

KIMIA ANORGANIK

Struktur dan Kereaktifan

Fungsi dan Sifat Hak Cipta pasal 2

1. Hak Cipta merupakan hak eksklusif bagi pencipta atau pemegang Hak Cipta untuk mengumumkan atau memperbanyak ciptaannya, yang timbul secara otomatis setelah suatu ciptaan dilahirkan tanpa mengurangi pembatasan menurut peraturan perundang-undangan yang berlaku.

Hak terkait Pasal 49

1. Pelaku memiliki hak eksklusif untuk memberikan izin atau melarang pihak lain yang tanpa persetujuannya membuat, memperbanyak, atau menyiarkan rekaman suara dan/atau gambar pertunjukannya.

Sanksi Pelanggaran Pasal 72

1. Barangsiapa dengan sengaja dan tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 ayat (1) atau Pasal 49 ayat (2) dipidana dengan pidana penjara masing-masing paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp. 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 5.000.000.000,00 (lima miliar rupiah).
2. Barang siapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam ayat (1), dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 5.000.000.000,00 (lima miliar rupiah).

KIMIA ANORGANIK

Struktur dan Kereaktifan

Akram La Kilo

ISBN : 978-602-6204-79-0



Universitas Negeri Gorontalo Press
Anggota IKAPI
Jl. Jend. Sudirman No.6 Telp. (0435) 821125
Kota Gorontalo
Website : www.unq.ac.id



Universitas Negeri Gorontalo Press
Anggota IKAPI
Jl. Jend. Sudirman No.6 Telp. (0435) 821125
Kota Gorontalo
Website: www.ung.ac.id

Katalog Dalam Terbitan (KDT)

© Akram La Kilo

KIMIA ANORGANIK

Struktur dan Kereaktifan

ISBN : 978-602-6204-97-0

i-viii, 224 hal; 14,5 Cm x 21 Cm

Cetakan Pertama : November 2018

Desain Cover & Layout : Irvhan Male

Diterbitkan dan dicetak oleh : UNG Press Gorontalo

PENERBIT UNG Press Gorontalo

Anggota IKAPI

Isi diluar tanggungjawab percetakan

© 2018

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
Dilarang keras menerjemahkan, memfotokopi,
atau memperbanyak sebagian atau seluruh isi
buku ini **tanpa izin tertulis** dari penerbit

Kata Pengantar

Sesaat adalah napas yang takkan kembali
alk, 2018

Alhamdulillah puji dan syukur dipanjatkan kehadiran Allah SWT atas keimanan dan keilmuan serta kesempatan yang diberikan atas penulisan buku ini. Shalawat dan salam semoga tercurah kepada Nabi Muhammad SAW, kepada keluarga, para sahabat, dan kita semua yang, insya Allah, tetap istiqomah di jalan yang telah ditempuh dan dicontohkan oleh beliau SAW. Insya Allah buku ini dapat membantu mahasiswa dalam memahami dasar-dasar kimia anorganik.

Buku kimia anorganik ini membahas tentang struktur dan kereaktifan anorganik, dengan rujukan utama adalah *Descriptive Inorganic Chemistry*, Canham dan *Inorganic Chemistry*, Housecroft. Isi buku ini merupakan materi dari mata kuliah struktur dan kereaktifan kimia anorganik yang diberikan di semester 3 baik terhadap mahasiswa Program Studi Kimia maupun Program Studi Pendidikan Kimia di Perguruan Tinggi, khususnya di Jurusan Kimia Universitas Negeri Gorontalo. Materi pokok buku ini adalah struktur atom, sifat periodik unsur, ikatan kovalen, ikatan logam, ikatan ion, termodinamika anorganik, sistem pelarut dan perilaku asam-basa, dan oksidasi reduksi.

Setiap bab didahului sajian contoh aplikasi dan perbandingan materi terkait dengan kehidupan sehari-hari, sebelum dituliskan tujuan pembelajaran, dan pembahasan materi pokoknya. Di akhir setiap bab diberikan kuis dan latihan soal. Buku ini juga dilengkapi dengan pembahasan perangkat lunak yang digunakan dalam pemodelan dan simulasi kimia, seperti Orbital Viewer, VESTA (3D *visualization program for structural models, volumetric data*), dan *General Utility Lattice Program* (GULP). Perangkat lunak yang dapat diunduh secara gratis di website tersebut dapat digunakan dalam pembelajaran kimia untuk menghadapi era Revolusi Industri 4.0. Sebagai pelengkap buku

ini yang mendukung era industri tersebut, maka diberikan juga link video pembelajaran terkait dengan materi kimia anorganik ini.

Lima bulan penulisan buku ini, dengan memanfaatkan waktu setelah perkuliahan, dan kegiatan akademik di Jurusan Kimia UNG. Durasi penulisan ini sungguh belumlah cukup untuk menghasilkan buku yang sangat berkualitas. Di tahun berikut, insya Allah, buku ini akan disempurnakan dengan materi lebih mendalam dan bahasa yang lebih mudah dipahami oleh mahasiswa. Kesempatan pertama yang diberikan oleh Direktorat Jenderal Pembelajaran dan Kemahasiswaan (Belmawa) Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi (Ristekdikti) melalui Hibah Penulisan Buku Ajar 2018, penulis manfaatkan sebagai "gaya dorong mood" penulis untuk menghasilkan buku ini dan karya yang akan lahir di masa-masa era Industri 4.0 ini.

Terima kasih kepada Direktorat Belmawa yang telah membiayai penulisan buku ini, kepada orang tua, BuDhe, guru-guruku, dosen, dan mahasiswa yang telah membantu dan berinteraksi dengan penulis dalam penyusunan buku ini. Semoga Allah SWT dapat meninggikan derajat kita sebagai orang-orang yang beriman dan berilmu.

Gorontalo, 23 November 2018

Alk

Daftar Isi

KATA PENGANTAR	V
DAFTAR ISI	VII
BAB 1. STRUKTUR ELEKTRONIK	1
1.1 STRUKTUR ELEKTRONIK	2
1.2 PERSAMAAN GELOMBANG SCHRODINGER	4
1.3 BILANGAN KUANTUM	9
1.4 BENTUK ORBITAL ATOM.....	12
1.5 ATOM POLIELEKTRON	16
1.6 KONFIGURASI ELEKTRON ION	21
1.7 SIFAT MAGNETIK ATOM	22
BAB 2. SISTEM PERIODIK UNSUR	30
2.1 KLASIFIKASI UNSUR-UNSUR	31
2.2 SIFAT-SIFAT PERIODIK UNSUR.....	34
BAB 3. IKATAN KOVALEN	53
3.1 PENGENALAN TENTANG ORBITAL MOLEKUL	54
3.2 ORBITAL MOLEKUL DIATOMIK PERIODE 1.....	56
3.3 ORBITAL MOLEKUL DIATOMIK PERIODE 2.....	58
3.4 ORBITAL MOLEKUL DIATOMIK HETERONUKLIR.....	60
3.5 STRUKTUR LEWIS	62
3.6 TEORI VSEPR	69
3.7 TEORI IKATAN VALENSI	73
BAB 4. IKATAN LOGAM	88
4.1 PENGERTIAN DAN SIFAT-SIFAT LOGAM	89
4.2 MODEL IKATAN LOGAM MENURUT TEORI ORBITAL MOLEKUL.....	96
4.3 SEL SATUAN DAN STRUKTUR KRISTAL LOGAM.....	99
4.4 ALLOI.....	101
BAB 5. IKATAN ION	113
5.1 SIFAT SENYAWA ION.....	114
5.2 MODEL IONIK DAN UKURAN ION-ION	115
5.3 KECENDERUNGAN JEJARI ION	116
5.4 KECENDERUNGAN TITIK LELEH	116

