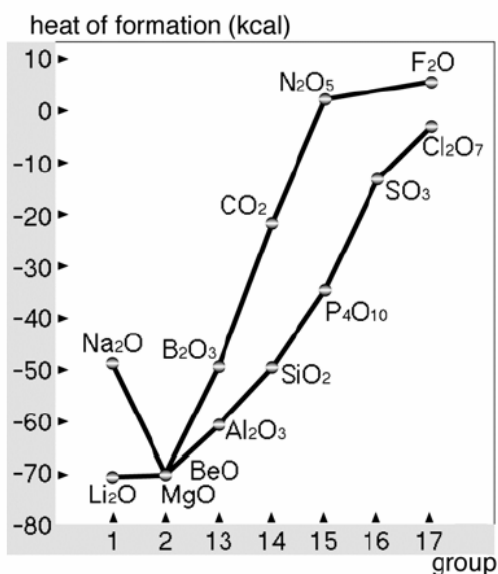
5.3 Keperiodikan sifat senyawa sederhana

a Keperiodikan sifat oksida

Oksigen dapat membentuk senyawa (oksida) dengan hampir semua unsur, kecuali beberapa gas mulia. Inilah alasan mengapa oksigen awalnya digunakan sebagai standar massa atom. Ketika prosedur untuk menentukan massa atom belum disepakati secara penuh, saat itu lebih nyaman digunakan "ekuivalen", yakni kuantitas zat yang tepat bereaksi dengan sejumlah tertentu oksigen. Bahkan hingga kini, membandingkan sifat oksida sama pentingnya dengan membandingkan sifat unsur-unsurnya.

Sebagian besar kalor pembentukan oksida, yakni kalor reaksi saat unsur bereaksi dengan oksigen, besar dan negatif. Hal ini mengindikasikan bahwa paling tidak ada satu oksida stabil. Hanya terdapat beberapa oksida yang memiliki nilai kalor pembentukan positif, yakni oksida halogen atau gas mulia.

Untuk meyakinkan apakah nilai ini menunjukkan keperiodikan, kalor reaksi unsur dengan sejumlah tertentu (8 g) oksigen (bukan kalor reaksi per mol) diperhatikan. Representasi nilai kalor reaksi ini secara skematik yang diberikan di gambar 5.4. Untuk semua periode, nilai absolut kalor pembentukan cenderung menurun ketika nomor atom meningkat.



Gambar 5.4 Kalor pembentukan reaksi unsur dengan sejumlah tertentu oksigen. Keperiodikan terlihat jelas kecuali untuk logam alkali.

Akan lebih mudah mengklasifikasikan oksida berdasarkan keasaman dan kebasaannya karena hampir semua oksida bersifat asam atau basa. Klasifikasi ini juga akan membantu pemahaman bab 9 yakni pembahasan asam dan basa dibahas.

Produk reaksi antara oksida dan air biasanya memiliki gugus hidroksi. Sebagaimana akan didiskusikan nanti, banyak oksida bersifat asam bahkan bila oksida-oksida ini tidak memiliki hidrogen. Dalam hal produk reaksi antara oksida asam dan air, hidrogen dari gugus hidroksi cenderung terdisosiasi menjadi proton. Jadi, asam yang mengandung hidrogen asam terikat pada oksigen disebut asam okso. Di pihak lain, produk reaksi antara oksida basa dan air dinamai dengan hidroksida yang mengandung gugus hidroksi yang cenderung terdisosiasi sebagai ion hidroksida OH^- .

Oksida logam alkali atau alkali tanah kurang lebih akan larut dalam air dan menunjukkan sifat basa. Natrium oksida Na_2O adalah contoh khas oksida basa. Jadi,



(aq) menunjukkan bahwa spesi ini ada dalam larutan dalam air. Bahkan bila oksida ini sedikit larut dalam air, oksida ini tetap basa bila bereaksi dengan air.

Oksida unsur-unsur golongan 13 reaktif baik pada asam dan basa dan dinamai dengan oksida amfoter. Contoh yang terbaik adalah Al_2O_3 .



Sebagian besar oksida non logam bersifat asam. Kekuatan asamnya meningkat dari kiri ke kanan dalam satu periode dalam tabel periodik. Dengan kata lain, keasaman menjadi lebih kuat dengan meningkatnya sifat non logamnya. Sebagaimana unsur golongan 14, karbon memiliki dua oksida, CO dan CO_2 , dan keasaman CO_2 lemah (H_2CO_3 adalah asam lemah). Oksida karbon berwujud gas tetapi oksida silikon dan unsur-unsur di bawahnya berwujud padat. SiO_2 tidak larut dalam air, tetapi oksida ini bersifat asam karena bereaksi dengan basa.

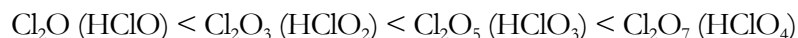


Sebaliknya, banyak oksida golongan 15 dan 16 larut dalam air. SO_3 dan P_4O_{10} adalah oksida asam karena oksida ini bereaksi dengan air menghasilkan proton. Untuk unsur-unsur, ada beberapa oksida yang berkaitan dengan beberapa bilangan oksidasi. Ada dua oksida belerang dengan bilangan oksidasi +4 dan +6. Contoh khasnya adalah oksida nitrogen. Di Tabel 5.8, sederet oksida nitrogen dan hidridanya didaftarkan. Oksida-oksida ini akan didiskusikan lebih lanjut nanti.

Tabel 5.8 Bilangan oksidasi berbagai oksida nitrogen.

Bilangan oksidasi nitrogen	senyawa	Rumus molekul	Rumus Lewis
-3	Amonia		$\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
-2	Hidrazin		$\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
-1	hidroksilamin		$\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
0	nitrogen		$:\text{N} \equiv \text{N}:$
1	Dinitrogen oksida		$:\ddot{\text{N}} = \text{N} = \ddot{\text{O}}:$
2	Nitrogen oksida		$:\ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}:$
3	Dinitrogen trioksida		$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \diagdown \\ \text{N} - \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}: \\ \diagup \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array}$
4	Nitrogen dioksida		$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}} - \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}: \\ \diagup \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array}$
5	Asam nitrat		$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}} - \text{N} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \\ \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array}$

Bila suatu unsur memiliki lebih dari satu oksida, oksida dengan bilangan oksidasi lebih tinggi memiliki keasaman yang lebih besar daripada yang berbilangan oksidasi lebih rendah. Untuk belerang, SO_2 (asam oksanya; H_2SO_3) adalah asam lemah tetapi SO_3 (H_2SO_4) adalah asam kuat. Keasaman oksida khlorin meningkat dengan urutan sebagai yang ditunjukkan berikut ini.



Keasaman Cl_2O (HClO) adalah asam sangat lemah sementara Cl_2O_7 (HClO_4) adalah asam kuat.

Tabel 5.9 memberikan oksida dengan bilangan oksidasi tertinggi diantara unsur golongan utama dan keperiodikan keasaman/kebasaan. Catat bahwa oksida amfoter terletak di sudut atas kiri ke sudut kanan bawah tabel periodik.

b Keperiodikan sifat hidrida

Sebagian besar unsur golongan utama menghasilkan hidrida ketika bereaksi dengan hidrogen, tetapi kestabilan hidridanya bergantung pada letak unsur dalam tabel periodik. Hidrida unsur golongan 1 dan 2 yang elektropositif dan unsur golongan 16 dan 17 yang elektronegatif bersifat stabil, sementara hidrida golongan 13, 14, dan 15 unsur logam berat kadang sukar disintesis.

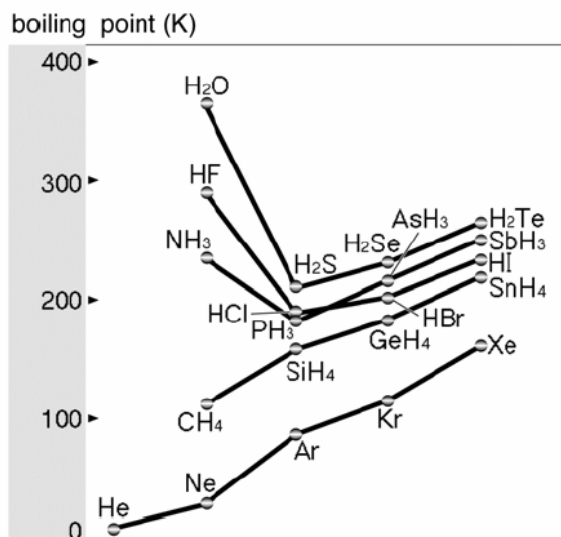
Tabel 5.9 Keasaman dan kebasaan oksida unsur golongan utama.

basicity increases ↓	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		F ₂ O
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O
	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅		
	→ acidity increases						

Hidrida unsur logam alkali dan logam alkali tanah adalah kristal tak berwarna, dan dengan elektrolisis lelehan hidrida akan dihasilkan hidrogen di anoda. Fakta ini menyarankan bahwa hidrida logam ini, misalnya natrium hidrida, ada sebagai Na⁺H⁻, sebagai kristal mirip garam. Semua hidrida ini adalah basa kuat.

Beberapa unsur golongan 13 dan 14 memiliki lebih dari satu hidrida. Misalnya, hidrida karbon tidak hanya metana CH₄, tetapi juga karbena CH₂, walaupun sukar mengisolasi CH₂ sebab ketidakstabilannya yang terlalu besar. Semua hidrida unsur golongan 14 termasuk metana adalah molekul kovalen. Dari kiri ke kanan dalam tabel periodik, karakter kovalen hidrida menurun dan karakter ioniknya meningkat. Ikatan O-H dalam air dan ikatan Cl-H dalam hidrogen klorida, misalnya, dianggap polar, dan berdisosiasi di air menghasilkan H⁺. Sebaliknya, keasaman metana bida diabaikan.

Umumnya hidrida unsur golongan utama adalah molekul, hidrida jenis ini memiliki titik didih dan titik leleh yang khas, dan menunjukkan keperiodikan. Namun, hidrida unsur periode 2 tidak terlalu berperilaku seperti itu. Misalnya, titik didihnya jauh lebih besar daripada hidrida unsur periode ke-3 (gambar 5.5).



Gambar 5.5 Titik didih hidrida unsur golongan utama. Keperiodikan yang diamati untuk gas mulia dan hidrida unsur golongan 14, tidak sama dengan keperiodikan pada hidrida golongan 15, 16 dan 17.

Karena titik didih hidrida unsur periode ke-3, dan selanjutnya, semakin tinggi dan menunjukkan keperiodikan, jelas sifat hidrida unsur periode ke-2 merupakan pengecualian. Dikenali dengan baik bahwa pembentukan ikatan hidrogen di hidrida unsur periode ke-2 merupakan alasan hal ini. Ikatan hidrogen terjadi dalam senyawa yang memiliki ikatan antara hidrogen dan unsur elektronegatif. Ikatan H-X terpolarisasi menjadi H^+-X^- . Interaksi tarikan antara dipol yang terbentuk adalah gaya dorong ikatan hidrogen.

Sifat-sifat fisik seperti titik didih dan titik leleh sedikit banyak menunjukkan keperiodikan. Di antara unsur yang ada dalam golongan yang sama, keperiodikan ini kadang jelas. Misalnya, di antara halogen perubahan unsur dari gas menjadi cair, dan dari cair menjadi padat. Perubahan ini tidak harus seragam. Nitrogen adalah gas, tetapi fosfor dan unsur lain adalah padat. Jelas terlihat ada ketidakkontinyuan di sini.

Latihan

5.1 Konfigurasi elektron atom. Tanpa merujuk ke tabel periodik, tuliskan konfigurasi elektron dan nomor golongan dalam tabel periodik untuk unsur dengan nomor-nomor atom berikut:

3, 8, 14, 17, 32, 37, 56

Jawab

Cek jawaban anda dengan mencocokkannya dengan tabel periodik.

5.2 Tingkat energi orbital atom. Pilihlah dari setiap pasangan yang memiliki energi lebih tinggi:

(a) 3d, 4s (b) 4p, 5s (c) 4s, 4p

Jawab

(a) 3d (b) 5s (c) 4p

5.3 Afinitas elektron. Dari setiap kelompok tiga spesi kimia, pilihlah yang afinitas elektronnya paling tinggi dan pilihlah yang paling kecil.

(a) Ge, Si, C (b) Cl, Cl^- , Cl^+

Jawab:

(a) C, Ge (b) Cl^+ , Cl^-

5.4 Energi ionisasi

Energi ionisasi ke-2 didefinisikan sebagai energi yang diperlukan untuk mengeluarkan elektron kedua dari ion atom tersebut. Energi ionisasi ke-3 dan ke-4 didefinisikan dengan cara yang sama. Pilihlah dari unsur X, Y dan Z yang jelas menunjukkan sifat (a), (b) dan (c) berikut.

(a) membentuk senyawa ionik monovalen dengan khlorin

(b) membentuk ikatan kovalen dengan khlorin

(c) memiliki bilangan oksidasi +2 dalam sebagian besar kasus.

Atom/energi ionisasi	pertama	ke-2	ke-3	ke-4
X	738	1450	7730	10550
Y	800	2427	3658	25024
Z	495	4563	6912	9540

Jawab

X mungkin adalah anggota golongan logam alkali tanah karena baik energi ionisasi ke-1 dan ke-2nya rendah. Anda dapat menyimpulkan bahwa Y adalah anggota golongan 13 dan Z adalah unsur golongan 1.

(a) Z (b) Y (c) X

5.5 Ukuran atom dan ion. Susun setiap kuartet spesi ini sesuai dengan urutan kenaikan jari-jarinya.

(a) Ar, Cl^- , K^+ , S^{2-} (b) C, Al, F, Si (c) Na, Mg, Ar, P (d) I^- , Ba^{2+} , Cs^+ , Xe

Jawab

(a) $\text{K}^+ < \text{Cl}^- < \text{S}^{2-} < \text{Ar}$ (b) $\text{F} < \text{C} < \text{Si} < \text{Al}$ (c) $\text{P} < \text{Mg} < \text{Na} < \text{Ar}$ (d) $\text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+ < \text{I}^- < \text{Xe}$.

Selingan-Pelopop yang tak terkenal

Hanya sedikit kimiawan yang tertarik pada keperiodikan unsur. Kimiawan Inggris John Alexandere Reina Newlands (1837-1898) adalah salah satu di antaranya. Sekitar tahun 1865, ia menyusun unsur menurut kenaikan massa atom 60 unsur yang saat itu telah dikenali, dan ia menyusunnya dalam tabel yang terdiri atas delapan baris dan enam kolom. Ia terkejut, ia mengamati bahwa unsur pertama dan ke-8 dan selanjutnya, ke-8 dan ke-15 memiliki sifat yang mirip. Dengan kata lain, unsur dengan sifat yang mirip akan muncul pada unsur ke-8. Kemunculan kemiripan setiap urutan ke-8 sangat mirip dengan yang ada dalam notasi musik. Ia mengumumkan penemuannya pada pertemuan ilmiah, dan menyebutnya dengan nama hukum oktaf. Ilmuwan Inggris pada waktu itu mengolok-oloknya, menanyakan padanya apa yang akan terjadi bila orang menyusun unsur dalam urutan alfabetis.



John Newlands (1837-1898)

Selama beberapa tahun Newlands diabaikan. Akhirnya di tahun 1887, lebih dari 10 tahun setelah penemuan Mendelev dikenali, *Chemical Society* (Inggris) menganugerahinya hadiah.

6 Gas

Gas merupakan satu dari tiga wujud zat dan walaupun wujud ini merupakan bagian tak terpisahkan dari studi kimia, bab ini terutama hanya akan membahas hubungan antara volume, temperatur dan tekanan baik dalam gas ideal maupun dalam gas nyata, dan teori kinetik molekular gas, dan tidak secara langsung kimia. Bahasan utamanya terutama tentang perubahan fisika, dan reaksi kimianya tidak didiskusikan. Namun, sifat fisik gas bergantung pada struktur molekul gasnya dan sifat kimia gas juga bergantung pada strukturnya. Perilaku gas yang ada sebagai molekul tunggal adalah contoh yang baik kebergantungan sifat makroskopik pada struktur mikroskopik.

6.1 Hukum gas ideal

a Sifat gas

Sifat-sifat gas dapat dirangkumkan sebagai berikut.

SIFAT GAS

- (1) Gas bersifat transparan.
- (2) Gas terdistribusi merata dalam ruang apapun bentuk ruangnya.
- (3) Gas dalam ruang akan memberikan tekanan ke dinding.
- (4) Volume sejumlah gas sama dengan volume wadahnya. Bila gas tidak diwadahi, volume gas akan menjadi tak hingga besarnya, dan tekanannya akan menjadi tak hingga kecilnya.
- (5) Gas berdifusi ke segala arah tidak peduli ada atau tidak tekanan luar.
- (6) Bila dua atau lebih gas bercampur, gas-gas itu akan terdistribusi merata.
- (7) Gas dapat ditekan dengan tekanan luar. Bila tekanan luar dikurangi, gas akan mengembang.
- (8) Bila dipanaskan gas akan mengembang, bila didinginkan akan mengkerut.

Dari berbagai sifat di atas, yang paling penting adalah tekanan gas. Misalkan suatu cairan memenuhi wadah. Bila cairan didinginkan dan volumenya berkurang, cairan itu tidak akan memenuhi wadah lagi. Namun, gas selalu akan memenuhi ruang tidak peduli berapapun suhunya. Yang akan berubah adalah tekanannya.

Alat yang digunakan untuk mengukur tekanan gas adalah **manometer**. Prototipe alat pengukur tekanan atmosfer, **barometer**, diciptakan oleh Torricelli.

Tekanan didefinisikan gaya per satuan luas, jadi tekanan = gaya/luas.

Dalam SI, satuan gaya adalah Newton (N), satuan luas m^2 , dan satuan tekanan adalah Pascal (Pa).
1 atm kira-kira sama dengan tekanan 1013 hPa.

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa}$$

Namun, dalam satuan non-SI unit, Torr, kira-kira $1/760$ dari 1 atm, sering digunakan untuk mengukur perubahan tekanan dalam reaksi kimia.

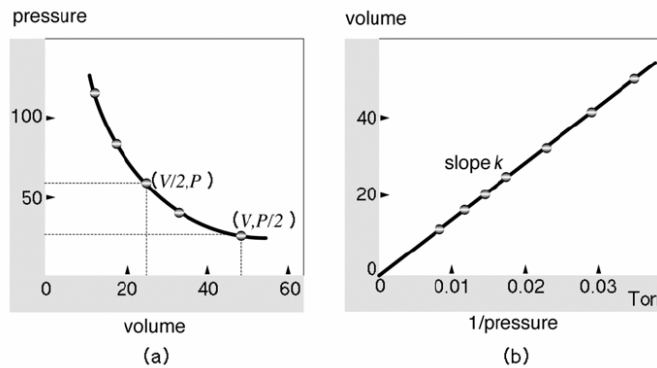
b Volume dan tekanan

Fakta bahwa volume gas berubah bila tekanannya berubah telah diamati sejak abad 17 oleh Torricelli dan filsuf /saintis Perancis Blaise Pascal (1623-1662). Boyle mengamati bahwa dengan mengenakan tekanan dengan sejumlah volume tertentu merkuri, volume gas, yang terjebak dalam tabung gelas yang tertutup di salah satu ujungnya, akan berkurang. Dalam percobaan ini, volume gas diukur pada tekanan lebih besar dari 1 atm.

Boyle membuat pompa vakum menggunakan teknik tercanggih yang ada waktu itu, dan ia mengamati bahwa gas pada tekanan di bawah 1 atm akan mengembang. Setelah ia melakukan banyak percobaan, Boyle mengusulkan persamaan (6.1) untuk menggambarkan hubungan antara volume V dan tekanan P gas. Hubungan ini disebut dengan **hukum Boyle**.

$$PV = k \text{ (suatu tetapan)} \quad (6.1)$$

Penampilan grafis dari percobaan Boyle dapat dilakukan dengan dua cara. Bila P diplot sebagai ordinat dan V sebagai absis, didapatkan hiperbola (Gambar 6.1(a)). Kedua bila V diplot terhadap $1/P$, akan didapatkan garis lurus (Gambar 6.1(b)).



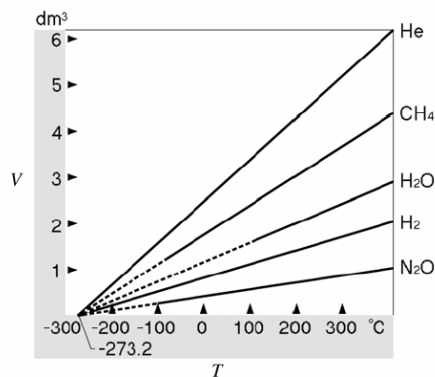
Gambar 6.1 Hukum Boyle.

(a) Plot hasil percobaan; tekanan vs. volume

(b) Plot hasil percobaan; volume vs $1/\text{tekanan}$. Catat bahwa kemiringan k tetap.

c Volume dan temperatur

Setelah lebih dari satu abad penemuan Boyle ilmuwan mulai tertarik pada hubungan antara volume dan temperatur gas. Mungkin karena balon termal menjadi topik pembicaraan di kota-kota waktu itu. Kimiawan Perancis Jacques Alexandre César Charles (1746-1823), seorang navigator balon yang terkenal pada waktu itu, mengenali bahwa, pada tekanan tetap, volume gas akan meningkat bila temperaturnya dinaikkan. Hubungan ini disebut dengan hukum Charles, walaupun datanya sebenarnya tidak kuantitatif. Gay-Lussac lah yang kemudian memplotkan volume gas terhadap temperatur dan mendapatkan garis lurus (Gambar 6.2). Karena alasan ini **hukum Charles** sering dinamakan **hukum Gay-Lussac**. Baik hukum Charles dan hukum Gay-Lussac kira-kira diikuti oleh semua gas selama tidak terjadi pengembunan.



Gambar 6.2 Hukum Charles.

Plot volume beberapa gas vs temperatur. Garis tebal adalah data percobaan dan garis putus-putus adalah hasil ekstrapolasi data percobaan. Jumlah gasnya bervariasi.

Pembahasan menarik dapat dilakukan dengan hukum Charles. Dengan mengekstrapolasikan plot volume gas terhadap temperatur, volumes menjadi nol pada temperatur tertentu. Menarik bahwa temperatur saat volumenya menjadi nol sekitar -273°C (nilai tepatnya adalah -273.2°C) untuk semua gas. Ini mengindikasikan bahwa pada tekanan tetap, dua garis lurus yang didapatkan dari pengeplotan volume V_1 dan V_2 dua gas 1 dan 2 terhadap temperatur akan berpotongan di $V = 0$.

Fisikawan Inggris Lord Kelvin (William Thomson (1824-1907)) mengusulkan pada temperatur ini temperatur molekul gas menjadi setara dengan molekul tanpa gerakan dan dengan demikian volumenya menjadi dapat diabaikan dibandingkan dengan volumenya pada temperatur kamar, dan ia mengusulkan skala temperatur baru, skala temperatur Kelvin, yang didefinisikan dengan persamaan berikut.

$$273,2 + ^{\circ}\text{C} = \text{K} \quad (6.2)$$

Kini temperatur Kelvin K disebut dengan **temperatur absolut**, dan 0 K disebut dengan **titik nol absolut**. Dengan menggunakan skala temperatur absolut, hukum Charles dapat diungkapkan dengan persamaan sederhana

$$V = bT \text{ (K)} \quad (6.3)$$

dengan b adalah konstanta yang tidak bergantung jenis gas.

Menurut Kelvin, temperatur adalah ukuran gerakan molekular. Dari sudut pandang ini, nol absolut khususnya menarik karena pada temperatur ini, gerakan molekular gas akan berhenti. Nol absolut tidak pernah dicapai dengan percobaan. Temperatur terendah yang pernah dicapai adalah sekitar 0,000001 K.

Avogadro menyatakan bahwa gas-gas bervolume sama, pada temperatur dan tekanan yang sama, akan mengandung jumlah molekul yang sama (hukum Avogadro; Bab 1.2(b)). Hal ini sama dengan menyatakan bahwa volume real gas apapun sangat kecil dibandingkan dengan volume yang ditempatinya. Bila anggapan ini benar, volume gas sebanding dengan jumlah molekul gas dalam ruang tersebut. Jadi, massa relatif, yakni massa molekul atau massa atom gas, dengan mudah didapat.

d **Persamaan gas ideal**

Esensi ketiga hukum gas di atas dirangkumkan di bawah ini. Menurut tiga hukum ini, hubungan antara temperatur T , tekanan P dan volume V sejumlah n mol gas dengan terlihat.

Tiga hukum Gas

Hukum Boyle: $V = a/P$ (pada T , n tetap)

Hukum Charles: $V = b.T$ (pada P , n tetap)

Hukum Avogadro: $V = c.n$ (pada T , P tetap)

Jadi, V sebanding dengan T dan n , dan berbanding terbalik pada P . Hubungan ini dapat digabungkan menjadi satu persamaan:

$$V = RTn/P \quad (6.4)$$

atau

$$PV = nRT \quad (6.5)$$

R adalah tetapan baru. Persamaan di atas disebut dengan **persamaan keadaan gas ideal** atau lebih sederhana **persamaan gas ideal**.

Nilai R bila $n = 1$ disebut dengan **konstanta gas**, yang merupakan satu dari konstanta fundamental fisika. Nilai R beragam bergantung pada satuan yang digunakan. Dalam sistem metrik, $R = 8,2056 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Kini, nilai $R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ lebih sering digunakan.

Latihan 6.1 Persamaan gas ideal

Sampel metana bermassa 0,06 g memiliki volume 950 cm^3 pada temperatur 25°C . Tentukan tekanan gas dalam Pa atau atm).

Jawab: Karena massa molekul CH_4 adalah 16,04, jumlah zat n diberikan sebagai $n = 0,60 \text{ g}/16,04 \text{ g mol}^{-1} = 3,74 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Maka, $P = nRT/V = (3,74 \times 10^{-2} \text{ mol})(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})/950 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 9,75 \times 10^4 \text{ J m}^{-3} = 9,75 \times 10^4 \text{ N m}^{-2} = 9,75 \times 10^4 \text{ Pa} = 0,962 \text{ atm}$

Dengan bantuan tetapan gas, massa molekul relatif gas dapat dengan mudah ditentukan bila massa w , volume V dan tekanan P diketahui nilainya. Bila massa molar gas adalah $M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$, akan diperoleh persamaan (6.6) karena $n = w/M$.

$$PV = wRT/M \quad (6.6)$$

maka

$$M = wRT/PV \quad (6.7)$$

Latihan 6.2 Massa molekular gas

Massa wadah tertutup dengan volume $0,500 \text{ dm}^3$ adalah $38,7340 \text{ g}$, dan massanya meningkat menjadi $39,3135 \text{ g}$ setelah wadah diisi dengan udara pada temperatur 24°C dan tekanan 1 atm . Dengan menganggap gas ideal (berlaku persamaan (6.5)), hitung „seolah“ massa molekul udara.

Jawab: 28,2. Karena ini sangat mudah detail penyelesaiannya tidak diberikan. Anda dapat mendapatkan nilai yang sama dari komposisi udara (kira-kira $\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$).

e Hukum tekanan parsial

Dalam banyak kasus Anda tidak akan berhadapan dengan gas murni tetapi dengan **campuran gas** yang mengandung dua atau lebih gas. Dalton tertarik dengan masalah kelembaban dan dengan demikian tertarik pada udara basah, yakni campuran udara dengan uap air. Ia menurunkan hubungan berikut dengan menganggap masing-masing gas dalam campuran berperilaku independen satu sama lain.

Anggap satu campuran dua jenis gas A ($n_A \text{ mol}$) dan B ($n_B \text{ mol}$) memiliki volume V pada temperatur T . Persamaan berikut dapat diberikan untuk masing-masing gas.

$$p_A = n_A RT/V \quad (6.8)$$

$$p_B = n_B RT/V \quad (6.9)$$

p_A dan p_B disebut dengan tekanan parsial gas A dan gas B. **Tekanan parsial** adalah tekanan yang akan diberikan oleh gas tertentu dalam campuran seandainya gas tersebut sepenuhnya mengisi wadah.

Dalton menyatakan **hukum tekanan parsial** yang menyatakan **tekanan total** P gas sama dengan jumlah tekanan parsial kedua gas. Jadi,

$$P = p_A + p_B = (n_A + n_B)RT/V \quad (6.10)$$

Hukum ini mengindikasikan bahwa dalam campuran gas masing-masing komponen memberikan tekanan yang independen satu sama lain. Walaupun ada beberapa gas dalam wadah yang sama, tekanan yang diberikan masing-masing tidak dipengaruhi oleh kehadiran gas lain.

Bila fraksi molar gas A, x_A , dalam campuran $x_A = n_A/(n_A + n_B)$, maka p_A dapat juga dinyatakan dengan x_A .

$$p_A = [n_A/(n_A + n_B)]P \quad (6.11)$$

Dengan kata lain, tekanan parsial setiap komponen gas adalah hasil kali fraksi mol, x_A , dan tekanan total P .

Tekanan uap jenuh (atau dengan singkat disebut **tekanan jenuh**) air didefinisikan sebagai tekanan parsial maksimum yang dapat diberikan oleh uap air pada temperatur tertentu dalam campuran air dan uap air. Bila terdapat lebih banyak uap air, semua air tidak dapat bertahan di uap dan sebagian akan mengembun.

Latihan 6.3 Hukum tekanan parsial

Sebuah wadah bervolume $3,0 \text{ dm}^3$ mengandung karbon dioksida CO_2 pada tekanan 200 kPa, dan satu lagi wadah bervolume $1,0 \text{ dm}^3$ mengandung N_2 pada tekanan 300 kPa. Bila kedua gas dipindahkan ke wadah $1,5 \text{ dm}^3$. Hitung tekanan total campuran gas. Temperatur dipertahankan tetap selama percobaan.

Jawab: Tekanan parsial CO_2 akan menjadi 400 kPa karena volume wadah baru $1/2$ volume wadah sementara tekanan N_2 adalah $300 \times (2/3) = 200 \text{ kPa}$ karena volumenya kini hanya $2/3$ volume awalnya. Maka tekanan totalnya $400 + 200 = 600 \text{ kPa}$.

6.2 Gas ideal dan gas nyata

a Persamaan keadaan van der Waals

Gas yang mengikuti hukum Boyle dan hukum Charles, yakni hukum gas ideal (persamaan (6.5)), disebut **gas ideal**. Namun, didapatkan, bahwa gas yang kita jumpai, yakni gas nyata, tidak secara ketat mengikuti hukum gas ideal. Semakin rendah tekanan gas pada temperatur tetap, semakin kecil deviasinya dari perilaku ideal. Semakin tinggi tekanan gas, atau dengan kata lain, semakin kecil jarak intermolekulnya, semakin besar deviasinya.

Paling tidak ada dua alasan yang menjelaskan hal ini. Pertama, definisi temperatur absolut didasarkan asumsi bahwa volume gas real sangat kecil sehingga bisa diabaikan. Molekul gas pasti memiliki volume nyata walaupun mungkin sangat kecil. Selain itu, ketika jarak antarmolekul semakin kecil, beberapa jenis interaksi antarmolekul akan muncul.

Fisikawan Belanda Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) mengusulkan persamaan keadaan gas nyata, yang dinyatakan sebagai **persamaan keadaan van der Waals** atau **persamaan van der Waals**. Ia memodifikasi persamaan gas ideal (persamaan 6.5) dengan cara sebagai berikut: dengan menambahkan koreksi pada P untuk mengkompensasi interaksi antarmolekul; mengurangi dari suku V yang menjelaskan volume real molekul gas. Sehingga didapat:

$$[P + (n^2a/V^2)] (V - nb) = nRT \quad (6.12)$$

a dan b adalah nilai yang ditentukan secara eksperimen untuk setiap gas dan disebut dengan **tetapan van der Waals** (Tabel 6.1). Semakin kecil nilai a dan b menunjukkan bahwa perilaku gas semakin mendekati perilaku gas ideal. Besarnya nilai tetapan ini juga berhubungan dengan kemudahan gas tersebut dicairkan.

Tabel 6.1 Nilai tetapan gas yang umum kita jumpai sehari-hari.

gas	a (atm dm ⁶ mol ⁻²)	b (dm ³ mol ⁻¹)	gas	a (atm dm ⁶ mol ⁻²)	b (dm ³ mol ⁻¹)
He	0,0341	0,0237	C ₂ H ₄	4,47	0,0571
Ne	0,2107	0,0171	CO ₂	3,59	0,0427
H ₂	0,244	0,0266	NH ₃	4,17	0,0371
N ₂	1,39	0,0391	H ₂ O	5,46	0,0305
CO	1,49	0,0399	Hg	8,09	0,0170
O ₂	1,36	0,0318			

Latihan 6.4 Gas ideal dan gas nyata

Suatu sampel 10,0 mol karbon dioksida dimasukkan dalam wadah 20 dm³ dan diuapkan pada temperatur 47 °C. Hitung tekanan karbon dioksida (a) sebagai gas ideal dan (b) sebagai gas nyata. Nilai hasil percobaan adalah 82 atm. Bandingkan dengan nilai yang Anda dapat.

Jawab: Tekanan menurut anggapan gas ideal dan gas nyata adalah sbb:

$$P = nRT/V = [10,0 \text{ (mol)} 0,082(\text{dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) 320(\text{K})]/(2,0 \text{ dm}^3) = 131 \text{ atm}$$

Nilai yang didapatkan dengan menggunakan persamaan 6.11 adalah 82 atm yang identik dengan hasil percobaan.

Hasil ini nampaknya menunjukkan bahwa gas polar semacam karbon dioksida tidak akan berperilaku ideal pada tekanan tinggi.

b Temperatur dan tekanan kritis

Karena uap air mudah mengembun menjadi air, telah lama diharapkan bahwa semua gas dapat dicairkan bila didinginkan dan tekanan diberikan. Namun, ternyata bahwa ada gas yang tidak dapat dicairkan berapa besar tekanan diberikan bila gas berada di atas temperatur tertentu yang disebut **temperatur kritis**. Tekanan yang diperlukan untuk mencairkan gas pada temperatur kritis disebut dengan **tekanan kritis**, dan wujud materi pada temperatur dan tekanan kritis disebut dengan **keadaan kritis**.

Temperatur kritis ditentukan oleh atraksi intermolekul antar molekul-molekul gas. Akibatnya temperatur kritis gas nonpolar biasanya rendah. Di atas nilai temperatur kritis, energi kinetik molekul gas jauh lebih besar dari atraksi intermolekular dan dengan demikian pencairan dapat terjadi.

Tabel 6.2 Temperatur dan tekanan kritis beberapa gas yang umum dijumpai.

Gas	Temperatur kritis (K)	Tekanan kritis (atm)	Gas	Temperatur kritis (K)	Tekanan kritis (atm)
H ₂ O	647,2	217,7	N ₂	126,1	33,5
HCl	224,4	81,6	NH ₃	405,6	111,5
O ₂	153,4	49,7	H ₂	33,3	12,8
Cl ₂	417	76,1	He	5,3	2,26

c **Pencairan gas**

Di antara nilai-nilai koreksi tekanan dalam tetapan van der Waals, H_2O , amonia dan karbon dioksida memiliki nilai yang sangat besar, sementara oksigen dan nitrogen dan gas lain memiliki nilai pertengahan. Nilai untuk helium sangat rendah.

Telah dikenali bahwa pencairan nitrogen dan oksigen sangat sukar. Di abad 19, ditemukan bahwa gas-gas yang baru ditemukan semacam amonia dicairkan dengan cukup mudah. Penemuan ini merangsang orang untuk berusaha mencairkan gas lain. Pencairan oksigen atau nitrogen dengan pendinginan pada tekanan tidak berhasil dilakukan. Gas semacam ini dianggap sebagai “**gas permanen**” yang tidak pernah dapat dicairkan.

Baru kemudian ditemukan adanya tekanan dan temperatur kritis. Hal ini berarti bahwa seharusnya tidak ada gas permanen. Beberapa gas mudah dicairkan sementara yang lain tidak. Dalam proses pencairan gas dalam skala industro, digunakan **efek Joule-Thomson**. Bila suatu gas dimasukkan dalam wadah yang terisolasi dengan cepat diberi tekan dengan menekan piston, energi kinetik piston yang bergerak akan meningkatkan energi kinetik molekul gas, menaikkan temperaturnya (karena prosesnya adiabatik, tidak ada energi kinetik yang dipindahkan ke dinding, dsb). Proses ini disebut dengan **kompresi adiabatik**. Bila gas kemudian dikembangkan dengan cepat melalui lubang kecil, temperatur gas akan menurun. Proses ini adalah **pengembangan adiabatik**. Dimungkinkan untuk mendinginkan gas dengan secara bergantian melakukan pengembangan dan penekanan adiabatik cepat sampai pencairan.

Dalam laboratorium, es, atau campuran es dan garam, campuran es kring (padatan CO_2) dan aseton biasa digunakan sebagai pendingin. Bila temperatur yang lebih rendah diinginkan, nitrogen cair lebih cocok karena lebih stabil dan relatif murah.

6.3 Teori kinetik molekular gas

Masalah, mengapa hukum gas diikuti oleh semua gas, dijelaskan fisikawan di akhir abad 19 dengan menggunakan teori atom. Poin penting dari teori ini adalah asal muasal tekanan gas adalah gerakan molekul gas. Jadi teori ini disebut dengan **teori kinetik molekular gas**.

Menurut teori ini, gas memberi tekanan saat molekul-molekulnya menumbuk dinding wadah. Semakin besar jumlah molekul gas per satuan volume, semakin besar molekul yang menumbuk dinding wadah, dan akibatnya semakin tinggi tekanan gas. Asumsi teori ini adalah sebagai berikut.

Asumsi teori kinetik molekular

- (1) Gas terdiri atas molekul-molekul yang bergerak random.
- (2) Tidak terdapat tarikan maupun tolakan antar molekul gas.
- (3) Tumbukan antar molekul adalah tumbukan elastik sempurna, yakni tidak ada energi kinetik yang hilang.
- (4) Bila dibandingkan dengan volume yang ditempati gas, volume real molekul gas dapat diabaikan.

Berdasarkan asumsi-asumsi ini diturunkan persamaan berikut untuk sistem yang terdiri atas n molekul dengan massa m .

$$PV = nmu^2/3 \quad (6.13)$$

u^2 adalah kecepatan kuadrat rata-rata. Jelas terlihat bentuk persamaan 6.13 identik dengan hukum Boyle. Memang, bila u^2 bernilai tetap pada suhu tetap, persamaan di atas adalah variasi dari hukum Boyle.

Persamaan 6.13 mengindikasikan kecepatan molekul gas merupakan fungsi dari PV . Karena nilai PV untuk sejumlah tertentu gas tetap, mungkin bahwa kecepatan molekul gas berhubungan dengan massa gas, yakni massa molekulnya. Untuk 1 mol gas, persamaan berikut dapat diturunkan.

$$PV_m = N_A mu^2/3 \quad (6.14)$$

V_m adalah volume molar dan N_A adalah tetapan Avogadro. Dengan memasukkan $PV_m = RT$ di persamaan 6.14, persamaan berikut didapatkan.

$$N_A mu^2 = (3/2)RT \quad (6.15)$$

Suku kiri persamaan berhubungan dengan energi kinetik molekul gas. Dari persamaan ini, akar kuadrat rata-rata gas $\sqrt{u^2}$ dapat diperoleh.