5.5	POLARISASI DAN KOVALENSI.....	117
5.6	HIDRASI ION-ION	118
5.7	KISI ION	119
5.8	STRUKTUR KRISTAL YANG MELIBATKAN ION POLIATOMIK	124
5.9	ATURAN PAULING UNTUK STRUKTUR KRISTAL.....	125
BAB 6.	TERMODINAMIKA ANORGANIK.....	135
6.1	TERMODINAMIKA PEMBENTUKAN SENYAWA.....	137
6.2	PEMBENTUKAN SENYAWA IONIK.....	144
6.3	SIKLUS BORN-HABER.....	145
6.4	TERMODINAMIKA PROSES PELARUTAN SENYAWA IONIK	147
6.5	PERUBAHAN ENERGI PROSES PELARUTAN	149
6.6	PEMBENTUKAN SENYAWA KOVALEN.....	151
BAB 7.	SISTEM PELARUT DAN SIFAT ASAM BASA.....	160
7.1	PELARUT	161
7.2	ASAM BASA BOWEN-LOWRY.....	166
7.3	ASAM BASA LEWIS	167
7.4	ASAM BASA LUX DAN FLOOD	170
7.5	ASAM BASA KERAS LUNAK (HSAB).....	171
BAB 8.	REDUKSI OKSIDASI.....	181
8.1	PENGERTIAN	182
8.2	MENENTUKAN BILANGAN OKSIDASI DARI KEELEKTRONEGATIFAN.....	183
8.3	PERBEDAAN BILANGAN OKSIDASI DAN MUATAN FORMAL.....	187
8.4	ASPEK KUANTITATIF SETENGAH REAKSI	188
8.5	POTENSIAL ELEKTRODA SEBAGAI FUNGSI TERMODINAMIKA.....	190
8.6	DIAGRAM LATIMER	192
8.7	DIAGRAM FROST	195
8.8	DIAGRAM POURBAIX	197
DAFTAR PUSTAKA.....		205
INDEKS		207

Bab 1. Struktur Elektronik

Menakjubkan! Kaabah, rumah Allah, sebagai pusat bumi di dunia yang fana ini dikunjungi oleh ribuan bahkan jutaan manusia untuk tawaf (bergerak mengelilingi kaabah) sebagai

bagian syarat wajib bagi yang melaksanakan umrah dan haji. Susunan teratur ditunjukkan oleh manusia di sekitar Kaabah.

Manusia bergerak mengelilingi kaabah pada lintasan tertentu dan arah yang sama. Setiap orang yang tawaf ingin menyentuh hajar aswad yang ada di dalam dinding kaabah, karena ingin meraih keutamaan hajar yang didapatkan dari surga itu.

Bayangkan jika formasi manusia dan arah gerakannya tidak teratur di sekitar Kaabah? Kekacauanlah

yang terjadi. Silih berganti manusia datang ke Mekkah hanya untuk melaksanakan umrah atau tawaf; (sungguh luar biasa) tidak pernah sesaat pun Kaabah kosong dari orang-orang yang tawaf di sekitarnya. Kalau Kaabah adalah pusat bumi, orang mendatangnya silih berganti, kemudian kembali ke kampung halamannya. Pertanyaannya; dimanakah “alamat” manusia ketika “tereksitasi”? Elektron dalam atom juga menempati ruang tertentu dan bergerak mengelilingi inti secara teratur. Bagaimanakah struktur elektron di sekitar inti atom? Elektron yang terus bergerak, dimanakah alamatnya yang paling mungkin kita temukan? Temukan jawabanya pada materi struktur elektronik berikut.



Gambar 1.1 Kaabah sebagai pusat bumi di-tawafi oleh umat manusia pada kegiatan umrah dan haji. Orang-orang secara teratur bergerak mengelilingi kaabah (tawaf) dengan arah yang sama dan lintasan tertentu. Struktur ini seperti struktur atom dengan elektron yang bergerak di sekitar inti atom. (diambil dari <https://www.samaa.tv>)

Tujuan Pembelajaran

1. Mahasiswa mampu memahami persamaan Schrödinger dan signifikansinya
 2. Mahasiswa mampu menjelaskan fungsi gelombang radial, fungsi distribusi radial, dan fungsi gelombang angular
 3. Mahasiswa mampu menjelaskan pengertian orbital
 4. Mahasiswa mampu menjelaskan perilaku elektron berdasarkan bilangan kuantum
 5. Mahasiswa mampu menggambarkan fungsi distribusi radial dengan menggunakan excel
 6. Mahasiswa mampu menjelaskan bentuk-bentuk orbital atom dan menggambarannya dengan menggunakan orbital viewer
 7. Mahasiswa mampu meramalkan konfigurasi elektron pada keadaan dasar (tingkat energi terendah)
 8. Mahasiswa mampu menggambarkan
 9. Mahasiswa mampu menjelaskan dan meramalkan sifat magnetik dari suatu atom
-

1.1 Struktur Elektronik

Pengetahuan tentang struktur elektronik dikenal pertama kali berdasarkan pengamatan Isaac Newton (tahun 1700) terhadap fenomena pantulan sinar matahari melalui prisma yang menghasilkan spektrum warna. Tahun 1860, Robert Bunsen mengamati adanya emisi dari api dan gas, yang berupa deret spektrum garis-garis berwarna, yang tidak kontinu. Tahun 1885, Balmer mempelajari garis-garis emisi tampak dari atom hidrogen, dan ia menemukan hubungan matematik antara panjang gelombang. Hubungan tersebut dirumuskan oleh Rydberg pada tahun 1888, dengan persamaan:

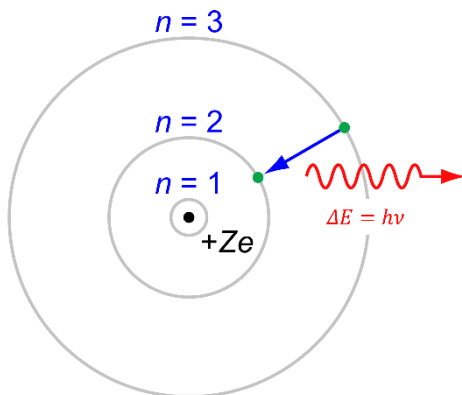
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad 1.1$$

dimana λ adalah panjang gelombang garis emisi, R_H adalah tetapan Rydberg serta n_f dan n_i adalah bilangan bulat. Untuk garis tampak

Balmer dan Rydberg, nilai n_f adalah 2. Rumus Rydberg didukung oleh Lyman pada tahun 1906, berdasarkan temuan deret garis-garis spektrum ultra-ungu jauh dari hidrogen, dengan nilai $n_f = 1$. Di tahun 1908, Paschen menemukan garis-garis hidrogen infra merah jauh yang sesuai dengan persamaan di atas, dan nilai $n_f = 3$.

Pada tahun 1913, Niels Bohr sadar akan karya Balmer dan Rydberg. Pada waktu itu, Bohr menggabungkan model elektron dalam atom Rutherford dan teori kuantum Max Planck tentang pertukaran energi. Bohr menyimpulkan bahwa elektron mengelilingi inti atom pada jarak tertentu, dan ketika elektron berpindah dari kulit orbit tinggi ke rendah, maka atom akan memancarkan radiasi elektromagnetik khas.

Rydberg telah merumuskan persamaannya berdasarkan pengamatan eksperimen dari spektrum emisi atom hidrogen. Bohr menurunkan persamaan



Gambar 1.2 Model Bohr-Rydberg tentang kulit-elektron dari atom. Tingkat energi ditunjukkan dengan n ; $n=1, 2$, dan 3 .

dimaksud berdasarkan teori kuantum, yang menunjukkan teori tersebut sesuai dengan kenyataan. Oleh karena itu, seluruh konsep tingkat energi elektron dapat diketahui melalui persamaan Rydberg. Atom-atom yang tereksitasi dengan nilai bilangan kuantum utama (n) sangat tinggi dinamakan dengan atom-atom Rydberg. Namun, model Rutherford-Bohr memiliki sejumlah kelemahan. Sebagai contoh, spektrum atom multielektron memiliki garis-garis yang jauh lebih banyak daripada garis-garis spektrum model sederhana dari Bohr. Model Bohr juga tidak dapat menjelaskan pemisahan garis-garis spektrum dalam medan magnet (fenomena yang dikenal sebagai efek

Zeeman). Kemudian, muncul model mekanika kuantum yang sangat berbeda dengan model di atas, untuk menjelaskan struktur elektronik dari atom dan fenomenanya.

1.2 Persamaan Gelombang Schrodinger

Suatu partikel yang bergerak dalam medan potensial, V akan memiliki energi total, E sebesar:

$$E = T + V \quad 1.2$$

dimana T adalah energi kinetik partikel. Energi kinetik suatu partikel yang bergerak dengan massa m dan kecepatan v dinyatakan dengan persamaan:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m^2v^2}{2m} \quad 1.3$$

Persamaan energi kinetik tersebut terkait dengan persamaan gelombang de Broglie:

$$T = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad 1.4$$

Gerakan partikel memiliki sifat gelombang, sehingga panjang gelombang de Broglie pada persamaan di atas dapat diganti, dan diperoleh persamaan energi kinetik partikel:

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi^2}{dx^2} \quad 1.5$$

Jika partikel bergerak dalam medan potensial, V maka energi kinetik partikel dinyatakan dengan $T = E - V$ atau

$$-V = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi^2}{dx^2} \quad 1.6$$

Penyusunan ulang persamaan tersebut menghasilkan

$$\frac{d^2\psi^2}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad 1.7$$

Dengan menggunakan dualitas gelombang-partikel, Erwin Schrödinger mengembangkan persamaan diferensial parsial untuk merepresentasikan perilaku elektron di sekitar inti atom. Bentuk persamaan tersebut, untuk atom satu elektron, menunjukkan hubungan antara fungsi gelombang elektron ψ , energi total E , dan energi potensial V dari sistem. Turunan kedua dari persamaan Schrödinger fungsi gelombang dengan koordinat Cartesian x , y , dan z ; massa elektron m , dan konstanta Planck, h .

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\Psi = 0 \quad 1.8$$

Solusi persamaan tersebut sangat penting untuk kimia anorganik. Kuadrat fungsi gelombang tersebut, ψ^2 menggambarkan probabilitas menemukan elektron di sekitar inti atom. Ada sejumlah solusi persamaan di atas, dan setiap solusi menggambarkan orbital yang berbeda. Setiap orbital adalah unik, yang didefinisikan dengan bilangan kuantum.

Fungsi gelombang (Ψ) adalah fungsi matematika yang memiliki informasi secara detail tentang perilaku elektron. Suatu fungsi gelombang terdiri dari komponen radial, $R(r)$ dan komponen angular, $A(\theta, \phi)$ yang direpresentasikan pada persamaan berikut:

$$\psi_{Cartesian}(x, y, z) = \psi_{radial}(r)\psi_{angular}(\theta, \phi) = R(r)A(\theta, \phi) \quad 1.9$$

Komponen radial pada persamaan di atas bergantung pada bilangan kuantum n dan l , sementara komponen sudut bergantung pada bilangan kuantum l dan m , sehingga setiap komponen masing-masing dapat ditulis $R_{n,l}(r)$ dan $A_{l,m}(\theta, \phi)$.

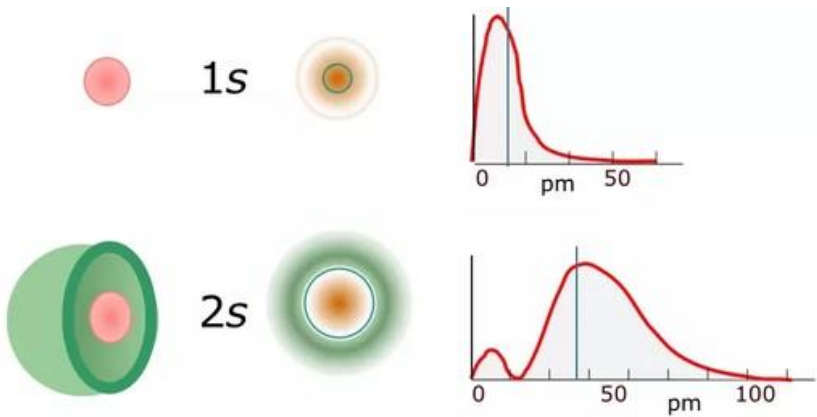
Fungsi Gelombang Radial

Bentuk persamaan matematika dari beberapa fungsi gelombang atom hidrogen dituliskan dalam Tabel 1.1.

Tabel 1.1 Solusi persamaan Schrodinger orbital 1s, 2s, dan 2 p dari atom hidrogen

Orbital atom	n	l	m	$R_{n,l}(r)$	$A_{l,m}(\theta, \phi)$
1s	1	0	0	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2s	2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2p _x	2	1	+1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin\theta\cos\phi)}{2\sqrt{\pi}}$
2p _z	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}\cos\phi}{2\sqrt{\pi}}$
2p _y	2	1	-1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin\theta\sin\phi)}{2\sqrt{\pi}}$

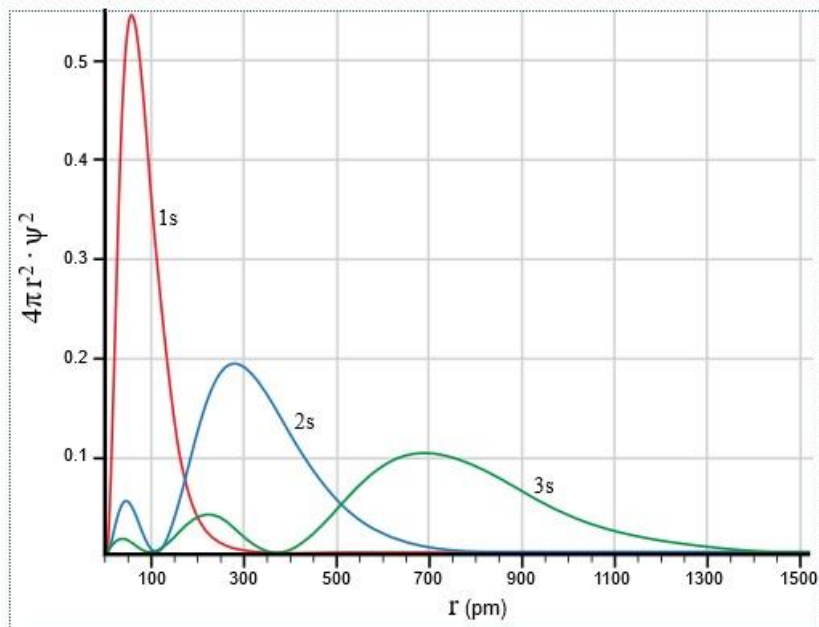
Kita dapat melihat Tabel 1.1 bahwa bagian fungsi radial menurun secara eksponensial dengan kenaikan r , namun kenaikan tersebut lebih kecil untuk $n = 2$ dibandingkan dengan $n = 1$. Hal ini berarti bahwa lektron lebih jauh dair inti dengan kenaikan n . Pola ini berlaku juga untuk nilai n yang lebh tinggi. Fungsi gelombang radial yang menunjukkan penurunan secara eksponensial dapat dilihat pada gambar fungsi radial 1s dan 2s berikut:



Gambar 1.3 Plot fungsi gelombang radial terhadap jarak r dari inti untuk orbital 1s dan 2s dari atom hidrogen. Inti pada jarak $r = 0$.

Fungsi Distribusi Radial

Bagaimana orbital atom direpresentasikan dalam ruang 3-dimensi? "Alamat" elektron dalam volume ruang dideskripsikan melalui kebolehjadiannya. Fungsi matematika yang menyatakan itu adalah kuadrat fungsi gelombang, ψ^2 . Dengan menentukan nilai ψ^2 pada suatu titik di sekitar inti atom, maka kita dapat mendefinisikan *surface boundary* dalam volume ruang di mana elektron 95% berada. Fungsi radial adalah bagian dari fungsi gelombang, yang menggambarkan kerapatan kebolehjadian, yaitu fungsi distribusi radial. Contoh; fungsi distribusi radial orbital 1s, 2s, dan 3s dari atom hidrogen seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.3. Masing-masing fungsi orbital tersebut bernilai nol pada inti atom, $r = 0$. Karena fungsi bergantung pada $R(r)^2$, maka lainnya selalu positif, yang berlawanan dengan nilai fungsi radial $R(r)$ menunjukkan paling kurang satu nilai maksimum dimana elektron memiliki kebolehjadian tertinggi ditemukan. Titik dimana $4\pi r^2 R(r)^2 = 0$ berhubungan dengan simpul radial (bidang radial) dimana elektron tidak ditemukan.



Gambar 1.4 Fungsi distribusi radial untuk orbital 1s, 2s, dan 3s atom hidrogen.

Fungsi Gelombang Angular

Fungsi gelombang angular orbital bergantung pada nilai θ dan ϕ , kecuali orbital s. Oleh karena itu, orbital s bentuknya simetri sferik terhadap inti atom. Fungsi $A(\theta, \phi)$ dari orbital p_z hanya bergantung pada θ , tidak bergantung pada ϕ , sementara kedua orbital p yang degenerasi dengan orbital p_z , yaitu p_x dan p_y bergantung pada kedua sudut tersebut. Penjelasan berikut tentang fungsi gelombang angular dapat dilihat pada bagian 1.4.

1.3 Bilangan Kuantum

Bilangan kuantum terdiri dari empat, yaitu bilangan kuantum utama (n), bilangan kuantum momentum sudut (l), bilangan kuantum magnetik (m), dan bilangan kuantum spin (s).