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{(3RT/N_A m)} = \sqrt{(3RT/M)} \quad (6.16)$$

Latihan 6.5 Kecepatan kuadrat rata-rata gas

Tentukan kecepatan kuadrat rata-rata molekul gas hidrogen H_2 pada S.T.P. ($=$ tekanan dan temperatur standar; $25^\circ C$, 1 atm).

Jawab: massa molar hidrogen adalah $2,02 \text{ g mol}^{-1}$. Maka $\sqrt{u^2} = \sqrt{(3RT/M)} = \sqrt{(3 \times 8,31 \times 298 / 2,02 \times 10^{-3})} = 1,92 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$.

Bila kecepatan kuadrat rata-rata molekul gas dapat diperkirakan sebanding dengan kecepatan difusi sebagaimana ditentukan dari percobaan, dimungkinkan menentukan massa molekular gas A yang massa molekularnya belum diketahui dengan membandingkan kecepatan difusi gas A dengan kecepatan difusi gas B yang massa molekularnya telah diketahui.

Bila Anda balik suku kiri persamaan 6.15, Anda akan mendapati persamaan berikut.

$$(3/2)RT = (1/2)N_A m u^2 \quad 6.17$$

Persamaan ini jelas mengindikasikan dalam pandangan teori kinetik gas, temperatur adalah ukuran intensitas gerakan molekular.

Latihan

6.1 Hukum Boyle dan Charles

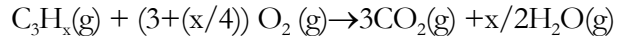
Sampel gas metana CH_4 memiliki volume $7,0 \text{ dm}^3$ pada temperatur $4^\circ C$ dan tekanan 0,848 atm. Hitung volume metana pada temperatur $11^\circ C$ dan tekanan 1,52 atm.

Jawab: $V = [0,848 \text{ (atm)} \times 7,0 \text{ (dm}^3\text{)} \times 284\text{(K)}] / [1,52 \text{ (atm)} \times 277\text{(K)}] = 4,0 \text{ dm}^3$

6.2 Hukum reaksi gas

Rumus molekular gas hidrokarbon adalah C_3H_x . Bila 10 cm^3 gas ini direaksikan dengan oksigen berlebih pada temperatur $110^\circ C$ dan tekanan 1 atm, volumenya meningkat menjadi 15 cm^3 . Perkirakan nilai x.

Jawab: Persamaan pembakaran sempurna hidrokarbon adalah



Volume oksigen yang diperlukan untuk pembakaran sempurna 10 cm^3 hidrokarbon $(30 + (5x/2))\text{cm}^3$ dan volume CO_2 dan uap yang dihasilkan adalah 30 cm^3 dan $5x \text{ cm}^3$. Maka neraca total gas diberikan di bawah ini dengan a adalah volume gas oksigen berlebih.

$$30 + 5x + a = 5 + 10 + (5x/2) + a, \text{ maka } x = 6$$

Jadi hidrokarbon tersebut adalah propena C_3H_6 .

6.3 Tetapan gas

1 mol gas ideal menempati $22,414 \text{ dm}^3$ pada temperatur 0°C dan tekanan 1 atm. Dengan menggunakan data ini, hitung tetapan gas dalam $\text{dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dan dalam $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Jawab: $0,0821 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

6.4 Persamaan keadaan

Wadah bervolume $0,2000 \text{ dm}^3$ mengandung $0,3000 \text{ mol}$ helium pada temperatur -25°C . Hitung tekanan helium dengan dua cara. (a) dengan persamaan gas ideal (b) dengan persamaan gas nyata.

Jawab: (a) $30,6 \text{ atm}$, (b) $31,6 \text{ atm}$. Untuk gas semacam helium, kesalahan dengan menganggap gasnya ideal sangat kecil (3 % dalam kasus ini).

6.5 Kecepatan gas

Dapat diasumsikan bahwa kecepatan difusi gas ditentukan oleh kecepatan kuadrat rata-rata. Berapa cepat difusi He dibandingkan kecepatan difusi NO_2 ?

Jawab: Dengan menggunakan persamaan 6.16, Anda dapat menghasilkan persamaan berikut $\sqrt{M_{\text{He}}/M_{\text{NO}_2}} = (\text{kecepatan}_{\text{NO}_2} / \text{kecepatan}_{\text{He}})^2$

Rasionya adalah 0,295, yang berarti He dapat berdifusi 3,4 kali lebih cepat dari NO_2 .

6.6 Masalah umum gas.

Subskrip 1 dan 2 berkaitan dengan gas 1 dan gas 2. Pilih yang lebih besar untuk setiap pertanyaan.

(a) u_1 atau u_2 bila $T_1 = T_2$ dan $M_1 > M_2$

(b) N_1 atau N_2 bila $P_1 = P_2$, $V_1 = V_2$, $T_1 = T_2$ dan $M_1 > M_2$

(c) V_1 atau V_2 bila $N_1 = N_2$, $T_1 = T_2$ dan $P_1 > P_2$

(d) T_1 atau T_2 bila $P_1 = P_2$, $V_1 = V_2$ dan $N_1 > N_2$

(e) P_1 atau P_2 bila $V_1 = V_2$, $N_1 = N_2$, $u_1 = u_2$ dan $M_1 > M_2$

P adalah tekanan, V volume, T temperatur, M massa molar, u kecepatan kuadrat rata-rata dan N jumlah molekul dalam volume V.

Jawab: (a) $u_1 < u_2$ (b) $N_1 = N_2$ (c) $V_1 < V_2$ (d) $T_1 < T_2$ (e) $P_1 > P_2$

7 Cairan dan Larutan

Dalam bab ini, Anda akan belajar tentang keadaan cairan, salah satu dari wujud zat. Kekuatan interaksi antar partikel dalam cairan pertengahan antara kekuatan interaksi dalam padatan dan gas.

Aspek paling menarik di antara sifat-sifat fisik cairan adalah perubahan mutual antara gas dan cairan, yakni penguapan dan kondensasi. Hal ini digunakan meluas dalam proses kimia distilasi, salah satu metoda pemurnian cairan yang paling luas dan bermanfaat. Dalam kaitan dengan ini, Anda akan belajar hukum fasa sebagai perluasan interkonversi gas/cairan.

Di setengah akhir bab ini, Anda akan belajar tentang cairan dengan dua atau lebih zat penyusun, yakni larutan. Karena larutan sering digunakan dalam laboratorium, sangat penting untuk kepentingan praktis untuk memahami larutan. Kerapatan dan tekanan uap larutan khususnya adalah sifat-sifat penting.

7.1 Karakteristik Cairan

Gas dapat dicairkan dengan mendinginkan pada tekanan tertentu. Ketika suhunya diturunkan, energi kinetik molekul gas akan menurun, dan akan menjadi sebanding dengan gaya tarik antarmolekulnya. Akhirnya jarak antarmolekul menurun sampai titik gas berubah menjadi cairan.

Cairan memiliki volume tetap pada temperatur tetap tetapi cairan tidak memiliki bentuk yang tetap. Dalam hal ini, cairan mirip gas. Namun, kalau diperhatikan jarak antarmolekulnya, terdapat perbedaan besar antara cairan dan gas. Satu gram air memiliki volume sekitar 1 cm^3 , tetapi uap air menempati volume $1,69 \times 10^3 \text{ cm}^3$ pada 373 K dan 1 atm. Anda dapat memperkirakan jarak antarmolekul dalam kedua kasus ini, dan dengan membandingkan data ini, Anda akan menyadari perbedaan antara cairan dan gas.

Contoh soal 7.1 Perbedaan jarak antarmolekul

Dengan menggunakan data di atas, tentukan rasio jarak antarmolekul air dan uap air.

Jawab

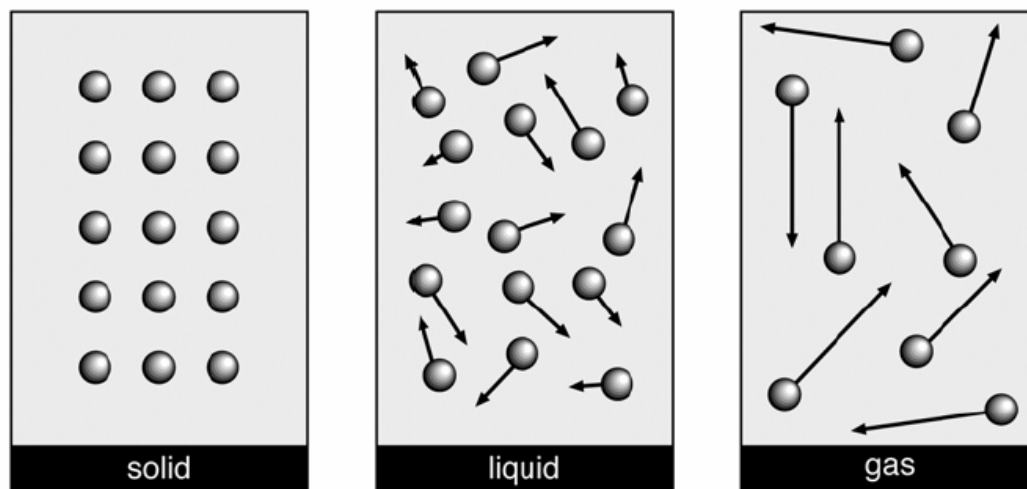
Ruang yang ditempati uap air dapat dianggap sebagai kubus. Panjang sisi kubus yang ditempati adalah $\sqrt[3]{1,69 \times 10^3} = 11,9 \text{ cm}$. Jadi rasio jarak antarmolekulnya adalah 11,9:1.

Anda telah mempelajari bahwa teori kinetik mengasumsikan bahwa interaksi intermolekul dalam wujud gas sangat kecil, sehingga dapat diabaikan. Dalam wujud cair, situasinya tidak begitu

sederhana sebab setiap molekul dikelilingi banyak molekul lain dan dengan demikian tumbukan mungkin terjadi. Pengamatan menarik pertama adanya gerakan cairan dilakukan oleh Brown yakni adanya gerakan acak serbuk sari di permukaan air. Asal gerakan Brown adalah tumbukan antara serbuk dan molekul air dan diinterpretasikan sebagai berikut: karena besaran dan arah tiap tumbukan yang mendorong serbuk sari bervariasi, partikel serbuk akan bergerak secara random.

Sebenarnya dapat dilakukan penanganan gerakan partikel cairan dengan menggunakan model mekanik sebagai dalam kasus partikel gas. Namun, pengaruh molekul yang bertumbukan atau molekul sekitarnya sedemikian besar sehingga sukar untuk menangani cairan secara kuantitatif. Di kimia sekolah menengah, hanya penjelasan untuk cairan hanya diberikan dengan agak samar, yakni dengan mengatakan bahwa keadaan cairan adalah pertengahan antara wujud gas dan wujud padat. Lebih lanjut juga hanya dinyatakan bahwa energi kinetik dan jarak antarmolekul partikel cairan juga pertengahan antara dalam wujud padat dan gas. Demikian juga keteraturan posisi partikelnya juga dianggap pertengahan antara gas dan padat. Demikianlah alasan mengapa tidak ada deskripsi kuantitatif cairan di buku-buku teks sekolah menengah (Gambar 7.1).

Buku ini juga tidak akan memberikan deskripsi mikroskopik cairan, dan berbagai sifat cairan hanya akan dilihat dari sudut makroskopik.



Gambar 7.1 Gambaran skematik gerakan molekul dalam padatan, cairan dan gas. Dengan meningkatnya suhu, kecepatan gerakannya akan meningkat, dan dengan demikian energi kinetiknya juga meningkat sehingga lebih besar dari gaya tarik antarmolekulnya.

Volume gas dapat ditekan sementara volume cairan hampir tidak dapat ditekan sebab jarak antarmolekul jauh lebih pendek. Dalam padatan, setiap molekul cenderung menempati posisi tertentu. Bila susunan molekul dalam padatan teratur, padatan disebut padatan kristalin. Bila tekanan diberikan pada kristal, pengaruh tekanan pada padatan lebih kecil dibandingkan pengaruhnya pada cairan. Bila cairan meleleh, dalam banyak kasus volumenya meningkat sekitar 10%. Hal ini berkaitan dengan perbedaan dalam pengepakan molekul dalam cairan dan padatan. Singkatnya, cairan lebih dekat dengan padat dibandingkan dengan gas.

Partikel gas berdifusi sebab gas bergerak dengan cepat. Molekul cairan bergerak dengan lebih lambat. Partikel dalam padat tidak pernah berdifusi sebab gaya antarmolekul demikian kuat sehingga energi kinetiknya tidak dapat mengatasinya.

7.2 Sifat Cairan

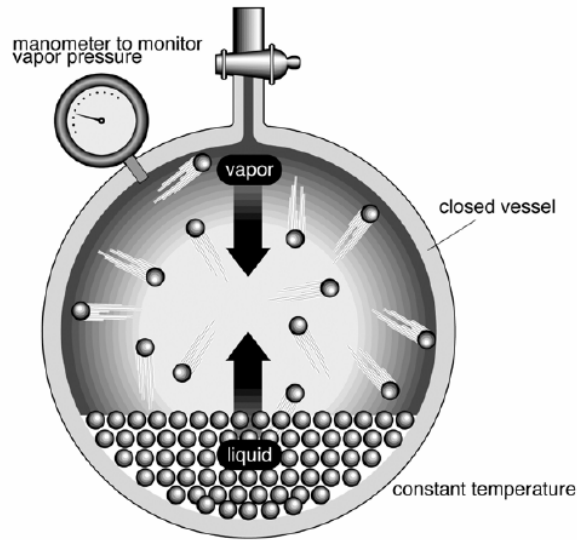
a Tekanan uap

Seperti dalam kasus gas, energi kinetik molekul cairan tidak seragam tetapi bervariasi. Terdapat keteraturan dalam keragaman ini, dan distribusi energi kinetik ditentukan oleh hukum distribusi Boltzmann. Hukum ini menyatakan bahwa partikel yang paling melimpah adalah partikel dengan energi kinetik rata-rata, dan jumlah partikel menurun dengan teratur ketika selisih energi kinetiknya dengan energi kinetik rata-rata semakin besar.

Beberapa molekul yang energi kinetiknya lebih besar dari energi kinetik rata-rata dapat lepas dari gaya tarik antarmolekul dan menguap. Bila cairan diwadahi dalam ruang tanpa tutup, cairan akan perlahan menguap, dan akhirnya habis. Bila ruangnya memiliki tutup dan cairannya terisolasi, molekulnya kehilangan energinya dengan tumbukan, dsb, dan energi kinetik beberapa molekul menjadi demikian rendah sehingga molekul tertarik dengan gaya antarmolekul pada permukaan cairan dan kembali masuk ke cairan. Ini adalah **kondensasi** uap dalam deskripsi makroskopik. Akhirnya jumlah molekul yang menguap dari permukaan cairan dan jumlah molekul uap yang kembali ke cairan menjadi sama, mencapai kestimbangan dinamik. Keadaan ini disebut kesetimbangan uap-cair (Gambar 7.2).

Tekanan gas, yakni, tekanan uap cairan ketika kesetimbangan uap-cair dicapai, ditentukan hanya oleh suhunya. Baik jumlah cairan maupun volume di atas cairan tidak mempunyai akibat asal

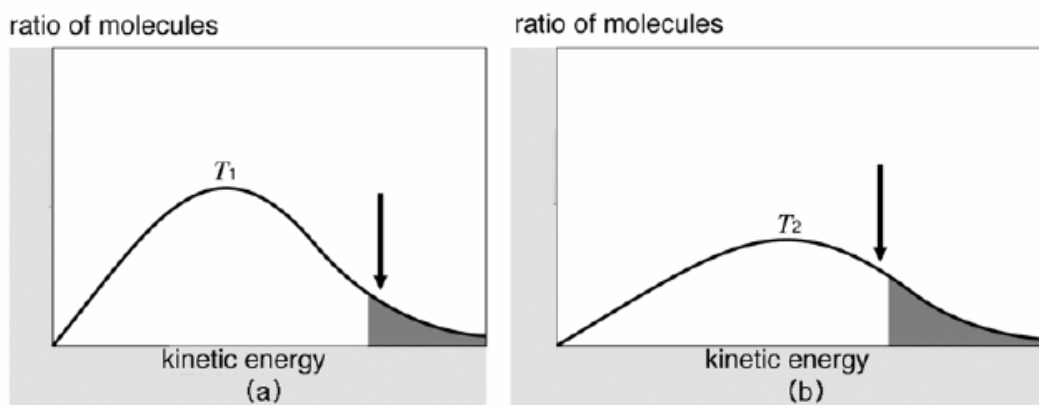
cairannya masih ada. Dengan kata lain, tekanan uap cairan dalam ruang ditentukan oleh jenis cairan dan suhunya.



i

Gambar 7.2 Gambaran skematik kesetimbangan uap-cairan. Keadaan dimana jumlah molekul menguap dari permukaan cairan, dan jumlah molekul uap yang kembali ke cairan sama.

Tekanan uap cairan meningkat dengan meningkatnya suhu. Pola peningkatannya khas untuk cairan tertentu. Dengan meningkatnya suhu, rasio molekul yang memiliki energi yang cukup untuk mengatasi interaksi antarmolekul akan meningkat (Gambar 7.3).

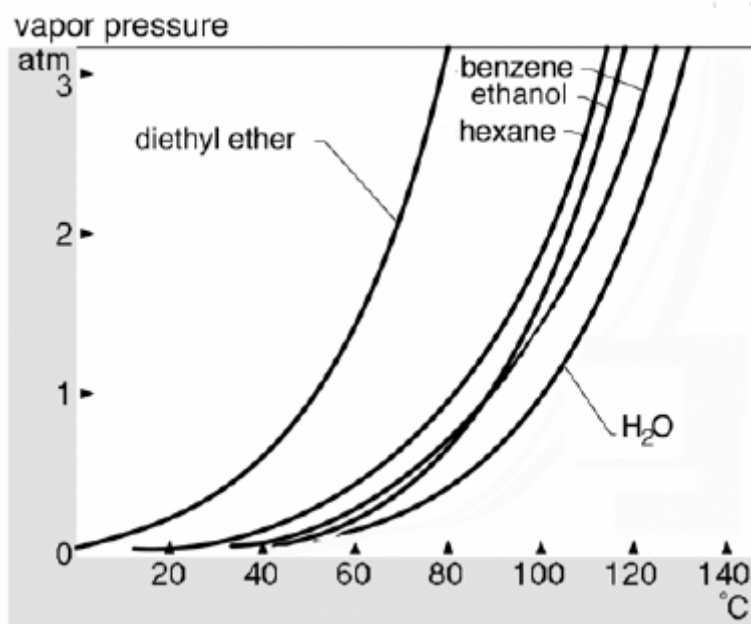


Gambar 7.3 Temperatur dan energi kinetik molekul ($T_1 > T_2$). Energi kinetik molekul bergantung temperatur. Sebenarnya kecepatan molekul pada temperatur tertentu tidak seragam, keragamannya mengikuti hukum distribusi Boltzmann. Daerah yang diarsir dalam gambar berkaitan dengan molekul yang memiliki energi kinetik cukup untuk lepas dari permukaan cairan ($T_1(a) < T_2(b)$).

Tekanan uap meningkat dengan kenaikan suhu. Gambar 7.4 menunjukkan hubungan antara suhu dan tekanan uap berbagai cairan.

b Titik didih

Tekanan uap cairan meningkat dengan kenaikan suhu dan gelembung akan terbentuk dalam cairannya. Tekanan gas dalam gelembung sama dengan jumlah tekanan atmosfer dan tekanan hidrostatik akibat tinggi cairan di atas gelembung. Wujud saat gelembung terbentuk dengan giat disebut dengan **mendidih**, dan temperatur saat mendidih ini disebut dengan **titik didih**. Titik didih pada tekanan atmosfer 1 atm disebut dengan **titik didih normal** (Gambar 7.4). Titik didih akan berubah bergantung pada tekanan atmosfer. Bila tekanan atmosfer lebih tinggi dari 1 atm, titik didih akan lebih tinggi dari titik didih normal. Sementara bila tekanan atmosfer lebih rendah dari 1 atm, titik didihnya akan lebih rendah dari titik didih normal.



Gambar 7.4 Hubungan antara temperatur dan tekanan uap beberapa cairan. Gambar garis paralel pada absis pada 1 atm. Perpotongan garis ini dengan setiap kurva berkaitan adalah titik didih.

Titik didih dan perubahannya dengan tekanan bersifat khas untuk tiap senyawa. Jadi titik didih adalah salah satu sarana untuk mengidentifikasi zat. Identifikasi zat kini dilakukan sebagian besar dengan bantuan metoda spektroskopi, tetapi data titik didih diperlukan untuk melaporkan cairan baru.

Titik didih ditentukan oleh massa molekul dan kepolaran molekul. Di antara molekul dengan jenis gugus fungsional polar yang sama, semakin besar massa molekulnya, semakin tinggi titik didihnya. Contoh yang baik dari hal ini adalah hidrokarbon homolog (Tabel 7.1). Di pihak lain, bahkan untuk massa molekul rendah, molekul dengan kepolaran besar akan mengalami gaya intermolekul yang kuat yang mengakibatkan titik didihnya lebih tinggi. Contoh yang baik adalah perbedaan besar antara titik didih antara berbagai gugus senyawa organik yang memiliki massa molekul sama tetapi gugus fungsi yang berbeda (Tabel 7.1). Titik didih air yang tinggi adalah contoh lain yang baik (Bab 3.4, bab 7.3).

Tabel 7.1 Titik didih beberapa senyawa organik.

senyawa	Td (°C)	senyawa	Td (°C)
pentana C ₅ H ₁₂	36,11	butanol C ₄ H ₉ OH	108
heksana C ₆ H ₁₄	68,74	dietil eter C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	34,5
oktana C ₈ H ₁₈	125,7	metil propil eter CH ₃ OC ₃ H ₇	39

Energi yang diperlukan untuk mengubah cairan menjadi gas pada STP¹² (0°C, 1 atm) disebut dengan kalor penguapan. Bila gas mengembun menjadi cairan, sejumlah sama kalor akan dilepaskan. Kalor ini disebut dengan kalor kondensasi.

Tabel 7.2 Titik didih dan kalor penguapan berbagai beberapa cairan.

Zat	Titik didih(°C)	Kalor penguapan (J mol ⁻¹)
H ₂	-252.8	904
CS ₂	46.4	26780
CHCl ₃	61	29500
CCl ₄	77	36600
C ₂ H ₅ OH	78	38570
C ₆ H ₆	80	30760
H ₂ O	100	46670
CH ₃ COOH	118	24390

Terdapat beberapa zat yang cenderung terdekomposisi secara perlahan dengan pemanasan. Beberapa zat seperti ini sukar diuapkan, walaupun zat-zat ini berwujud cair pada temperatur

¹² S.T. P. = *standard temperature and pressure*.

kamar, sebab akan terdekomposisi sebelum mencapai titik didih. Jadi, tidak semua zat memiliki titik didih normal.

Proses penguapan cairan dan mengkondensasikan uapnya di wadah lain dengan pendinginan disebut dengan **distilasi**. Metoda ini paling sering digunakan untuk memurnikan cairan. Asal mula teknik distilasi dapat dirunut dari zaman alkemi. Campuran cairan dapat dipisahkan menjadi cairan komponennya menggunakan perbedaan titik didihnya. Teknik ini disebut sebagai **distilasi fraksional** (Bab 12.3).

Selingan-Vakum

Biasanya tidak mudah membuat dan mempertahankan vakum. Alat paling sederhana menghasilkan vakum adalah aspirator air, yang dapat ditemukan di laboratorium manapun sekolah tingkat pertama, menengah. Vakum terbaik didapatkan dengan aspirator adalah tekanan uap air pada suhu tersebut. Alat yang lebih rumit adalah pompa *rotary* minyak yang dapat menghasilkan vakum 5×10^{-1} Torr.

Dengan bantuan pompa difusi minyak yang kuat atau pompa difusi merkuri, vakum sampai 10^{-3} Torr atau lebih baik dapat dihasilkan. Tidak mudah mempertahankan vakum. Tanpa pemeliharaan jalur vakum dengan teliti dan baik, Anda tidak dapat mendapatkan vakum yang seharusnya dapat dicapai alat tersebut.

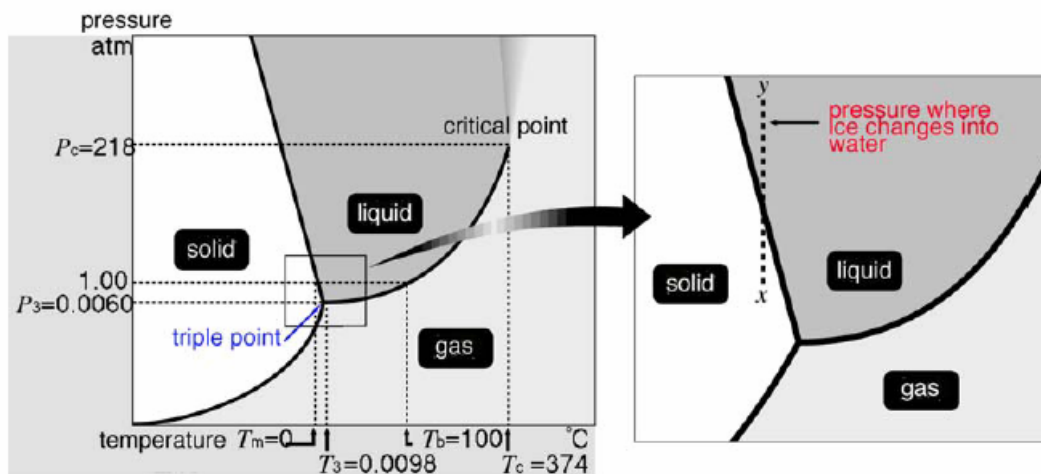
Ketika mendestilasi zat yang cenderung terdekomposisi bila mencapai titik didih, distilasi mungkin dapat dilakukan dalam sistem yang tertutup dalam vakum. Titik didih akan menjadi lebih rendah bergantung pada derajat vakum yang dicapai. Teknik ini disebut distilasi vakum.

c Titik beku

Bila temperatur cairan diturunkan, energi kinetik molekul juga akan menurun, dan tekanan uapnya pun juga akan menurun. Ketika temperatur menurun sampau titik tertentu, gaya antarmolekulnya menjadi dominan, dan gerak translasi randomnya akan menjadi lebih perlahan. Sebagai akibatnya, viskositas cairan menjadi semakin bertambah besar. Pada tahap ini, kadang molekul akan mengadopsi susunan geometri reguler yang disebut dengan keadaan padatan kristalin. Umumnya titik beku sama dengan titik leleh, yakni suhu saat bahan berubah dari keadaan padat ke keadaan cair.

7.3 Kestimbangan fasa dan diagram fasa

Selama ini pembahasan perubahan mutual antara tiga wujud materi difokuskan pada keadaan cair. Dengan kata lain, perhatian telah difokuskan pada perubahan cairan dan padatan, dan antara cairan dan gas. Dalam membahas keadaan kritis zat, akan lebih tepat menangani tiga wujud zat secara simultan, bukan membahas dua dari tiga wujud zat.



Gambar 7.5 Diagram fasa. T_m adalah titik leleh normal air, T_3 dan P_3 adalah titik tripel, T_b adalah titik didih normal, T_c adalah temperatur kritis, P_c adalah tekanan kritis.

Diagram fasa merupakan cara mudah untuk menampilkan wujud zat sebagai fungsi suhu dan tekanan. Sebagai contoh khas, diagram fasa air diberikan di Gambar 7.5. Dalam diagram fasa, diasumsikan bahwa zat tersebut diisolasi dengan baik dan tidak ada zat lain yang masuk atau keluar sistem.

Pemahaman Anda tentang diagram fasa akan terbantu dengan pemahaman hukum fasa Gibbs, hubungan yang diturunkan oleh fisikawan-matematik Amerika Josiah Willard Gibbs (1839-1903) di tahun 1876. Aturan ini menyatakan bahwa untuk kesetimbangan apapun dalam sistem tertutup, jumlah variabel bebas-disebut derajat kebebasan F - yang sama dengan jumlah komponen C ditambah 2 dikurangi jumlah fasa P , yakni,

$$F = C + 2 - P \quad (7.1)$$

Jadi, dalam titik tertentu di diagram fasa, jumlah derajat kebebasan adalah 2-yakni suhu dan tekanan; bila dua fasa dalam kesetimbangan-sebagaimana ditunjukkan dengan garis yang

membatasi daerah dua fasa hanya ada satu derajat kebebasan-bisa suhu atau tekanan. Pada titik tripel ketika terdapat tiga fasa tidak ada derajat kebebasan lagi. Dari diagram fasa, Anda dapat mengkonfirmasi apa yang telah diketahui, dan lebih lanjut, Anda dapat mempelajari apa yang belum diketahui. Misalnya, kemiringan yang negatif pada perbatasan padatan-cairan memiliki implikasi penting sebagaimana dinyatakan di bagian kanan diagram, yakni bila tekanan diberikan pada es, es akan meleleh dan membentuk air. Berdasarkan prinsip Le Chatelier, bila sistem pada kesetimbangan diberi tekanan, kesetimbangan akan bergeser ke arah yang akan mengurangi perubahan ini. Hal ini berarti air memiliki volume yang lebih kecil, kerapatan lebih besar daripada es; dan semua kita telah hafal dengan fakta bahwa es mengapung di air.

Sebaliknya, air pada tekanan 0,0060 atm berada sebagai cairan pada suhu rendah, sementara pada suhu 0,0098 °C, tiga wujud air akan ada bersama. Titik ini disebut titik tripel air. Tidak ada titik lain di mana tiga wujud air ada bersama.

Selain itu, titik kritis (untuk air, 218 atm, 374°C), yang telah Anda pelajari, juga ditunjukkan dalam diagram fasa. Bila cairan berubah menjadi fasa gas pada titik kritis, muncul keadaan antara (*intermediate state*), yakni keadaan antara cair dan gas. Dalam diagram fasa keadaan di atas titik kritis tidak didefinisikan.

7.4 Larutan

Sampai di sini, yang telah dibahas adalah, cairan satu komponen, yakni cairan murni. Fasa cair yang berupa sistem dua atau multi komponen, yakni **larutan** juga sangat penting. Larutan terdiri atas cairan yang melarutkan zat (**pelarut**) dan zat yang larut di dalamnya (**zat terlarut**). Pelarut tidak harus cairan, tetapi dapat berupa padatan atau gas asal dapat melarutkan zat lain. Sistem semacam ini disebut **sistem dispersi**. Untuk sistem dispersi, zat yang berfungsi seperti pelarut disebut **medium pendispersi**, sementara zat yang berperan seperti zat terlarut disebut dengan **zat terdispersi** (*dispersoid*).

Baik pada larutan ataupun sistem dispersi, zat terlarut dapat berupa padatan, cairan atau gas. Bahkan bila zat terlarut adalah cairan, tidak ada kesulitan dalam membedakan peran pelarut dan zat terlarut bila kuantitas zat terlarut lebih kecil dari pelarut. Namun, bila kuantitas zat terlarut dan pelarut, sukar untuk memutuskan manakah pelarut mana zat terlarut. Dalam kasus yang terakhir ini, Anda dapat sebut komponen 1, komponen2, dst.

a Konsentrasi

Konsentrasi larutan didefinisikan dengan salah satu dari ungkapan berikut:

Ungkapan konsentrasi

$$(1) \text{ persen massa (\%)} = (\text{massa zat terlarut} / \text{massa larutan}) \times 100$$

$$(2) \text{ molaritas (konsentrasi molar) (mol dm}^{-3}\text{)} = (\text{mol zat terlarut}) / (\text{liter larutan})$$

$$(3) \text{ molalitas (mol kg}^{-1}\text{)} = (\text{mol zat terlarut}) / (\text{kg pelarut})$$

Contoh soal

Hitung jumlah perak nitrat AgNO_3 yang diperlukan untuk membuat $0,500 \text{ dm}^3$ larutan $0,150 \text{ mol.dm}^{-3}$, asumsikan massa molar AgNO_3 adalah 170 g mol^{-1} .

Jawab

$$\text{Bila jumlah perak nitrat yang diperlukan x g, } x = [170 \text{ g mol}^{-1} \times 0,500 (\text{dm}^3) \times 0,150 (\text{mol dm}^{-3})] / [1 (\text{dm}^3) \times 1 (\text{dm}^3)]$$

$$\therefore x = 12,8 \text{ mg.}$$

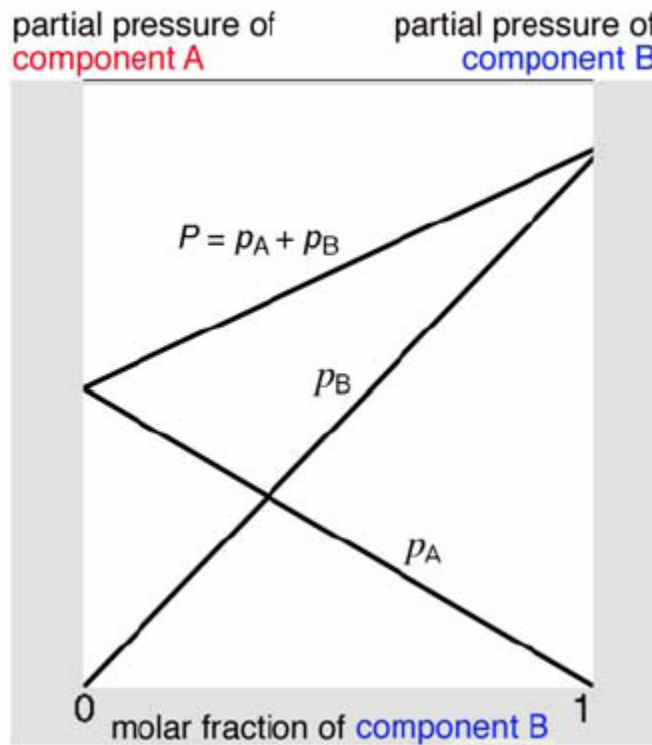
b Tekanan uap

Tekanan uap cairan adalah salah satu sifat penting larutan. Tekanan uap larutan juga penting dan bermanfaat untuk mengidentifikasi larutan. Dalam hal sistem biner, bila komponennya mirip ukuran molekul dan kepolarannya, misalnya benzen dan toluen, tekanan uap larutan dapat diprediksi dari tekanan uap komponennya. Hal ini karena sifat tekanan uap yang aditif. Bila larutan komponen A dan komponen B dengan fraksi mol masing-masing adalah x_A dan x_B berada dalam kesetimbangan dengan fasa gasnya tekanan uap masing-masing komponen sebanding dengan fraksi molnya dalam larutan. Tekanan uap komponen A, p_A , diungkapkan sebagai:

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (7.2)$$

p_A^0 adalah tekanan uap cairan A murni pada suhu yang sama. Hubungan yang mirip juga berlaku bagi tekanan uap B, p_B . Hubungan ini ditemukan oleh kimiawan Perancis Francois Marie Raoult

(1830-1901) dan disebut dengan **hukum Raoult**. Untuk larutan yang mengikuti hukum Raoult, interaksi antara molekul individual kedua komponen sama dengan interaksi antara molekul dalam tiap komponen. Larutan semacam ini disebut **larutan ideal**. Gambar 7.6 menunjukkan tekanan uap larutan ideal sebagai fungsi konsentrasi zat terlarut. Tekanan total campuran gas adalah jumlah p_A dan p_B , masing-masing sesuai dengan hukum Raoult.



Gambar 7.6 Tekanan total dan parsial larutan ideal.

Contoh soal 7.3

Tekanan uap cairan A dan B adalah 15 Torr dan 40 Torr pada 25°C. tentukan tekanan uap larutan ideal yang terdiri atas 1 mol A dan 5 mol of B.

Jawab

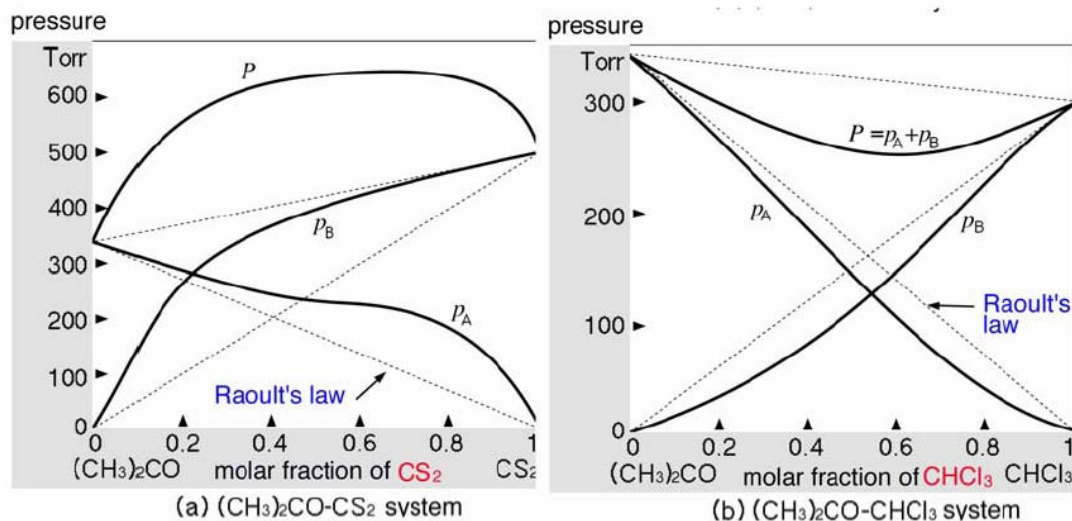
$$p_A = p_A^0 x_A = 15 \times (1/6) = 2,5 \text{ Torr}$$

$$p_B = p_B^0 x_B = 40 \times (5/6) = 33,3 \text{ Torr}$$

$$P = p_A + p_B = 35,8 \text{ Torr}$$

c Larutan ideal dan nyata

Sebagaimana juga perilaku gas nyata berbeda dengan perilaku gas ideal, perilaku larutan nyata berebeda dengan perilaku larutan ideal, dengan kata lain berbeda dari hukum Raoult. Gambar 7.7(a) menunjukkan kurva tekanan uap sistem biner dua cairan yang cukup berbeda polaritasnya, aseton Me_2CO dan karbon disulfida CS_2 . Dalam hal ini, penyimpangan positif dari hukum Raoult (tekanan uap lebih besar) diamati. Gambar 7.7(b) menunjukkan tekanan uap sistem biner aseton dan khloroform CHCl_3 . Dalam kasus ini, penyimpangan negatif dari hukum Raoult diamati. Garis putus-putus menunjukkan perilaku larutan ideal. Perilaku larutan mendekati ideal bila fraksi mol komponen mendekati 0 atau 1. Dengan menjauhnya fraksi mol dari 0 atau 1, penyimpangan dari ideal menjadi lebih besar, dan kurva tekanan uap akan mencapai minimum atau maksimum.



Gambar 7.7 Tekanan total dan parsial larutan nyata (25°C).