Bilangan Kuantum Utama

Bilangan kuantum utama (n) dalam teori kuantum sama dengan n dalam teori Bohr. Namun, dalam teori Bohr n menunjukkan tingkat energi kulit, sedangkan dalam teori kuantum, n menunjukkan tingkat energi orbital atau ukuran orbital. Nilai n adalah bilangan bulat dari 1 sampai ∞ (tak hingga). Bilangan kuantum ini juga berhubungan dengan jarak rata-rata elektron (dalam orbital tertentu) dari inti atom. Semakin besar nilai n , maka jarak rata-rata elektron (dalam orbital) dari inti semakin besar, sehingga ukuran orbital semakin besar pula.

Bilangan Kuantum Momentum Sudut

Bilangan kuantum momentum sudut (l) merepresentasikan bentuk orbital. Nilai l ditulis dengan huruf $s, p, d, f, \dots$ sebagaimana berikut ini:

l	0	1	2	3	4	5
Nama orbital	s	p	d	f	g	h

Huruf s, p, d , dan f masing-masing berasal dari kata *sharp*, *principal*, *diffuse*, dan *fundamental*. Nilai bilangan kuantum azimut (l) bergantung pada nilai bilangan kuantum utama (n). Jika bilangan kuantum utama adalah n , maka nilai l yang mungkin adalah 0 sampai $(n - 1)$. Untuk $n = 1$, maka l hanya memiliki satu nilai yang mungkin, yaitu $(n - 1) = (1 - 1) = 0$. Jika nilai $n = 3$, maka tiga nilai l yang mungkin adalah 0, 1, dan 2. Kumpulan orbital dengan nilai n yang sama dinamakan kulit. Satu atau lebih orbital dengan nilai n dan l yang sama disebut subkulit. Contoh,

kulit dengan $n = 2$, terdiri dari dua subkulit, yaitu $l = 0$ dan 1 ; yang ditulis $2s$ dan $2p$, dimana angka 2 menunjukkan n , dan huruf s dan p menunjukkan nilai l .

Bilangan Kuantum Magnetik

Bilangan kuantum magnetik (m) menggambarkan orientasi orbital dalam ruang. Dalam suatu subkulit, nilai bilangan kuantum magnetik (m) bergantung pada nilai bilangan kuantum momentum sudut (l). Bilangan kuantum bernilai dari $+l$ ke 0 (nol) kemudian ke $-l$ yang ditulis sebagai berikut:

$$+l, (+l - 1), \dots, 0, \dots, (-l + 1), -l$$

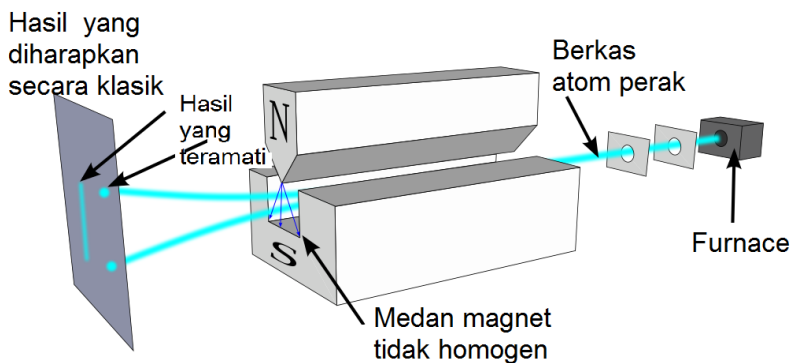
Jika bilangan kuantum momentum sudut adalah l , maka banyaknya nilai m adalah $(2l + 1)$. Banyaknya nilai m itu mengindikasikan banyaknya orbital dalam suatu subkulit dengan nilai l tertentu. Contoh, untuk $l = 1$ (orbital p), maka banyaknya nilai m adalah $((2 \times 1) + 1) = 3$ (jumlah orbital), yang terdiri dari $(+1, 0, -1)$. Dalam ruang 3D, ketiga orbital tersebut adalah orbital p_x , p_y , dan p_z .

Bilangan Kuantum Spin

Hasil eksperimen tentang spektrum emisi hidrogen dan atom-atom sodium menunjukkan bahwa garis-garis dalam spektrum emisi dapat dipisahkan dengan cara pemberian medan magnetik eksternal. Jika elektron berputar pada sumbunya, sebagaimana bumi yang berputar mengelilingi matahari, maka sifat medan magnetiknya dapat diperhitungkan. Menurut teori elektromagnetik, suatu muatan yang berputar akan membangkitkan suatu medan magnetik, dan gerakan ini yang menyebabkan elektron berperilaku seperti suatu magnet. Oleh karena itu, muncullah bilangan kuantum keempat, yaitu bilangan kuantum spin elektron (s). Elektron dalam orbital tidak hanya bergerak di sekitar inti, tetapi juga berputar mengelilingi sumbunya. Arah perputaran elektron terdiri dari dua, yaitu searah jarum jam dan

berlawanan jarum jam. Bilangan kuantum spin (s) menyatakan perputaran itu, yang nilainya $+\frac{1}{2}$ dan $-\frac{1}{2}$. Tingkat energi keduanya adalah sama, dan tanda negatif atau positif hanya untuk membedakan yang satu dengan yang lain.

Spin elektron tersebut dibuktikan dengan eksperimen yang dilakukan oleh Stern–Gerlach Gambar 1.5; berkas atom-atom gas dari perak yang dibangkitkan dalam *furnace* panas diarahkan ke medan magnet tak-homogen. Interaksi antara elektron dan medan magnet menyebabkan berkas atom-atom dibelokkan dari jalur garis lurus. Oleh karena gerakan spin adalah random sempurna, maka elektron-elektron dari $\frac{1}{2}$ atom akan berputar pada satu arah dan elektron-elektron dari $\frac{1}{2}$ atom lainnya berputar dengan arah yang berlawanan. Kedua spot yang intensitasnya sama itu teramati pada layar sebagaimana gambar berikut.



Gambar 1.5 Eksperimen Stern–Gerlach gerakan spin elektron. Berkas atom perak melewati medan magnet tak-homogen, kemudian dibelokkan ke atas dan ke bawah bergantung pada spinnya. (diadaptasi dari https://en.wikipedia.org/wiki/Stern-Gerlach_experiment)

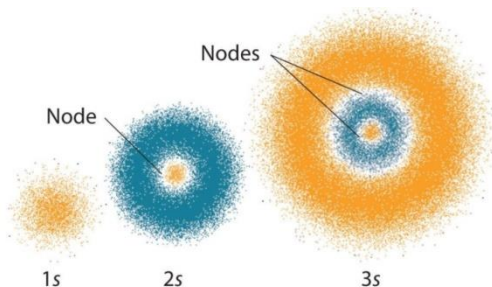
Tabel 1.2 Hubungan Antara Bilangan Kuantum dan Orbital Atom

n	l	m	Jumlah Orbital	Orbital Atom
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
		1, 0, -1	3	2p _x , 2p _y , 2p _z
3	0	0	1	3s
	1	+1, 0, -1	3	3p _x , 3p _y , 3p _z
	2	+2, +1, 0, -1, -2	5	3d _{xy} , 3d _{xz} , 3d _{yz} , 3d _{x²-y²} , 3d _{z²}

1.4 Bentuk Orbital Atom

Orbital s

Orbital s adalah fungsi gelombang dengan $\ell = 0$. Orbital ini memiliki distribusi sudut yang seragam di setiap sudutnya. Itu artinya, orbital s berbentuk simetris bulat di sekitar inti atom,



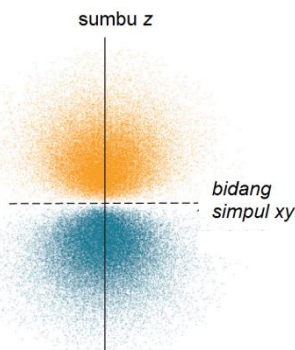
Gambar 1.6 Bentuk orbital s dan distribusi radialnya (diadaptasi dari <http://quantumnumbers.weebly.com>)

seperti bola berongga dengan inti di pusatnya. Ketika tingkat energi meningkat, elektron berada lebih jauh dari inti atom, sehingga ukuran orbital menjadi lebih besar. Urutan ukuran orbital s adalah $1s < 2s < 3s$, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.6. Orbital energi yang lebih tinggi seperti 3s ($n = 3$, $\ell = 0$) memiliki "simpul (node)" ada jarak tertentu. Ini adalah jarak di mana elektron memiliki probabilitas nol. Ini adalah konsekuensi dari sifat seperti-gelombang dari elektron. Dengan demikian ada daerah dalam ruang di mana amplitudo (probabilitas) adalah nol. Anda dapat melihat ini dengan jelas dalam fungsi distribusi

radial untuk 3s. Ada sebuah simpul pada dua jarak jauhnya dari nukleus ($r = 0$). Catatan: probabilitasnya nol pada nukleus juga tetapi ini adalah hasil dari volume yang sangat kecil pada $r = 0$ bukan node radial.

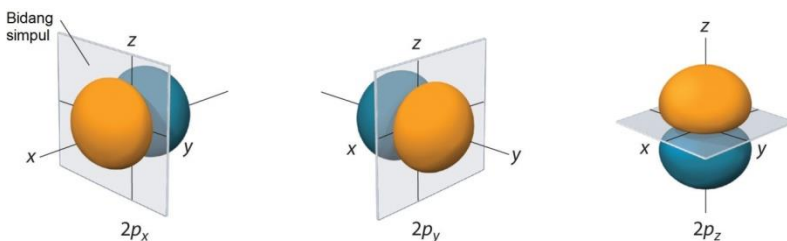
Orbital p

Orbital yang berbentuk bola simetris hanya orbital s , dengan nilai $l = 0$. Ketika nilai l meningkat, maka jumlah orbital dalam subkulit meningkat, dan bentuk orbital menjadi lebih kompleks. Contoh, jika nilai $l = 1$, orbital p (seperti orbital p_z), membentuk dua cuping yang pada bagian tengah memiliki kerapatan elektron nol seperti ditunjukkan pada Gambar 1.7. Karena orbital ini memiliki dua cuping densitas elektron sepanjang sumbu z , dengan kerapatan elektron nol dalam



Gambar 1.7 Orbital p_z yang berbentuk dua cuping dengan bagian tengah memiliki kerapatan elektron nol.

bidang xy (bidang simpul), maka dinamakan sebagai orbital p_z . Dua orbital p lainnya memiliki bentuk yang identik, tetapi letaknya di sepanjang sumbu x untuk orbital p_x dan sumbu y untuk orbital p_y , sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1.8 berikut.



Gambar 1.8 Distribusi Probabilitas Elektron untuk Orbital Hidrogen 2p. Bidang nodal dari kepadatan elektron nol memisahkan dua cuping orbital 2p. (fase fungsi gelombang positif berwarna oranye dan negatif berwarna biru [3 (chem.libretexts.org)

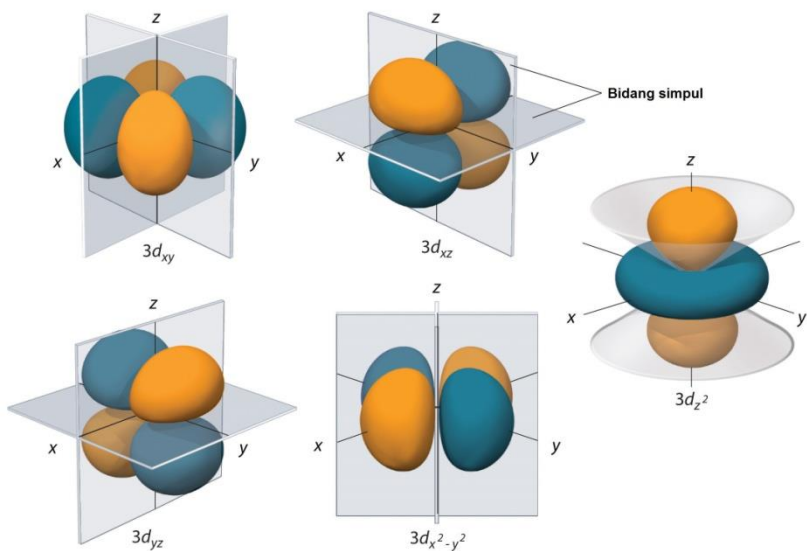
Perhatikan bahwa setiap orbital $2p$ hanya memiliki satu bidang simpul. Dalam setiap kasus, fasa fungsi gelombang untuk masing-masing orbital $2p$ adalah positif untuk cuping yang mengarah sepanjang sumbu positif dan negatif untuk cuping yang mengarah sepanjang sumbu negatif. Ingat! Tanda-tanda ini sesuai dengan fase gelombang yang menggambarkan gerakan elektron, bukan muatan positif atau negatif. Tiga ekuivalen orbital $2p$ atom hidrogen yang ditunjukkan di atas mencakup 90% dari probabilitas elektron total untuk orbital $2p_x$, $2p_y$, dan $2p_z$. Setiap orbital berorientasi sepanjang sumbu yang ditunjukkan oleh subskrip dan bidang simpul yang tegak lurus terhadap sumbu tersebut membagi dua orbital $2p$. Fasa fungsi gelombang positif (oranye) di ruang di mana x , y , atau z adalah positif dan fasa fungsi gelombang negatif (biru) di mana x , y , atau z negatif.

Pada kasus atom multielektron, bentuk geometris memberikan petunjuk penting tentang orbital mana yang akan ditempati oleh elektron-elektron. Karena elektron-elektron menempati orbital p yang berbeda secara geometri antara satu dan lainnya, maka tolakan antar elektron akan kecil dibandingkan dengan dua elektron berada dalam orbital p yang sama. Jadi, ketika orbital p terisi, akan sangat menguntungkan untuk menempatkan satu elektron terlebih dahulu ke setiap orbital p , bukan menempatkan dua elektron sekaligus dalam satu orbital. Sama seperti orbital s , ukuran dan kompleksitas orbital p untuk setiap atom meningkat ketika bilangan kuantum utama n meningkat.

Orbital d

Subkulit dengan $l = 2$ memiliki lima orbital d ; dimana kulit pertama yang memiliki subkulit d adalah ketika bilangan kuantum utama (n) = 3. Kelima orbital tersebut adalah $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ dengan nilai -2 , -1 , 0 , $+1$, dan $+2$. Contoh orbital hidrogen $3d$, yang ditunjukkan pada Gambar 1.9, memiliki bentuk lebih kompleks daripada orbital $2p$. Kelima orbital $3d$ mengandung dua permukaan simpul, dibandingkan dengan setiap orbital p yang hanya memiliki satu permukaan simpul,

dan orbital s tidak memiliki permukaan tersebut. Tiga orbital d memiliki cuping kerapatan elektron dengan orientasi antara bidang x dan y , x dan z , dan y dan z yang masing-masing disebut sebagai orbital $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, dan $3d_{yz}$. Orbital d keempat yang memiliki cuping yang terletak di sepanjang sumbu x dan y adalah orbital $3d_{x^2-y^2}$. Orbital $3d$ kelima, yang disebut orbital $3d_{z^2}$, memiliki bentuk yang unik: terlihat seperti orbital $2p_z$ dikombinasikan dengan donat, tambahan probabilitas elektron yang terletak di bidang xy . Meskipun bentuknya aneh, orbital $3d_{z^2}$ secara matematis setara dengan empat lainnya dan memiliki energi yang sama.

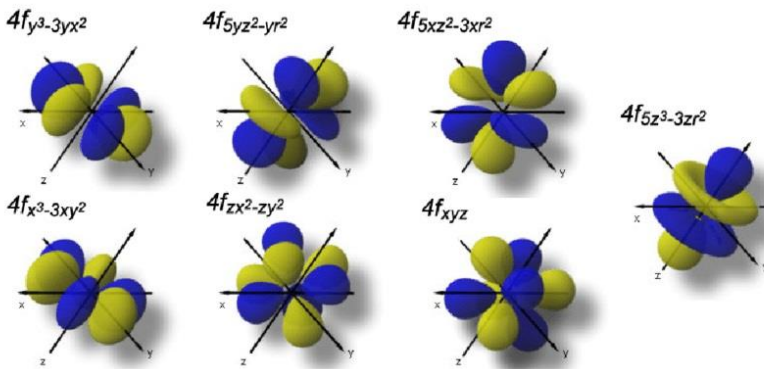


Gambar 1.9 Kelima orbital $3d$ yang serupa dari atom hidrogen; empat dari lima orbital $3d$ memiliki empat cuping yang disusun dalam bidang yang dipotong oleh dua bidang simpul tegak lurus. Keempat orbital ini memiliki bentuk yang sama tetapi orientasi yang berbeda. Orbital $3d$ kelima, $3d_{z^2}$, memiliki bentuk yang berbeda meskipun secara matematis setara dengan yang lain. Fasa fungsi gelombang untuk cuping dibedakan oleh warna: oranye untuk positif dan biru untuk negatif. (chem.libretexts.org)

Berbeda dengan orbital p , fasa fungsi gelombang untuk orbital d adalah sama untuk pasangan-pasangan cuping yang bertolak belakang. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.9, fasa fungsi gelombang positif untuk dua cuping orbital $3d_{z^2}$ yang terletak di sepanjang sumbu z , sedangkan fasa fungsi gelombang negatif untuk cincin donat dalam bidang xy . Seperti orbital s dan p , ketika n meningkat, ukuran orbital d meningkat, tetapi bentuk keseluruhan tetap sama dengan yang digambarkan pada Gambar 1.9.