Penyebab penyimpangan dari perilaku ideal sebagian besar disebabkan oleh besarnya interaksi molekul. Bila pencampuran komponen A dan B menyebabkan absorpsi kalor dari lingkungan (endoterm), interaksi molekul antara dua komponen lebih kecil daripada pada masing-masing komponen, dan penyimpangan positif dari hukum Raoult akan terjadi. Sebaliknya, bila pencampuran menghasilkan kalor ke lingkungan (eksoterm), penyimpangan negatif akan terjadi.

Bila ikatan hidrogen terbentuk antara komponen A dan komponen B, kecenderungan salah satu komponen untuk meninggalkan larutan (menguap) diperlemah, dan penyimpangan negatif dari

hukum Raoult akan diamati. Kesimpulannya, penyebab penyimpangan dari hukum Raoult sama dengan penyebab penyimpangan dari hukum gas ideal.

d Kenaikan titik didih dan penurunan titik beku

Bila dibandingkan tekanan uap larutan pada suhu yang sama lebih rendah dari tekanan uap pelarutnya. Jadi, titik didih normal larutan, yakni suhu saat fasa gas pelarut mencapai 1 atm, harus lebih tinggi daripada titik didih pelarut. Fenomena ini disebut dengan kenaikan titik didih larutan.

Dengan menerapkan hukum Raoult pada larutan ideal, kita dapat memperoleh hubungan berikut:

$$p_A = p_A^0 x_A = p_A^0 [n_A / (n_A + n_B)] \quad (7.3)$$

$$(p_A^0 - p_A) / p_A^0 = 1 - x_A = x_B \quad (7.4)$$

x_A dan x_B adalah fraksi mol, dan n_A dan n_B adalah jumlah mol tiap komponen. Persamaan ini menunjukkan bahwa, untuk larutan ideal dengan zat terlarut tidak mudah menguap, penurunan tekanan uap sebanding dengan fraksi mol zat terlarut.

Untuk larutan encer, yakni $n_A + n_B$ hampir sama dengan n_A , jumlah mol n_B dan massa pada konsentrasi molal m_B diberikan dalam ungkapan.

$$x_B = n_B / (n_A + n_B) \cong n_B / n_A = n_B / (1/M_A) = M_A m_B \quad (7.5)$$

M_A adalah massa molar pelarut A. Untuk larutan encer, penurunan tekanan uap sebanding dengan m_B , massa konsentrasi molal zat terlarut B.

Perbedaan titik didih larutan dan pelarut disebut dengan kenaikan titik didih, ΔT_b . Untuk larutan encer, kenaikan titik didih sebanding dengan massa konsentrasi molal zat terlarut B.

$$\Delta T_b = K_b m_B \quad (7.6)$$

Tetapan kesebandingan K_b khas untuk setiap pelarut dan disebut dengan **kenaikan titik didih molal**.

Hubungan yang mirip juga berlaku bila larutan ideal didinginkan sampai membeku. Titik beku larutan lebih rendah dari titik beku pelarut. Perbedaan antara titik beku larutan dan pelarut disebut

penurunan titik beku, ΔT_f . Untuk larutan encer penurunan titik beku akan sebanding dengan konsentrasi molal zat terlarut m_B

$$\Delta T_f = K_f m_B \quad (7.7)$$

Tetapan kesebandingannya K_b khas untuk tiap pelarut dan disebut dengan penurunan titik beku molal.

Tabel 7.3 Kenaikan titik didih dan penurunan titik beku molal.

pelarut	titik didih (°C)	Kb	pelarut	titik beku (°C)	Kf
CS ₂	46	2,40	H ₂ O	0	1,86
aseton	55,9	1,69	benzen	5,1	5,07
benzen	79,8	2,54	asam asetat	16,3	3,9
H ₂ O	100	0,51	kamfer	180	40

Di Tabel 7.3 beberapa nilai umum kenaikan titik didih dan penurunan titik beku molal diberikan. Dengan menggunakan nilai ini dan persamaan 7.6 dan 7.7 dimungkinkan untuk menentukan massa molar zat terlarut yang belum diketahui. Kini, penentuan massa molekul lebih mudah dilakukan dengan spektrometer massa. Sebelum spektrometer massa digunakan dengan rutin, massa molekul umumnya ditentukan dengan menggunakan kenaikan titik didih atau penurunan titik beku. Untuk kedua metoda, derajat kesalahan tertentu tak terhindarkan, dan keterampilan yang baik diperlukan agar didapatkan hasil yang akurat.

Contoh soal 7.4 Penentuan massa molekul dengan metoda penurunan titik beku.

Larutan dalam air terdiri atas 100 g H₂O dan 5,12 g zat A (yang massa molekulnya tidak diketahui) membeku pada $-0,280^\circ\text{C}$. Dengan menggunakan data di Tabel 7.3, tentukan massa molar A.

Jawab

Massa molar A andaikan M. Dengan menggunakan persamaan 7.7, M dapat ditentukan dengan

$$0,280 = K_f \times (m/M) \times (1/W) = 1,86 \times (5,12/M) \times (1/0,11)$$

$$\therefore M = 340 \text{ g mol}^{-1}.$$

e Tekanan osmosis

Membran berpori yang dapat dilalui pelarut tetapi zat terlarut tidak dapat melaluinya disebut dengan membran semipermeabel. Bila dua jenis larutan dipisahkan dengan membran semipermeabel, pelarut akan bergerak dari sisi konsentrasi rendah ke sisi konsentrasi tinggi melalui membran. Fenomena ini disebut osmosis. Membran sel adalah contoh khas membran semipermeabel. Membran semipermeabel buatan juga tersedia.

Bila larutan dan pelarut dipisahkan membran semipermeabel, diperlukan tekanan yang cukup besar agar pelarut bergerak dari larutan ke pelarut. Tekanan ini disebut dengan tekanan osmosis. Tekanan osmosis larutan 22,4 dm³ pelarut dan 1 mol zat terlarut pada 0 °C adalah 1,1 x 10⁵ N m⁻².

Hubungan antara konsentrasi dan tekanan osmosis diberikan oleh hukum van't Hoff's.

$$\pi V = nRT \quad (7.8)$$

π adalah tekanan osmosis, V volume, T temperatur absolut, n jumlah zat (mol) dan R gas. Anda dapat melihat kemiripan formal antara persamaan ini dan persamaan keadaan gas. Sebagaimana kasus dalam persamaan gas, dimungkinkan menentukan massa molekular zat terlarut dari hubungan ini.

Contoh soal 7.5 hukum van't Hoff

Tekanan osmosis larutan 60,0 g zat A dalam 1,00 dm³ air adalah 4,31 x 10⁵ Nm⁻². Tentukan massa molekul A.

Jawab

Dengan menggunakan hubungan $\pi V = nRT$

$$4,31 \times 10^5 \text{ (N m}^{-2}\text{)} \times 1,00 \times 10^{-3} \text{ (m}^3\text{)} = [60,0 \text{ (g)} \times 8,314 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)} \times 298 \text{ (K)}] / M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$$

$$\therefore M = 345 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$$

f Viskositas

Gaya tarik menarik antarmolekul yang besar dalam cairan menghasilkan viskositas yang tinggi. Koefisien viskositas didefinisikan sebagai hambatan pada aliran cairan. Gas juga memiliki

viskositas, tetapi nilainya sangat kecil. Dalam kasus tertentu viskositas gas memiliki peran penting, misalnya dalam pesawat terbang.

Viskositas

(1) Viskositas cairan yang partikelnya besar dan berbentuk tak teratur lebih tinggi daripada yang partikelnya kecil dan bentuknya teratur.

(2) Semakin tinggi suhu cairan, semakin kecil viskositasnya.

Dua poin ini dapat dijelaskan dengan teori kinetik. Tumbukan antara partikel yang berbentuk bola atau dekat dengan bentuk bola adalah tumbukan elastik atau hampir elastik. Namun, tumbukan antara partikel yang bentuknya tidak beraturan cenderung tidak elastik. Dalam tumbukan tidak elastik, sebagian energi translasi diubah menjadi energi vibrasi, dan akibatnya partikel menjadi lebih sukar bergerak dan cenderung berkoagulasi. Efek suhu mirip dengan efek suhu pada gas.

Koefisien viskositas juga kadang secara singkat disebut dengan viskositas dan diungkapkan dalam N s m^{-2} dalam satuan SI. Bila sebuah bola berjari-jari r bergerak dalam cairan dengan viskositas η dengan kecepatan U , hambatan D terhadap bola tadi diungkapkan sebagai.

$$D = 6\pi\eta rU \quad (7.9)$$

Hubungan ini (hukum Stokes) ditemukan oleh fisikawan Inggris Gabriel Stokes (1819-1903).

g Tegangan permukaan

Tegangan permukaan juga merupakan sifat fisik yang berhubungan dengan gaya antarmolekul dalam cairan dan didefinisikan sebagai hambatan peningkatan luas permukaan cairan. Awalnya tegangan permukaan didefinisikan pada antarmuka cairan dan gas. Namun, tegangan yang mirip juga ada pada antarmuka cairan-cairan, atau padatan dan gas. Tegangan semacam ini secara umum disebut dengan **tegangan antarmuka**. Tarikan antarmolekul dalam dua fas dan tegangan permukaan di antarmuka antara dua jenis partikel ini akan menurun bila temperatur menurun. Tegangan antarmuka juga bergantung pada struktur zat yang terlibat. Molekul dalam cairan ditarik oleh molekul di sekitarnya secara homogen ke segala arah. Namun, molekul di permukaan hanya ditarik ke dalam oleh molekul yang di dalam dan dengan demikian luas permukaan cenderung

berkurang. Inilah asal mula teori tegangan permukaan. Bentuk tetesan keringat maupun tetesan merkuri adalah akibat adanya tegangan permukaan.

Cairan naik dalam kapiler, fenomena kapiler, juga merupakan fenomena terkenal akibat adanya tegangan permukaan. Semakin besar tarikan antar molekul cairan dan kapilernya, semakin besar daya basah cairan. Bila gaya gravitasi pada cairan yang naik dan tarikan antara cairan dan dinding kapiler menjadi berimbang, kenaikan akan terhenti. Tegangan permukaan γ diungkapkan sebagai.

$$\gamma = rh\delta g/2 \quad 1 \quad (7.10)$$

h adalah tinggi kenaikan cairan, r radius kapiler dan g percepatan gravitasi. Jadi, tegangan permukaan dapat ditentukan dengan percobaan.

Latihan

7.1 Perbandingan titik didih

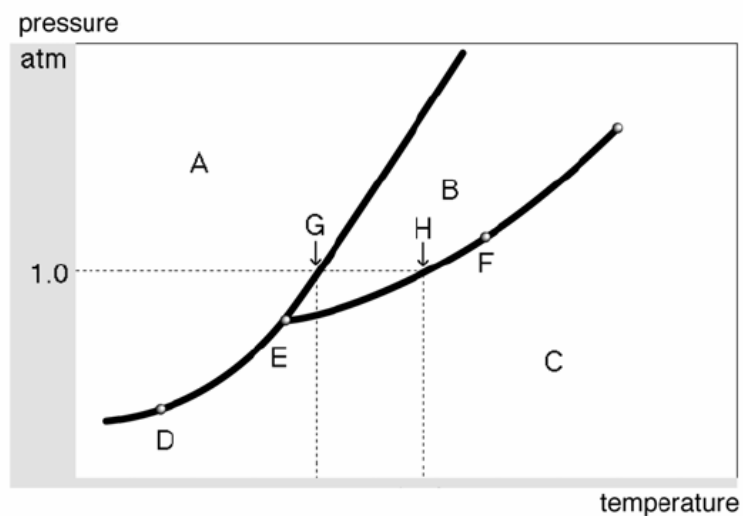
Susunlah senyawa-senyawa berikut dalam urutan titik didihnya: C_2H_6 , NH_3 , F_2

7.1 Jawab



7.2 Diagram fasa

Gambar 7.8 adalah diagram fasa zat tertentu. Tunjukkan fasa zat yang ada di daerah A, B, C dan H dan fasa yang ada di titik D, E, F dan G dan tunjukkan titik mana yang menyatakan titik tripel, titik didih normal, titik beku normal, dan titik kritis.



Gambar 7.8 Diagram fasa suatu senyawa.

7.2 Jawab

A: padat, B: cair, C: uap (gas), D: padat + uap, E: padat+ cair +uap, F: cair + uap, G:cair + uap, H: uap; titik tripel: E; G: titik beku normal: titik pada kurva fasa cair-padat pada 1 atm, H: titik didih normal: titik pada garis cair-gas pada 1 atm.

7.3 Konsentrasi larutan

Kerapatan asam sulfat encer (persen massa 12,00%) adalah $1,078 \text{ g cm}^{-3}$ (25°C). Nyatakan konsentrasi larutan ini dalam molar, molal dan fraksi mol.

7.3 Jawab

Jumlah H_2SO_4 dalam 100 g asam sulfat encer tersebut adalah $12,00/98,08 = 0,1223 \text{ mol}$, dan jumlah airnya adalah $88,00/18,0 = 4,889 \text{ mol}$.

Jadi fraksi mol H_2SO_4 adalah $0,1223/(4,889+0,122) = 0,0244$.

Karena 88,00 g H_2O melarutkan 0,1223 mol H_2SO_4 , jumlah mol H_2SO_4 yang larut dalam 1 kg H_2O , adalah $0,1223 \text{ mol} \times (1000 \text{ g kg}^{-1})/(88,00 \text{ g}) = 1,390 \text{ mol kg}^{-1}$. Jadi konsentrasi asam sulfat encer tersebut 1,390 m.

Jumlah H_2SO_4 yang terlarut dalam 1 dm^3 asam sulfat encer (molar) adalah $0,1223 \text{ mol} \times (1078 \text{ g dm}^{-3}) / (100 \text{ g}) = 1,318 \text{ mol dm}^{-3}$.

7.4 Hukum Raoult

Gliserin adalah cairan tidak mudah menguap. Larutan 164 g gliserin dan $338 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (kerapatan $0,992 \text{ g cm}^{-3}$) disimpan pada $39,8^\circ\text{C}$. Pada suhu ini, tekanan uap air murni adalah 54,74 torr. Hitung tekanan uap larutan ini.

7.4 Jawab

Jumlah gliserin adalah 1,78 mol dan H_2O adalah 18,63 mol.

$$p = 54,74 \times (18,63 / (18,63 + 1,78)) = 54,74 \times 0,913 = 50,00 \text{ (Torr)}$$

7.5 Kenaikan titik didih

Bila 0,358 g sulfur dilarutkan dalam 21,5 g CS_2 , titik didihnya naik sebesar 0,151 K. Sarankan struktur sulfur dalam larutan.

7.5 Jawab

$$\text{Massa sulfur} = (2,40 \text{ K kg mol}^{-1})(0,358 / 1000 \text{ kg}) / (0,151 \text{ K})(21,5 / 1000 \text{ kg}) = 0,264 \text{ kg mol}^{-1}.$$

Karena $32 \times 8 = 256 \approx 264$, sulfur terlarut sebagai S_8 .

7.6 Tekanan osmosis

Tekanan osmosis larutan dalam air (100 cm^3) yang mengandung 0,36 g polimer adalah $3,26 \times 10^2 \text{ Pa}$ pada 23°C .

(1) tentukan massa molekul polimer ini.

(2) apakah akan praktis menentukan massa molekul polimer ini dengan metoda penurunan titik beku atau kenaikan titik didih?

7.6 Jawab

$$(1) M = [(8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (296 \text{ K}) \times (3,6 \text{ kg m}^{-3})] / (3,26 \times 10^2 \text{ Pa}) = 2,7 \text{ kg mol}^{-1} = 2,7 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

$$^1. M = 2,7 \times 10^4.$$

(2) kenaikan titik didih larutan yang sama akan sebesar $0,693 \times 10^{-4} \text{ K}$, dan penurunan titik bekunya adalah $2,48 \times 10^{-4} \text{ K}$. Perubahan temperatur yang sangat kecil ini sukar ditentukan dengan akurat. Kedua metoda ini tidak praktis untuk menentukan massa molekul polimer.

7.7 Tegangan permukaan

Manakah dari pasangan dua zat berikut yang memiliki tegangan permukaan lebih besar: C_6H_{14} atau H_2O ?

7.7 Jawab

H_2O . Tingginya tegangan permukaan air sudah sangat terkenal.

Selingan-Es dan tekanan

Gambar kanan di Gambar 7.5 adalah perluasan diagram fasa pada 0°C , 1 atm. Bila tekanan diberikan pada titik ini, keadaan es (atau salju) bergerak vertikal mencapai titik y. Di titik ini air ada dalam fasa cair.

Keragaman *ice-skating* karena adanya kemiringan negatif pada garis fasa es-air. Tekanan yang dihasilkan oleh pisau sepatu peselancar akibat berat badannya akan melelehkan es dan menurunkan gaya gesek antara pisau dan es.



Ice Skating artistik Michelle Kwan

www.webwinds.com/skating/skating.htm

8 Padatan

Padatan digolongkan dalam dua golongan, padatan kristalin yang partikel penyusunnya tersusun teratur, dan padatan amorf yang partikel penyusunnya tidak memiliki keteraturan yang sempurna. Studi bahan kristalin mempunyai sejarah yang jauh lebih panjang karena kristal lebih mudah dipelajari daripada bahan amorf. Perkembangan paling penting dalam studi bahan kristalin adalah perkembangan analisis kristalografi sinar-X. Awalnya teknik ini hanya dapat digunakan untuk struktur yang sangat sederhana seperti garam (NaCl). Namun dalam 80 tahun terakhir analisis kristalografi telah berkembang dengan demikian cepat sehingga protein dengan massa molekul yang sangat besar kini dapat dipelajari dengan teknik ini.

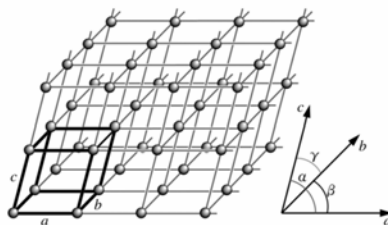
8.1 Padatan kristalin dan amorf

Terdapat berbagai cara untuk mengklasifikasikan padatan, yang meliputi berbagai bahan. Namun, klasifikasi yang paling sederhana adalah membaginya menjadi dua golongan: padatan kristalin yang partikelnya tersusun teratur dan padatan amorf yang keteraturannya kecil atau tidak ada sama sekali.

a Bahan kristalin

Dalam beberapa bahan kristalin, partikel penyusunnya tersusun sehingga keteraturannya kadang nampak dengan mata telanjang. Kristal yang umum kita lihat adalah natrium klorida, tembaga sulfat hidrat, dan kuarsa.

Lokasi partikel penyusun padatan kristalin (ion, atom atau molekul) biasanya dinyatakan dengan **kisi**, dan lokasi setiap partikel disebut **titik kisi**. Satuan pengulangan terkecil kisi disebut dengan **sel satuan**.

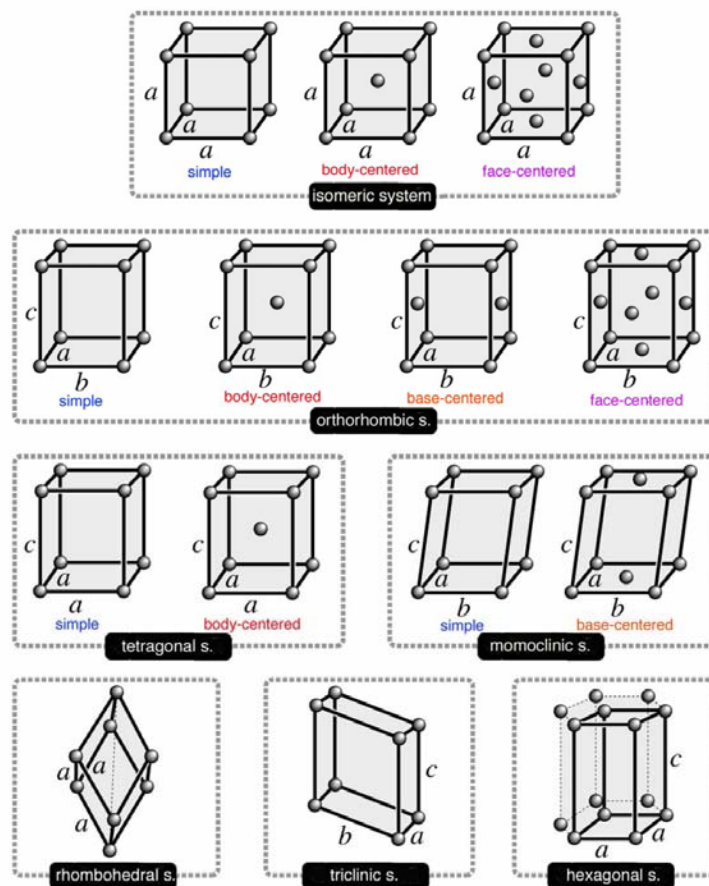


Gambar 8.1 Definisi sel satuan.

Sel satuan digambarkan dengan garis tebal. Jarak antar dua titik sepanjang ketiga sumbu didefinisikan sebagai a , b dan c . Sudut yang dibuat antar dua sumbu didefinisikan sebagai α , β dan γ .

Sel satuan paling sederhana adalah kubus. Tiga sumbu kubus dan beberapa sel satuan lain tegak lurus satu sama lain, namun untuk sel satuan lain sumbu-sumbu itu tidak saling tegak lurus. Faktor yang mendefinisikan sel satuan adalah jarak antar titik dan sudut antar sumbu. Faktor-faktor ini disebut dengan **tetapan kisi** (kadang disebut juga parameter kisi, *pentj*)(Gambar 8.1).

Di tahun 1848, kristalografer Perancis Auguste Bravais (1811-1863) mengklasifikasikan kisi kristal berdasarkan simetrinya, dan menemukan bahwa terdapat 14 jenis kisi kristal seperti diindikasikan dalam Gambar 8.2. Kisi-kisi ini disebut dengan **kisi Bravais**. Ke-empat belas kisi 14 diklasifikasikan menjadi tujuh **sistem kristal**. Dalam buku ini, hanya tiga sistem kubus yang dikenal baik: **kubus sederhana**, **kubus berpusat badan** dan **kubus berpusat muka** yang akan dibahas.



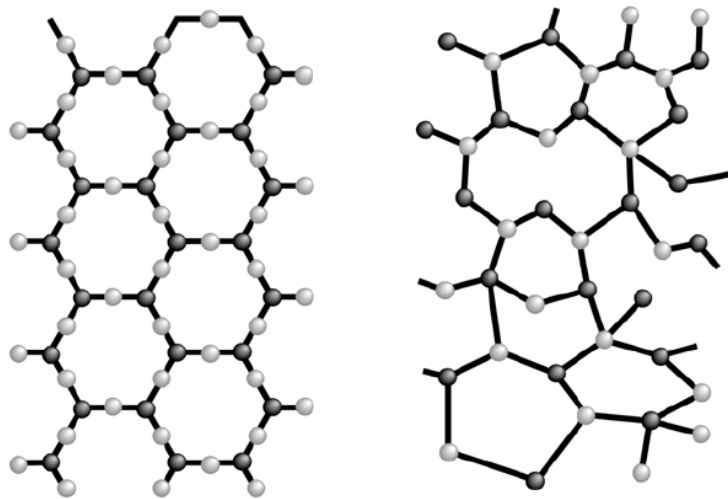
Gambar 8.2 Kisi Bravais.
Kristal diklasifikasikan dalam 14 kisi Bravais dan 7 sistem kristal.

Besarnya sel satuan dapat ditentukan dengan hukum Bragg, yang diusulkan oleh fisikawan Inggris William Lawrence Bragg (1890-1971) di tahun 1912. Untuk mendapatkan informasi detail susunan akurat partikel dalam kristal, pengukuran intensitas puncak difraksi perlu dilakukan.

b Padatan amorf

Susunan partikel dalam padatan amorf sebagian teratur dan sedikit agak mirip dengan padatan kristalin. Namun, keteraturan ini, terbatas dan tidak muncul di keseluruhan padatan. Banyak padatan amorf di sekitar kita-gelas, karet dan polietena memiliki keteraturan sebagian (Gambar 8.3).

Fitur padatan amorf dapat dianggap intermediate antara padatan dan cairan. Baru-baru ini perhatian telah difokuskan pada bahan buatan seperti fiber optik dan silikon amorf (Tabel 8.1).



Gambar 8.3 Padatan kristalin dan amorf
Terdapat perbedaan besar dalam keteraturan partikel penyusunnya.

Beberapa ilmuwan bertahan dengan pendapat bahwa padatan amorf dapat dianggap wujud keempat materi.

Tabel 8.1 Beberapa contoh padatan amorf fungsional

Amorf	Penggunaan material
Gelas kuarsa	Serat optik
Gelas khalkogenida	Membran selenium untuk mesin fotokopi
Silikon amorf	Sel surya
Logam besi/kobal amorf	(bahan magnetik)
polimer	polistirene
Karbon amorf	karbon hitam (adsorben)
Silika gel	gel (adsorben)

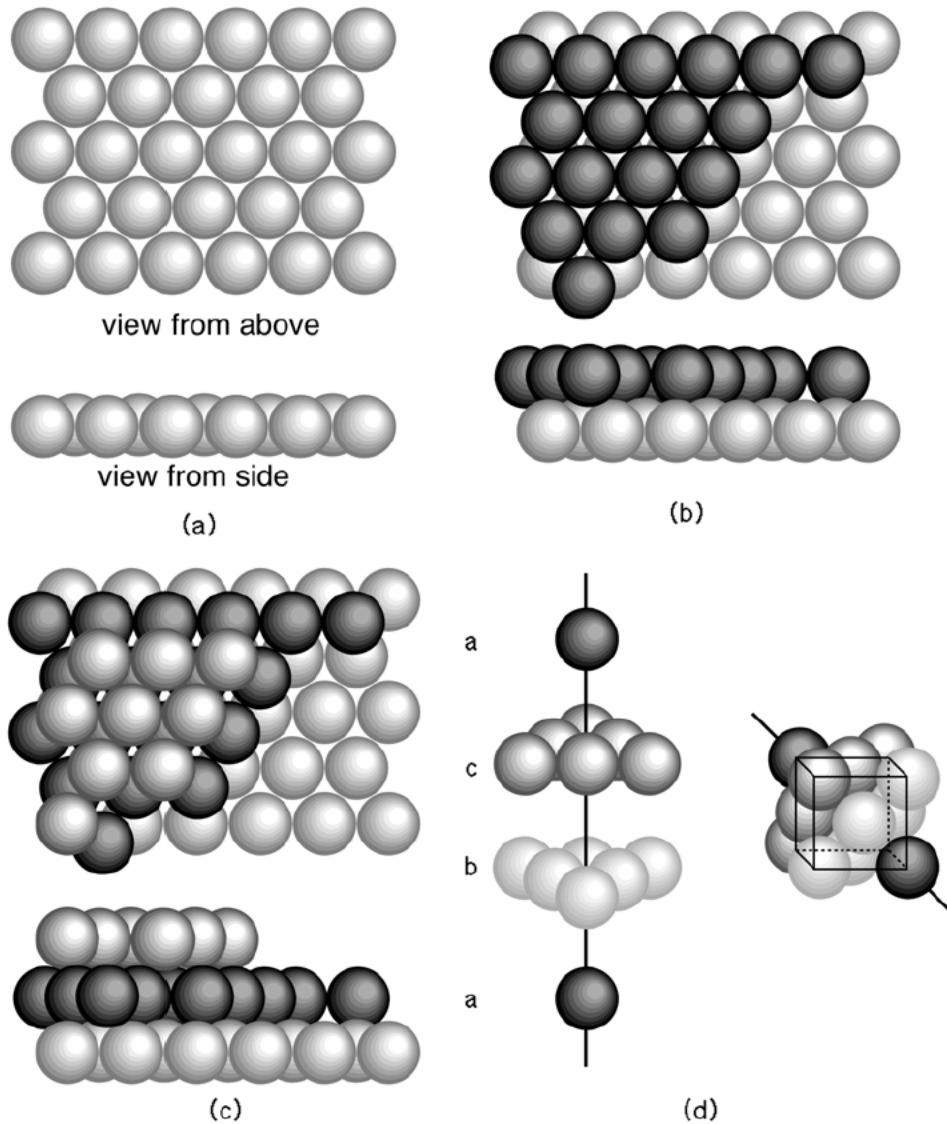
8.2 Struktur padatan kristalin

a Susunan terjejal

Banyak senyawa, khususnya kristal logam dan molekular mempunyai sifat umum yang memaksimalkan kerapatannya dengan menyusun partikel-partiklenya serapat mungkin. Struktur kristal semacam ini disebut dengan **struktur terjejal**.

Sebagai contoh, perhatikan susunan terjejal kristal logam yang terdiri atas atom sferik (bola). Bola-bola ini disusun dalam lapisan. Lapisan pertama harus disusun seperti gambar 8.4(a) untuk mendapatkan susunan terjejal. Setiap bola di lapisan kedua menempati lubang yang dibentuk oleh tiga bola di lapisan pertama. Ini adalah cara yang paling efisien untuk menggunakan ruang yang tersedia (Gambar 8.4(b)). Ada dua cara untuk meletakkan lapisan ketiganya. Salah satunya adalah dengan meletakkan langsung di atas bola lapisan pertama (Gambar 8.4(c)), dan cara yang kedua adalah dengan meletakkannya di atas lubang lapisan kedua (Gambar 8.4(d)). Untuk mudahnya, cara pertama disebut dengan susunan abab, dan struktur yang dihasilkan disebut dengan **heksagonal terjejal**. Cara yang kedua disebut dengan susunan abc dan struktur yang dihasilkan disebut dengan **kubus terjejal**.

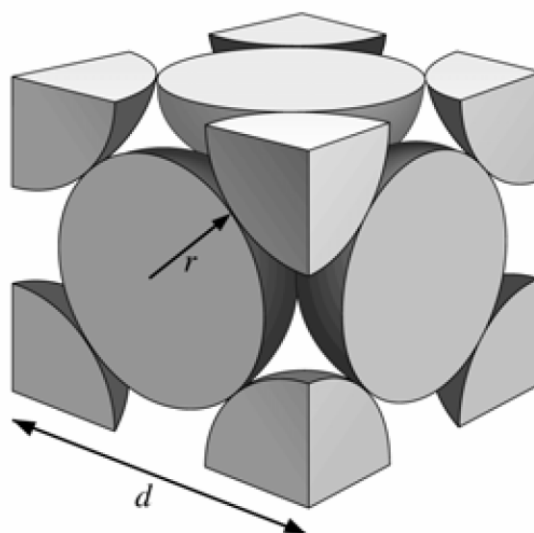
Susunan terjejal apapun akan memiliki sifat umum: (1) bola-bola itu akan menempati 74% ruang yang tersedia; (2) setiap bola dikelilingi oleh 12 bola tetangganya; (3) enam bola dari 12 ada di lapis yang sama dan tiga di lapis atasnya dan tiga sisanya dari lapis di bawahnya. Jumlah bola yang beresentuhan dengan bola yang menjadi acuan disebut dengan bilangan koordinasi. Untuk struktur terjejal, bilangan koordinasi adalah 12, yang merupakan bilangan koordinasi maksimum. Dalam kasus ini, empat partikel dimasukkan dalam satu sel satuan.



Gambar 8.4 Struktur terjejal

(a) Satu lapisan khas. Setiap bola dikelilingi oleh 12 bola lain. (b) Lapisan kedua yang mirip dengan lapisan pertama. Setiap bola akan menempati lubang yang terbentuk oleh tiga bola di lapis pertama. (c) setiap bola di lapis ketiga akan terletak persis di atas lapisan pertama (susunan aba). (d) setiap bola di lapisan ketiga terletak di atas lubang lapisan pertama yang tidak digunaka oleh lapisan kedua (susunan abc).

Perak mengkristal dalam susunan kubus terjejal. Bila kristalnya dipotong seperti ditunjukkan di Gambar 8.5, satu bola akan terletak di pusat setiap muka kubus. Karena satu bola (satu atom) terletak di setiap pusat muka kubus, maka kisi ini disebut dengan kisi berpusat muka.



Gambar 8.5 Kisi kubus berpusat muka
 Dalam kasus ini, hubungan antara r , jari-jari bola dan d ,
 panjang sel satuan, dapat ditentukan dengan teorema Pythagoras.

Latihan 8.1 Kerapatan Logam

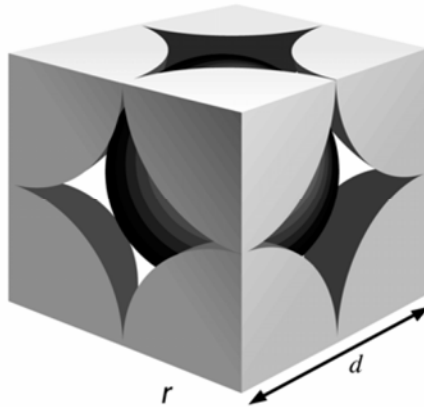
Radius atom perak adalah 0,144 nm. Dengan mengetahui bahwa perak berstruktur kubus berpusat muka, hitung kerapatan perak (g/cm^3).

Jawab.

Penyusunan atom perak diperlihatkan di gambar 8.5. Anda perlu menentukan volume dan jumlah atom perak dalam satu sel satuan. Karena panjang diagonal adalah $4r$, d dapat ditentukan dengan teorema Pythagoras, $d^2 + d^2 = (4r)^2$ Jadi $d = r\sqrt{8} = 0,144\sqrt{8} = 0,407 \text{ nm}$. Jumlah atom perak dalam satu sel satuan dapat diperoleh dari Gambar 8.5. Terlihat terdapat enam separuh bola dan delapan $1/8$ bola. Sehingga totalnya ada 4 bola per sel satuan. Massa atom perak adalah $m = 107,9 \text{ (g mol}^{-1}) / 6,022 \times 10^{23} \text{ (atom mol}^{-1}) = 1,792 \times 10^{-22} \text{ (g atom}^{-1})$. Karena kerapatan adalah (massa/volume), maka kerapatan perak $d_{\text{Ag}} = [4 \cdot (\text{atom}) \times 1,792 \times 10^{-22} \text{ (g.atom}^{-1})] / (0,407 \times 10^{-7})^3 \text{ (cm}^3) = 10,63 \text{ (g.cm}^{-3})$. Nilai yang didapat dari percobaan adalah $10,5 \text{ (g.cm}^{-3})$ pada temperatur 20°C .

b Kubus berpusat badan

Beberapa logam, seperti logam alkali, mengkristal dalam kisi kubus berpusat badan, yang mengandung bola yang terletak di pusat kubus dan di sudut-sudut kubus sel satuan sebagaimana diperlihatkan di Gambar 8.6. Cara penyusunan ini disebut dengan kisi **kubus berpusat badan**.



Gambar 8.6 Kisi kubus berpusat badan

Latihan 8.2 Susunan kristal logam

Dengan bantuan gambar 8.6, jawablah: (1) tentukan bilangan koordinasi atom logam di pusat sel satuan (2) berapa bagian bola-bola yang terletak di sudut sel satuan (3) tentukan bilangan koordinasi atom logam di sudut.

Jawab.

(1) 8. Bola di pusat dikelilingi delapan bola lain, satu setiap sudut kubus. (2) $1/8$. Ada delapan bola (3) 8. Setiap bola di setiap sudut sel satuan hanya bersentuhan dengan delapan bola di pusat sel satuan yang mengelilinginya.

Karena bilangan koordinasinya 8, susunan kubus berpusat badan bukan susunan terjejal.

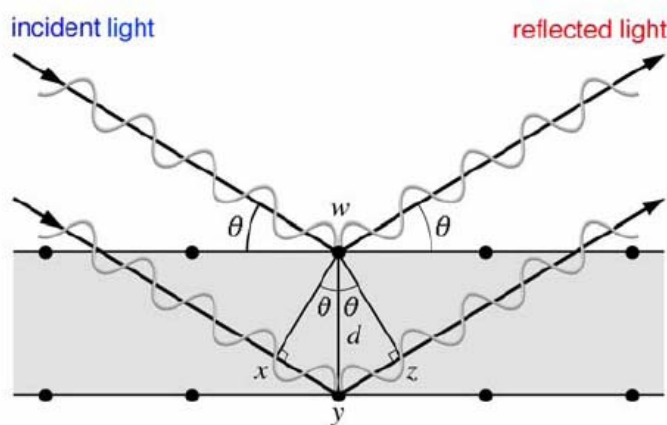
c Analisis kristalografi sinar-X

Teknik analisis kristalografi sinar-X pertama dikenalkan di awal abad 20, dan sejak itu telah digunakan dengan meluas untuk penentuan struktur berbagai senyawa. Teknik ini dengan sempurna telah menyelesaikan berbagai masalah yang sebelumnya tidak dapat diselesaikan. Tahap

awal dicapai oleh William Henry Bragg (1862-1942), sang ayah, dan William Laurence Bragg (1890-1971), anaknya, yang menentukan struktur garam dan intan.

Hingga beberapa tahun terakhir, analisis kristalografi sinar-X hanya dilakukan para spesialis, yakni kristalografer, apapun molekul targetnya. Sungguh, pengukuran dan pemrosesan data yang diperlukan memerlukan pengetahuan dan pengalaman yang banyak. Namun kini, berkat perkembangan yang cepat dan banyak dalam bidang hardware maupun software kristalografi sinar-X, pengukuran kristalografi sinar-X telah menjadi mungkin dilakukan dengan training yang lebih singkat. Kini, bahkan kimiawan sintesis yang minat utamanya sintesis dan melakukan analisis kristalografi sinar-X sendiri. Akibatnya molekul target yang dipelajari oleh para spesialis menjadi semakin rumit, dan bahkan struktur protein kini dapat dielusidasi bila massa molekulnya tidak terlalu besar. Kini pengetahuan tentang analisis kristalografi diperlukan semua kimiawan selain NMR (Bab 13.3).

Difraksi cahaya terjadi dalam zat bila jarak antar partikel-partikelnya yang tersusun teratur dan panjang gelombang cahaya yang digunakan sebanding. Gelombang terdifraksi akan saling menguatkan bila gelombangnya sefasa, tetapi akan saling meniadakan bila tidak sefasa. Bila kristal dikenai sinar-X monokromatis, akan diperoleh pola difraksi. Pola difraksi ini bergantung pada jarak antar titik kisi yang menentukan apakah gelombang akan saling menguatkan atau meniadakan.



Gambar 8.7 Kondisi difraksi Bragg.

Difraksi sinar- X oleh atom yang terletak di dua lapis kristal. Bila selisih lintasan optis, $xy + yz = 2d\sin\theta$, sama dengan kelipatan bulat panjang gelombang, gelombang tersebut akan saling menguatkan.

Andaikan panjang gelombang sinar-X adalah λ (Gambar 8.7). Bila selisih antara lintasan optik sinar-X yang direfleksikan oleh atom di lapisan pertama dan oleh atom yang ada di lapisan kedua adalah $2d\sin\theta$, gelombang-gelombang itu akan saling menguatkan dan menghasilkan pola difraksi. Intensitas pola difraksi akan memberikan maksimum bila:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8.1)$$

Persamaan ini disebut dengan **kondisi Bragg**.

Kondisi Bragg dapat diterapkan untuk dua tujuan. Bila jarak antar atom diketahui, panjang gelombang sinar-X dapat ditentukan dengan mengukur sudut difraksi. Moseley menggunakan metoda ini ketika ia menentukan panjang gelombang sinar X berbagai unsur. Di pihak lain, bila panjang gelombang sinar-X diketahui, jarak antar atom dapat ditentukan dengan mengukur sudut difraksi. Prinsip inilah dasar analisis kristalografi sinar-X.