Orbital f

Orbital f lebih rumit daripada orbital d . Orbital ini terdiri dari tujuh orbital, dimana sebanyak empat orbital memiliki delapan cuping. Tiga yang lain terlihat seperti $3d_{z^2}$ mengitari orbitnya tetapi memiliki dua donat berbentuk gelang daripada yang lainnya. Orbital ini jarang terlibat dalam ikatan.

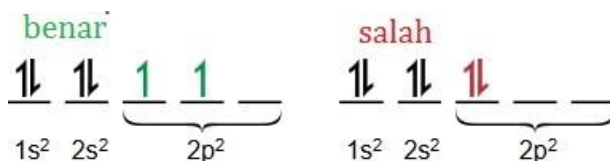


Gambar 1.10 Orbital f empat orbital memiliki delapan cuping. Tiga yang lain terlihat seperti $3d_{z^2}$ mengitari orbitnya (commons.wikimedia.org)

1.5 Atom Polielektron

Distribusi elektron-elektron dalam orbital-orbital dari suatu atom harus mematuhi aturan berikut:

1. **Prinsip Aufbau.** Gagasan sederhana ini menyatakan bahwa elektron-elektron dalam suatu atom berada dalam keadaan dasar (*ground state*), menempati orbital-orbital berenergi terendah sehingga total energi elektron terminimalisasi. Menurut prinsip ini, konfigurasi elektron dari suatu atom diisi satu per satu sampai total elektron dari suatu unsur tercapai.
2. **Prinsip larangan Pauli**, yaitu tidak ada dua elektron dalam suatu atom yang memiliki empat bilangan kuantum yang sama. Setiap orbital yang hanya berisi dua elektron memiliki tiga bilangan kuantum yang sama (n , l , dan m), namun satu bilangan kuantum berbeda (s), dengan nilai $+\frac{1}{2}$ dan $-\frac{1}{2}$.
3. **Aturan Hund.** Aturan Hund menerangkan bagaimana elektron dalam atom harus ditempatkan ke orbital degenerasi (memiliki tingkat energi sama). Secara teknis aturan Hund mengatakan bahwa konfigurasi keadaan dasar, dengan energi terendah, dicapai jika elektron ditempatkan ke dalam orbital yang terpisah sebelum ditempatkan ke orbital yang sama.



Gambar 1.11 Konfigurasi elektron yang memenuhi aturan Hun dan tidak

Gambar di atas dengan panah atas dan bawah untuk spin elektron adalah penyederhanaan kasar dari realitas mekanika kuantum. Namun, penyederhaan itu dapat memprediksi beberapa sifat terukur untuk atom seperti jumlah elektron yang tidak berpasangan. Dengan demikian aturan Hund memiliki implikasi untuk memprediksi sifat-sifat atom dengan elektron berpasangan dan atau tidak (khususnya dengan interaksi dengan medan magnet).

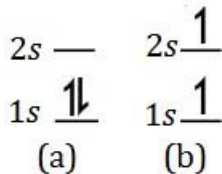
Konfigurasi elektron yang paling sederhana adalah konfigurasi atom hidrogen yang memiliki satu elektron saja. Menurut prinsip Aufbau, elektron tunggal atom H akan menempati orbital 1s, sebagai konfigurasi keadaan dasar. Elektron pada orbital tersebut akan naik ke tingkat energi lebih tinggi jika diberikan energi. Tingkat energi yang lebih tinggi dari tingkat energi dasar disebut sebagai tingkat energi

(keadaan) tereksitasi. Konfigurasi elektron dari atom hidrogen ditunjukkan pada Gambar 1.12.



Gambar 1.12 Konfigurasi elektron atom hidrogen

Dimana panah berkepala-setengah menunjukkan arah spin elektron dan superskript menunjukkan jumlah elektron. Bagaimana konfigurasi elektron pada orbital 1s yang memiliki dua elektron? Konfigurasi ini akan memiliki dua pilihan, yaitu (1) kedua elektron menempati orbital yang sama dengan konfigurasi $1s^2$ atau (2) elektron kedua menempati kulit kedua dalam orbital 2s, sehingga konfigurasi menjadi $1s^1 2s^1$, seperti ditunjukkan pada Gambar 1.13 berikut.



Gambar 1.13 Konfigurasi atom helium

Berdasarkan gambar di atas, konfigurasi (a) kedua elektron menempati volume ruang orbital yang sama yang akan menyebabkan kedua elektron yang bermuatan sama (negatif) akan saling tolak menolak

sehingga diperlukan energi untuk memasangkan elektron dalam satu ruang tersebut. Energi itu disebut dengan *pairing energy*. Namun perlu diingat bahwa orbital dengan kerapatan tinggi yang dekat dengan inti atom akan menyebabkan elektron akan lebih kuat ditarik oleh inti atom. Dalam kasus ini, gaya tarik inti lebih besar dibandingkan dengan gaya tolak antar elektron dalam ruang yang sama, sehingga konfigurasi keadaan dasar untuk helium adalah $1s^2$, sesuai Gambar 1.13(b).

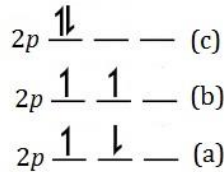
Mari kita lihat konfigurasi elektron berilium yang memiliki empat elektron! Manakah konfigurasi keadaan dasar?

a. $1s^2 2s^2$

b. $1s^2 2s^1 2p^1$

Dua elektron yang menempati ruang yang sama dalam orbital s seperti pada pilihan (a) akan menyebabkan adanya gaya tolak elektrostatis antara elektron. Jika satu elektron pada orbital $2s$ tersebut menempati orbital $2p$ seperti pilihan (b), maka elektron butuh energi senilai selisih antara energi orbital $2s$ dan $2p$. Manakah energi yang paling rendah; energi tolak-menolak antar elektron atau energi pemisahan antar kedua orbital $2s$ dan $2p$? Ternyata energi yang rendah adalah energi tolak-menolak antar elektron. Oleh karena itu, konfigurasi elektron berilium adalah sesuai pilihan (a), $1s^2 2s^2$.

Orbital p_x , p_y , dan p_z adalah degenerasi (memiliki tingkat energi yang sama), sehingga tidak mungkin ditetapkan satu dari tiga orbital p tersebut memiliki elektron. Elektron dapat menempati ketiga orbital tersebut dengan energi yang sama. Mari kita lihat contoh konfigurasi elektron pada atom yang melibatkan orbital p , seperti atom karbon yang memiliki 6 elektron!



Gambar 1.14 Konfigurasi elektron 2p dari atom karbon, C

Tiga kemungkinan konfigurasi elektron 2p atom karbon di atas; (1) dua elektron(berpasangan) menempati ruang dalam orbital yang sama, (2) kedua elektron menempati orbital yang berbeda dengan spin paralel, dan (3) sama dengan konfigurasi (2), namun spin kedua elektron berlawanan. Elektron berpasangan pada ruang dalam orbital yang sama akan saling tolak-menolak, seperti pada poin (a), sehingga butuh energi untuk pemasangan elektron tersebut. Oleh karena itu, konfigurasi (a) bukan konfigurasi keadaan dasar. Jika dua elektron memiliki spin berlawanan, maka terdapat nol kebolehjadian terhadap elektron yang mengisi ruang yang sama. Namun, jika spinnya berlawanan, maka ada kemungkinan tertentu terhadap dua elektron yang mengisi ruang yang sama. Pada poin (c) elektron mengisi ruang orbital *p* yang berbeda, namun kedua spin elektron berlawanan, dimana salah satunya mengarah (dibalikkan) ke bawah), yang membutuhkan energi lebih besar dibandingkan dengan konfigurasi pada poin b. Oleh karena itu, konfigurasi yang paling stabil adalah konfigurasi (b).

Secara umum, energi terendah dari masing-masing konfigurasi elektron dari logam transisi dihasilkan dengan pengisian elektron pada orbital 4s sebelum orbital 3d. Perlu disadari bahwa tidak ada satu pun urutan yang merepresentasikan secara akurat aturan pengisian orbital-orbtal yang berbeda menurut kenaikan nomor atom. Apalagi perbedaan energi-energi orbital adalah dekat (kecil) ketika nilai *n* lebih tinggi. Pada nilai *n* yang tinggi juga, energi dapat berubah secara signifikan pada pembentukan suatu ion. Berikut adalah urutan aproksimasi energi relatif (energi terendah) dari orbital dalam atom netral:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f$$

Contoh, konfigurasi elektron untuk unsur-unsur transisi periode ketiga, elektron pada orbital $3d$ energinya jauh lebih rendah dibandingkan dengan elektron di orbital $4s$. Oleh karena itu, orbital $3d$ menjadi orbital “dalam” (*inner*) dan tidak memiliki peranan penting dalam ikatan kimia. Pada unsur tertentu, elektron pada orbital s berpindah ke orbital d untuk mencapai konfigurasi dengan energi terendah, seperti atom Cu, Cr, dan Pd dengan konfigurasi masing-masing $4s^1 3d^5$, $4s^1 3d^1$, dan $5s^0 4d^1$. Hal ini disebabkan oleh tolakan antar elektron dalam orbital s cukup sehingga konfigurasi menjadi s^1 atau s^0 .

Tingkat energi orbital $6s$, $5d$, dan $4f$ adalah hampir sama. Akibatnya, konfigurasi elektron unsur dari lantanum (La) ke ytterbium (Yb) lebih fluktuatif. Contoh konfigurasi lantanum, La $[\text{Xe}]6s^2 5d^1$, kemudian unsur berikutnya cerium, Ce $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^1$. Konfigurasi yang menarik lainnya adalah konfigurasi gadolinium; diprediksi konfigurasinya adalah $\text{Gd}[\text{Xe}]6s^2 4f^8$, namun konfigurasi bereenergi terendah adalah $\text{Gd}[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^7$. Oleh karena itu, menjadi penting memperhatikan tolakan antar elektron dari orbital-orbital yang berdekatan yang memiliki energi hampir sama.

1.6 Konfigurasi Elektron Ion

Konfigurasi ion adalah konfigurasi dari atom netral yang telah melepaskan atau menerima elektron. Elektron yang dilepaskan, dalam pembentukan kation, dimulai dari elektron pada orbital dengan energi tertinggi. Contoh Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) menjadi $\text{Na}^+(1s^2 2s^2 2p^6)$; orbital yang tertinggi energinya adalah orbital $3s$, sehingga elektron pada orbital tersebut yang dilepaskan. Dalam pembentukan anion, jumlah elektron yang diterima oleh suatu atom sampai memenuhi orbital terluar, seperti N menjadi N^{3-} , O menjadi O^{2-} , dan Cl menjadi Cl^- .

Konfigurasi ketiga anion tersebut memenuhi konfigurasi gas mulia yang stabil konfigurasi elektronnya.

Tabel 1.3 Konfigurasi dari atom netral, kation, dan anion

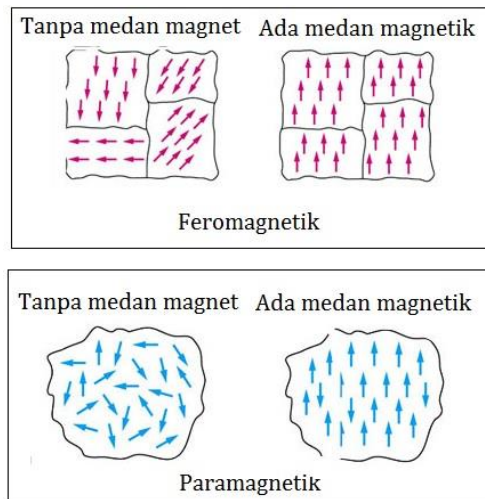
Atom	Konfigurasi elektron	Ion	Konfigurasi elektron
Na	[Ne]3s ¹	Na ⁺	[Ne]
Mg	[Ne]3s ²	Mg ²⁺	[Ne]
Al	[Ne]3s ² 3p ¹	Al ³⁺	[Ne]
N	[Ne]2s ² 3p ³	N ³⁻	[Ne]
O	[Ne] 2s ² 3p ⁴	O ²⁻	[Ne]
F	[Ne] 2s ² 3p ⁵	F ⁻	[Ne]
Pb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	Pb ²⁺	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
		Pb ⁴⁺	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Zn	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	Zn ²⁺	[Ar] 3d ¹⁰
Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	Fe ²⁺	[Ar] 3d ⁶
		Fe ³⁺	[Ar] 3d ⁵
Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	Ni ²⁺	[Ar] 3d ⁸
Pd	[Kr]5s ⁰ 4d ¹⁰	Pd ²⁺	[Kr]4d ⁸ ,
		Pd ⁴⁺	[Kr]4d ⁶
Pt	[Xe]6s ¹ 5d ⁹	Pt ²⁺	[Xe] 5d ⁸
		Pt ⁴⁺	[Xe]5d ⁶

Pembentukan kation dari unsur-unsur transisi melibatkan elektron pada orbital s dan d atau s dan f. Elektron yang dilepaskan pertama adalah elektron dengan bilangan kuantum utama, *n*, yang tertinggi. Contoh, unsur-unsur transisi seperti Zn menjadi Zn²⁺, Pb menjadi Pb²⁺, atau Ni menjadi Ni²⁺ seperti ditunjukkan pada Tabel 1.3 Konfigurasi dari atom netral, kation, dan anion.

1.7 Sifat Magnetik atom

Adanya tidaknya elektron tak-berpasangan dari suatu unsur dapat ditentukan dengan mudah dari sifat magnetik. Atom yang semua elektronnya berpasangan jika ditempatkan di sebuah medan magnet, maka tidak ditarik oleh medan magnet. Sebaliknya, atom-atom yang

memiliki satu atau lebih elektron tak-berpasangan akan tertarik oleh medan magnet. Kedua fenomena di atas, masing-masing disebut diamagnetik dan paramagnetik. Sifat magnetik lain adalah feromagnetik, yang lebih kuat ditarik medan magnetic dibandingkan paramagnetic. Dalam material paramagnetik, spin elektron yang berorintiasi acak akan diarahkan secara teratur dengan cara pemberian medan magnet dari luar. Dalam material feromagnetik, elektron tidak berpasangan searah adalah setiap domain meskipun tanpa medan magnet dari luar. Penyelarasan elektron tidak berpasangan lebih kuat pada material feromagnetik dibanding dengan material paramagnetik.



Gambar 1.15 Spin elektron tak berpasangan pada material paramagnetik dan feromagnetik (themagnetguide.com)

Pengukuran medan magnet dapat dilakukan secara sederhana zat paramagnetik ditimbang terlebih dahulu untuk mengetahui berat awalnya. Ketika elektromagnet dinyalakan, dengan zat paramagnetik diletakkan di antaranya, maka timbangan tidak lagi setara (seimbang) karena zat tersebut ditarik oleh medan magnet. Dengan mengetahui

konsentrasi dan masa tambahan untuk menyeimbangkan timbangan, maka elektron tak berpasangan dalam sampel dapat dihitung.

Kategori sifat magnetik setiap unsur dapat dilihat pada tabel sistem periodik unsur berikut ini. Berdasarkan tabel tersebut, selain sifat paramagnetik dan diamagnetik, ditunjukkan juga sifat magnetik lainnya, yaitu ferimagnetik dan antiferomagnetik.

Perangkat Lunak dan Sumber Belajar Selektif

1. *Orbital Viewer* adalah program untuk memvisualisasikan orbital atom dan molekul. Orbital adalah daerah menemukan electron di sekitar inti atom, dimana probabilitas untuk menemukan electron tersebut dihitung dengan Persamaan Schrödinger. Orbital viewe dapat diunduh di <https://www.orbitals.com/orb/ov.htm> dan manualnya diunduh di <https://www.orbitals.com/orb/ov.pdf>
2. Orbital atom; probabilitas, bentuk, dan energi
<https://www.youtube.com/watch?v=Ewf7RIVNBSA>
3. Persamaan Schrodinger
<https://www.youtube.com/watch?v=jvvkomcmnyuo>
4. Bilangan kuantum, konfigurasi atom, orbital atom
<https://www.youtube.com/watch?v=Aoi4j8es4gQ>
5. Sifat diamagnetik dan paramagnetik
<https://www.youtube.com/watch?v=u36QpPvEh2c>