Latihan 8.3 Kondisi Bragg

Sinar-X dengan panjang gelombang 0,154 nm digunakan untuk analisis kristal aluminum. Pola difraksi didapatkan pada $\theta = 19.3^\circ$. Tentukan jarak antar atom d , dengan menganggap $n = 1$.

Jawab

$$d = n\lambda / 2\sin\theta = (1 \times 0,154) / (2 \times 0,3305) = 0,233 \text{ (nm)}$$

8.3 Berbagai kristal

Sampai di sini, kristal telah diklasifikasikan berdasarkan cara penyusunan partikelnya. Kristal juga dapat diklasifikasikan dengan jenis partikel yang menyusunnya atau dengan interaksi yang menggabungkan partikelnya (Tabel 8.2).

Tabel 8.2 Berbagai jenis kristal

logam		ionik		molekular		Kovalen	
Li	38	LiF	246,7	Ar	1,56	C(intan)	170
Ca	42	NaCl	186,2	Xe	3,02	Si	105
Al	77	AgCl	216	Cl ₂	4,88	SiO ₂	433
Fe	99	ZnO	964	CO ₂	6,03		
W	200	CH ₄	1,96				

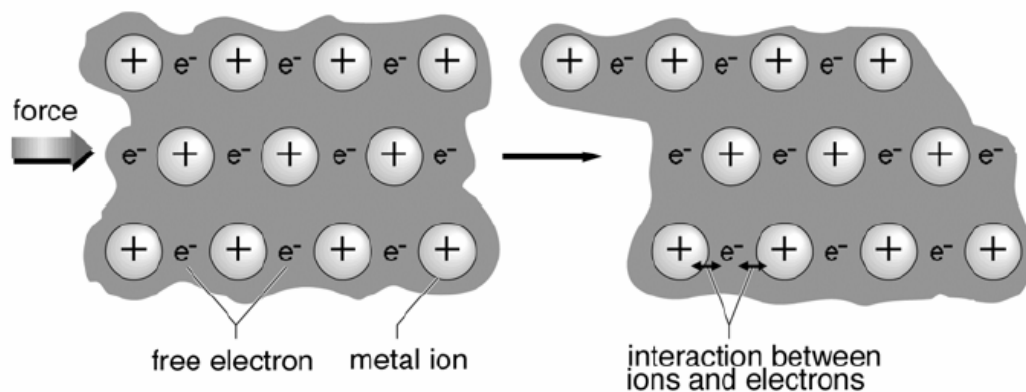
Nilai yang tercantum di atas adalah energi yang diperlukan untuk memecah kristal menjadi partikel penyusunnya (atom, ion, atau molekul (dalam kkal mol⁻¹))

a Kristal logam

Kisi kristal logam terdiri atas atom logam yang terikat dengan ikatan logam. Elektron valensi dalam atom logam mudah dikeluarkan (karena energi ionisasinya yang kecil) menghasilkan kation. Bila dua atom logam saling mendekat, orbital atom terluarnya akan tumpang tindih membentuk orbital molekul. Bila atom ketiga mendekati kedua atom tersebut, interaksi antar orbitalnya terjadi dan orbital molekul baru terbentuk. Jadi, sejumlah besar orbital molekul akan terbentuk oleh sejumlah besar atom logam, dan orbital molekul yang dihasilkan akan tersebar di tiga dimensi. Hal ini sudah dilakukan di Bab 3.4 (Gambar 3.8).

Karena orbital atom bertumpangtindih berulang-ulang, elektron-elektron di kulit terluar setiap atom akan dipengaruhi oleh banyak atom lain. Elektron semacam ini tidak harus dimiliki oleh atom tertentu, tetapi akan bergerak bebas dalam kisi yang dibentuk oleh atom-atom ini. Jadi, elektron-elektron ini disebut dengan elektron bebas.

Sifat-sifat logam yang bermanfaat seperti kepadat-tempa-annya, hantaran listrik dan panas serta kilap logam dapat dihubungkan dengan sifat ikatan logam. Misalnya, logam dapat mempertahankan strukturnya bahkan bila ada deformasi. Hal ini karena ada interaksi yang kuat di berbagai arah antara atom (ion) dan elektron bebas di sekitarnya (Gambar 8.8).



Gambar 8.8 Deformasi struktur logam.

Logam akan terdeformasi bila gaya yang kuat diberikan, tetapi logam tidak akan putus. Sifat ini karena interaksi yang kuat antara ion logam dan elektron bebas.

Tingginya hantaran panas logam dapat juga dijelaskan dengan elektron bebas ini. Bila salah satu ujung logam dipanaskan, energi kinetik elektron sekitar ujung itu akan meningkat. Peningkatan

energi kinetik dengan cepat ditransfer ke elektron bebas. Hantaran listrik dijelaskan dengan cara yang sama. Bila beda tegangan diberikan pada kedua ujung logam, elektron akan mengalir ke arah muatan yang positif.

Kilap logam diakibatkan oleh sejumlah besar orbital molekul kristal logam. Karena sedemikian banyak orbital molekul, celah energi antara tingkat-tingkat energi itu sangat kecil. Bila permukaan logam disinari, elektron akan mengabsorpsi energi sinar tersebut dan tereksitasi. Akibatnya, rentang panjang gelombang cahaya yang diserap sangat lebar. Bila elektron yang tereksitasi melepaskan energi yang diterimanya dan kembali ke keadaan dasar, cahaya dengan rentang panjang gelombang yang lebar akan dipancarkan, yang akan kita amati sebagai kilap logam.

b Kristal ionik

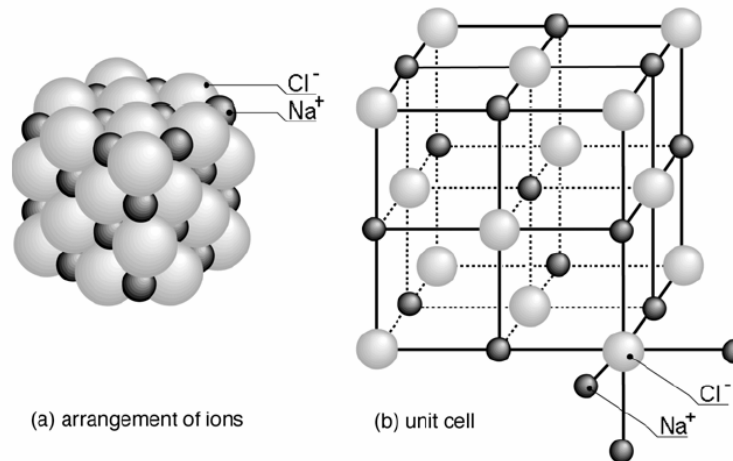
Kristal ionik semacam natrium khlorida (NaCl) dibentuk oleh gaya tarik antara ion bermuatan positif dan negatif. Kristal ionik biasanya memiliki titik leleh tinggi dan hantaran listrik yang rendah. Namun, dalam larutan atau dalam lelehannya, kristal ionik terdisosiasi menjadi ion-ion yang memiliki hantaran listrik.

Biasanya diasumsikan bahwa terbentuk ikatan antara kation dan anion. Dalam kristal ion natrium khlorida, ion natrium dan khlorida diikat oleh ikatan ion. Berlawanan dengan ikatan kovalen, ikatan ion tidak memiliki arah khusus, dan akibatnya, ion natrium akan berinteraksi dengan semua ion khlorida dalam kristal, walaupun intensitas interaksi beragam. Demikian juga, ion khlorida akan berinteraksi dengan semua ion natrium dalam kristal.

Susunan ion dalam kristal ion yang paling stabil adalah susunan dengan jumlah kontak antara partikel bermuatan berlawanan terbesar, atau dengan kata lain, bilangan koordinasinya terbesar. Namun, ukuran kation berbeda dengan ukuran anion, dan akibatnya, ada kecenderungan anion yang lebih besar akan tersusun terjejal, dan kation yang lebih kecil akan berada di celah antar anion.

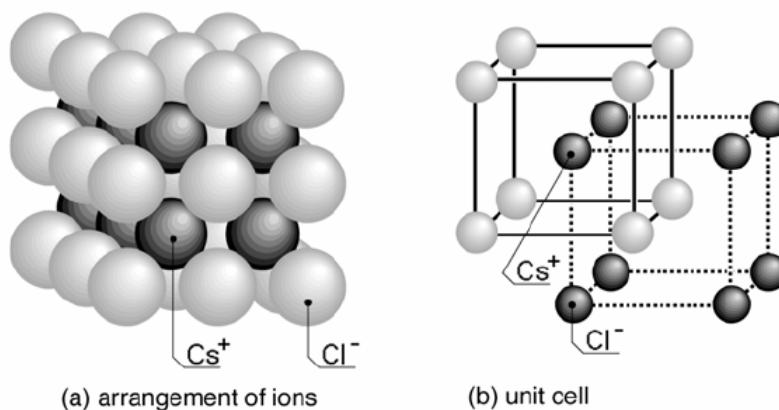
Dalam kasus natrium khlorida, anion khlorida (jari-jari 0,181 nm) akan membentuk susunan kisi berpusat muka dengan jarak antar atom yang agak panjang sehingga kation natrium yang lebih kecil (0,098 nm) dapat dengan mudah diakomodasi dalam ruangnya (Gambar 8.9(a)). Setiap ion natrium dikelilingi oleh enam ion khlorida (bilangan koordinasi = 6). Demikian juga, setiap ion

khlorida dikelilingi oleh enam ion natrium (bilangan koordinasi = 6) (Gambar 8.9(b)). Jadi, dicapai koordinasi 6:6.



Gambar 8.9 Struktur kristal natrium khlorida
Masing-masing ion dikelilingi oleh enam ion yang muatannya berlawanan.
Struktur ini bukan struktur terjejal.

Dala cesium khlorida, ion cesium yang lebih besar ($0,168\text{nm}$) dari ion natrium dikelilingi oleh 8 ion khlorida membentuk koordinasi 8:8. Ion cesium maupun khlorida seolah secara independen membentuk kisi kubus sederhana, dan satu ion cesium terletak di pusat kubus yang dibentuk oleh 8 ion khlorida (Gambar 8.10)



Gambar 8.10 Struktur kristal cesium khlorida.
Setiap ion dikelilingi oleh delapan ion dengan muatan yang berlawanan.
Struktur ini juga bukan struktur terjejal.

Jelas bahwa struktur kristal garam bergantung pada rasio ukuran kation dan anion. Bila rasio (jari-jari kation)/(jari-jari anion) (r_C/r_A) lebih kecil dari nilai rasio di natrium khlorida, bilangan koordinasinya akan lebih kecil dari enam. Dalam zink sulfida, ion zink dikelilingi hanya oleh empat ion sulfida. Masalah ini dirangkumkan di tabel 8.3.

Tabel 8.3 Rasio jari-jari kation r_C dan anion r_A dan bilangan koordinasi.

Rasio jari-jari r_C/r_A	Bilangan koordinasi	contoh
0,225-0,414	4	ZnS
0,414-0,732	6	Sebagian besar halida logam alkali
>0,732	8	CsCl, CsBr, CsI

Latihan 8.4 Penyusunan dalam kristal ion

Dengan menggunakan jari-jari ion (nm) di bawah ini, ramalkan struktur litium fluorida LiF dan rubidium bromida RbBr. $Li^+ = 0,074$, $Rb^+ = 0,149$, $F^- = 0,131$, $Br^- = 0,196$

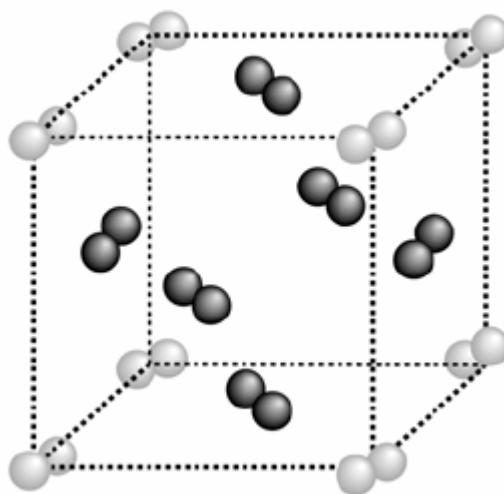
Jawab

Untuk LiF, $r_C/r_A = 0,074/0,131 = 0,565$. Nilai ini berkaitan dengan nilai rasio untuk kristal berkoordinasi enam, sehingga LiF akan bertipe NaCl. Untuk RbBr, $r_C/r_A = 0,149/0,196 = 0,760$, yang termasuk daerah berkoordinasi 8, sehingga RbBr diharapkan bertipe CsCl.

c Kristal molekular

Kristal dengan molekul terikat oleh gaya antarmolekul semacam gaya van der Waals disebut dengan kristal molekular. Kristal yang didiskusikan selama ini tersusun atas suatu jenis ikatan kimia antara atom atau ion. Namun, kristal dapat terbentuk, tanpa bantuan ikatan, tetapi dengan interaksi lemah antar molekulnya. Bahkan gas mulia mengkristal pada temperatur sangat rendah. Argon mengkristal dengan gaya van der Waals, dan titik lelehnya $-189,2^\circ\text{C}$. Padatan argon berstruktur kubus terjejal.

Molekul diatomik semacam iodine tidak dapat dianggap berbentuk bola. Walaupun tersusun teratur di kristal, arah molekulnya bergantian (Gambar 8.11). Namun, karena strukturnya yang sederhana, permukaan kristalnya teratur. Ini alasannya mengapa kristal iodine memiliki kilap.



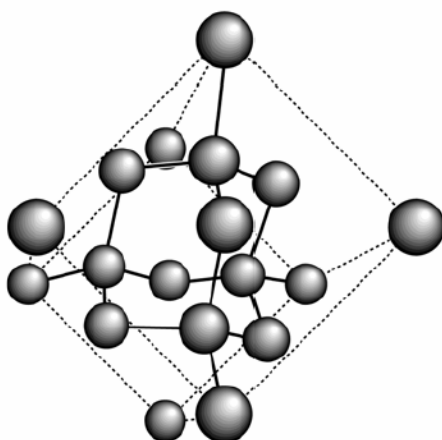
Gambar 8.11 Struktur kristal iodin.
Strukturnya berupa kisi ortorombik berpusat muka.
Molekul di pusat setiap muka ditandai dengan warna lebih gelap.

Pola penyusunan kristal senyawa organik dengan struktur yang lebih rumit telah diselidiki dengan analisis kristalografi sinar-X. Bentuk setiap molekulnya dalam banyak kasus mirip atau secara esensi identik dengan bentuknya dalam fasa gas atau dalam larutan.

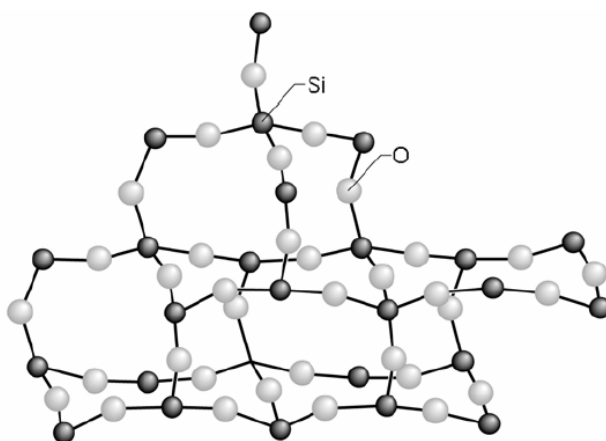
d Kristal kovalen

Banyak kristal memiliki struktur mirip molekul-raksasa atau mirip polimer. Dalam kristal seperti ini semua atom penyusunnya (tidak harus satu jenis) secara berulang saling terikat dengan ikatan kovalen sedemikian sehingga gugusan yang dihasilkan nampak dengan mata telanjang. Intan adalah contoh khas jenis kristal seperti ini, dan kekerasannya berasal dari jaringan kuat yang terbentuk oleh ikatan kovalen orbital atom karbon hibrida sp^3 (Gambar 8.12). Intan stabil sampai 3500°C , dan pada temperatur ini atau di atasnya intan akan menyublim.

Kristal semacam silikon karbida $(\text{SiC})_n$ atau boron nitrida $(\text{BN})_n$ memiliki struktur yang mirip dengan intan. Contoh yang sangat terkenal juga adalah silikon dioksida (kuarsa; SiO_2) (Gambar 8.13). Silikon adalah tetravalen, seperti karbon, dan mengikat empat atom oksigen membentuk tetrahedron. Setiap atom oksigen terikat pada atom silikon lain. Titik leleh kuarsa adalah 1700°C .



Gambar 8.12 Struktur kristal intan
Sudut $\angle \text{C-C-C}$ adalah sudut tetrahedral, dan setiap atom karbon dikelilingi oleh empat atom karbon lain.



Gambar 8.13 Struktur kristal silikon dioksida
Bila atom oksigen diabaikan, atom silikon akan membentuk struktur mirip intan. Atom oksigen berada di antara atom-atom silikon.

Latihan 8.5 Klasifikasi padatan

Kristal yang diberikan di bawah ini termasuk kristal logam, ionik, kovalen, atau molekular. Kenali jenis masing-masing.

padatan	Titik leleh ($^{\circ}\text{C}$)	Kelarutan dalam air	Hantaran listrik
A	150	Tak larut	Tidak
B	1450	Tak larut	Menghantar
C	2000	Tak larut	Tidak
D	1050	larut	Tidak

Jawab

A = kristal molekular, B = kristal logam, C = kristal kovalen, D = kristal ionik

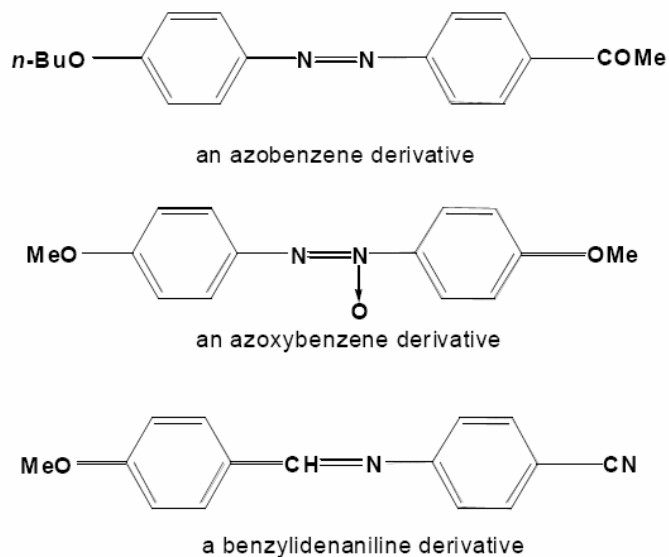
Kristal biasanya diklasifikasikan seperti di latihan 8.5 di atas. Dalam metoda lain, kristal diklasifikasikan bergantung pada partikel penyusunnya, yakni atom, molekul atau ion. Kristal yang tersusun atas atom meliputi kristal logam, kristal kovalen, dan kristal molekular seperti kristal gas mulia. Tabel 8.4 merangkumkan klasifikasi ini.

partikel	Jenis ikatan	Sifat	Contoh
Jaringan atom	Ikatan kovalen berarah	keras Titik leleh tinggi Insulator	intan
logam	Ikatan kovalen tak berarah	Kekerasan bervariasi Titik leleh bervariasi konduktor	perak besi
Gas mulia	Gaya antarmolekul	Titik leleh sangat rendah	argon
Molekul (polar)	Interaksi dipol-dipol low melting points	lunak Titik leleh rendah Insulator	es es kering
ion	Ikatan ionik	Keras Titik leleh tinggi insulator	natrium klorida

e Kristal cair

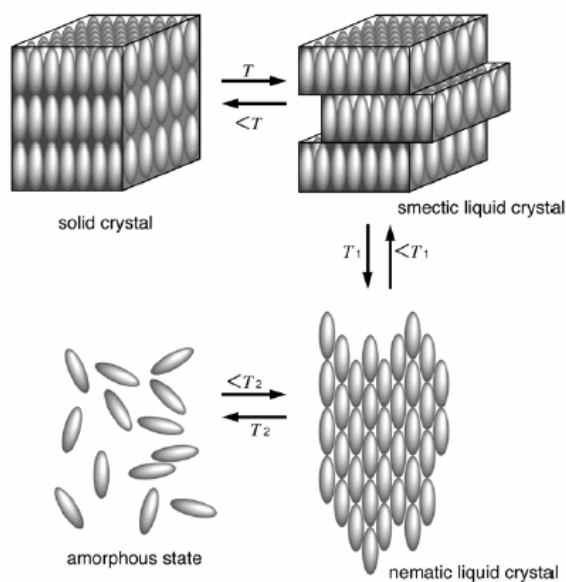
Kristal memiliki titik leleh yang tetap, dengan kata lain, kristal akan mempertahankan temperatur dari awal hingga akhir proses pelelehan. Sebaliknya, titik leleh zat amorf berada di nilai temperatur yang lebar, dan temperatur selama proses pelelehan akan bervariasi.

Terdapat beberapa padatan yang berubah menjadi fasa cairan buram pada temperatur tetap tertentu yang disebut temperatur transisi sebelum zat tersebut akhirnya meleleh. Fasa cair ini memiliki sifat khas cairan seperti fluiditas dan tegangan permukaan. Namun, dalam fasa cair, molekul-molekul pada derajat tertentu mempertahankan susunan teratur dan sifat optik cairan ini agak dekat dengan sifat optik kristal. Material seperti ini disebut dengan kristal cair. Molekul yang dapat menjadi kristal cair memiliki fitur struktur umum, yakni molekul-molekul ini memiliki satuan struktural planar semacam cincin benzen. Di Gambar 8.14, ditunjukkan beberapa contoh kristal cair.



Gambar 8.14 Beberapa contoh kristal cair
 Dalam kristal-kristal cair ini, dua cincin benzen membentuk rangka planar.

Terdapat tiga jenis kristal cair: smektik, nematik, dan kholesterik. Hubungan struktural antara kristal padat-smektik, nematik dan kholesterik secara skematik ditunjukkan di Gambar 8.15. Kristal cair digunakan secara luas untuk tujuan praktis semacam layar TV atau jam tangan.



Gambar 8.15 Keteraturan dalam kristal cair. Keteraturan dalam kristal adalah tiga dimensi. Dalam kristal cair smektik dapat dikatakan keteraturannya di dua dimensi, dan di nematik satu dimensi. T adalah temperatur transisi.

Latihan

8.1 Kondisi Bragg

Kristal diukur dengan sinar-X ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) untuk mendapatkan pola difraksi pada $\theta = 15,55^\circ$. Tentukan jarak antar bidang bila $n = 1$. Jawab **0,2874 nm**.

8.2 Kristal tipe natrium khlorida

Dalam kristal ionik jenis natrium khlorida (bilangan koordinasi = 6), kation dikelilingi oleh enam anion. Tentukan rasio jari-jari kation/anion (r_C/r_A) bila kedua ion bersentuhan.

Jawab. $r_C + r_A = \sqrt{2} r_A$ Maka $r_C/r_A = 0,414$. Bila rasion r_C/r_A lebih kecil dari nilai ini, tidak akan ada kontak antara kation dan anion.

8.3 Kerapatan kristal

Jari-jari atom nikel (Ni) adalah $1,24 \times 10^{-10} \text{ m}$, dan kristalnya berstruktur kubus terjejal (berpusat muka). Hitung kerapatan kristal nikel.

Jawab. Anggap panjang sel kubus sebagai d , maka $(4r)^2 = 2d^2$ dengan teorema Pythagoras $d = \sqrt{2}r$. Volume satu sel satuan, V , $V = 22,63 r^3$. Dalam satu sel satuan ada empat atom, maka massa satu sel satuan, w , $w = (4 \times 58,70 \text{ (g mol}^{-1}\text{)})/(6,022 \times 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}) = 3,900 \times 10^{-22} \text{ (g)}$. Akhirnya kerapatan, d , $d = w/V = 9,04 \text{ g cm}^{-3}$. Cocok dengan hasil percobaan $8,90 \text{ g cm}^{-3}$.

8.4 Kubus berpusat badan

Kristal titanium adalah kubus berpusat badan dengan kerapatan $4,50 \text{ g.cm}^{-3}$. Hitung panjang sel satuan l , jari-jari atom titanium r . Dalam kubus berpusat badan, atom-atomnya berkontak sepanjang diagonal sel satuan.

8.4 Jawab.

Karena dua atom berada dalam sel satuan kubus berpusat badan, persamaan berikut berlaku $4,50 \text{ (g cm}^{-3}\text{)} = (2 \times 47,88 \text{ (g mol}^{-1}\text{)})/(6,022 \times 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)} \times l^3 \text{ (cm}^3\text{)})$, maka $l = 3,28 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Dengan teorema Pythagoras, $(4r)^2 = (3,28 \times 10^{-8})^2 + [\sqrt{2}(3,28 \times 10^{-8})]^2$, maka $r = 1,42 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

8.5 Klasifikasi kristal

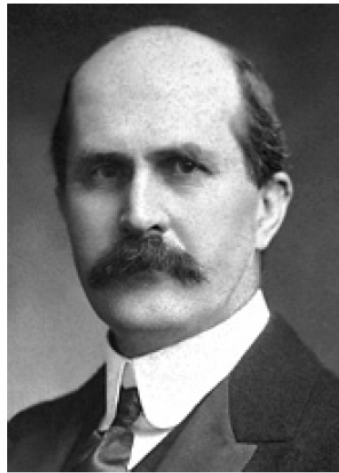
Klasifikasikan kristal berikut sesuai dengan klasifikasi di Tabel 8.2: (a) es kering (CO_2); (b) graphite; (c) CaF_2 ; (d) MnO_2 ; (e) C_{10}H_8 (naftalen); (f) P_4 ; (g) SiO_2 ; (h) Si; (i) CH_4 ; (j) Ru; (k) I_2 ; (l) KBr; (m) H_2O ; (n) NaOH; (o) U; (p) CaCO_3 ; (q) PH_3 .

Jawab

(a) molekular; (b) kovalen; (c) ionik; (d) ionik; (e) molekular; (f) molekular; (g) kovalen; (h) logam; (i) molekular; (j) logam; (k) molekular; (l) ionik; (m) molekular; (n) ionik; (o) logam; (p) ionik; (q) molekular.

Selingan-Berita besar di medan perang

William Henry Bragg (1862-1942), sang ayah, dan William Laurence Bragg (1890-1971), sang anak, mendapatkan hadiah Nobel fisika bersama di tahun 1915 karena sumbangannya pada pengembangan metoda analisis kristalografi sinar-X. Walaupun kini ada beberapa contoh lain ayah dan anak mendapatkan hadiah Nobel, namun sampai saat ini belum ada contoh lain ayah dan anak mendapatkan bersama.



Sir William Henry Bragg



William Laurence Bragg

Ketika William Laurence mendapatkan Nobel, ia masih sangat muda (25 tahun). Ini juga sekaligus berarti bidang sains baru, yang mengeksplorasi struktur atom juga masih sangat muda. William Laurence mendapatkan berita di basis militer ketika ia sedang terlibat dalam pengembangan alat yang didesain untuk mendeteksi lokasi kamp musuh dengan bantuan suara.

Di awal Perang Dunia I, belum ada sistem untuk merekrut saintis di riset militer. Ketika perang sudah berlangsung selama beberapa tahun, ilmuwan dipanggil untuk

melakukan riset militer. Pemanggilan saintis ini menjadi sangat ekstensif dan sistematis selama Perang Dunia II sebagaimana dicontohkan dalam proyek Manhattan.

Di awal PD I, banyak saintis yang secara sukarela masuk wajib militer dan pergi ke medan perang. Moseley adalah salah satunya. Ia melamar masuk tentara Inggris segera setelah perang mulai, dan di tahun 1915, terbunuh oleh pasukan Turki di serangan tragis Gallipoli Peninsula.

Dari sudut pandang nilai saintifik yang besar dari hukum Moseley, hampir dapat dipastikan ia akan menerima hadiah Nobel di tahun 1916 atau segera setelah itu andaikan ia tidak wafat di perang. Sungguh suatu ironi dan disesalkan bahwa kandidat kuat pemenang Nobel dibunuh dalam petualangan ambisus Winston Churchill (1874-1965). Churchill akhirnya justru mendapat hadiah Nobel..

9 Asam dan Basa

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

9.1 Pembentukan konsep asam dan basa

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

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

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

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

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

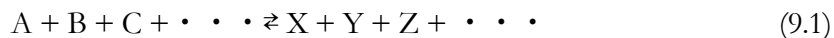
Awalnya ada kebingungan tentang sifat dasar asam. Oksigen awalnya dianggap sebagai komponen penting asam. Bahkan nama “oksigen” berasal dari bahasa Yunani, yang berarti “membuat sesuatu masam”. Di pertengahan abad ke-19, Davy menemukan bahwa hidrogen khlorida (larutan dalam airnya adalah asam hidrokhlorida)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

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

9.2 Teori asam basa

a Kesetimbangan kimia

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



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

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

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

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

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

b Kesetimbangan disosiasi elektrolit

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



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

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

[AB], $[A^-]$ dan $[B^+]$ adalah konsentrasi kesetimbangan AB, A^- dan B^+ .

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



Konstanta hasil kali ion air K_w didefinisikan sebagai:

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

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

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

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

c Teori disosiasi elektrolit Arrhenius

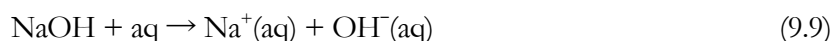
Di tahun 1886, Arrhenius mengusulkan teori disosiasi elektrolit, dengan teori ini ia mendefinisikan asam basa sebagai berikut:

Teori asam basa Arrhenius

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

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

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



(aq) menandai larutan dalam air.

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

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

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



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

d Teori Brønsted dan Lowry

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

Teori Brønsted dan Lowry

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

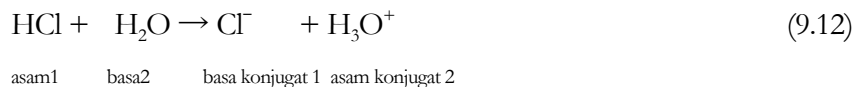
basa: zat yang dapat menerima proton (H^+) dari zat lain.

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



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

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

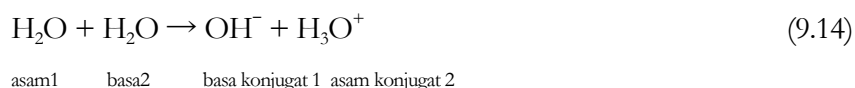


Dalam reaksi di atas, perbedaan antara HCl dan Cl⁻ adalah sebuah proton, dan perubahan antar keduanya adalah reversibel. Hubungan seperti ini disebut hubungan konjugat, dan pasangan HCl dan Cl⁻ juga disebut sebagai pasangan asam-basa konjugat.

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

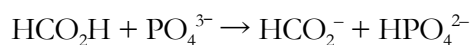


Zat disebut sebagai amfoter bila zat ini dapat berperan sebagai asam atau basa. Air adalah zat amfoter yang khas. Reaksi antara dua molekul air menghasilkan ion hidronium dan ion hidroksida adalah contoh khas reaksi zat amfoter



Contoh soal 9.1 pasangan asam basa konjugat

Tandai pasangan asam basa konjugat dalam reaksi berikut



Jawab

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

e Disosiasi asam dan basa

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

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



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

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

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



Demikian juga dalam hal basa kuat.



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

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

Jawab

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

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



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

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

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

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

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

Tabel 9.1 Konstanta disosiasi asam dan pKa beberapa asam lemah

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

Contoh soal 9.3 Konsentrasi ion hidrogen ion dalam asam lemah

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

Jawab

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

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

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



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

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

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

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

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

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

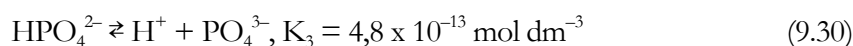
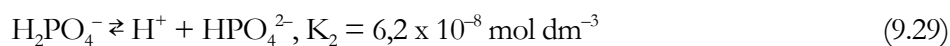
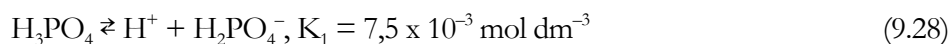
Jadi kita dapat mengungkapkan kekuatan basa dengan kekuatan (dalam hal ini kelemahan) asam konjugatnya. Dengan prosedur ini, asam dan basa dibandingkan dengan standar yang sama.

ASAM POLIPROTIK

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

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

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



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

f Teori asam basa Lewis

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

Teori asam basa Lewis

Asam: zat yang dapat menerima pasangan elektron.

Basa: zat yang dapat mendonorkan pasangan elektron.

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



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



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

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



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

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

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

9.3 Netralisasi

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

a Netralisasi

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



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

Stoikiometri netralisasi

$$n_A M_A V_A = n_B M_B V_B$$

jumlah mol proton

jumlah mol ion hidroksida

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

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

Contoh soal 9.5 titrasi netralisasi

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

Jawab

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

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

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

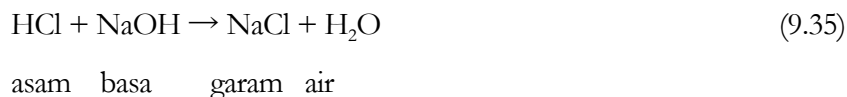
$$\therefore x = 8,872 \text{ (mmol)}$$

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

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

b Garam

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



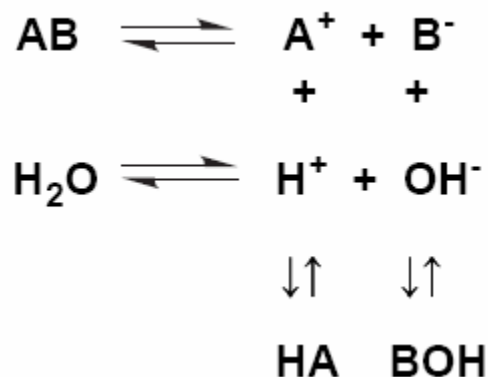
Selain air, terbentuk NaCl dari ion khlorida, ion lawan dari proton, dan ion natrium, ion lawan basa. Zat yang terbentuk dalam netralisasi semacam ini disebut dengan garam. Asalkan reaksi netralisasinya berlangsung dalam air, baik ion natrium dan ion khlorida berada secara independen sebagai ion, bukan sebagai garam NaCl. Bila air diuapkan, natrium khlorida akan tinggal. Kita cenderung percaya bahwa garam bersifat netral karena garam terbentuk dalam netralisasi. Memang NaCl bersifat netral. Namun, larutan dalam air beberapa garam kadang asam atau basa. Misalnya, natrium asetat, CH_3COONa , garam yang dihasilkan dari reaksi antara asam asetat dan natrium hidroksida, bersifat asam lemah.

Sebaliknya, amonium khlorida NH_4Cl , garam yang terbentuk dari asam kuat HCl dan basa lemah amonia, bersifat asam lemah. Fenomena ini disebut hidrolisis garam.

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

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

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



Gambar 9.1 Hidrolisis garam.

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



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



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

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

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

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

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

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

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

Karena terlibat asam lemah,

$$K_a/c_s < 1,$$

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

Jadi, garam dari asam lemah bersifat basa.

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

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

Karena melibatkan basa lemah,

$$c_s/K_b > 1,$$

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

Jadi, garamnya bersifat asam.

c Kurva titrasi

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

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

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

(1) TITRASI ASAM KUAT DAN BASA KUAT.

[1] sebelum titik ekuivalen:

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

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

[2] Pada titik ekuivalen:

Disosiasi air tidak dapat diabaikan di sini.

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

[3] setelah titik ekuivalen:

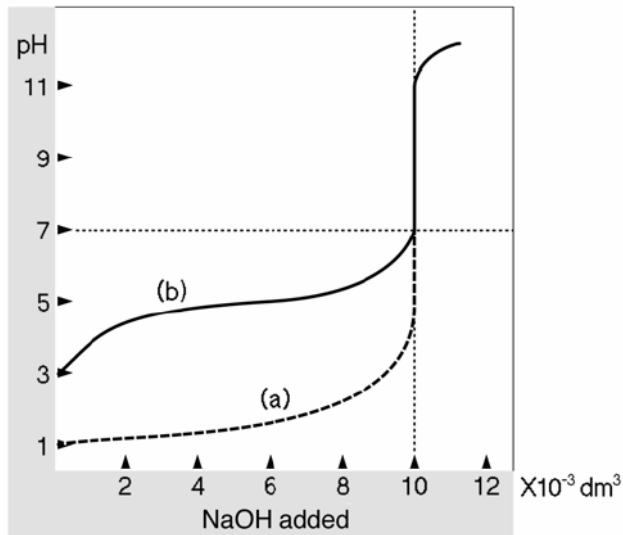
Jumlah mol basa berlebih sama dengan jumlah mol ion hidroksida. $[OH^-]$ dapat diperoleh dengan membagi jumlah mol dengan volume larutan. $[OH^-]$ yang diperoleh diubah menjadi $[H^+]$.

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

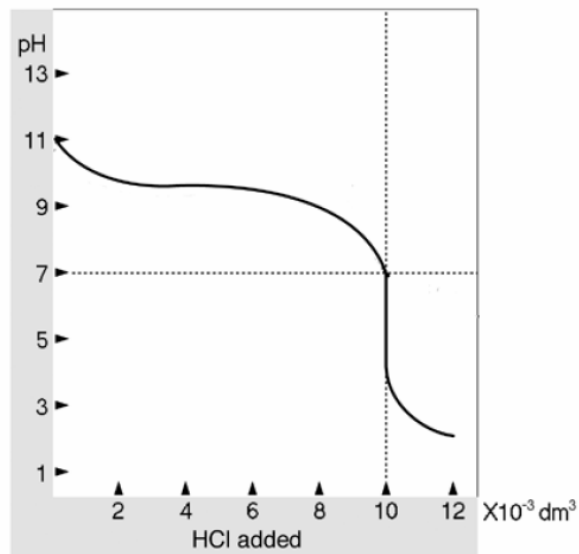
$$[H^+] = K_w / [OH^-] = (V_A + v_B) K_w / (M_B v_B - M_A V_A) \quad (9.48)$$

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

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



Gambar 9.2 Kurva titrasi: (a) Titrasi HCl dengan NaOH. Perubahan pH yang cepat di titik ekuivalen bersifat khas. (b) Titrasi CH_3COOH dengan NaOH. Perubahan pH di titik ekuivalen tidak begitu cepat.



Gambar 9.3 Kurva titrasi: titrasi NH_3 dengan HCl.

2. TITRASI ASAM LEMAH DENGAN BASA KUAT

Hasilnya akan berbeda bila asam lemah dititrasi dengan basa kuat. Titrasi $10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ asam asetat $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ dengan NaOH $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ merupakan contoh khas (Gambar 9.2(b)).

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

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

α adalah tetapan disosiasi asam asetat.

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

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

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

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



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

c_s adalah konsentrasi garam, maka

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

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



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



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

(3) TITRASI BASA LEMAH DENGAN ASAM KUAT

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

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

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

d Kerja bufer

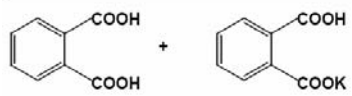
Buffer capacity is defined as the ability to make the pH of a solution almost not change with the addition of acid or base. A solution that has buffer capacity is called a buffer solution. A large part of the buffer solution is formed from a combination of salts (from weak acid and strong base) and weak acid. Body fluids are buffer solutions, which will resist changes in pH that are rapid, which is dangerous for living organisms.

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

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

Table 9.2 gives some buffer solutions.

Table 9.2 Some buffer solutions.

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

Contoh soal 9.5 pH larutan bufer

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

Jawab

Substitusikan nilai yang tepat pada persamaan (9.54)

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

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

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

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

e Indikator

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



Rasio konsentrasi indikator dan konjugatnya menentukan warna larutan diberikan sebagai:

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

K_{In} adalah konstanta disosiasi indikator.

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

Tabel 9.3 Indikator penting dan interval transisinya.

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

Contoh soal 9.6 Titrasi netralisasi campuran, bagaimana menggunakan indikator.

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

Jawab

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



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

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

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

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

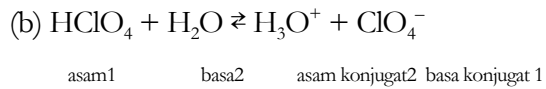
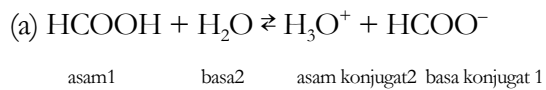
$$[\text{NaOH}] = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol} / 25,0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 0,070 \text{ mol dm}^{-3}$$

Latihan

9.1 Asam basa konjugat

Tuliskan reaksi disosiasi senyawa berikut, termasuk air yang terlibat, dan tandai pasangan asam basa konjugasinya. (a) asam format HCOOH , (b) asam perklorat HClO_4

9.1 Jawab



9.2 Asam basa konjugat

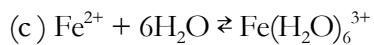
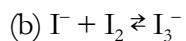
Tetapan disosiasi pasangan asam basa konjugat adalah K_a dan K_b . Buktikan bahwa $K_a \times K_b = K_w$. K_w adalah tetapan hasil kali ion air.

9.2 Jawab

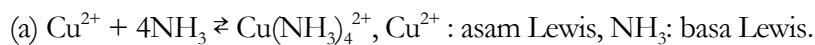
Lihat halaman yang relevan di teks.

9.3 Asam basa Lewis

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



9.3 Jawab



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

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

9.4 Konsentrasi ion hidrogen dan pH asam kuat

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

9.4 Jawab

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

9.5 Konsentrasi ion hidrogen dan pH asam lemah

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

9.5 Jawab

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

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

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

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

9.6 Perhitungan tetapan disosiasi

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

9.6 Jawab

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

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

9.7 Titrasi Netralisasi

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

9.7 Jawab

18,0 %.

9.8 Larutan Bufer

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

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

9.8 Jawab

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

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

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

Perhatikan setelah penambahan volume larutan menjadi 510 cm³.

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

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

10 Oksidasi dan Reduksi

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

10.1 Konsep oksidasi-reduksi

a Penemuan oksigen

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

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

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

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

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

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

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

Oksidasi-reduksi dan oksigen

Oksidasi: menerima oksigen
Reduksi: mendonorkan oksigen

b Peran hidrogen

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

Oksidasi-reduksi dan hidrogen

Oksidasi: mendonorkan hidrogen
Reduksi: menerima hidrogen

c Peran elektron

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



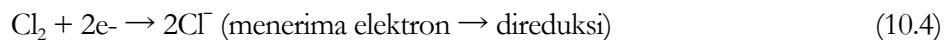
Reaksi antara magnesium dan khlorin tidak diikuti dengan pemberian dan penerimaan oksigen.



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

Oksidasi-reduksi dan elektron
Oksidasi: mendonorkan elektron
Reduksi: menerima elektron

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



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

Contoh soal 10.1 Konstruksi persamaan reaksi oksidasi-reduksi

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

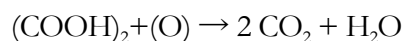
(1) oksigen: $(\text{COOH})_2 + (\text{O}) \rightarrow \dots + \dots$

(2) hidrogen: $(\text{COOH})_2 \rightarrow 2\text{H} + \dots$

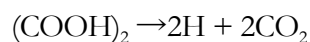
(3) elektron: $(\text{COOH})_2 \rightarrow 2\text{e}^- + \dots + \dots$

Jawab

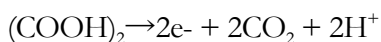
(1) oksigen: H_2O terbentuk dari dua H dari asam oksalat dan satu O dari oksidan



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



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



d Oksidan dan reduktan (bahan pengoksidasi dan pereduksi)

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

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

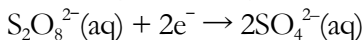
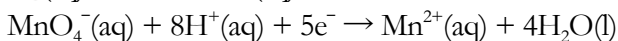
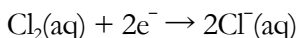
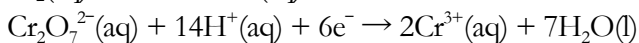
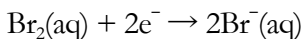
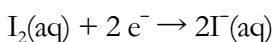
Di antara contoh di atas, magnesium, yang memberikan elektron pada khlorin, adalah reduktan, dan khlorin, yang menerima elektron dari magnesium, adalah oksidan. Umumnya, unsur

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

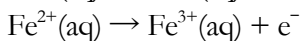
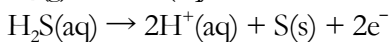
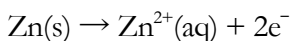
Suatu senyawa dapat berlaku sebagai oksidan dan juga reduktan. Bila senyawa itu mudah mendonorkan elektron pada lawannya, senyawa ini dapat menjadi reduktan. Sebaliknya bila senyawa ini mudah menerima elektron, senyawa itu adalah oksidan. Tabel 10.1, mendaftarkan setengah reaksi oksidan dan reduktan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

Tabel 10.1 Beberapa oksidan dan reduktan

Oksidan



Reduktan



e Bilangan oksidasi

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



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

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

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

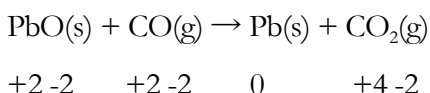
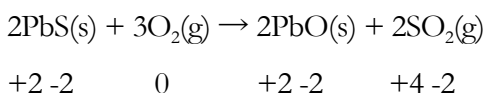
Definsi bilangan oksidasi
1) bilangan oksidasi unsur (termasuk alotrop) selalu 0.
2) bilangan oksidasi oksigen adalah -2 kecuali dalam peroksida, -1.
3) bilangan oksidasi hidrogen adalah +1 kecuali dalam hidrida logam -1.
4) bilangan oksidasi logam alkali +1 dan logam alkali tanah +2.
5) Untuk ion dan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

Contoh soal 10.2 penentuan bilangan oksidasi

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

Jawab

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



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

f Penyusunan persamaan reduksi oksidasi

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

Penyusunan setengah reaksi oksidasi reduksi

- (1) Tuliskan persamaan perubahan oksida dan reduktan.
- (2) Setarakan jumlah oksigen di kedua sisi persamaan dengan menambahkan sejumlah tepat H_2O .
- (3) Setarakan jumlah hidrogen di kedua sisi persamaan dengan penambahan jumlah H^+ yang tepat.
- (4) Setarakan muatannya dengan menambahkan sejumlah elektron.

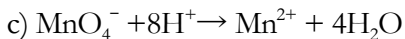
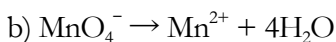
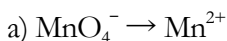
Sekali setengah reaksi telah disusun, mudah untuk menyusun persamaan reduksi oksidasi keseluruhan. Dalam oksidasi reduksi, penurunan bilangan oksidasi oksidan dan kenaikan bilangan oksidasi reduktan harus sama. Hal ini sama dengan hubungan ekivalen dalam reaksi asam basa.

Penyusunan reaksi oksidasi reduksi total

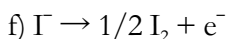
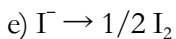
- (1) Pilihlah persamaan untuk oksidan dan reduktan yang terlibat dalam reaksi, kalikan sehingga jumlah elektron yang terlibat sama.
- (2) Jumlahkan kedua reaksi (elektronnya akan saling meniadakan).
- (3) Ion lawan yang mungkin muncul dalam persamaan harus ditambahkan di kedua sisi persamaan sehingga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

Sebagai contoh, reaksi oksidasi iodin dengan kalium permanganat KMnO_4 adalah sebagai berikut.

(1) persamaan untuk oksidan

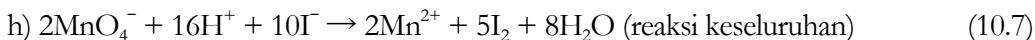
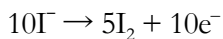
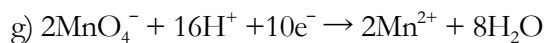


(2) persamaan untuk reduktan

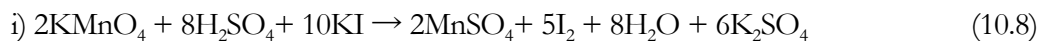


Catat bahwa reaksi kedua ini dikalikan dua untuk menghindari pecahan.

(3) Jumlah reaksi oksidan dan reduktan



Lihat jumlah elektronnya akan saling meniadakan.



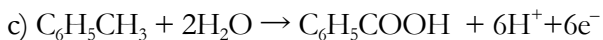
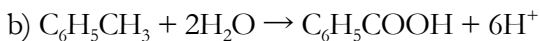
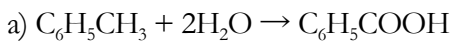
Persamaan di atas didapatkan dengan menambahkan sejumlah ion lawan ke kedua sisi persamaan sehingga semua ion yang terlibat akan melengkapi persamaan oksidasi reduksi ini.

Contoh soal 10.3 Oksidasi toluen

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

Jawab

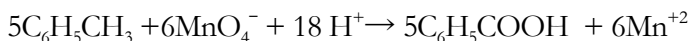
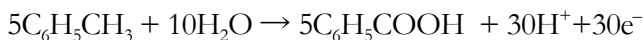
Persamaan untuk oksidannya telah diberikan di atas. Persamaan bagi reduktan (toluen) diperoleh sebagai berikut.



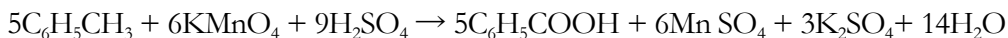
d) persamaan untuk oksidan ini dikalikan 6, dan untuk reduktan dikalikan 5 sehingga jumlah elektron yang terlibat di kedua reaksi identik (= 30).

f) Jumlah dua reaksi (elektron akan saling meniadakan)





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



Stoikiometri oksidasi reduksi

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

Stoikiometri oksidasi reduksi $n_o M_o V_o = n_R M_R V_R$ jumlah mol elektron yang diterima = jumlah mol elektron yang diserahkan subskrip O dan R adalah oksidan dan reduktan, n adalah perubahan bilangan oksidasi, M konsentrasi molar dan V volume oksidan dan reduktan.

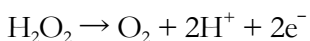
Prinsip yang terlibat dalam titrasi oksidasi reduksi secara prinsip identik dengan dalam titrasi asam basa. Dalam titrasi reduksi oksidasi, pilihan indikatornya untuk menunjukkan titik akhir terbatas. Kadang hantaran larutan digunakan sebagai indikator.

Contoh soal 10.4 Konsentrasi hidrogen peroksida

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

Jawab

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



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

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

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

10.2 Sel Galvani(Elektrik)

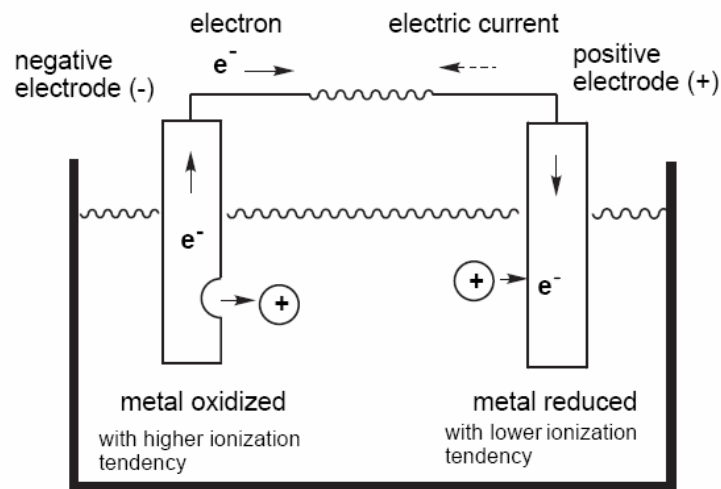
Alat untuk mendapat arus listrik dengan bantuan reaksi kimia disebut dengan sel galvani (elektrik).

Dalam sel, oksidasi terjadi di salah satu elektroda, dan reduksi berlangsung di elektroda lainnya.

Elektron akan bermigrasi dari satu elektroda ke elektroda lainnya.

a Struktur sel

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



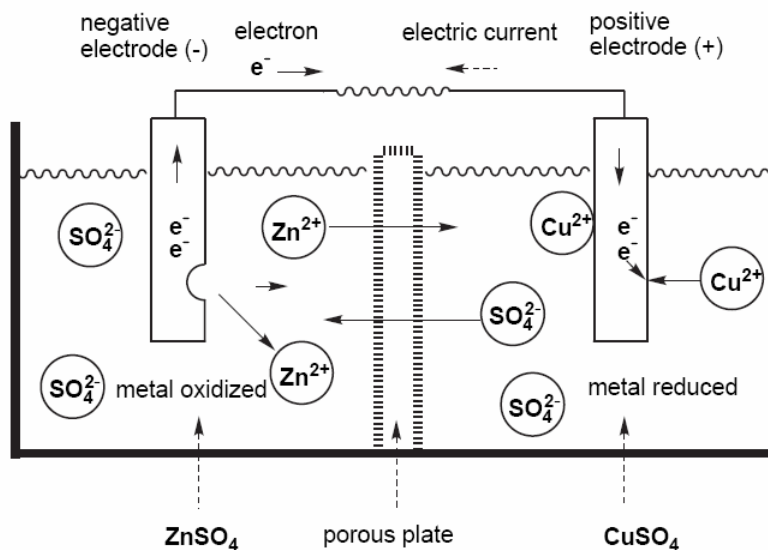
Gambar 10.1 Diagram skematik sel. Logam dengan kecenderungan ionisasi lebih besar disebut elektroda negatif dan elektroda dengan kecenderungan ionisasi rendah disebut elektroda positif.

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

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

(b) Sel Daniell

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



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

Dalam sel Daniell, dua elektroda logam dicelupkan dalam larutan logam sulfatnya. Elektroda negatif terdiri atas zink dan larutan zink sulfat dalam air, dan elektroda positifnya terdiri atas tembaga dan larutan tembaga sulfat dalam air. Kedua elektroda ini biasanya ditandai sebagai $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ dan $\text{Cu}/\text{CuSO}_4(\text{aq})$. Kadang simbol lebih sederhana, yakni Zn/Zn^{2+} , juga digunakan.

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

Pada elektroda zink, reaksi berikut berlangsung:



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



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



atau



10.3 Potensial (gaya gerak listrik) sel

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

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

a Standarisasi potensial

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

Standardisasi potensial

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

elektroda normal elektroda tersebut.

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

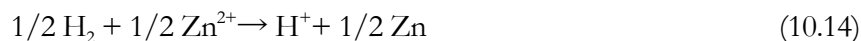
Dalam elektroda hidrogen normal, yang terdiri atas hidrogen dan asam khlorida, H_2 (g, 1 atm)/ H^+ (HCl, 1 mol dm^{-3}), digunakan sebagai elektroda standar. Dalam elektroda ini, gas hidrogen berkontak dengan larutan yang mengandung proton (biasanya asam khlorida). Karena hidrogen bukan konduktor, pelat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



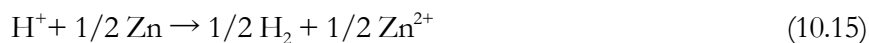
Diasumsikan bahwa platina akan mengkatalisis pemecahan molekul hidrogen menjadi atom hidrogen. Kemudian sangat besar kemungkinannya atom hidrogen ini akan terlibat dalam reaksi elektroda.

b Potensial elektroda normal

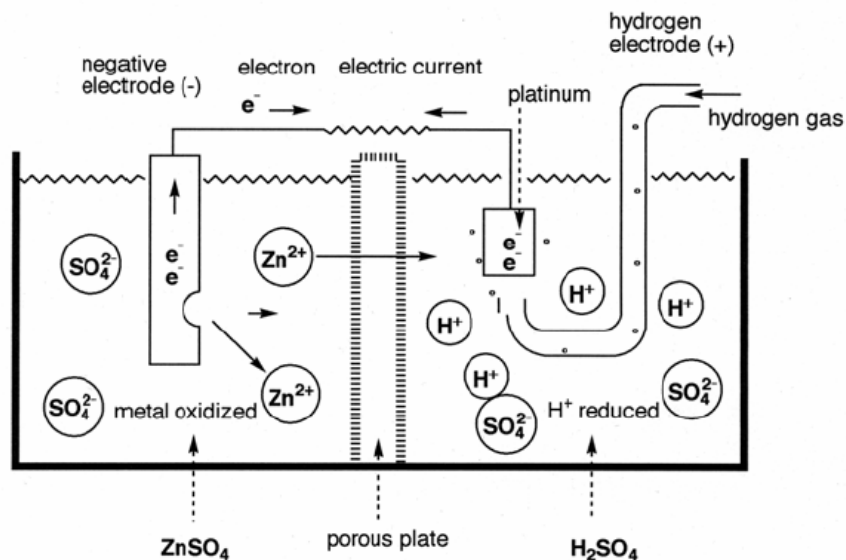
Potensial sel yang terdiri atas pasangan elektroda hidrogen normal (H/H^+) dan elektroda Zn/ZnSO_4 dinormalkan (Gambar 10.3) adalah -0,763 V. Catat bahwa reaksi elektroda yang terjadi adalah



Bukan.

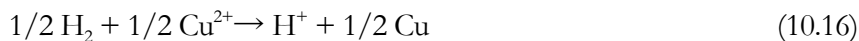


Namun, dengan memperhatikan kecenderungan ionisasi, yang bawah yang lebih mungkin terjadi. Nilai negatif potensial menunjukkan bahwa kesukaran terjadinya reaksi pertama.



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

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



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

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

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

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

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

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

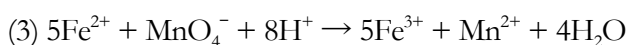
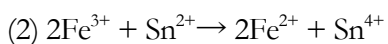
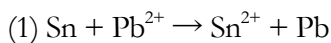
Berdasarkan contoh di atas, diharapkan bahwa elektroda yang terbuat dari logam dengan kecenderungan ionisasi besar akan memiliki potensial elektroda normal negatif besar dan elektroda yang terbuat dari halogen dengan keelektronegativan besar akan memiliki potensial elektroda positif. Dan faktanya memang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



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

Contoh soal 10.5 Potensial sel

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



Jawab:

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

c Persamaan Nernst

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



potensial sel diberikan oleh persamaan Nernst.

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

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

Contoh soal 10.6 persamaan Nernst

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



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

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

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

Jelaskan apa yang Anda ketahui dari hasil ini.

Jawab

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

Dalam kasus ini potensial sel adalah potensial elektroda normal.

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

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

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

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

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

K adalah konstanta kesetimbangan untuk persamaan berikut.

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

subskrip eq menunjukkan konsentrasi molar pada nilai keadaan setimbang.

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

Selingan- Sel dan Mobil

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

10.4 Sel-sel yang digunakan dalam praktek

a Baterai timbal

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

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

Reaksi elektroda baterai timbal	
Elektroda negatif: $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	(10.24)
Elektroda positif: $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	(10.25)
Reaksi total: $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$	(10.26)

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

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

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

b Sel lain

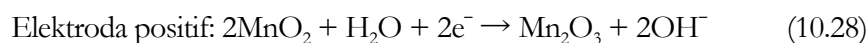
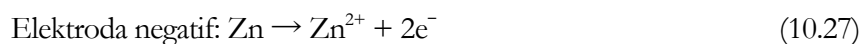
Sel Leclanché ditemukan oleh insinyur Perancis Georges Leclanché (1839-1882) lebih dari seratus tahun yang lalu. Berbagai usaha peningkatan telah dilakukan sejak itu, tetapi, yang mengejutkan adalah desain awal tetap dipertahankan, yakni sel kering mangan.

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

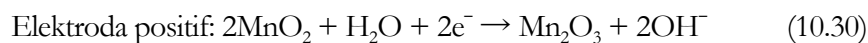
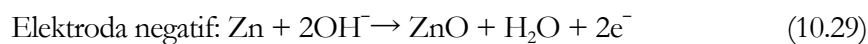


Gambar 10.4 Struktur sel kering mangan. Walaupun digunakan paling meluas, detail reaksi elektrodanya sampai saat ini belum jelas.

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

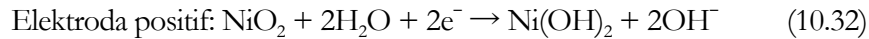
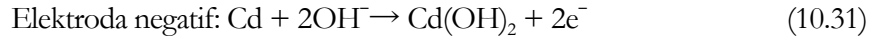


Potensial sel kering mangan sekitar 1,5 V. Dalam sel kering alkali, padatan KOH atau NaOH digunakan sebagai ganti NH₄Cl. Reaksi elektrodanya adalah.



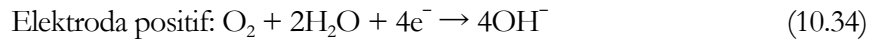
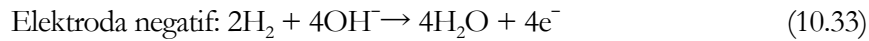
Umur sel kering mangan diperpendek oleh korosi zink akibat keasaman NH₄Cl. Sel kering alkali bebas masalah ini karena di dalamnya bersifat basa. Jadi umur sel kering alkali lebih panjang.

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

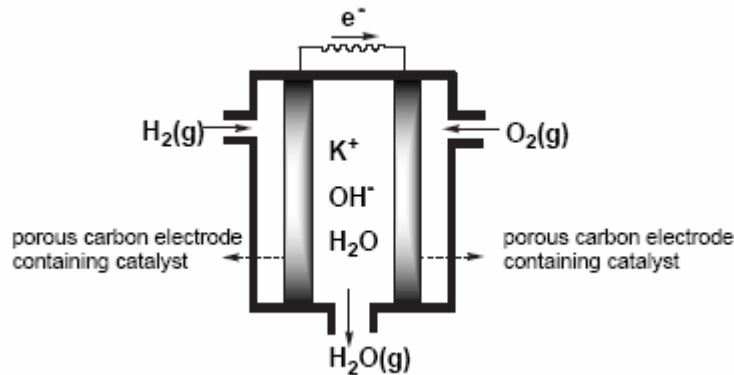


c Sel Bahan Bakar

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



Struktur sel bahan bakar ditunjukkan di Gambar 10.5.



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

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

10.5 Elektrolisis

a Sel dan elektrolisis

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

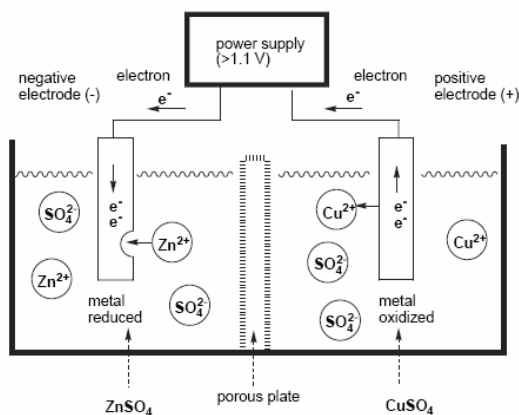
Reaksi total sel Daniell adalah



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



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



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

b Hukum elektrolisis Faraday

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

Hukum elektrolisis Faraday

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

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

Contoh soal 10.7 hukum elektrolisis Faraday

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

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

Jawab

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

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

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

- (2) Karena reaksinya $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, volume hidrogen yang dihasilkan $v \text{ (cm}^3\text{)}$ adalah below.

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

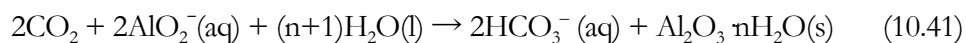
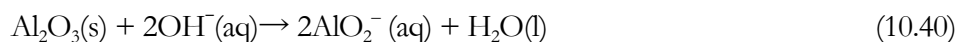
c Elektrolisis penting di industri

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

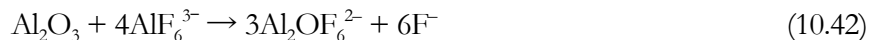
Sebagai syarat berlangsungnya elektrolisis, ion harus dapat bermigrasi ke elektroda. Salah satu cara yang paling jelas agar ion mempunyai mobilitas adalah dengan menggunakan larutan dalam air. Namun, dalam kasus elektrolisis alumina, larutan dalam air jelas tidak tepat sebab air lebih mudah direduksi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



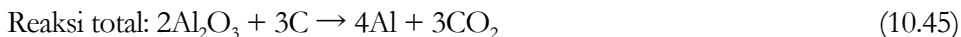
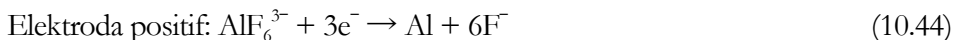
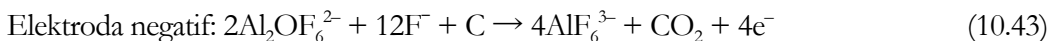
Metoda lain adalah dengan menggunakan lelehan garam. Masalahnya Al_2O_3 meleleh pada suhu sangat tinggi 2050°C , dan elektrolisis pada suhu setinggi ini jelas tidak realistis. Namun, titik leleh campuran Al_2O_3 dan Na_3AlF_6 adalah sekitar 1000°C , dan suhu ini mudah dicapai. Prosedur detailnya adalah: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



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



Reaksi elektrodanya adalah sebagai berikut.



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

Latihan

10.1 Bilangan oksidasi

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

(a) **H**Br (b) Li**H** (c) **C**Cl₄ (d) **C**O (e) **Cl**O⁻

(f) **Cl**₂O₇ (g) H₂**O**₂ (h) **Cr**O₃ (i) **Cr**O₄²⁻ (j) **Cr**₂O₇²⁻

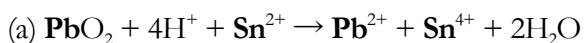
10.1 Jawab

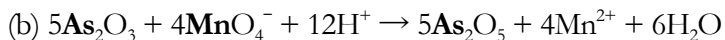
(a) +1 (b) -1 (c) +4 (d) +2 (e) +1

(f) +7 (g) -1 (h) +6 (i) +6 (j) +6

10.2 Reaksi oksidasi reduksi

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





10.2 Jawab

(a) Pb: $+4 \rightarrow +2$ direduksi. Sn: $+2 \rightarrow +4$ dioksidasi

(b) As: $+3 \rightarrow +5$ dioksidasi. Mn: $+7 \rightarrow +2$ direduksi

10.3 Titrasi oksidasi reduksi

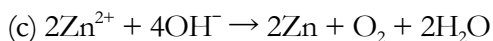
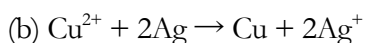
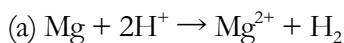
0,2756 g kawat besi dilarutkan dalam asam sedemikian sehingga Fe^{3+} direduksi menjadi Fe^{2+} . Larutan kemudian dititrasi dengan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0200 mol.dm⁻³ dan diperlukan 40,8 cm³ larutan oksidan untuk mencapai titik akhir. Tentukan kemurnian (%) besinya.

10.3 Jawab

99,5 %

10.4 Potensial sel

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



10.4 Jawab

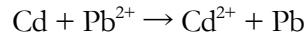
(a) $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$, +2,37 V. $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, 0,00 V; potensial sel: +2,37 V, efektif.

(b) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, 0,337 V. $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$, -0,799 V, potensial sel: -0,46 V, tidak efektif.

(c) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$, -0,763 V. $4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{e}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, -0,401 V potensial sel: -1,16 V, tidak efektif.

10.5 Persamaan Nernst

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



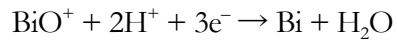
$$[\text{Cd}^{2+}] = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}; [\text{Pb}^{2+}] = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$$

10.5 Jawab

$$0,30 \text{ V}$$

10.6 Hukum Faraday

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



10.6 Jawab

$$6,86 \text{ g}$$

11 Sintesis Material

Kimia memiliki banyak aspek, tetapi ada tiga daerah umum: studi struktur material, studi reaksi material, dan sintesis material. Dulunya dianggap bahwa sintesis lebih dan tidak terlalu teoritis empiris bila dibandingkan dengan studi struktur dan reaksi. Namun, dengan berkembangnya struktur dan reaksi, sintesis juga perlahan menjadi lebih berlandaskan teori dan tersistematisasi. Di bab ini kita akan secara sekilas melihat perkembangan terbaru sintesis modern. Bab ini diharapkan dapat memberikan pengenalan tentang peran penting sintesis dalam kimia modern.

11.1 Lahirnya konsep sintesis

Salah satu tujuan utama kimia adalah menciptakan material penting, atau **sintesis** material. Dari zaman alkemi, tujuan ini adalah tujuan terpenting yang akan dicapai. Tidak mudah untuk mencapai tujuan ini. Alkemi menyumbangkan karyanya pada lahirnya kimia modern dengan berbagai teknik eksperimen dan alat yang dikembangkan. Teknik semacam refluks dan distilasi adalah prestasi dari kerja alkemi. Namun bagi alkemi prestasi ini bukan yang mereka cari. Mereka tidak pernah mencapai tujuan utama yang mereka canangkan mensintesis emas, walaupun beberapa mereka melaporkan kesuksesan itu.

Alasan kegagalannya jelas. Kerja mereka berdasarkan atas hipotesis yang salah: teori empat unsur Aristoteles (Bab 1). Target mereka, emas, adalah unsur, tetapi mereka menganggap sejenis senyawa dan menganggap senyawa yang mereka cari dapat diperoleh dengan mencampurkan empat unsur dalam proporsi yang tepat.

Konsep sintesis modern lahir setelah teori atom lahir dan struktur molekul dielusidasi berdasarkan teori atom. Situasi semacam ini akhirnya dicapai di pertengahan abad 19. Teori valensi Kekulé dan Couper diusulkan sekitar tahun 1858. Tidak semua kimiawan pada waktu itu siap menggunakan teori valensi Kekulé, yang dicirikan dengan penggunaan ikatan antar atom. Konsep valensi masih kabur, dan beberapa kimiawan menganggap valensi tidak lebih dari proporsi berbagai jenis atom dalam molekul.

Kimiawan Rusia Aleksandr Mikhailovich Butlerov (1828-1886) dengan semangat mendukung teori Kekulé-Couper dan mendeklarasikan bahwa satu dan hanya satu rumus kimia yang berkaitan dengan satu senyawa dan atom-atom dalam molekul diikat satu sama lain sesuai dengan teori ikatan valensi, serta menolak asumsi umum bahwa atom tersusun secara acak dalam molekul.

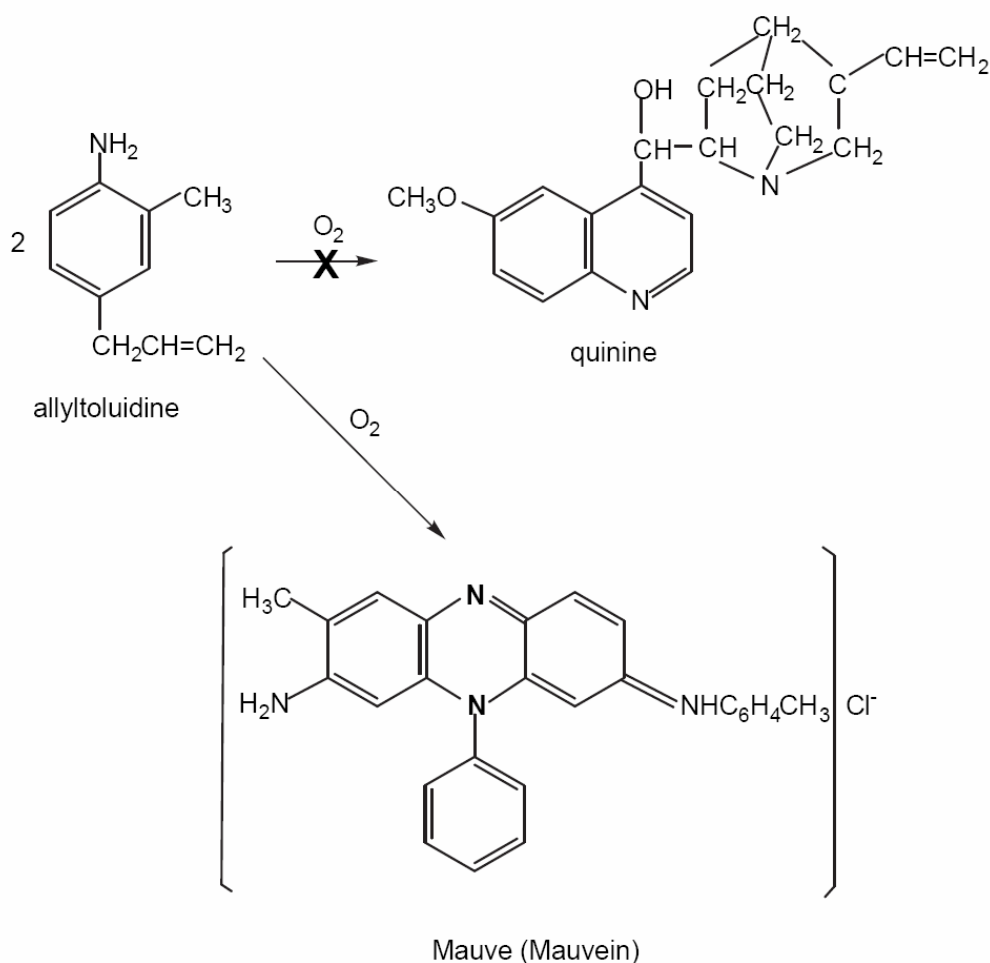
Menurutnya, valensi bukan hanya ukuran proporsi atom dalam molekul, valensi juga mendefinisikan pola ikatan antar atom dalam molekul. Ialah yang pertama menggunakan istilah **struktur kimia** di tahun 1861.

Menurut teorinya, akan ada isomer bila terdapat dua atau lebih cara atom-atom berikatan untuk satu rumus rasional. Di sekitar waktu itu, kimiawan Jerman, Adolph Wilhelm Hermann Kolbe (1818-1884) berhasil mensintesis isopropil alkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ dan Butlerov sendiri berhasil mensintesis t-butil alkohol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Keberhasilan ini membuktikan adanya alkohol primer dan tersier dan kemudian mengukuhkan konsep struktur kimia.

Kimiawan Perancis Michel Eugène Chevreul (1786-1889), seorang kontempori, menemukan bahwa lemak adalah senyawa asam lemah (asam karboksilat alifatik) dan gliserin, dan zat mirip lemak dapat diperoleh dari reaksi antara asam lemak dan gliserin. Berthelot menulis buku teks “Kimia Organik” tahun 1860 yang didalamnya ia menggunakan istilah “sintesis”. Ia mendeklarasikan secara prinsip senyawa organik apapun dapat disintesis dari karbon, hidrogen, oksigen dan nitrogen.

Jadi, filosofi dasar kimia sintesis dikukuhkan di pertengahan abad 19. Secara praktis sintesis bukan berarti mudah. Di tahun 1856, seorang anak muda Inggris William Henry Perkin (1838-1907), yang juga asisten August Wilhelm von Hofmann (1818-1892), yang waktu itu di London karena diminta membuat sistem untuk pendidikan kimia, berusaha mensintesis kuinin. Kuinin diketahui sebagai obat khusus untuk malaria.

Di waktu itu, belum ada metoda sintesis senyawa serumit kuinin dari senyawa organik sederhana. Perkin memiliki ide bahwa kuinin mungkin dapat dihasilkan dari oksidasi aliltoluidin, yang rumus rasionalnya mirip dengan kuinin. Fakta sebenarnya hal ini tidak mungkin, dan memang usaha sintesisnya gagal. Alih-alih mendapatkan kuinin, Perkin mendapatkan pewarna yang cantik, yang disebut Mauve atau Mauvein, yang kemudian menjadi pewarna sintetis pertama yang digunakan untuk keperluan praktis. Sukses tak terencana ini menumbuhkan industri kimia dengan cepat. Namun, kesukaran sintesis organik tetap tak terpecahkan.



Gambar 11.1 Keberuntungan besar! Dengan oksidasi aliltoluidin Perkin mendapatkan,

Bukan kuinin yang ia cari, tetapi pewarna buatan, Mauve.

Baru 88 tahun kemudian di tahun 1944 kimiawan Amerika Robert Burns Woodward (1917-1979) dapat mensintesis kuinin dengan pendekatan sistematis.

11.2 Sintesis bahan anorganik industri

Karena struktur senyawa anorganik biasanya lebih sederhana daripada senyawa organik, sintesis senyawa anorganik telah berkembang dengan cukup pesat dari awal kimia modern. Banyak pengusaha dan inventor secara ekstensif mengeksplorasi sintesis berbagai senyawa yang berguna. Dengan kata lain sintesis senyawa anorganik bermanfaat besar secara aktif dilakukan sebelum strukturnya atau mekanisme reaksinya diklarifikasi. Beberapa contoh khas diberikan di bawah ini.

a Natrium karbonat Na_2CO_3

Sepanjang sejarah industri kimia, persediaan natrium karbonat Na_2CO_3 , soda, merupakan isu penting. Soda adalah bahan dasar penting bukan hanya untuk keperluan sehari-hari (seperti sabun) tetapi juga untuk produk industri yang lebih canggih (seperti gelas).

Di waktu lampau soda didapatkan dari sumber alami, dan kalium karbonat K_2CO_3 , yang juga digunakan dalam sabun, didapatkan dalam bentuk abu kayu. Setelah revolusi industri, kebutuhan sabun meningkat dan akibatnya metoda sintesis baru dengan bersemangat dicari. Waktu itu telah dikenali bahwa soda dan garam (NaCl) mengandung unsur yang sama, natrium, dan penemuan ini mengakibatkan banyak orang berusaha membuat soda dari garam. Di awal abad 19, suatu proses baru dikembangkan: natrium sulfat yang merupakan produk samping produksi asam klorida (yang digunakan untuk serbuk pengelantang, *bleaching*), batu bara dan besi dinyalakan. Namun, hasilnya, rendah dan tidak cocok untuk produksi skala besar.

Inventor Perancis Nicolas Leblanc (1742-1806) mendaftarkan suatu kontes yang diselenggarakan oleh Académie des Sciences, untuk menghasilkan secara efektif soda dari garam. Esensi dari prosesnya adalah penggunaan marmer (kalsium karbonat) sebagai ganti besi.

Ringkasan proses Leblanc



Proses Leblanc dapat menghasilkan soda dengan kualitas lebih baik daripada metoda sebelumnya. Namun, proses ini menghasilkan sejumlah produk samping seperti asam sulfat, asam klorida, kalsium klorida, kalsium sulfida dan hidrogen sulfida. Bahkan waktu itu pun, pabrik menjadi target kritik masyarakat. Peningkatan kualitas proses Leblanc sangat diperlukan khususnya dari sudut pandang penggunaan ulang produk sampingnya, yang jelas akan menurunkan ongkos produksi.

Satu abad setelah usulan proses Leblanc, inventor Belgia Ernest Solvay (1838-1922) mengusulkan proses Solvay (proses soda-amonia), yang lebih maju dari aspek kimia dan teknologi. Telah diketahui sejak awal abad 19 bahwa soda dapat dihasilkan dari garam dengan amonium karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Solvay yang berpengalaman dengan mesin dan dapat mendesain proses produksi tidak hanya dari sudut pandang kimia tetapi juga dari sudut pandang teknologi kimia. Dia berhasil mengindustrialisasikan prosesnya di tahun 1863.

Keuntungan terbesar proses Solvay adalah penggunaan reaktor tanur bukannya reaktor tangki. Air garam yang melarutkan amonia dituangkan dari puncak tanur dan karbondioksida ditiupkan kedalam tanur dari dasar sehingga produknya akan secara kontinyu diambil tanpa harus menghentikan reaksi. Sistem Solvay menurunkan ongkos secara signifikan, dan akibatnya menggantikan proses Leblanc.

Ringkasan proses Leblanc

Reaksi utama



Sirkulasi amonia



Pembentukan karbon dioksida CO_2 dan kalsium oksida CaO



Satu-satunya produk samping proses Solvay adalah kalsium khlorida, dan amonia dan karbondioksida disirkulasi dan digunakan ulang. Dalam produksi soda dari garam, poin penting adalah pembuangan khlorin. Dalam proses Leblanc, khlorin dibuang sebagai gas asam khlorida, namun di proses Solvay, khlorin dibuang sebagai padatan tak berbahaya, kalsium khlorida. Karena

keefektifan dan keefisienan prosesnya, proses Solvay dianggap sebagai contoh proses industri kimia.

b Asam sulfat

Sejak akhir pertengahan abad 16, kimiawan Jerman Andreas Libavius (1540?-1616) memaparkan proses untuk mendapatkan asam sulfat H_2SO_4 dengan membakar belerang dalam udara basah.



Glauber, insinyur kimia pertama, menemukan di pertengahan abad 17 proses untuk mendapatkan asam khlorida dengan memanaskan garam dan asam sulfat. Asam khlorida yang didapatkannya memiliki konsentrasi yang lebih tinggi daripada yang didapatkan dalam proses sebelumnya.



Reaksi yang dibahas di buku teks sekolah menengah itu digunakan di sini. Glauber mengiklankan natrium sulfat sebagai obat dengan efek yang menakjubkan dan mendapatkan banyak keuntungan dari penjualan garam ini.

Proses yang lebih praktis untuk menghasilkan asam sulfat dikenalkan yakni dengan cara memanaskan belerang dengan kalium nitrat KNO_3 . Awalnya pembakaran dilakukan di wadah gelas besar yang mengandung air.

Asam sulfat yang terbentuk terlarut dalam air. Walaupun proses kedua ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$) lambat dan endotermik, dalam proses ini oksida nitrogen nampaknya berfungsi sebagai katalis yang mempromosikan reaksi ini.

Dengan meningkatnya kebutuhan asam sulfat khususnya dengan berkembangnya proses Leblanc yang membutuhkan asam sulfat dalam kuantitas besar, alat baru, proses kamar timbal yang menggunakan ruangan yang dilapisi timbal sebagai ganti wadah gelas dikenalkan yang membuat produksi skala besar dimungkinkan. Produksi asam sulfat skala besar otomatis berarti pembuangan nitrogen oksida yang besar juga. Sedemikian besar sehingga pada waktu itu pun bahaya ke lingkungannya tidak dapat diabaikan.

Berbagai perbaikan proses dilakukan dengan menggunakan tanur Gay-Lussac dan Glover. Yang terakhir ini digunakan dengan luas karena nitrogen oksida dapat digunakan ulang dan rendemen nitratnya lebih besar.

Ide penggunaan katalis dalam produksi asam sulfat, atau secara khusus dalam oksidasi belearng dioksida telah dikenali sejak kira-kira tahun 1830. Katalis platina terbukti efektif tetapi sangat mahal sehingga tidak digunakan secara meluas. Seteleah setengah abad kemudian, ketika kebutuhan asam sulfat meningkat banyak, ide penggunaan katalis muncul kembali. Setelah masalah keracunan katalis diselesaikan, proses penggunaan katalis platina, yakni proses kontak, menjadi proses utama dalam produksi asam sulfat. Proses kontak masih digunakan sampai sekarang walaupun katalisnya bukan platina, tetapi campuran termasuk vanadium oksida V_2O_5 .

c Amonia dan asam nitrat

Nitrat (garam dari asam nitrat) sejak zaman dulu dibutuhkan banyak sebagai bahan baku serbuk mesiu. Namun, persediaannya terbatas, dan kalium nitrat yang ada secara alami adalah bahan baku utama yang tersedia. Di abad 19 ketika skala perang menjadi besar, kebutuhan nitrat menjadi membesar, dan kalium nitrat yang ada secara alami tidak dapat memenuhi permintaan.

Selain itu, nitrat diperlukan sebagai bahan baku pupuk buatan. Di akhir pertengahan abad 19 kimiawan Jerman Justus von Liebig (1803-1873) membuktikan keefektifan dan pentingnya pupuk buatan. Masalah yang menghalangi pemakaian bear-besaran pupuk buatan adalah harganya yang tinggi, khususnya pupuk nitrogen.

Di akhir abad 19, fisikawan Inggris William Crookes (1832-1919) meramalkan peningkatan jumlah makanan yang diproduksi tidak dapat mengejar peningkatan populasi dunia dan dunia akan berakhir menjadi katastropi.

Situasi semacam memicu ilmuwan untuk menyelidiki fiksasi nitrogen artifisial atau menemukan proses untuk mengubah nitrogen yang tidak terbatas persediaanya di udara menjadi senyawa yang dapat digunakan. Jelas diperlukan cara untuk melakukan fiksasi dalam skala besar. Jadi, percobaannya harus dimulai di skala laboratorium untuk dapat diperbesar ke skala pabrik.

Fiksasi nitrogen berhasil dilakukan oleh kimiawan Jerman Fritz Haber (1868-1934) dan insinyur kimia Jerman, yang bekerja untuk BASF, Carl Bosch (1874-1940). Persamaan reaksi untuk

proses Haber-Bosch sangat sederhana, tetapi secara teknis terdapat berbagai kesukaran. Prosesnya dielaborasi sehingga reaksi eksoterm ini akan berlangsung ke sisi kanan dengan mulus.



Dalam praktek, beberapa modifikasi dibuat. Misalnya, rasio molar nitrogen : hidrogen bukan 1 :3, tetapi 1 :3.3. Kondisi reaksi yang dipilih adalah 300°C pada 500 atm. Hidrogen digunakan berlebih pada tekanan tinggi sehingga kesetimbangannya bergeser ke kanan. Karena reaksinya eksoterm, reaksi ini lebih baik dilakukan pada temperatur yang lebih rendah sesuai dengan azas Le Chatelier. Di pihak lain, laju reaksi akan terlalu rendah pada temperatur rendah. Jadi suhunya dibuat agak tinggi (yakni, dengan tetap mempertimbangkan agar dekomposisi NH_3 tidak terjadi). Katalis yang dibuat dari besi digunakan dengan ekstensif.

Proses Haber-Bosch menjadi terkenal sebagai contoh pertama teori kesetimbangan diaplikasikan dalam produksi. Di satu sisi fiksasi nitrogen dengan proses Haber-Bosch membawa banyak manfaat karena kemudahan mendapat pupuk. Di sisi lain amonia berarti bahan baku mesiu dapat diperoleh dengan mudah pula.

Proses modern untuk menghasilkan asam nitrat HNO_3 adalah okidasi amonia di udara. Dalam proses ini, amonia dicampur dengan udara berlebih, dan campurannya dipanaskan sampai temperatur tinggi dengan katalis platina. Amonia akan diubah menjadi nitrogen oksida NO , yang kemudian dioksidasi lebih lanjut di udara menjadi nitrogen dioksida NO_2 . Nitrogen dioksida direaksikan dengan air menghasilkan asam nitrat. Metoda ini dikembangkan oleh Ostwald, kimiawan yang banyak memberikan kimia katalis, dan disebut proses Ostwald.

Proses ini diungkapkan dalam persamaan reaksi berikut.

Ringkasan proses Ostwald





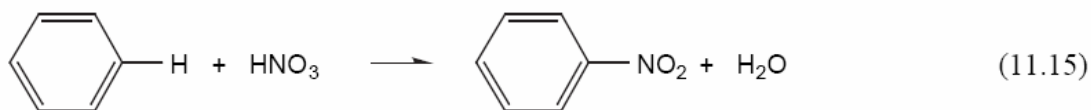
11.3 Sintesis organik

Dibandingkan dengan sintesis senyawa anorganik, sintesis senyawa organik jauh lebih sukar. Kelahiran kimia organik dinisbahkan pada sintesis urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (suatu senyawa organik umum) dengan memanaskan amonium sianat (senyawa anorganik), pertama dilakukan oleh kimiawan Friedrich Wöhler (1800-1882). Hanya akhir-akhir ini saja desain dan sintesis senyawa yang diinginkan mungkin dilakukan.

Reaksi yang digunakan dalam sintesis organik dapat digolongkan menjadi dua golongan;

1. pembentukan ikatan karbon-karbon
2. pengubahan gugus fungsi

Sebagian besar reaksi yang Anda pelajari di sekolah menengah adalah konversi gugus fungsi, seperti yang ditunjukkan di bawah ini.



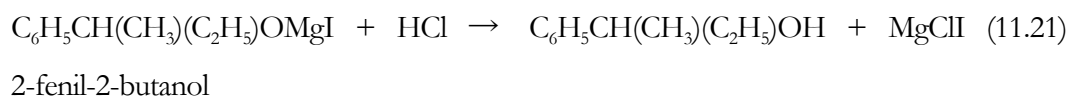
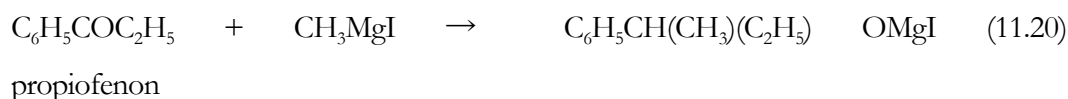
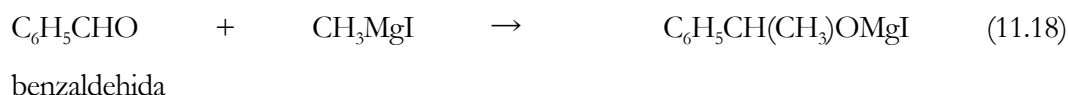
Bagi bidang sintesis organik pembentukan ikatan C-C dan pengubahan gugus fungsi seperti roda kendaraan. Tidak pantas menanyakan mana yang lebih penting. Berbagai reaksi pembentukan ikatan C-C telah dilaporkan. Berdasarkan gaya dorong reaksinya, reaksi ini dapat digolongkan atas tiga jenis, kondensasi aldol, reaksi Grignard dan reaksi Diels-Alder. Di sini dua yang terakhir yang akan dibahas.

a Reaksi Grignard

Reaksi Grignard ditemukan oleh kimiawan Perancis Auguste Victor Grignard (1871-1935) di tahun 1901. Tahap awal reaksi adalah reaksi pembentukan metilmagnesium iodida, reagen Grignard, dari reaksi antara alkil halida (metil iodida dalam contoh di bawah ini) dan magnesium dalam dietil eter kering.



Anda pasti melihat bahwa magnisium terikat langsung dengan karbon. Senyawa semacam ini yang sering disebut sebagai reagen Grignard dengan ikatan C-logam dimasukkan dalam golongan senyawa organologam. Ikatan C-logam sangat labil dan mudah menghasilkan kabanion seperti CH_3^- setelah putusnya ikatan logam-karbon. Ion karbanion cenderung menyerang atom karbom bermuatan positif. Telah dikenal luas bahwa atom karbon gugus aldehida atau gugus keton bermuatan positif karena berikatan dengan atom oksigen yang elektronegatif. Atom karbon ini akan diserang oleh karbanion menghasilkan *adduct* yang akan menghasilkan alkohol sekunder dari aldehida atau alkohol tersier dari keton setelah hidrolisis.



Reaksi Grignard adalah contoh reaksi senyawa oragnologam. Karena berbagai jenis aldehida dan keton mudah didapat, berbagai senyawa organik dapat disintesis dengan bantuan reaksi Grignard.

Contoh Soal 11.1 Reaksi Grignard

Dalam teks disebutkan kombinasi $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ dan CH_3MgI digunakan untuk mensintesis 2-fenil-2-butanol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$. Indikasikan kombinasi lain yang dapat digunakan untuk menghasilkan senyawa yang sama.

Jawab

Tiga jenis gugus alkil ada dalam produk akhirnya. Gugus alkil ini mungkin merupakan bagian bahan awal. Jadi, selain kombinasi $C_6H_5COC_2H_5$ dan CH_3MgI , dua kemungkinan kombinasi lain juga dapat diterima.

(1) acetofenon $C_6H_5COCH_3$ dan etilmagnesium iodida C_2H_5MgI

(2) etilmetilketon $CH_3COC_2H_5$ dan fenilmagnesium iodida C_6H_5MgI

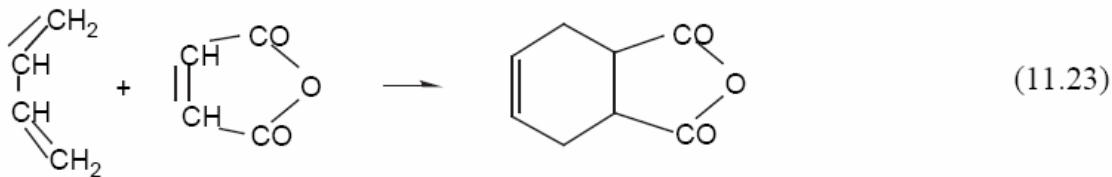
b The Diels-Alder reaction

Gaya dorong reaksi Grignard adalah tarik-menarik antara dua muatan listrik yang berbeda antara dua atom karbon. Reaksi semacam ini disebut dengan reaksi ionik atau reaksi polar. Ada pula jenis lain reaksi organik. Salah satunya adalah reaksi radikal, yang gaya dorongnya adalah radikal reaktif yang dihasilkan dalam reaksi. Bila dihasilkan radikal fenil, radikal ini akan menyerang molekul benzene akan menghasilkan bifenil.



Srbagian besar reaksi organik diklasifikasikan dalam reaksi ionik dan reaksi radikal. Di pertengahan pertama abad 20, kemudian muncul, golongan lain reaksi yang tidak dapat dimasukkan dalam du agolongan tadi. Salah satu yang khas adalah reaksi Diels-Alder yang ditemukan di tahun 1928 oleh dua kimiawan Jerman Paul Hermann Diels (1876-1954) dan Kurt Alder (1902-1958).

Dalam reaksi ini butadiena yang secara muatan netral bereaksi dengan anhidrida maleat yang juga netral menghasilkan produk siklik.



Menariknya, ternyata kemudaian banyak contoh reaksi semacam ini: diena (senyawa dengan ikatan rangkap) dan alkena diaktivasi oleh gugus karbonil dan bereaksi menghasilkan produk siklik. Harus ditambahkan bahwa tidak ada reaksi antara dua molekul butadiena atau dua anhidrida maleat.

Di tahun 1965, dua kimiawan Amerika, Woodward dan Roald Hoffmann (1935-) menjelaskan bahwa jenis reaksi ini bukan reaksi ionik maupun reaksi radikal, tetapi reaksi yang dihasilkan oleh tumpang tindih orbital molekul dua reaktan. Interpretasi ini memungkinkan elucidasi mekanisme reaksi yang sebelumnya belum dikenal.

Menurut mereka, interaksi yang disukai akan ada bila salah satu reaktan (misalnya butadiena) memiliki empat elektron π dan reaktan lain (misalnya anhidrida maleat) memiliki elektron π menghasilkan produk siklik. Dapat ditunjukkan bahwa orbital molekul yang terisi dengan energi tertinggi [*highest occupied molecular orbitals* (HOMO)] dan orbital molekul tak terisi terendah [*lowest unoccupied molecular orbitals* (LUMO)] yang mengatur jalannya reaksi. Pada waktu yang sama Kenichi Fukui (1918-1999) menamakan orbital-orbital ini orbital frontier (*frontier orbital*).

Pentingnya reaksi yang dibahas ini jelas dengan diberikannya hadiah Nobel untuk Grignard, Diels, Adler, Woodward, Hoffmann dan Fukui.

Selingan- Klimaks Sintesis Organik

Dari awal kimia organik, sintesis organik dapat dianggap sebagai inti kimia organik. Kimia organik dapat dikatakan mencapai puncaknya sekitar pertengahan abad 20 ketika Woodward paling aktif dalam bidang ini. Woodward berhasil mensintesis kuinin (1944), striknin (1954), klorofil (1960) dan sefalosporin (1966). Ia mendapatkan anugerah Nobel tahun 1965.



Robert Burns Woodward (1917-1979)

Yang paling penting dari prestasi Woodward adalah keberhasilan sintesis vitamin B12 yang dilakukannya dengan kerjasama dengan kimiawan Swiss Albert Eschenmoser (1925-). Kedua kelompok riset ini masing-masing separuh molekulnya. Setelah spesies targetnya disintesis, keduanya digabung menghasilkan vitamin B12.

c Sintesis asimetrik

Sebagaimana telah dibahas di Bab 4, banyak senyawa organik alami, semacam asam amino, gula dan steroid, memiliki atom karbon asimetrik. Kuinin, yang dikenalkan di bab ini juga mengandung atom karbon asimetrik. Atom karbon asimetrik memainkan peran dalam aktivitas fisiologis semua senyawa ini. Harus ditambahkan bahwa dalam banyak kasus hanya satu dari pasangan enansiomer ini bermanfaat bagi manusia. Dengan demikian, apakah kita dapat mencapai sintesis asimetrik, seni sintesis selektif satu dari pasangan enansiomer, adalah isu yang sangat penting.

Dalam contoh-contoh sintesis asimetrik yang berhasil, senyawa dengan atom karbon asimetrik, seperti terpen, asam amino dan gula, dipilih sebagai salah satu reaktan. Atom karbon asimetrik mungkin akan lebih menyukai pembentukan salah satu enansiomer. Pembentukan selektif salah satu isomer mungkin dipengaruhi oleh efek sterik. Dalam kasus tertentu, laju reaksi mungkin berbeda antara kedua stereoisomer. Dalam kasus lain, kesetimbangan antara dua produk isomer akan bergeser ke salah satu sisi kesetimbangan. Sintesis selektif isomer yang penting akan sangat penting dan topik yang paling banyak dilakukan di kimia organik abad 21.

Terdapat pula pendekatan yang lebih sukar yakni tidak digunakannya senyawa dengan atom karbon asimetrik. Bila sintesis asimetrik ini dapat direalisasikan, kita dapat mengatakan bahwa kimia telah dapat meniru alam!

Latihan

11.1 Proses Solvay

Jawablah pertanyaan tentang proses Solvay:

- (1) Tuliskan persamaan reaksi dari bahan awal menjadi natrium karbonat.
- (2) Beri nama gas yang digunakan secara berulang dalam proses ini.
- (3) Hitung massa natrium karbonat yang dapat diperoleh dari 1 ton natrium klorida.

Jawab.

- (1) lihat teks. (2) CO_2 , NH_3 (3) 0,906 ton

11.2 Reaksi Grignard

Anda diharapkan mensintesis alkohol $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ dengan reaksi Grignard. Tuliskan semua kombinasi yang mungkin (aldehida atau keton) dan reagen Grignard (yang didapatkan dari bromida).

Jawab:

$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ dan $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_3\text{H}_7$ dan CH_3MgBr , $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$ dan $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$

12 Pemurnian Material

Dalam banyak kasus kita tidak dapat menggunakan material tanpa pemurnian baik material itu dari alam (misalnya, minyak mentah) atau yang disintesis di laboratorium. Pemisahan atau pemurnian dengan metoda tertentu perlu dilakukan. Dalam buku ini telah dibahas sintesis material telah dibahas, maka bab ini akan membahas pemurnian. Dalam praktek, sintesis dan pemurnian tidak dapat dipisahkan satu sama lain. Kita akan melihat bahwa ketika metoda pemisahan-pemurnian baru dikembangkan, kimia akan mendapat kemajuan yang besar.

12.1 Material murni dan campuran

Material dapat diklasifikasikan menjadi dua kelompok, murni dan campuran. Pernyataan ini Anda telah dapatkan di halaman pertama buku SMA, dan nampak sebagai sesuatu yang jelas. Namun, dalam kenyataan ini bukanlah hal sederhana. Pertama, sebagian besar material di sekitar kita adalah campuran, dan sebagian besar adalah campuran multikomponen. Udara adalah contoh yang baik. Komponen utama udara adalah nitrogen dan oksigen. Jadi udara adalah campuran, bukan material murni. Lebih lanjut, akan diperlihatkan dengan analisis yang rinci bahwa udara mengandung sejumlah kecil uap air, karbon dioksida dan beberapa gas dalam jumlah kecil.

Dapat dinyatakan bahwa di dunia ini tidak ada material yang benar-benar murni. Anda mungkin mengira bahwa air terdistilasi adalah air yang murni sempurna. Anda terlalu optimistik! Sejumlah tertentu karbon dioksida masih terlarut dalam air ini. Selain itu sejumlah sangat kecil ion natrium mungkin masih ada, ion ini mungkin berasal dari dinding alat distilasi. Diperlukan cara tertentu untuk menghilangkan ion ini.

Mensintesis material tertentu atau mengekstraksi material dari alam memiliki tujuan teknologis tertentu. Dalam banyak kasus material murni diperlukan. Jadi seni sintesis dan pemurnian adalah dua sisi dari mata uang yang sama.

12.2 Analisis unsur

Tulisan yang diberikan di bagian selingan berikut menyarankan bahwa sukar untuk mendefinisikan “bahan yang murni sempurna”. Cara yang lebih praktis adalah mendefinisikan selisih dari murni sempurna. Harus ditambahkan bahwa, tanpa metoda yang tepat untuk memperkirakan kemurnian, kita tidak dapat memutuskan keefektifan metoda pemurnian tertentu. Singkatnya, tanpa itu tidak mungkin diputuskan apakah senyawa tertentu murni atau tidak.

Ambil contoh senyawa organik. Sampai pertengahan abad 20, kriteria kemurnian senyawa organik didasarkan atas beberapa percobaan: analisis unsur dan pengukuran sifat fisik seperti titik leleh dan titik didih. Hasil analisis unsur harus sama dengan nilai hasil perhitungan berdasarkan rumus molekul, dan konstanta fisik harus juga sama dengan nilai yang dilaporkan di literatur (kriteria ini hanya dapat digunakan untuk senyawa yang telah diketahui).

Analisis unsur senyawa organik dilakukan dengan cara sebagai berikut. Sejumlah massa tertentu sampel dibakar dan karbon dioksida dan air yang dihasilkan dijebak dengan absorben yang tepat, dan peningkatan massa absorben kemudian ditentukan. Peningkatan massa absorben diakibatkan oleh karbon dioksida dan air yang diserap. Dari nilai ini jumlah karbon dan hidrogen dalam sampel dapat ditentukan. Metoda pembakaran telah dikenal sejak dulu. Metoda ini telah digunakan oleh Lavoisieur dan secara signifikan disempurnakan oleh Liebig. Metoda modern untuk menentukan jumlah karbon dioksida dan air adalah dengan kromatografi gas bukan dengan metoda penimbangan. Namun, prinsipnya tidak berubah sama sekali.

Harus dinyatakan bahwa kemungkinan percobaan mempengaruhi hasil tidak terhindarkan. Pekerjaan menimbang tidak dapat bebas kesalahan (termasuk ketidakakuratan neracanya).

Selingan- Air murni sempurna

Buku teks kimia menyatakan bahwa hasil kali ion air murni adalah 10^{-14} (mol dm^{-3})² pada 25°C. Bila Anda mencoba menentukan hasil kali ion air murni yang diperoleh dari distilasi biasa dengan mengukur hantarannya, Anda akan mendapatkan nilai yang lebih besar dari nilai teoritis ini.



Fisikawan Jerman Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (1840-1910) membanting tulang untuk mendapatkan data fisik yang akurat. Ia menyadari bahwa ia harus sangat hati-hati dalam menentukan hantaran listrik untuk mendapatkan data yang sangat akurat.

Ia membuat alat dari kuarsa (bukan gelas!) untuk mencegah kontaminasi dari alat gelas. Dengan mengalirkan nitrogen yang dimurnikan, ia berulang-ulang mendestilasi air. Hantaran air yang didapatkan sangat kecil, dari 1/100 sampai 1/1000 hantaran air terdestilasi biasa. Dari nilai hantaran yang ia dapatkan, ia menghitung nilai hasil kali ion air yang nilainya sama dengan nilai hasil teori.

Menjebak karbon dioksida dan air juga merupakan prosedur yang sukar. Kontaminasi oleh karbon dioksida dan air dari udara merupakan sumber kesalahan juga. Mempertimbangkan semua hal ini, biasanya bila perbedaan antara hasil percobaan dan teori kurang dari 0,3%, maka perbedaan itu dapat diterima. Ini merupakan contoh yang baik untuk definisi praktis kemurnian.

Kriteria kemurnian empiris yang lain adalah uji titik-leleh-campuran. Metoda ini didasarkan atas fakta berikut. Bila titik leleh campuran dua padatan dengan titik leleh yang sama ditentukan, titik lelehnya akan menurun bila dua senyawa itu tidak identik. Uji ini dulunya merupakan fondasi logis kimia organik dalam perkembangan bidang ini terutama saat menambahkan anggota baru dalam keluarga senyawa. Bila satu dari dua senyawa itu tidak murni, akan diamati penurunan titik leleh.

Masalahnya waktu itu adalah bagaimana kimiawan dapat memperoleh sampel yang dapat dianalisis dengan benar dan tidak menunjukkan penurunan titik leleh.

12.3 Metoda pemisahan standar

Tidak ada cara unik untuk memisahkan campuran menjadi komponennya. Satu-satunya cara adalah menggunakan perbedaan sifat kimia dan fisika masing-masing komponen. Titik kritisnya Anda dapat menggunakan perbedaan sifat yang sangat kecil.

a Filtrasi

Filtrasi, yakni proses penyingkiran padatan dari cairan, adalah metoda pemurnian cairan dan larutan yang paling mendasar. Filtrasi tidak hanya digunakan dalam skala kecil di laboratorium tetapi juga di skala besar di unit pemurnian air. Kertas saring dan saringan digunakan untuk menyingkirkan padatan dari cairan atau larutan. Dengan mengatur ukuran mesh, ukuran partikel yang disingkirkan dapat dipilih.

Biasanya filtrasi alami yang digunakan. Misalnya, sampel yang akan disaring dituangkan ke corong yang di dasarnya ditaruh kertas saring. Fraksi cairan melewati kertas saring dan padatan yang tinggal di atas kertas saring. Bila sampel cairan terlalu kental, filtrasi dengan penghisapan digunakan. Alat khusus untuk mempercepat filtrasi dengan memvakumkan penampung filtrat juga digunakan.

Filtrasi dengan penghisapan tidak cocok bila cairannya adalah pelarut organik mudah menguap. Dalam kasus ini tekanan harus diberikan pada permukaan cairan atau larutan (filtrasi dengan tekanan).

b Adsorpsi

Tidak mudah menyingkirkan partikel yang sangat sedikit dengan filtrasi sebab partikel semacam ini akan cenderung menyumbat penyaringnya. Dalam kasus semacam ini direkomendasikan penggunaan penyaring yang secara selektif mengadsorpsi sejumlah kecil pengotor. Bantuan penyaring apapun akan bisa digunakan bila saringannya berpori, hidrofob atau solvofob dan memiliki kisi yang kaku. Celit, keramik diatom dan tanah liat teraktivasi sering digunakan. Karbon teraktivasi memiliki luas permukaan yang besar dan dapat mengadsorpsi banyak senyawa organik dan sering digunakan untuk menyingkirkan zat yang berbau (dalam banyak kasus senyawa organik) dari udara atau air. Silika gel dapat mengadsorpsi air dan digunakan meluas sebagai desikan.

Lapisan-lapisan penyaring dalam unit pengolah air terdiri atas lapisan-lapisan material. Lapisan penyaring yang mirip untuk penggunaan domestik sekarang dapat diperoleh secara komersial.

c Rekristalisasi

Sebagai metoda pemurnian padatan, rekristalisasi memiliki sejarah yang panjang seperti distilasi. Walaupun beberapa metoda yang lebih rumit telah dikenalkan, rekristalisasi adalah metoda yang paling penting untuk pemurnian sebab kemudahannya (tidak perlu alat khusus) dan karena keefektifannya. Ke depannya rekristalisasi akan tetap metoda standar untuk memurnikan padatan.

Metoda ini sederhana, material padatan ini terlarut dalam pelarut yang cocok pada suhu tinggi (pada atau dekat titik didih pelarutnya) untuk mendapatkan larutan jenuh atau dekat jenuh. Ketika larutan panas perlahan didinginkan, kristal akan mengendap karena kelarutan padatan biasanya menurun bila suhu diturunkan. Diharapkan bahwa pengotor tidak akan mengkristal karena konsentrasinya dalam larutan tidak terlalu tinggi untuk mencapai jenuh.

Walaupun rekristalisasi adalah metoda yang sangat sederhana, dalam praktek, bukan berarti mudah dilakukan. Saran-saran yang bermanfaat diberikan di bawah ini.

Saran untuk membantu rekristalisasi:

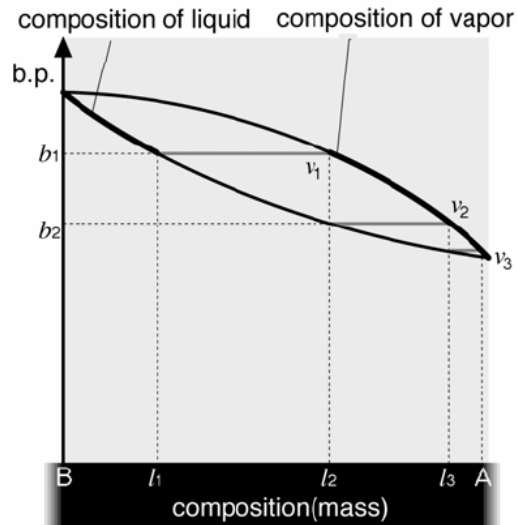
1. Kelarutan material yang akan dimurnikan harus memiliki ketergantungan yang besar pada suhu. Misalnya, kebergantungan pada suhu NaCl hampir dapat diabaikan. Jadi pemurnian NaCl dengan rekristalisasi tidak dapat dilakukan.
2. Kristal tidak harus mengendap dari larutan jenuh dengan pendinginan karena mungkin terbentuk super jenuh. Dalam kasus semacam ini penambahan kristal bibit, mungkin akan efektif. Bila tidak ada kristal bibit, menggaruk dinding mungkin akan berguna.
3. Untuk mencegah reaksi kimia antara pelarut dan zat terlarut, penggunaan pelarut non-polar lebih disarankan. Namun, pelarut non polar cenderung merupakan pelarut yang buruk untuk senyawa polar. Kita harus hati-hati bila kita menggunakan pelarut polar. Bahkan bila tidak reaksi antara pelarut dan zat terlarut, pembentukan kompleks antara pelarut-zat terlarut.
4. Umumnya, pelarut dengan titik didih rendah umumnya lebih diinginkan. Namun, sekali lagi pelarut dengan titik didih lebih rendah biasanya non polar. Jadi, pemilihan pelarut biasanya bukan masalah sederhana.

d Distilasi

Distilasi adalah seni memisahkan dan pemurnian dengan menggunakan perbedaan titik didih. Distilasi memiliki sejarah yang panjang dan asal distilasi dapat ditemukan di zaman kuno untuk mendapatkan ekstrak tumbuhan yang diperkirakan dapat merupakan sumber kehidupan. Teknik distilasi ditingkatkan ketika kondenser (pendingin) diperkenalkan. *Gin* dan *whisky*, dengan konsentrasi alkohol yang tinggi, didapatkan dengan teknik yang disempurnakan ini.

Pemisahan campuran cairan menjadi komponen dicapai dengan distilasi fraksional. Prinsip distilasi fraksional dapat dijelaskan dengan menggunakan diagram titik didih-komposisi (Gambar 12. 1). Dalam gambar ini, kurva atas menggambarkan komposisi uap pada berbagai titik didih yang dinyatakan di ordinat, kurva bawahnya menyatakan komposisi cairan. Bila cairan dengan komposisi l_2 dipanaskan, cairan akan mendidih pada b_1 . Komposisi uap yang ada dalam kesetimbangan dengan cairan pada suhu b_1 adalah v_1 . Uap ini akan mengembun bila didinginkan pada bagian lebih atas di kolom distilasi (Gambar 12.2), dan embunnya mengalir ke bawah kolom ke bagian yang lebih panas. Bagian ini akan mendidih lagi pada suhu b_2 menghasilkan uap dengan komposisi v_2 . Uap ini akan mengembun menghasilkan cairan dengan komposisi l_3 .

Jadi, dengan mengulang-ulang proses penguapan-pengembunan, komposisi uap berubah dari v_1 ke v_2 dan akhirnya ke v_3 untuk mendapatkan konsentrasi komponen A yang lebih mudah menguap dengan konsentrasi yang tinggi.



Gambar 12.1 Diagram titik didih- komposisi larutan ideal campuran cairan A dan B.

Komposisi cairan berubah dari l_1 menjadi l_2 dan akhirnya l_3 . Pada setiap tahap konsentrasi komponen B yang kurang mudah menguap lebih tinggi daripada di fasa uapnya.

Contoh soal 12.1 Distilasi fraksional

Tekanan uap benzen dan toluen berturut-turut adalah $10,0 \times 10^4 \text{ N m}^{-2}$ dan $4,0 \times 10^4 \text{ N m}^{-2}$, pada 80°C . Hitung fraksi mol toluen dalam uap yang berada dalam kesetimbangan dengan cairan yang terdiri atas 0,6 mol toluen dan 0,4 molar benzen. Hitung fraksi mol toluen x dalam fas uap.

Jawab

Dengan bantuan hukum Raoult (bab 7.4(b)), komposisi uapnya dapat dihitung sebagai berikut.

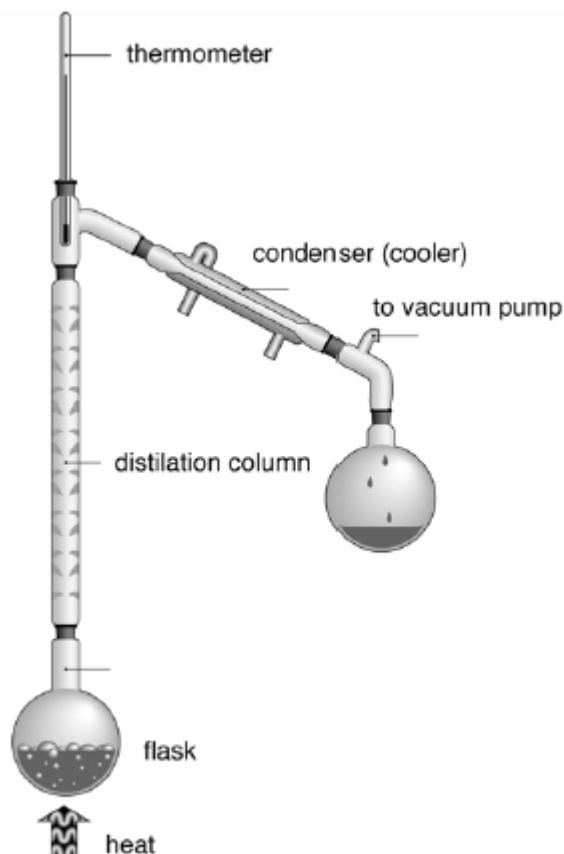
$$\text{Jumlah mol toluen di uap} / \text{jumlah mol benzen di uap} = [0,60 \times (4,0 \times 10^4)] / [0,40 \times (10,0 \times 10^4)] = 0,60$$

$$\text{Fraksi mol toluen di uap } x \text{ adalah: } x/(1 - x) = 0,60; x = 0,60 / (1,0 + 0,60) = 0,375.$$

Bila dibandingkan dengan komposisi cairan, konsentrasi toluen di fasa uap lebih besar menunjukkan bahwa adanya pengaruh distilasi fraksional.

Kolom distilasi yang panjang dari alat distilasi digunakan di laboratorium (Gambar 12.2) memberikan luas permukaan yang besar agar uap yang berjalan naik dan cairan yang turun dapat bersentuhan. Di puncak kolom, termometer digunakan untuk mengukur suhu fraksi pertama yang kaya dengan komponen yang lebih mudah menguap A. Dengan berjalannya distilasi, skala termometer meningkat menunjukkan bahwa komponen B yang kurang mudah menguap juga ikut terbawa. Wadah penerima harus diubah pada selang waktu tertentu.

Bila perbedaan titik didih A dan B kecil, distilasi fraksional harus diulang-ulang untuk mendapatkan pemisahan yang lebih baik. Produksi minyak bumi tidak lain adalah distilasi fraksional yang berlangsung dalam skala sangat besar.



Gambar 12.2 An apparatus for fractional distillation

e Ekstraksi

Ekstraksi adalah teknik yang sering digunakan bila senyawa organik (sebagian besar hidrofof) dilarutkan atau didispersikan dalam air. Pelarut yang tepat (cukup untuk melarutkan senyawa organik; seharusnya tidak hidrofof) ditambahkan pada fasa larutan dalam airnya, campuran kemudian diaduk dengan baik sehingga senyawa organik diekstraksi dengan baik. Lapisan organik dan air akan dapat dipisahkan dengan corong pisah, dan senyawa organik dapat diambil ulang dari lapisan organik dengan menyingkirkan pelarutnya. Pelarut yang paling sering digunakan adalah dietil eter $C_2H_5OC_2H_5$, yang memiliki titik didih rendah (sehingga mudah disingkirkan) dan dapat melarutkan berbagai senyawa organik.

Ekstraksi bermanfaat untuk memisahkan campuran senyawa dengan berbagai sifat kimia yang berbeda. Contoh yang baik adalah campuran fenol C_6H_5OH , anilin $C_6H_5NH_2$ dan toluen $C_6H_5CH_3$, yang semuanya larut dalam dietil eter. Pertama anilin diekstraksi dengan asam encer. Kemudian fenol diekstraksi dengan basa encer. Toluena dapat dipisahkan dengan menguapkan pelarutnya. Asam yang digunakan untuk mengekstrak anilin ditambahi basa untuk mendapatkan kembali anilinya, dan alkali yang digunakan mengekstrak fenol diasamkan untuk mendapatkan kembali fenolnya.

Bila senyawa organik tidak larut sama sekali dalam air, pemisahannya akan lengkap. Namun, nyatanya, banyak senyawa organik, khususnya asam dan basa organik dalam derajat tertentu larut juga dalam air. Hal ini merupakan masalah dalam ekstraksi. Untuk memperkecil kehilangan yang disebabkan gejala pelarutan ini, disarankan untuk dilakukan ekstraksi berulang. Anggap anda diizinkan untuk menggunakan sejumlah tertentu pelarut. Daripada anda menggunakan keseluruhan pelarut itu untuk satu kali ekstraksi, lebih baik Anda menggunakan sebagian-sebagian pelarut untuk beberapa kali ekstraksi. Kemudian akhirnya menggabungkan bagian-bagian pelarut tadi. Dengan cara ini senyawa akan terekstraksi dengan lebih baik. Alasannya dapat diberikan di bawah ini dengan menggunakan hukum partisi.

Perhatikan senyawa organik yang larut baik dalam air dan dalam dietil eter ditambahkan pada campuran dua pelarut yang tak saling campur ini. Rasio senyawa organik yang larut dalam masing-masing pelarut adalah konstan. Jadi,

$$c_{\text{eter}} / c_{\text{air}} = k \text{ (konstan)} \quad (12.1)$$

c_{eter} dan c_{air} adalah konsentrasi zat terlarut dalam dietil eter dan di air. k adalah sejenis konstanta kesetimbangan dan disebut koefisien partisi. Nilai k bergantung pada suhu.

Contoh soal 12.2 Efisiensi ekstraksi

Koefisien partisi k (untuk dietil eter dan air; $c_{\text{eter}} / c_{\text{air}}$) senyawa organik S adalah 40,0 pada suhu kamar. Andaikan anda mengekstraksi S dengan 50 cm³ dietil eter dari larutan 5,0 g S dalam 1 dm³ air. Hitung jumlah S yang terekstraksi bila Anda (1) menggunakannya dalam satu kali ekstraksi (2) dua kali ekstraksi (masing-masing 25 cm³).

Jawab

(1) Jumlah S terekstraksi, x_1 , dihitung sebagai berikut.

$$k = c_{\text{eter}} / c_{\text{air}} = (x_1 / 50,0) / (5,0 - x_1) / 1000 = 40,0 \quad x_1 = 3,33 \text{ (g)}$$

(2) Jumlah S terekstraksi, y_1 dan y_2 , dalam tiap ekstraksi, dihitung sebagai berikut

$$k = c_{\text{eter}} / c_{\text{air}} = (y_1 / 25,0) / (5,0 - y_1) / 1000 = 40,0 \quad y_1 = 2,50 \text{ (g)}$$

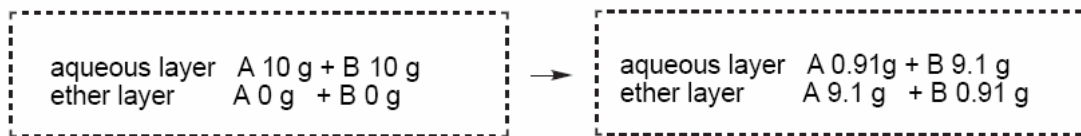
$$k = c_{\text{eter}} / c_{\text{air}} = (y_2 / 25,0) / (2,5 - y_2) / 1000 = 40,0 \quad y_2 = 1,25 \text{ (g)}$$

$$\therefore y_1 + y_2 = 2,50 + 1,25 = 3,75 \text{ (g)}$$

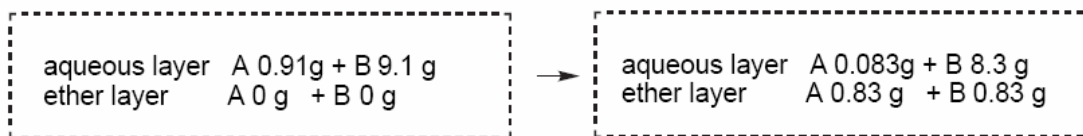
Jelas bahwa ekstraksi lebih menguntungkan bila dilakukan dengan berulang.

Bagaimana hukum partisi bekerja bila terdapat dua senyawa yang akan diekstraksi dalam larutan? Andaikan dua senyawa, 10,0 g A dan 10,0 g B, dilarutkan sejumlah cukup dalam air yang cukup. Koefisien partisi $k = c_{\text{eter}} / c_{\text{air}} = 10,0$ untuk A dan 0,10 untuk B.

Ekstraksi pertama dilakukan dengan volume dietil eter yang sama (seperti larutannya). Hasilnya adalah sebagai berikut.



Lapisan eter dipisahkan dan lapisan air diekstraksi lagi dengan volume dietil eter yang sama. Hasilnya adalah sebagai berikut.



Jelas bahwa konsentrasi A dalam lapisan air akan menurun dengan pengulangan ekstraksi.

Contoh soal 12.3 Hukum partisi

Konfirmasikan diskusi di atas dengan hukum partisi.

Jawab

Jumlah A dan B yang diekstraksi oleh ekstraksi pertama dan kedua adalah berturut-turut a_1 , b_1 dan a_2 , b_2 . Hasil ekstraksi pertama adalah.

$$\text{untuk A; } k = c_{\text{eter}} / c_{\text{air}} = a_1 / (10,0 - a_1) = 10,0 \therefore a_1 = 9,09 \text{ (g)}$$

$$\text{untuk B; } k = c_{\text{eter}} / c_{\text{air}} = b_1 / (10,0 - b_1) = 0,10 \therefore b_1 = 0,909 \text{ (g)}$$

Hasil ekstraksi kedua adalah

$$\text{untuk A; } k = c_{\text{eter}} / c_{\text{air}} = a_2 / (10,0 - a_2) = 10,0 \therefore a_2 = 0,83 \text{ (g)}$$

$$\text{untuk B; } k = c_{\text{eter}} / c_{\text{air}} = b_2 / (10,0 - b_2) = 0,10 \therefore b_2 = 0,83 \text{ (g)}$$

12.4 Kromatografi

Walaupun agak tidak terlalu jelas, kontribusi kromatografi pada perkembangan kimia modern tidak dapat dipandang rendah. Tanpa teknik kromatografi, sintesis senyawa murni (atau hampir murni) akan sangat sukar. *preparation of (almost completely) pure substances would be much*, dan dalam banyak kasus, hampir tidak mungkin.

Di awal abad ke-20, kimiawan Rusia Mikhail Semënovich Tsvet (1872-1919) menyiapkan kolom yang diisi dengan serbuk kalsium karbonat, dan kedalamnya dituangkan campuran pigmen

tanaman yang dilarutkan dalam eter. Secara mengejutkan, pigmen memisahkan dan membentuk lapisan berwarna di sepanjang kolom. Ia menamakan kromatografi pada teknik pemisahan baru ini (1906). Kemudian kimiawan dari Swiss Richard Martin Willstätter (1872-1942) menerapkan teknik ini untuk risetnya yakni khlorofil untuk menunjukkan manfaat teknik ini, dan sejak itu banyak perhatian diberikan pada kromatografi.

Kromatografi adalah teknik untuk memisahkan campuran menjadi komponennya dengan bantuan perbedaan sifat fisik masing-masing komponen. Alat yang digunakan terdiri atas kolom yang di dalamnya diisikan fasa stasioner (padatan atau cairan). Campuran ditambahkan ke kolom dari ujung satu dan campuran akan bergerak dengan bantuan pengemban yang cocok (fasa mobil). Pemisahan dicapai oleh perbedaan laju turun masing-masing komponen dalam kolom, yang ditentukan oleh kekuatan adsorpsi atau koefisien partisi antara fasa mobil dan fasa diam (stationer).

Komponen utama kromatografi adalah fasa stationer dan fasa mobil dan kromatografi dibagi menjadi beberapa jenis bergantung pada jenis fasa mobil dan mekanisme pemisahannya, seperti ditunjukkan di Tabel 12.1

Tabel 12.1 Klasifikasi kromatografi

Kriteria	Nama
Fasa mobil	Kromatografi cair, kromatografi gas Kromatografi adsorpsi, kromatografi partisi
Mekanisme	Kromatografi pertukaran ion, kromatografi gel
Fasa stationer	Kromatografi kolom, kromatografi lapis tipis, kromatografi kertas

Beberapa contoh kromatografi yang sering digunakan di laboratorium diberikan di bawah ini.

a Kromatografi partisi

Prinsip kromatografi partisi dapat dijelaskan dengan hukum partisi yang dapat diterapkan pada sistem multikomponen yang dibahas di bagian sebelumnya. Dalam kromatografi partisi, ekstraksi terjadi berulang dalam satu kali proses. Dalam percobaan, zat terlarut didistribusikan antara fasa stationer dan fasa mobil. Fasa stationer dalam banyak kasus pelarut diadsorbsi pada adsorben dan fasa mobil adalah molekul pelarut yang mengisi ruang antar partikel yang ter adsorbsi.

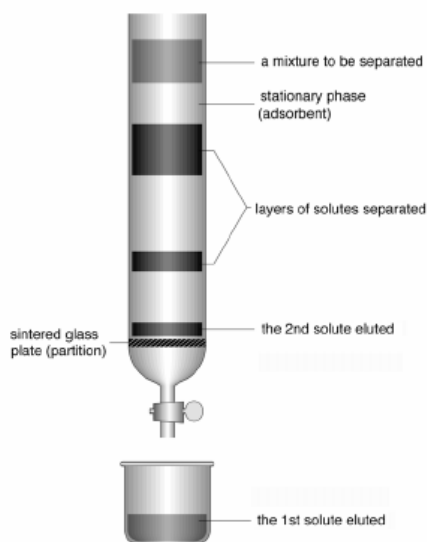
Contoh khas kromatografi partisi adalah kromatografi kolom yang digunakan luas karena merupakan sangat efisien untuk pemisahan senyawa organik (Gambar 12.3).

Kolomnya (tabung gelas) diisi dengan bahan seperti alumina, silika gel atau pati yang dicampur dengan adsorben, dan pastinya diisikan kedalam kolom. Larutan sampel kemudian diisikan kedalam kolom dari atas sehingga sampel diasorpsi oleh adsorben. Kemudian pelarut (fasa mobil; pembawa) ditambahkan tetes demi tetes dari atas kolom.

Partisi zat terlarut berlangsung di pelarut yang turun ke bawah (fasa mobil) dan pelarut yang teradsorpsi oleh adsorben (fasa stationer). Selama perjalanan turun, zat terlarut akan mengalami proses adsorpsi dan partisi berulang-ulang. Laju penurunan berbeda untuk masing-masing zat terlarut dan bergantung pada koefisien partisi masing-masing zat terlarut. Akhirnya, zat terlarut akan terpisahkan membentuk beberapa lapisan.

Akhirnya, masing-masing lapisan dilusi dengan pelarut yang cocok untuk memberikan spesimen murninya. Nilai R didefinisikan untuk tiap zat terlarut dengan persamaan berikut.

$$R = (\text{jarak yang ditempuh zat terlarut}) / (\text{jarak yang ditempuh pelarut/fasa mobil}).$$



Gambar 12.3 Diagram skematik kromatografi kolom.

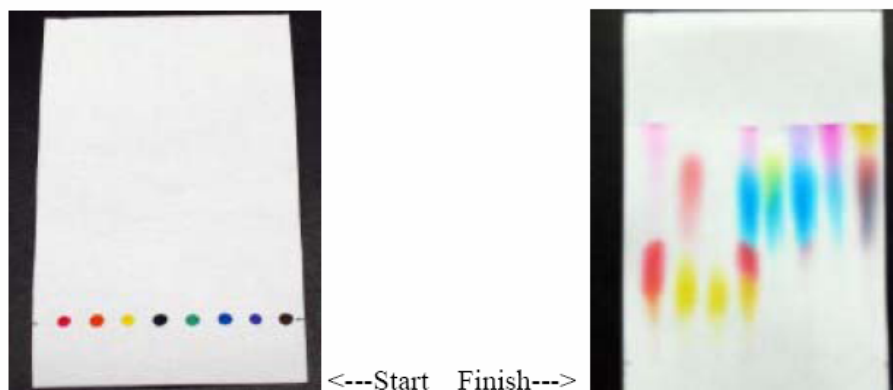
b Paper kromatografi

Mekanisme pemisahan dengan kromatografi kertas prinsipnya sama dengan mekanisme pada kromatografi kolom. Adsorben dalam kromatografi kertas adalah kertas saring, yakni selulosa. Sampel yang akan dianalisis ditotolkan ke ujung kertas yang kemudian digantung dalam wadah. Kemudian dasar kertas saring dicelupkan kedalam pelarut yang mengisi dasar wadah. Fasa mobil (pelarut) dapat saja beragam. Air, etanol, asam asetat atau campuran zat-zat ini dapat digunakan.

Kromatografi kertas diterapkan untuk analisis campuran asam amino dengan sukses besar. Karena asam amino memiliki sifat yang sangat mirip, dan asam-asam amino larut dalam air dan tidak mudah menguap (tidak mungkin didistilasi), pemisahan asam amino adalah masalah paling sukar yang dihadapi kimiawan di akhir abad 19 dan awal abad 20. Jadi penemuan kromatografi kertas merupakan berita sangat baik bagi mereka.

Kimiawan Inggris Richard Laurence Millington Synge (1914-1994) adalah orang pertama yang menggunakan metoda analisis asam amino dengan kromatografi kertas. Saat campuran asam amino menaiki lembaran kertas secara vertikal karena ada fenomena kapiler, partisi asam amino antara fasa mobil dan fasa diam (air) yang teradsorbsi pada selulosa berlangsung berulang-ulang. Ketika pelarut mencapai ujung atas kertas proses dihentikan. Setiap asam amino bergerak dari titik awal sepanjang jarak tertentu. Dari nilai R, masing-masing asam amino diidentifikasi.

Kromatografi kertas dua-dimensi (2D) menggunakan kertas yang luas bukan lembaran kecil, dan sampelnya diproses secara dua dimensi dengan dua pelarut.



Gambar 12.4 Contoh hasil kromatografi kertas pigmen dari www.indigo.com/science-supplies/filter-paper.html

c Kromatografi gas

Campuran gas dapat dipisahkan dengan kromatografi gas. Fasa stationer dapat berupa padatan (kromatografi gas-padat) atau cairan (kromatografi gas-cair).

Umumnya, untuk kromatografi gas-padat, sejumlah kecil padatan inert misalnya karbon teraktivasi, alumina teraktivasi, silika gel atau saringan molekular diisikan ke dalam tabung logam gulung yang panjang (2-10 m) dan tipis. Fasa mobil adalah gas semacam hidrogen, nitrogen atau argon dan disebut gas pembawa. Pemisahan gas bertitik didih rendah seperti oksigen, karbon monoksida dan karbon dioksida dimungkinkan dengan teknik ini.

Dalam kasus kromatografi gas-cair, ester seperti ftalil dodesilsulfat yang diadsorpsi di permukaan alumina teraktivasi, silika gel atau penyaring molekular, digunakan sebagai fasa diam dan diisikan ke dalam kolom. Campuran senyawa yang mudah menguap dicampur dengan gas pembawa disuntikkan ke dalam kolom, dan setiap senyawa akan dipartisi antara fasa gas (mobil) dan fasa cair (diam) mengikuti hukum partisi. Senyawa yang kurang larut dalam fasa diam akan keluar lebih dahulu.

Metoda ini khususnya sangat baik untuk analisis senyawa organik yang mudah menguap seperti hidrokarbon dan ester. Analisis minyak mentah dan minyak atsiri dalam buah telah dengan sukses dilakukan dengan teknik ini.

Efisiensi pemisahan ditentukan dengan besarnya interaksi antara sampel dan cairannya. Disarankan untuk mencoba fasa cair standar yang diketahui efektif untuk berbagai senyawa. Berdasarkan hasil ini, cairan yang lebih khusus kemudian dapat dipilih. Metoda deteksinya, akan mempengaruhi kesensitifan teknik ini. Metoda yang dipilih akan bergantung apakah tujuannya analisis atau preparatif.

d HPLC

Akhir-akhir ini, untuk pemurnian (misalnya untuk keperluan sintesis) senyawa organik skala besar, HPLC (*high precision liquid chromatography* atau *high performance liquid chromatography*) secara ekstensif digunakan. Bila zat melarut dengan pelarut yang cocok, zat tersebut dapat dianalisis. Ciri teknik ini adalah penggunaan tekanan tinggi untuk mengirim fasa mobil ke dalam kolom. Dengan memberikan tekanan tinggi, laju dan efisiensi pemisahan dapat ditingkatkan dengan besar.

Silika gel atau oktadesilsilan yang terikat pada silika gel digunakan sebagai fasa stationer. Fasa stationer cair tidak populer. Kolom yang digunakan untuk HPLC lebih pendek daripada kolom yang digunakan untuk kromatografi gas. Sebagian besar kolom lebih pendek dari 1 m.

Kromatografi penukar ion menggunakan bahan penukar ion sebagai fasa diam dan telah berhasil digunakan untuk analisis kation, anion dan ion organik.

Latihan

12.1 Distilasi fraksional

Tekanan uap dua cairan A dan B adalah $1,50 \times 10^4 \text{ N m}^{-2}$ dan $3,50 \times 10^4 \text{ N m}^{-2}$ pada 20°C . dengan menganggap campuran A dan B mengikuti hukum Raoult, hitung fraksi mol A bila tekanan uap total adalah $2,90 \times 10^4 \text{ N m}^{-2}$ pada 20°C .

12.1 Jawab

Fraksi mol A, n_A , dinyatakan dengan.

$$(n_A \times 1,50 \times 10^4) + (1 - n_A) \times 3,50 \times 10^4 = 2,90 \times 10^4 \therefore n_A = 0,30$$

13 Penentuan Struktur Material

Sintesis dan pemurnian bahan bukan tujuan final bagi kimiawan. Yang harus didefinisikan adalah struktur bahan yang telah disintesis dan dimurnikan. Tahap ini kadang merupakan tahap yang paling sukar. Harus diakui bahwa sampai paruh akhir abad ke-20, kimiawan tidak dibekali dengan alat yang cukup untuk mengatasi kesukaran ini. Beberapa kimiawan mengusulkan struktur yang tidak tepat bahkan untuk beberapa tahun. Namun, situasinya berubah drastis sejak dikembangkan berbagai teknik spektroskopi. NMR (*Nuclear magnetic resonance*) khususnya adalah metoda yang sangat unggul dibanding metoda-metoda yang lain. Untuk padatan kristalin, analisis kristalografi sinar-X terbukti sangat bermanfaat.

13.1 Awal mula penentuan struktur

Sebelum dikenalkan teknik spektroskopi, yakni sampai paruh pertama abad 20, penentuan struktur senyawa organik didasarkan atas perbandingan dengan senyawa yang strukturnya telah diketahui. Bila semua sifat fisik dan kimia senyawa identik dengan senyawa yang telah dideskripsikan di literatur, dapat disimpulkan bahwa senyawa yang sedang dipelajari identik dengan senyawa yang strukturnya telah diketahui. Kriteria ini masih diadopsi hingga kini walaupun perbandingan yang dilakukan mungkin berbeda.

Bila sifat fisik dan kimia senyawa yang diselidiki tidak tepat dengan senyawa apapun yang sudah dikenal di literatur, besar kemungkinan senyawa ini adalah senyawa baru, belum pernah disintesis atau belum pernah dilaporkan. Dalam kasus semacam ini, masalah baru mungkin muncul. Bagaimana orang dapat menentukan struktur senyawa yang sama sekali baru? Metoda penentuan struktur berubah drastis pada pertengahan abad 20. Metoda tradisional, walaupun sederhana, sangat memakan waktu dan sukar dalam praktek: jadi, pertama struktur senyawa yang baru disintesis diasumsikan, dan kemudian suatu rute tertentu didesain untuk mengubah senyawa ini menjadi senyawa yang telah diketahui. Pengubahan itu mungkin memerlukan beberapa tahap. Sepanjang perubahan struktur yang disebabkan oleh tiap tahap teridentifikasi, pengubahan yang berhasil sampai senyawa yang diketahui merupakan bukti struktur yang diasumsikan. Harus ditambahkan bahwa reaksi untuk pengubahan ini dipilih dari reaksi yang hanya melibatkan gugus fungsi dan bukan kerangka molekulnya.

Kini penentuan struktur terutama dilakukan dengan metoda spektroskopik dan difraksi. Di bab ini, pertama akan dibahas metoda penentuan struktur yang tersedia sebelum zaman modern, baru setelah itu teknik modern didiskusikan. Harus ditambahkan kini tersedia banyak metoda untuk

menentukan struktur. Misalnya, perhitungan kimia kuantum mungkin juga merupakan sumber informasi yang bermanfaat.

a Uji titik leleh campuran

Metoda ini telah secara ringkas dibahas di bab sebelumnya (Bab 12..2). Sebelum pertengahan abad 20, prosedur utama dalam penentuan struktur senyawa organik adalah untuk membuktikan bahwa senyawanya identik dengan senyawa yang telah diketahui. Bukti ini terutama dicapai dengan uji titik leleh campuran (uji campuran). Metoda ini didasarkan prinsip bahwa titik leleh padatan paling tinggi ketika padatan itu murni. Bila dua sampel A dan B memiliki titik leleh yang sama, maka ditentukan titik leleh A murni, B murni dan campuran sejumlah sama A dan B. Bila hasil ketiganya sama, terbukti bahwa A dan B identik.

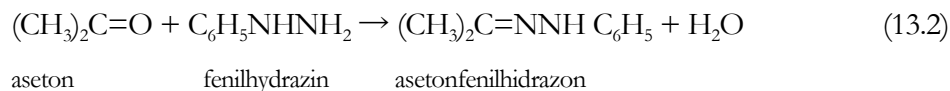
Dalam praktek, terdapat beberapa kerumitan. Titik leleh tidak selalu tajam, dan bahan cenderung meleleh dalam rentang suhu tertentu. Jadi, tidak mudah untuk menyatakan apakah dua titik leleh sama atau tidak. Namun, metoda dan teorinya sederhana dan jelas, dan telah digunakan sebagai sarana identifikasi selama beberapa tahun.

b Penggunaan turunan padatan

Bila sampelnya berwujud cairan atau gas, metoda titik leleh campuran tidak dapat digunakan. Bila sampel gas atau cairan memiliki gugus fungsi yang reaktif, sampel ini dapat diubah menjadi padatan yang mungkin menghasilkan kristal yang indah. Aldehida dan keton, yang sangat penting dalam kimia organik, cenderung berupa cairan bila massa molekulnya rendah. Dalam kasus semacam ini senyawa ini biasanya diubah menjadi turunannya yang padat yang lebih mudah ditangani untuk penentuan struktur. Pereaksi yang dapat bereaksi dengan aldehida dan keton, misalnya hidroksilamin NH_2OH , hidrazin NH_2NH_2 dan fenilhidrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$. Fenilhidrazin terkenal karena kimiawan Jerman Emil Fischer (1852-1919) menggunakannya dengan sukses dalam risetnya pada topik gula. Beberapa reaksi untuk mendapatkan kristal turunannya diberikan di bawah ini.



Asetaldehida hidroksilamin asetaldoksim



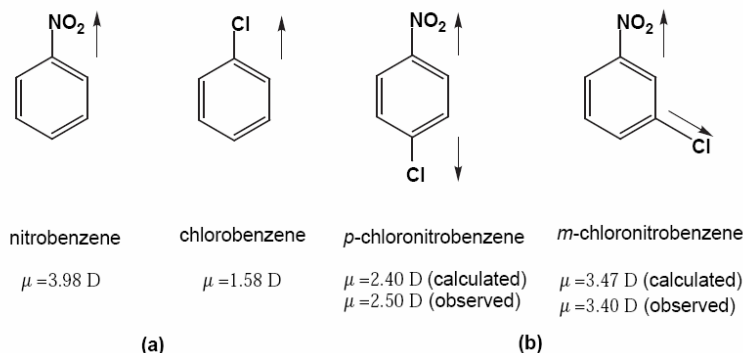
Senyawa turunan yang kristalin dapat digunakan untuk penentuan struktur senyawa yang tidak diketahui. Prosedurnya sama dengan yang dibahas di atas

c Perbandingan sifat fisik

Sifat fisik lain seperti titik didih, indeks bias, momen dipol, dan rotasi spesifik untuk senyawa yang optik aktif dapat memberikan informasi yang bermanfaat. Data semacam ini dapat memberikan informasi pada sifat keseluruhan molekul. Kadang, sifat molekul keseluruhan dapat merupakan jumlah dari berbagai kontribusi bagian-bagian senyawa. Dalam kasus seperti ini, informasi pada bagian tertentu senyawa dapat diperoleh. Misalnya, penggunaan momen dipol μ akan diberikan di bawah ini.

Momen dipol hasil perbandingan untuk nitrobenzen (3,98 D) dan khlorobenzen (1,58 D), arah momen dipolnya ditentukan dengan sifat elektronik gugus fungsi (misalnya keelektronegatifan) (Gambar 13.1(a)). Dalam mendiskusikan momen dipol senyawa organik, momen ikatan C-C dan C-H diasumsikan nol. Jadi momen senyawa-senyawa tadi ditentukan terutama oleh momen ikatan gugus fungsinya.

Momen dipol dua isomer khloronitrobenzen adalah 2,50 D dan 3,40 D. Karena momen ikatan telah diidentifikasi sebagai isomer para dan meta sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 13.1 (b).



Gambar 13.1 Momen dipol turunan benzen tersubstitusi. Perbandingan antara nilai yang diamati dan yang dihitung jelas menunjukkan orientasi relatif substituenya.

d Reaksi kalitatif

Penentuan struktur senyawa organik biasanya meliputi dua pendekatan. Sebaliknya, informasi struktur secara kasar didapat dengan penentuan massa molekul, analisis unsur, dsb. Demikian juga informasi jenis dan jumlah gugus fungsi juga harus didapatkan. Jadi, informasi tentang molekul secara keseluruhan dan substituenya didapatkan secara seiring.

Sebelum perkembangan spektroskopi, identifikasi gugus fungsi bergantung terutama pada kereaktifannya. Contoh khasnya adalah deteksi gugus karbonil (aldehida -CHO dan keton -C=O) dengan menggunakan reaksi cermin perak dan uji Fehling.

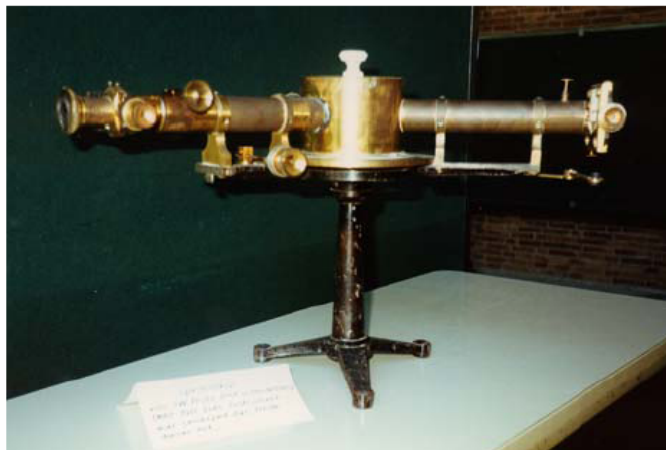
Kini metoda seperti ini tidak pernah digunakan untuk mendeteksi aldehida di laboratorium riset manapun. Namun, reaksi semacam ini masih sangat penting tujuan pendidikan. Lebih lanjut, beberapa reaksi warna klasik masih digunakan. Contoh yang baik adalah reaksi ninhidrin, yang bahkan sekarang pun masih sangat bermanfaat untuk analisis asam amino.

13.2 Metoda spektroskopik

Penggunaan spektroskopi sebagai sarana penentuan struktur senyawa memiliki sejarah yang panjang. Reaksi nyala yang populer berdasarkan prinsip yang sama dengan spektroskopi. Di pertengahan abad ke-19, kimiawan Jerman Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) dan fisikawan Jerman Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) berkerjasama mengembangkan spektrometer (Gambar 13.2). Dengan bantuan alat baru ini, mereka berhasil menemukan dua unsur baru, rubidium dan cesium. Kemudian alat ini digunakan banyak kimiawan untuk menemukan unsur baru semacam galium, indium dan unsur-unsur tanah jarang. Spektroskopi telah memainkan peran penting dalam penemuan gas-gas mulia.

Metoda penyelidikan dengan bantuan spektrometer disebut spektrometri. Dengan sumber cahaya apapun, spektrometer terdiri atas sumber sinar, prisma, sel sampel, detektor dan pencatat. Fungsi prisma adalah untuk memisahkan sinar polikromatis di sumber cahaya menjadi sinar monokromatis, dan dengan demikian memainkan peran kunci dalam spektrometer.

Dalam spektrometer modern, sinar yang datang pada sampel diubah panjang gelombangnya secara kontinyu. Hasil percobaan diungkapkan dalam spektrum dengan absisnya menyatakan panjang gelombang (atau bilangan gelombang atau frekuensi) sinar datang dan ordinatnya menyatakan energi yang diserap sampel.



Gambar 13.2 Spektrometer yang dibuat oleh Bunsen dan Kirchhoff. Awalnya tetektor yang digunakan sangat sederhana (mata manusia). Kemudian pelat fotografi digunakan dengan ekstensif.

a Spektroskopi UV-VIS

Umumnya spektroskopi dengan sinar ultraviolet (UV) dan sinar tampak (VIS) dibahas bersama karena sering kedua pengukuran dilakukan pada waktu yang sama. Karena spektroskopi UV-VIS berkaitan dengan proses berenergi tinggi yakni transisi elektron dalam molekul, informasi yang didapat cenderung untuk molekul keseluruhan bukan bagian-bagian molekulnya. Metoda ini sangat sensitif dan dengan demikian sangat cocok untuk tujuan analisis. Lebih lanjut, spektroskopi UV-VIS sangat kuantitatif dan jumlah sinar yang diserap oleh sampel diberikan oleh ungkapan hukum Lambert-Beer. Menurut hukum ini, absorbans larutan sampel sebanding dengan panjang lintasan cahaya d dan konsentrasi larutannya c .

The Lambert-Beer law

$$\log_{10} (I_0/I) = \epsilon cd \quad (13.3)$$

ϵ koefisien ekstingsi molar, yang khas untuk zat terlarut pada kondisi pengukuran. I_0 dan I adalah intensitas cahaya setelah melewati pelarut murni dan larutan. I/I_0 juga disebut dengan transmitans T .

Contoh soal 13.1 Hukum Lambert-Beer

Suatu larutan dalam air senyawa X ditempatkan dalam sel berketebalan 1 cm dan absorbansnya pada $\lambda = 366$ nm ditentukan pada berbagai konsentrasi. Nilai transmitans dituliskan dalam tabel berikut.

c (10^{-4} mol dm $^{-3}$)	0,80	1,20	1,60	2,00
T	0,420	0,275	0,175	0,110

Tentukan koefisien ekstingsi molar X.

Jawab

Nilai $A = \log_{10} (I_0/I)$ pada berbagai konsentrasi diberikan di bawah ini.

c (10^{-4} mol dm $^{-3}$)	0,80	1,20	1,60	2,00
A	0,377	0,561	0,757	0,959

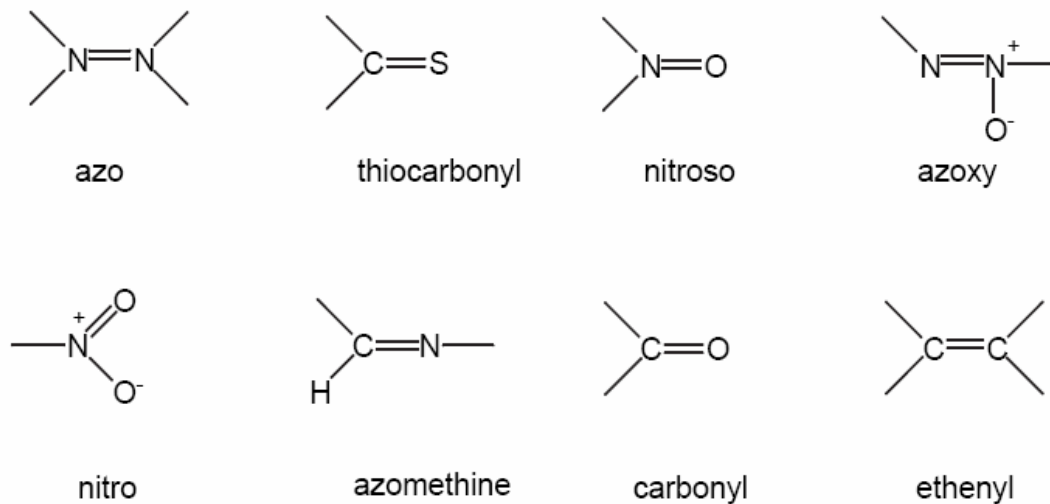
Hubungan linear didapatkan bila A diplotkan terhadap c, yang menunjukkan hukum Lambert-Beer dipenuhi. Kemiringan plotnya sekitar $4,9 \times 10^3$ dm 3 mol $^{-1}$. Jadi $\epsilon = (\text{kemiringan})/d = 490$ dm 3 mol $^{-1}$.

Dengan mengukur transmitans larutan sampel, dimungkinkan untuk menentukan konsentrasinya dengan menggunakan hukum Lambert-Beer. Karena spektroskopi UV-VIS sangat sensitif dan spektrometernya dapat dibuat dengan ukuran yang sangat kecil, metoda ini khususnya sangat bermanfaat untuk analisis lingkungan, dan khususnya cocok untuk pekerjaan di lapangan.

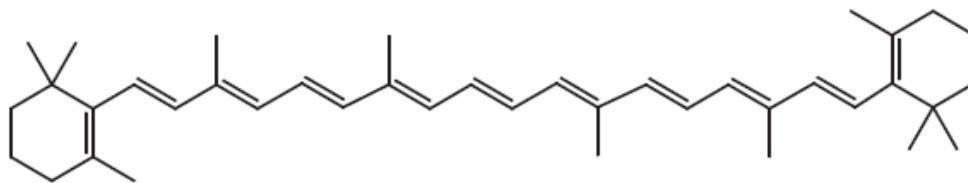
Hukum Lambert-Beer dipenuhi berapapun panjang gelombang sinar yang diserap sampel. Panjang gelombang sinar yang diserap oleh sampel bergantung pada struktur molekul sampelnya. Jadi spektrometri UV-VIS dapat digunakan sebagai sarana penentuan struktur. Sejak 1876, kimiawan Swiss-Jerman Otto Nikolaus Witt (1853-1915) mengusulkan teori empiris warna zat (yang ditentukan oleh panjang gelombang sinar yang diserap) dan struktur bagian-bagiannya. Menurut teori ini, semua senyawa berwarna memiliki beberapa gugus tak jenuh seperti yang diberikan di Gambar 13.3. Gugus fungsi semacam ini disebut dengan kromofor. Semua senyawa pewarna dan pigmen memiliki kromofor.

Terdapat beberapa faktor lain yang harus diperhatikan sehubungan dengan warna senyawa. Panjang konjugas linear adalah faktor yang penting. Misalnya, warna merah β -karoten (Gambar 13.4) berasal dari sistem terkonjugasi, dan warna ini cocok dengan hasil perhitungan kimia kuantum.

Terdapat beberapa gugus fungsi, seperti -NR_2 , -NHR , -NH_2 , -OH dan -OCH_3 , yang memiliki efek memekatkan warna kromofornya. Semua ini disebut auksokrom.



Gambar 13.3 Kromofor.



Gambar 13.4 Struktur β -karoten. Warna merah wortel dan tomat adalah akibat sistem terkonjugasi yang panjang ini.

Namun, tidak mungkin menyimpulkan struktur senyawa dari senyawa dari warnanya atau panjang gelombang sinar yang diserapnya.

b Spektroskopi Infra merah (IR)

Dibandingkan dengan panjang gelombang sinar ultraviolet dan tampak, panjang gelombang infra merah lebih panjang dan dengan demikian energinya lebih rendah. Energi sinar inframerah akan berkaitan dengan energi vibrasi molekul. Molekul akan dieksitasi sesuai dengan panjang gelombang yang diserapnya. Vibrasi ulur dan tekuk adalah cara vibrasi yang dapat dieksitasi oleh

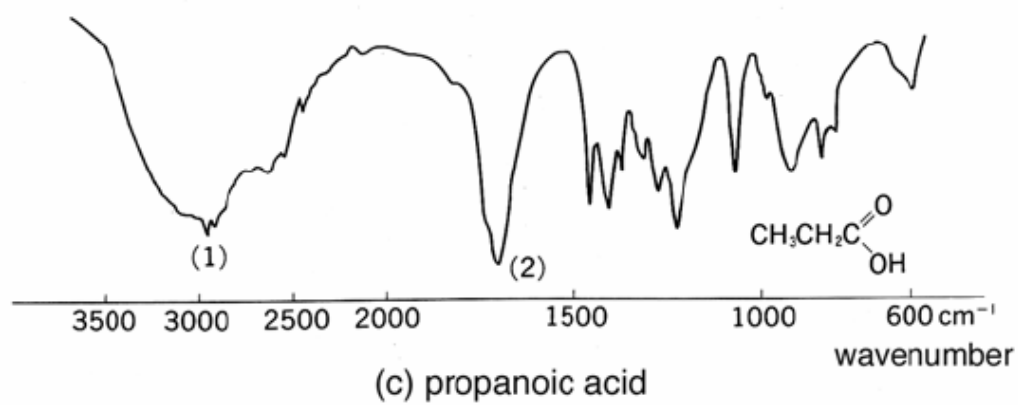
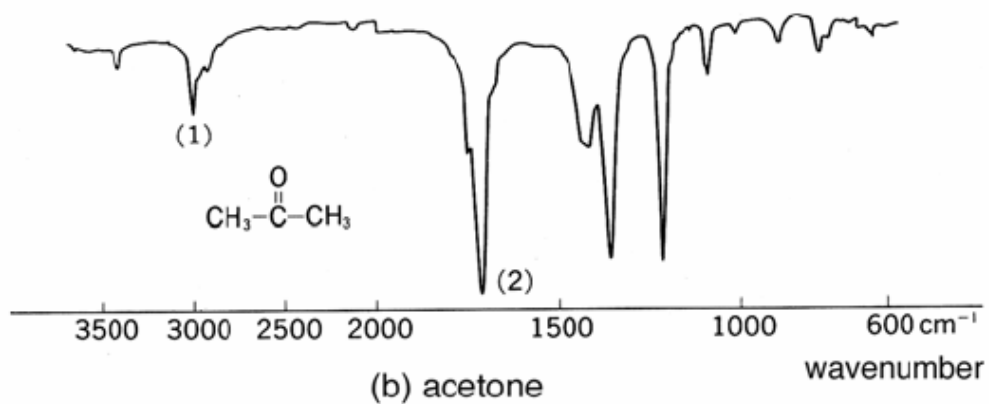
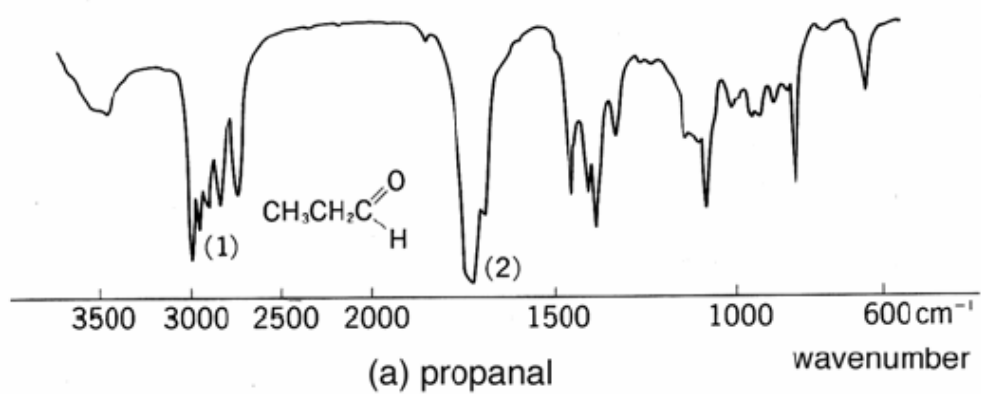
sinar dengan bilangan gelombang (jumlah gelombang per satuan panjang) dalam rentang 1200-4000 cm^{-1} .

Hampir semua gugus fungsi organik memiliki bilangan gelombang serapan khas di daerah yang tertentu. Jadi daerah ini disebut daerah gugus fungsi dan absorpsinya disebut absorpsi khas. Gambar 13. 5 menunjukkan spektra IR tiga senyawa karbonil. Semua senyawa memiliki serapan kuat di rentang 1700-1750 cm^{-1} .

Bilangan gelombang vibrasi ulur karbonil agak berbeda untuk aldehida, keton dan asam karboksilat, yang menunjukkan bahwa analisis bilangan gelombang karakteristik dengan teliti dapat memberikan informasi bagian struktur molekulnya. Di Tabel 13.1 serapan khas beberapa gugus ditabelkan. Serapan khas sungguh merupakan informasi yang kaya, tetapi anda harus ingat bahwa kekuatan absorpsi tidak memberikan informasi kuantitatif. Dalam hal ini, spektroskopi IR memang bersifat kualitatif, berbeda dengan spektrokopi UV-VIS dan NMR.

Seperti jelas terlihat di Gambar 13.5, di daerah di bawah 1600 cm^{-1} , terdapat beberapa puncak yang berhubungan dengan *overtone* dan kombinasi *tone* beberapa serapan, selain frekuensi serapan ulur dan tekuk beberapa ikatan tunggal. Walaupun sukar untuk menandai setiap puncak, pola umumnya khas untuk senyawa tersebut seperti sidik jari orang. Jadi, daerah ini disebut dengan daerah sidik jari. Anda harus ingat bahwa kecocokan spektra IR dua senyawa adalah bukti tak terbantahkan bahwa dua senyawa tersebut identik. Karena pembandingan dapat dilakukan dengan spektrum yang telah direkam, di sini tidak diperlukan sampel standar seperti yang diperlukan dalam uji titik leleh campuran. Uji titik leleh campuran mulai jarang digunakan sejak berkembangnya spektroskopi IR.

Karena kayanya informasi dalam struktur senyawa organik, harus diakui



Gambar 13.5 Spektra IR tiga senyawa karbonil. (a) propanal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$; (b) aseton CH_3COCH_3 ; (c) asam propoat $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

Tabel 13.1 Serapan khas beberapa gugus.

gugus	jenis senyawa	daerah serapan (cm^{-1})
C-H	alkana	2850-2960, 1350-1470
C-H	alkena	3020-3080, 675-1000
C-H	aromatik	3000-3100, 675-870
C-H	alkuna	3300
C=C	alkena	1640-1680
C $\equiv$ C	alkuna	2100-2260
C=C	aromatik (cincin)	1500-1600
C-H	alkana	2850-2960, 1350-1470
C-O	alkohol, eter, asam karboksilat, ester	1080-1300
C=O	aldehida, keton, asam karboksilat, ester	1690-1760
O-H	alkohol, fenol(monomer)	3610-3640
O-H	alkohol, fenol (ikatan H)	200-3600(lebar)
O-H	asam karboksilat	500-3000(lebar)
N-H	amina	3300-3500
C-N	amina	1180-1360
C $\equiv$ N	nitril	2210-2260
-NO ₂	nitro	1515-1560, 1345-1385

bahwa spektra IR informasinya tak sekaya spektra NMR. Namun, spektroskopi IR tetap, akan tetap merupakan satu dari teknik yang paling sering digunakan untuk mendapatkan informasi struktur berbagai tipe senyawa. Keuntungan spektroskopi IR dibanding NMR adalah pengukurannya mudah dan sederhana, dan spektra IR tidak terlalu dipengaruhi oleh kondisi pengukuran.

Contoh soal 13.2 Spektrum IR

Di Gambar 13.5, ditunjukkan spektra IR (a) propanal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, (b) aseton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ dan (c) asam propanoat $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. Tandai puncak-puncak yang ditandai dengan angka (1) dan (2) untuk setiap senyawa.

Jawab

(a) (1) C-H ulur (aldehida); (2) C=O ulur

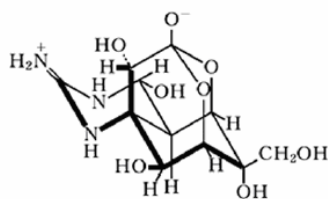
(b) (1) C-H ulur (2) C=O ulur

(c) (1) O-H ulur; (2) C=O ulur.

Selingan- Penentuan struktur tetrodotoksin, racun dari ikan puffer

Tahun 1964 adalah tahun yang tidak terlupakan dalam sejarah kimia organik Jepang. Penentuan struktur tetrodotoksin, racun dari ikan puffer, adalah tema yang sangat menarik namun sukar pada waktu itu. Banyak kimiawan organik, termasuk Woodward, angkat tangan pada masalah ini. Di tahun itu, International Conference on Natural Products Chemistry diselenggarakan di Jepang, dan tiga periset -- Woodward, Yoshimasa Hirata (1915-2000) dan Kyosuke Tsuda (1907-1999), melaporkan struktur tetrodotoksin yang telah mereka tentukan. Ketiganya identik!

Kesuksesan mereka mengindikasikan bahwa saintis Jepang sekaliber peraih Nobel. Woodward menggunakan kristalografi sinar-X, dan Tsuda menggunakan data spektroskopi NMR.



Structure of tetrodotoxin



Yoshimasa Hirata

www.sci.nagoya-u.ac.jp/pub/rigaku/rigaku-j.html



Kyosuke Tsuda

www.pref.saitama.lg.jp/A02/BP00/ijin/06.h

13.3 Spektroskopi NMR

a Prinsip

Banyak inti (atau lebih tepat, inti dengan paling tidak jumlah proton atau neutronnya ganjil) dapat dianggap sebagai magnet kecil. Inti seperti proton (^1H atau H-1) dan inti karbon-13 (^{13}C atau C-13; kelimpahan alaminya sekitar 1%). Karbon-12 (^{12}C), yang dijadikan standar penentuan massa, tidak bersifat magnet.

Bila sampel yang mengandung ^1H atau ^{13}C (bahkan semua senyawa organik) ditempatkan dalam medan magnet, akan timbul interaksi antara medan magnet luar tadi dengan magnet kecil (inti). Karena ada interaksi ini, magnet kecil akan terbagi atas dua tingkat energi (tingkat yang sedikit agak lebih stabil (+) dan keadaan yang kurang stabil (-)) yang energinya berbeda. Karena dunia inti adalah dunia mikroskopik, energi yang berkaitan dengan inti ini terkuantisasi, artinya tidak kontinyu. Perbedaan energi antara dua keadaan diberikan oleh persamaan.

$$\Delta E = \gamma h H / 2\pi \quad (13.4)$$

H kuat medan magnet luar (yakni magnet spektrometer), h tetapan Planck, γ tetapan khas bagi jenis inti tertentu, disebut dengan rasio giromagnetik dan untuk proton nilainya $2,6752 \times 10^8 \text{ kg}^{-1} \text{ s A}$ (A= amper).

Bila sampel disinari dengan gelombang elektromagnetik ν yang berkaitan dengan perbedaan energi ΔE , yakni,

$$\Delta E = h\nu \quad (13.5)$$

inti dalam keadaan (+) mengabsorpsi energi ini dan tereksitasi ke tingkat energi (-). Proses mengeksitasi inti dalam medan magnetik akan mengabsorpsi energi (resonansi) disebut *nuclear magnetic resonance* (NMR).

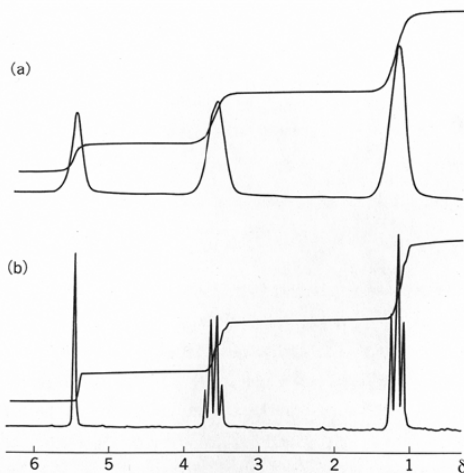
Frekuensi gelombang elektromagnetik yang diabsorpsi diungkapkan sebagai fungsi H.

$$\nu = \gamma H / 2\pi \quad (13.6)$$

Bila kekuatan medan magnet luar, yakni magnet spektrometer, adalah 2,3490 T(tesla; 1 T = 23490 Gauss), ν yang diamati sekitar $1 \times 10^8 \text{ Hz} = 100 \text{ MHz}$. Nilai frekuensi ini di daerah gelombang mikro.

Secara prinsip, frekuensi gelombang elektromagnetik yang diserap ditentukan oleh kekuatan magnet dan jenis inti yang diamati. Namun, perubahan kecil dalam frekuensi diinduksi oleh perbedaan lingkungan kimia tempat inti tersebut berada. Perubahan ini disebut pergeseran kimia.

Dalam spektroskopi ^1H NMR, pergeseran kimia diungkapkan sebagai nilai relatif terhadap frekuensi absorpsi (0 Hz) tetrametilsilan standar (TMS) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Pergeseran kimia tiga jenis proton dalam etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ adalah sekitar 105, 325 dan 490 Hz bila direkam dengan spektrometer dengan magnet 2 1140 T (90 MHz) (Gambar 13.6(a)). Karena frekuensi absorpsi proton adalah $0,9 \times 10^8 \text{ Hz}$ (90 MHz), pergeseran kimia yang terlibat hanya bervariasi sangat kecil.



Gambar 13.6 ^1H spektra NMR etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (a) spektrum resolusi rendah, (b) resolusi tinggi. Garis bertangga adalah integral intensitas absorpsi.

Frekuensi resonansi (frekuensi absorpsi) proton (atau inti lain) sebanding dengan kekuatan magnet spektrometer. Perbandingan data spektrum akan sukar bila spektrum yang didapat dengan magnet berbeda kekuatannya. Untuk mencegah kesukaran ini, skala δ , yang tidak bergantung pada kekuatan medan magnet, dikenalkan. Nilai δ didefinisikan sebagai berikut.

$$\delta = (\Delta\nu/\nu) \times 10^6 \text{ (ppm)} \quad (13.7)$$

$\Delta\nu$ perbedaan frekuensi resonansi (dalam Hz) inti yang diselidiki dari frekuensi standar TMS (dalam banyak kasus) dan ν frekuensi (dalam Hz) proton ditentukan oleh spektrometer yang sama. Anda harus sadar bahwa Hz yang muncul di pembilang dan penyebut persamaan di atas dan oleh karena itu saling meniadakan. Karena nilai $\Delta\nu/\nu$ sedemikian kecil, nilainya dikalikan dengan 10^6 . Jadi nilai δ diungkapkan dalam satuan ppm.

Untuk sebagian besar senyawa, nilai δ proton dalam rentang 0-10 ppm. Nilai δ tiga puncak etanol di Gambar 13. 6 adalah 1,15; 3,6 dan 5,4.

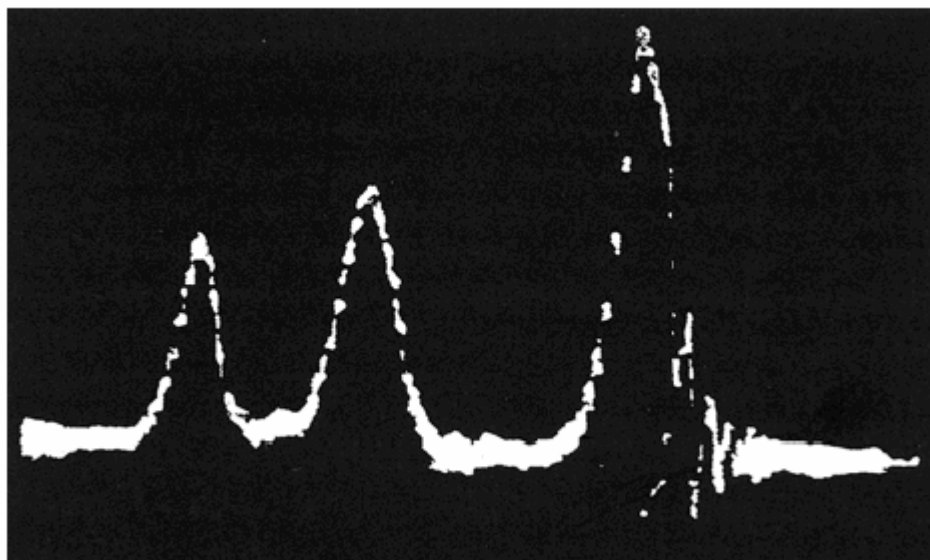
Penemuan pergeseran kimia memberikan berbagai kemajuan dalam kimia. Sejak itu spektroskopi NMR telah menjadi alat yang paling efektif untuk menentukan struktur semua jenis senyawa. Pergeseran kimia dapat dianggap sebagai ciri bagian tertentu struktur. Misalnya, pergeseran kimia proton dalam gugus metil sekitar 1 ppm apapun struktur bagian lainnya. Lebih lanjut, seperti yang ditunjukkan di Gambar 13.6, dalam hal spektra ^1H NMR, intensitas sinyal terintegrasi sebanding dengan jumlah inti yang relevan dengan sinyalnya. Hal ini akan sangat membantu dalam penentuan struktur senyawa organik.

Selingan- Penemuan pergeseran kimia

Tahun 1964 adalah tahun yang tidak terlupakan sejarah kimia organik Jepang. Spektroskopi NMR awalnya diteliti oleh fisikawan yang tertarik pada sifat magnetik inti. Pengamatan pertama sinyal NMR dilakukan secara independen dan hampir simultan oleh dua fisikawan Amerika Felix Bloch (1905-1983) dan Edward Mills Purcell (1912-1987). Keduanya mendapatkan hadiah Nobel tahun 1952.

Menurut teori ini, frekuensi resonansi proton air dan parafin (hidrokarbon) identik sepanjang inti, proton yang sama yang diukur. Namun, beberapa perbedaan kecil mungkin diamati antara nilai satu frekuensi resonansi dua sampel. Pertanyaan yang timbul adalah apakah perbedaan ini adalah sifat khas alami, atau karena ketidakpastian percobaan.

Tak sengaja masalah ini diketahui oleh kimiawan yang kemudian menyarankan agar mereka mengukur spektrum etanol, dengan mengatakan bahwa etanol memiliki dua jenis proton, satu seperti air dan satunya seperti parafi. Saran ini diterima dan hasilnya sungguh menakjubkan. Jadi, pergeseran kimia ditemukan akibat kerjasama fisika dan kimia.



Penemuan pergeseran kimia. Spektrum ^1H NMR etanol (1951)

Contoh soal 13.3 spektrum ^1H NMR

Sketsakan bentuk kira-kira spektrum ^1H NMR 1-propanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, dan identifikasi asal tiap sinyal. Prosedur ini disebut dengan penandaan (*assignment*).

Jawab

Pola spektrumnya dekat dengan pola spektrum etanol kecuali satu sinyal tambahan dari $-\text{CH}_2-$. Sinyal ini diharapkan muncul antara δ 1 dan δ 5 di Gambar 13.5. Anda harus memperhatikan bahwa proton dekat atom oksigen akan beresonansi pada medan rendah (yakni spektrum sisi kiri).

b Kopling spin-spin

Bahkan bila pergeseran kimia adalah satu-satunya informasi yang dihasilkan oleh spektroskopi NMR, nilai informasi dalam penentuan struktural senyawa organik sangat besar maknanya. Selain itu, spektroskopi NMR dapat memberikan informasi tambahan, yakni informasi yang terkait dengan kopling spin-spin.

Sebagaimana sudah Anda pelajari, tingkat energi inti (yakni, proton) terbelah menjadi keadaan berenergi tinggi dan rendah. Selain itu, tingkat-tingkat energi ini membelah lebih lanjut karena

interaksi dengan inti tetangganya (inti-inti adalah magnet-magnet sangat kecil juga). Pembelahan ini sangat kecil tetapi akan memiliki akibat yang penting, yakni, pembelahannya tidak dipengaruhi oleh kekuatan medan magnet spektrometer. Pembelahannya hanya bergantung pada interaksi inti-inti.

Bila spektrum ^1H NMR etanol diukur dengan kondisi lebih baik (yakni resolusi lebih baik), sinyal CH_3 - dan CH_2 - terbelah menjadi multiplet (Gambar 13.6(b)). Pembelahan ini karena adanya kopling spin-spin antar proton. Spektra yang menunjukkan pembelahan kopling spin-spin ini disebut spektra resolusi tinggi. Sedangkan spektra yang tidak menunjukkan pembelahan ini disebut spektra resolusi rendah.

Latihan

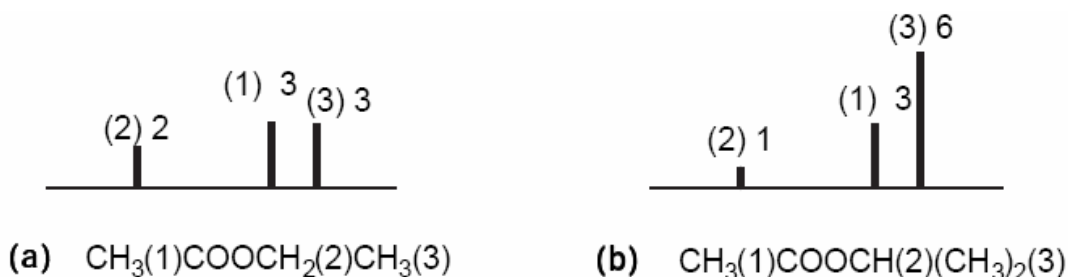
Pertanyaan 13.1 Prediksi spektrum ^1H NMR

Gambarkan sketsa spektra ^1H NMR resolusi rendah dengan grafik batang.

(a) etil asetat $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, (b) isopropil asetat $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$

Jawab 13.1

Lihat Gambar berikut, angka di samping angka dalam tanda kurung menunjukkan jumlah proton yang relevan.



14 Kimia abad 21

Sejak modernisasi kimia di akhir abad 18, kimia selalu dan dengan cepat berkembang. Karena dasar dari perkembangan ini adalah teori atom/molecular, kita dapat menyebut 200 tahun perkembangan ini sebagai era kimia molecular. Dengan terbitnya abad 21, kimia telah meraih sukses dalam meluaskan lingkup kajiannya. Peran interaksi lemah telah dikenali, dan prosep baru kimia supramolekular telah terbuka. Di pihak lain, kimia mempunyai peran besar untuk melestarikan lingkungan, dan kita harus mencari cara agar alam dan manusia dapat berdampingan dengan langgeng, yang dalam terminologi modern disebut masyarakat berkelanjutan *sustainable societies*. Banyak yang kimia dan kimiawan harus lakukan.

14.1 Pandangan baru tentang materi

a Deteksi interaksi lemah

Dari kelahiran kimia modern sejak akhir abad 18 sampai akhir abad 20, kimia lebih berbasiskan pada molekul yang terdiri atas atom-atom dan ikatan ionik dan kovalen yang mengikat atom-atom tersebut. Struktur, sifat dan fungsi telah dijelaskan dari sudut pandang molekul. Telah dianggap otomatis, bila orang mengenal molekul, maka sifat dan fungsinya akan dikenal pula. Kimia yang didasarkan atas asumsi ini mungkin dapat disebut dengan **kimia molekular**.

Namun, terdapat beberapa kimiawan yang menganggap pandangan seperti itu mungkin terlalu menyederhanakan. Bahkan sejak 1920 an, telah dikenali material yang struktur dan sifatnya tidak dapat dijelaskan dari sudut pandang molekul. Di waktu itu, konsep ikatan hidrogen dengan berhasil telah digunakan untuk menjelaskan penggabungan parsial asam asetat dan air. Ikatan hidrogen tidak dapat dimasukkan dalam lingkup teori valensi yang diformulasikan oleh Kekulé. Walaupun ikatan hidrogen dalam kekuatannya hanya 1/10 ikatan kovalen normal, ikatan ini memungkinkan molekul terikat secara lemah satu sama lain. Dari sudut pandang ini, ikatan hidrogen dapat disebut suatu jenis ikatan kimia.

Konsep lain, **gaya antarmolekul** atau **van der Waals** dikenalkan untuk menjelaskan fakta molekul non polar semacam H_2 mengkristal pada temperatur yang sangat rendah. Gaya dorong ikatan ion, yakni gaya Coulomb berbanding terbalik dengan kuadrat jarak. Gaya van der Waals berbanding terbalik dengan jarak pangkat enam, dan dengan demikian kekuatannya berbeda.

b Senyawa klatrat

Bila senyawa hidrokarbon alifatik seperti oktana C_8H_{18} ditambahkan pada larutan urea H_2NCONH_2 , batang-batang kristal yang cantik akan mengendap. Kristal ini terdiri atas urea dan oktana, tetapi perbandingannya tidak bilangan bulat. Lebih lanjut dengan pemanasan yang pelahan, kristalnya akan terdekomposisi menjadi urea dan oktana. Fakta-fakta ini mengindikasikan bahwa kedua komponen tidak terikat dengan ikatan kovalen atau ionik biasa.

Struktur kristalnya (yang pada waktu itu disebut *adduct* urea) dielusidasi dengan analisis kristalografi sinar-X.. Berdasarkan hasil analisis ini, molekul urea membentuk rantai ikatan hidrogen, dan rantai ini membentuk spiral, yang menyisakan kolom kosong di tengahnya. Molekul-molekul oktana terjebak di dalam kolom kosong ini, dan tetap tinggal dalam ruang ini karena adanya interaksi lemah.

Dalam senyawa seperti ini, ada interaksi lemah yang di luar lingkup ikatan kimia konvensional. Senyawa-senyawa seperti ini disebut dengan **senyawa inklusi** atau **klatr**. Senyawa yang perannya mirip dengan urea dalam contoh tadi disebut **inang** atau **tuan rumah**, dan yang mirip perannya dengan oktana disebut **tamu**. Demikianlah cabang baru kimia, kimia tuan rumah tamu (*host guest chemistry*) muncul.

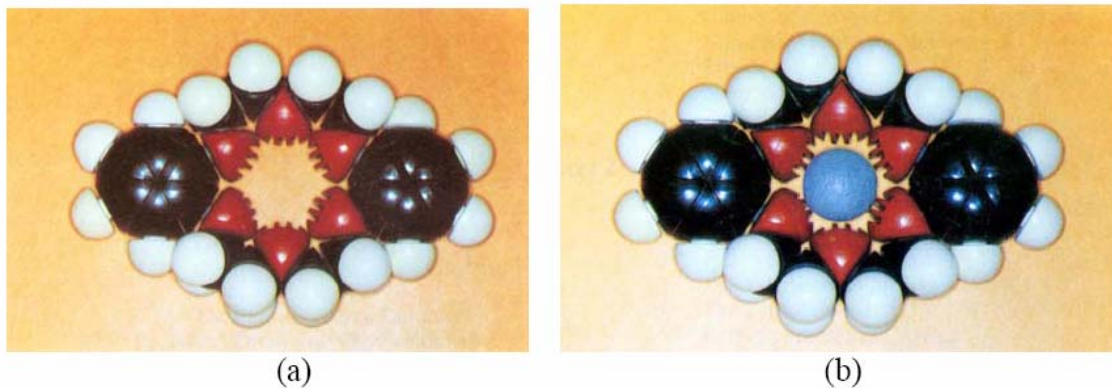
Sebelum ditemukan *adduct* urea, senyawa inklusi yang terdiri atas hidrokuinon (senyawa ini digunakan sebagai reduktor dalam fotografi) sebagai tuan rumah telah menarik perhatian besar. Berdasarkan struktur yang diungkap dari analisis kristalografi sinar-X, tiga molekul hidrokuinon menjadi tuan rumah yang menjebak satu molekul tamu-metanol. Rumus molekul klatrat ini adalah $CH_3OH \cdot 3C_6H_4(OH)_2$. Hidrokuinon dapat juga menjebak tamu lain seperti argon.

c Penemuan eter mahkota

Senyawa klatrat semacam urea dan hidrokuinon sungguh merupakan kejutan bagi kimiawan. Namun, harus diakui bahwa dalam kristal tamu dan tuan rumahnya harus berdekatan. Dalam kasus semacam ini, interaksi lemah mungkin terjadi, walaupun interaksi semacam ini di luar lingkup ikatan kimia konvensional. Namun, situasinya akan berbeda di larutan

Sekitar tahun 1967, kimiawan Amerika Charles J. Pedersen (1904-1989) mendapatkan eter siklik sebagai produk samping salah satu reaksi yang dia pelajari. Ia mempelajari dengan baik sifat-sifat aneh eter ini. Senyawa ini sukar larut dalam metanol, tetapi menjadi mudah larut bila ia menambahkan garam natrium dalam campurannya. Lebih lanjut, larutan dalam benzen eter ini

dapat melarutkan kalium dikromat $K_2Cr_2O_7$ dan menunjukkan warna ungu yang antik. Ia sangat bingung menjelaskan fenomena-fenomena ini, mengatakan bahwa ion natrium atau kalium nampak masuk dalam rongga di pusta molekul ini (Gambar 14. 1).



Gambar 14.1 Dibenzo-18-eter mahkota-6.

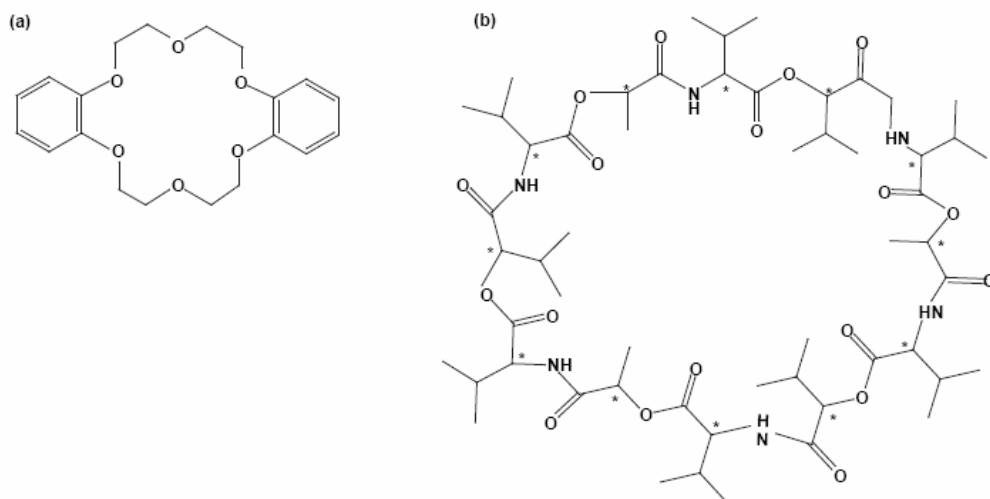
(a) eter mahkota dibenzo -18 bebas. (b) eter mahkota dibenzo -18 yang menangkap ion K^+ .

Dari “*Crown Ethers & Cryptands*” oleh G. Gokel, *Royal Society of Chemistry*, 1991

Beberapa tahun kemudian terbukti bahwa ide Pedersen ternyata benar, dan memang, kation terjebak dalam rongga molekulnya. Dia mengusulkan nama senyawa ini **eter mahkota** karena bentuk molekulnya mirip mahkota, dan usulnya ini diterima masyarakat kimia dunia. Di tahun 1987, bersama dengan kimiawan Amerika lain Donald James Cram (1919-2001) dan kimiawan Perancis Jean-Marie Lehn (1939-), Pedersen dianugerahi hadiah Nobel Kimia.

d Kimia susunan molekular (*molecular assemblies*)

Interaksi antara eter mahkota dan kation logam alkali disebut dengan interaksi lemah dari sudut pandang ikatan kimia konvensional. Terbukti kemudian bahwa interaksi seperti ini, yang ada tidak hanya dalam kristal tetapi juga dalam larutan, lebih umum dari yang diharapkan. Produk alam valinomisin, yang ditemukan dalam waktu yang sama, dapat juga digunakan untuk menangkap dan mentransport ion, dan lebih lanjut, membawa kation logam alkali kedalam makhluk hidup melalui membran. Senyawa dengan fungsi semacam itu disebut **ionofor**. Kemiripan struktur antara valinomisin, suatu produk alam, dan eter mahkota, produk sintetis, sangat nyata walaupun kedua senyawa ini berbeda asalnya (Gambar 14.2).



Gambar 14.2 Ionofor yang dapat menangkap dan mentransport ion.

a) senyawa sintetis eter dibenzo-18- mahkota -6.

(b) senyawa alam: valinomisin (antibiotik)

Paralel dengan penemuan ionofor, suatu gerakan untuk menyatukan kimia dan ilmu hayati, dan kimia anorganik dan ilmu hayati, muncul di pertengahan akhir abad 20. Isyarat penting untuk memahami mekanisme kehidupan adalah mempelajari proses (reaksi) dalam berbagai susunan produk alam yang membentuk kompleks atau membran yang mengikuti aturan tertentu. Isyarat penting lain adalah interaksi lemah antara produk-produk alam, yakni pembentukan sel, reaksi katalitik yang melibatkan kompleks substrat- enzim dan ko-enzim, dan interaksi antara hormon atau obat dan reseptor.

Untuk malacak isyarat tersembunyi ini, kimia organik dan anorganik harus memainkan peran. Cabang baru sains yang tujuannya menyatukan kimia organik dan ilmu hayati ini disebut **kimia bioorganik**.

Sifat khas zat yang mengatur kehidupan, misalnya enzim, adalah gugus fungsi yang biasanya didiskusikan di kimia organik. Namun, terdapat banyak kasus fungsinya lebih rumit. Dalam beberapa kasus zat ini mengandung unsur transisi di pusat aktifnya, yang kemudian melahirkan perkawinan antara kimia anorganik dan ilmu hayati, dan cabang sains baru, kimia **bioanorganik** lahir.

Baik kimia bioorganik maupun bioanorganik mencakup tidak hanya molekul konvensional tetapi juga semua jenis susunan yang terbentuk dengan interaksi lemah di antara berbagai spesi kimia

(molekul dan ion, dsb). Mungkin dapat dikatakan bahwa kimia bioorganik dan bioanorganik secara khusus membahas susunan ini.

e Kimia supramolekul

Kini karena peran susunan itu sangat penting, mungkin lebih baik bila kita beri susunan tersebut nama yang tepat. Lehn mengusulkan nama “**supramolekul**” dan nama ini secara luas diterima di masyarakat kimia. Jadi kimia yang mempelajari supramolekul disebut dengan **kimia supramolekul**.

Mungkin orang mengira bahwa supramolekul memiliki keteraturan yang lebih rendah dari molekul konvensional karena gaya yang mengikat partikel-partikel konstituen dalam supramolekul adalah interaksi lemah bukannya ikatan kimia yang kuat. Namun, ini justru kekeliruan. Interaksi lemah dalam supramolekul selektifannya sangat tinggi, dan ini mirip dengan interaksi antara enzim dengan substratnya yang dapat diumpamakan dengan hubungan antara anak kunci dan lubangnya. Interaksi intermolekul ini mungkin sangat tinggi keteraturannya.

Di abad 21 ini diharapkan kimia molekular dan supramolekular akan berkembang secara paralel. Kimia supramolekul akan menambah dalam tidak hanya pemahaman kita akan makhluk hidup tetapi juga riset kita dalam bidang kimia molekular. Juga harus diakui bahwa semua molekul pasti akan berinteraksi dengan molekul di sekitarnya. Molekul yang terisolasi hanya mungkin ada di ruang kosmik.

14.2 Keseimbangan dengan alam

a Efek “skala besar” zat

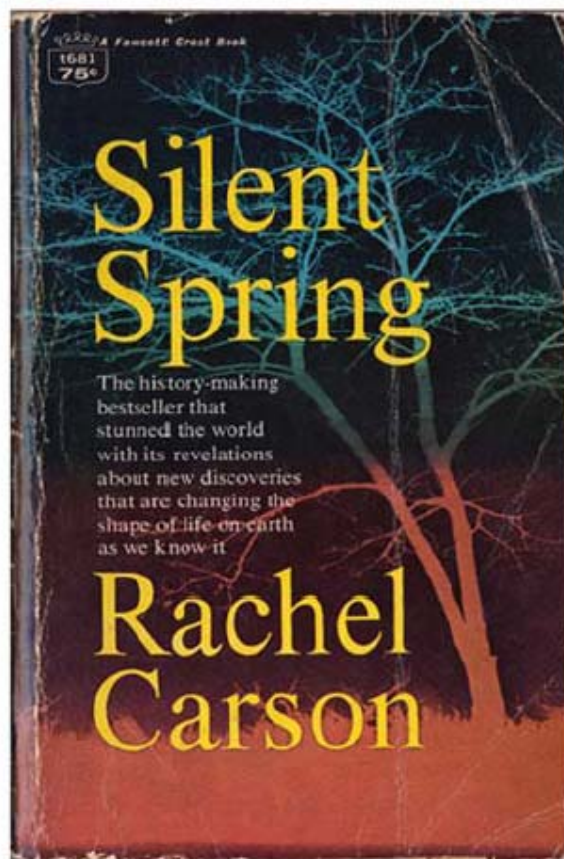
Walaupun sukar untuk meramalkan arah dan lingkup perkembangan kimia abad 21, jelas bahwa kimia di abad 21 harus menjaga keseimbangan yang baik dengan alam. Lebih lanjut, kimia harus mengembalikan lingkungan yang pada derajat tertentu telah rusak. Kimia dan industri kimia sebelum pertengahan abad 20 dibiarkan berkembang tanpa batasan dan pertanggungjawaban. Kerusakan yang diakibatkan oleh perkembangan itu meluas di mana-mana.

Baru pada pertengahan abad 20 itulah kita menyadari bahwa kita telah kehilangan banyak akibat perkembangan industri kimia yang cepat dan ekstensif. Tetapi orang yang menyadari masalah ini

masih sedikit. Lebih-lebih, tanggapan pemerintah dan masyarakat ilmiah tidak juga segera. Namun, untungnya dengan waktu orang menyadari bahwa ada masalah.

Di awal gerakan lingkungan, efek langsung seperti kerusakan lingkungan di dekat pabrik yang menjadi perhatian. Perlu beberapa waktu sebelum orang mengkritisi industrinya.

Indikasi awal dampak kerusakan lingkungan oleh produk tertentu bukan polusi di daerah industri atau perkotaan, tetapi kerusakan alam yang lebih luas yang diisukan oleh ekologis Amerika Rachel Carson (1907-1964). Ia mempublikasikan buku "*Silent Spring*" (Gambar 14. 3) di tahun 1962 yang kemudian menjadi buku terlarus di berbagai negara. Buku ini dengan jelas memaparkan dampak penggunaan bahan kimia yang berlebihan di pertanian, khususnya bahan kimia yang mengandung khlorin.



Gambar 14.3 Buku "*Silent Spring*" yang memberi peringatan pada dunia.

Kemudian dampak defoliant (zat yang digunakan untuk menggugurkan daun) yang digunakan dalam Perang Vietnam oleh tentara Amerika menjadi isu sosial yang serius. Isu yang lebih serius sekarang adalah kerusakan lapisan ozon oleh freon dan efek rumah kaca (pemanasan global) yang disebabkan oleh karbondioksida. Masalah pemanasan global sangat berkaitan dengan masalah energi. Berapa banyak energi yang dapat dan harusnya kita gunakan adalah masalah serius yang menantang kita.

Ada poin umum dalam masalah-masalah yang didiskusikan di atas. Sebab utama adalah fakta bahwa jumlah zat yang melimpah telah didifusikan ke lingkungan. Sejumlah kecil bahan pertanian, freon atau defoliant yang dibuat di laboratorium mungkin tidak akan berakibat serius bila terdifusi ke lingkungan. Kerusakannya akan terlokalisasi. Namun, bila zat ini diproduksi dalam skala raksasa dan didifusikan di seluruh dunia, akan muncul masalah serius. Mungkin dapat kita sebut “efek skala besar” yang disebabkan difusi zat kimia.

Untuk memprediksi “efek skala besar” suatu zat, pengetahuan yang didapatkan dari mempelajari kimia molekular sejumlah kecil zat tidak akan cukup. Sebelum memproduksi dan mendifusikan sejumlah besar zat, orang yang menggunakan dan kimiawan yang membuatnya harus tahu dan mempertimbangkan apa yang akan terjadi bila sejumlah besar zat itu dilepaskan ke lingkungan.

b Kimia lingkungan

Usaha-usaha untuk melindungi bumi dari kerusakan lebih lanjut melahirkan cabang kimia baru, yakni **kimia lingkungan**. Apa yang dapat kimia lakukan untuk memperbaiki lingkungan bergantung pada situasinya. Dalam isu kerusakan lapisan ozon, kimia memerankan peran menentukan dari awal. Kimiawanlah yang mendeteksi adanya masalah dan yang mengusulkan metoda untuk memecahkan masalah ini. Sudah sejak tahun 1974, kimiawan Amerika Sherwood Roland (1927-) memprediksikan kemungkinan destruksi lapisan ozon. Kebenarannya dibuktikan tahun 1985, dan isu ini kemudian berpindah dari kimia ke politik. Setelah banyak diskusi dan negosiasi, persetujuan final dicapai di skala dunia, dan diputuskan melarang penggunaan freon.



Gambar 14.4 F. Sherwood Rowland (1927-)
Pemenang Nobel Kimia (1995)

Di tahun 1995, hadiah Nobel kimia dianugerhakan ke tiga kimiawan termasuk Rowland yang telah memberikan sumbangan besar pada kimia lingkungan. Merupakan hal penting bahwa kimiawan dalam bidang kimia baru ini diberi hadiah Nobel. Ini juga menunjukkan bahwa dunia mulai mengenal pentingnya kimia lingkungan.

Peran kimia dalam isu energi juga sangat besar. Perlu segera dilakukan reduksi konsumsi bahan bakar fosil untuk menjaga lingkungan dan sumber daya alam. Kimia dapat menyumbangkan banyak hal untuk memecahkan isu energi dengan memproduksi sel surya yang efisien atau dengan mengembangkan kimia C1 yang bertujuan mengubah senyawa satu atom karbon seperti karbon dioksida menjadi bahan bakar, dsb.

Sebagai kesimpulan, peran kimia adalah untuk mengendalikan agar masyarakat berkelanjutan dapat dicapai. Masyarakat berkelanjutan adalah slogan yang indah. Namun, untuk mencapainya bukan hal sederhana. Kita percaya kimia dapat berkontribusi besar untuk merealisasikan masyarakat berkelanjutan itu.