Pertanyaan Pilihan Ganda

1. Jumlah elektron yang dapat diisi di orbital d adalah...
a. 10 b. 6 c. 2 d. 14
2. Berapa banyak elektron d pada tingkat energi kedua?
a. 0 b. 2 c. 6 d. 10
3. Jumlah elektron s pada atom oksigen adalah
a. 0 b. 2 c. 4 d. 6
4. Berapa jumlah orbital yang mengandung elektron pada atom nitrogen?
a. 5 b. 3 c. 4 d. 6
5. Manakah orbital di bawah ini yang paling rendah tingkat energinya?
a. $2s$ b. $3s$ c. $3d$ d. $2p$
6. Banyaknya elektron yang dapat mengisi subkulit $3p$ adalah...
a. 1 b. 2 c. 3 d. 6
7. Konfigurasi atom adalah $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Nomor atom dari atom itu adalah...
a. 15 b. 11 c. 5 d. 3
8. Diketahui konfigurasi elektron suatu atom adalah $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Jumlah elektron tak-berpasangan dari atom tersebut adalah...
a. 2 b. 3 c. 5 d. Tidak ada jawaban benar
9. Berdasarkan konfigurasi elektron pada nomor 8, jumlah orbital yang dapat diisi oleh elektron adalah...
a. 5 b. 9 c. 11 d. 15
10. Jumlah maksimum elektron dalam subkulit $4d$ adalah ...
a. 2 b. 6 c. 8 d. 10
11. Manakah konfigurasi elektron suatu atom yang memiliki nomor atom 18?
a. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ c. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2$
b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
12. Konfigurasi elektron untuk ^{25}Mn adalah ...
a. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2$ c. $1s^2 2s^2 2p^6 2d^{10} 3s^2 3p^3$
b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^5$ d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

13. [Ar] $4s^2 3d^2$ adalah notasi gas mulia untuk...
 a. skandium b. titanium c. vanadium d. zirkonium
14. [Kr] $5s^2 4d^{10}$ adalah notasi gas mulia untuk...
 a. Br b. I c. At d. Cd
15. Manakah elektron berikut yang tidak memiliki elektron tak-berpasangan dalam keadaan dasar?
 a. C b. Ca c. P d. Cl
16. Manakah gelombang yang bukan bagian dari spektrum elektromagnetik?
 a. sinar-X b. gelombang mikro
 c. gelombang cahaya d. cahaya merah
17. Daerah dari ruang di sekitar inti atom yang dapat diisi oleh satu atau dua elektron dengan energi yang sama dinamakan....
 a. kulit b. Tingkat energi c. foton d. orbital
18. Tingkat energi pertama yang memiliki orbital f adalah...
 a. 2 b. 3 c. 4 d. 5
19. Konfigurasi elektron untuk golongan oksigen adalah ...
 a. ns^2 b. $ns^2 np^1$ c. $ns^2 np^2$ d. $ns^2 np^4$

Gunakan data spektrum di bawah ini untuk menjawab soal 21 – 24

	R	O	Y	G	B	I	V
F	1 11			1	1	1	1111
Mg		11	11	11			11
Co	1		11				1 11
He	1			1		1	1 1

20. Manakah unsur yang memiliki tingkat energi paling kecil?
 a. F b. Mg c. He d. Co
21. Manakah unsur yang mempunyai tingkat energi lebih dengan melebihi transisi energi terendah?
 a. F b. Mg c. He d. Co
22. Manakah unsure di bawah ini yang memiliki tingkat energi eksitasi lebih tinggi?
 a. F b. Mg c. He d. Co

23. Berapa panjang gelombang foton dari cahaya dengan frekuensi = 1150 kilohertz/detik
 a. 26 m b. $3,4 \times 10^{11}$ m c. 261 m d. $3,4 \times 10^{14}$ m
24. Berapa frekuensi (dalam 1/s) cahaya dengan panjang gelombang = 5×10^{-6} cm?
 a. 6×10^{15} b. 6×10^{14} c. $1,5 \times 10^{15}$ d. $1,5 \times 10^3$

Soal Tugas

1. Apa yang dimaksud dengan:
 - a. nodal surface
 - b. orbital
 - c. *degenerate*
 - d. prinsip larangan Pauli
 - e. aturan Hund
 - f. paramagnetik
2. Buatlah diagram pohon bilangan kuantum untuk bilangan kuantum utama, $n = 4$!
3. Identifikasi orbital yang memiliki $n = 5$ dan $l = 1$
4. Jelaskan mengapa karbon memiliki dua elektron pada orbital p yang berbeda dengan spin paralel daripada susunan lainnya yang mungkin?
5. Bagaimana energi dan ukuran orbital atom dipengaruhi oleh kenaikan nilai n ?
6. Tuliskan bilangan-bilangan kuantum pada orbital 6s dan lima orbital 4d?
7. Apakah tiga orbital atom 4p adalah sama atau berbedanya (a) bilangan kuantum utama, (b) bilangan kuantum azimut, dan (c) bilangan kuantum magnetik? Jelaskan alasannya!
8. Berapa banyak simpul radial yang dimiliki oleh setiap orbital berikut: (a) 2s, (b) 4s, (c) 3p, (d) 5d, (e) 1s, (f) 4p?
9. Beri komentar perbedaan antara plot $R(r)$ terhadap r dan $4\pi r^2 R(r)^2$ terhadap r untuk masing-masing orbital atom H dari (a) 1s, (b) 4s, dan 3p!

10. Tuliskan konfigurasi elektron:
- natrium
 - tembaga
 - Sc^{3+}
 - Mn^{4+}
11. Manakah spesies berikut yang termasuk spesies mirip-hidrogen?
- H^+
 - He^-
 - Li^+
 - Li^{2+}
12. Pertanyaan filosofi: Apakah suatu orbital dapat eksis jika orbital tersebut tidak mengandung elektron?
13. Setelah orbital f adalah orbital g. Berapa banyak orbital g yang akan ada? Berapa bilangan kuantum utama (n) dengan energi terendah yang akan dimiliki oleh orbital g? Buatlah kesimpulan nomor atom pada unsur pertama ada orbital g!

Lembar Kerja

Bagian A

Jodohkanlah daftar di sebelah kiri dan kanan.

Daftar 1	Daftar 2
Cr, Mn, Fe	elektron
S6 dan S8	proton
19F dan 31P	pniktogen
12C dan 13C	Unsur blok d
Ion hidrogen	protium
Unsur golongan 1	Partikel fundamental
Energi sama	$S = +1/2$
Partikel bermuatan positif	alotrop
Spin elektron berpasangan	degenerasi
Elektron, proton dan neutron	Unsur monotopik
Unsur golongan 15	Logam alkali
Isotop hidrogen	Isotop unsur

Bagian B

25. Gambarlah fungsi radial di bawah ini dengan menggunakan *Microsoft Excel*

Fungsi Radial	Fungsi Sudut	Irisan di bidang
3s	3s	xy
3d	$3d_{x^2-y^2}$	xy
3p	$3p_z$	xz
3d	$3d_{xz}$	xz
3d	$3d_{z^2}$	xz

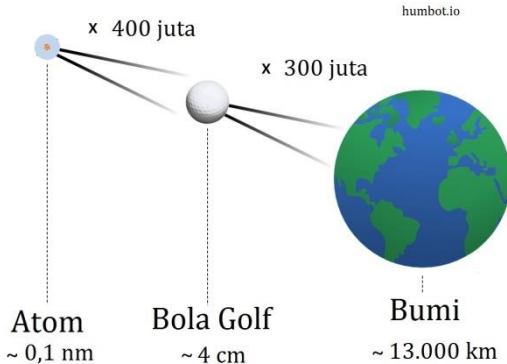
26. Gambarkan fungsi total radial tersebut dan irisannya di bidang tertentu dengan menggunakan *Orbital Viewer*

Catatan: Petunjuk penggunaan excel dan orbital viewer dapat diunduh di <http://amisca.chem.itb.ac.id/download/anorganik/agus.pdf>

Bab 2.

Sistem Periodik Unsur

Atom merupakan benda yang sangat-sangat kecil ukurannya, sekitar 0,1 nm. Perbandingan ukuran atom dan bola basket adalah 1/400.000.000.



Artinya, bola golf memiliki ukuran 400 juta kali lebih besar dari ukuran atom. Padahal ukuran bola golf adalah 300 kali lebih kecil dari ukuran bumi. Jika kita bandingkan ukuran bumi dan

atom, maka nampak ukuran atom benar-benar sangat kecil (orang Tikong bilang, tidak ada apa-apanya, saking kecilnya ukuran atom itu). Bumi memiliki ukuran 13.000.000.000.000.000 lebih besar daripada ukuran atom. Atom yang sangat kecil itu terdiri dari inti atom yang berisi proton dan neutron serta kulit atom yang berisi elektron. Setiap atom yang memiliki proton yang berbeda maka, maka itu dianggap sebagai unsur yang berbeda. Unsur-unsur itu ditabelkan berdasarkan kenaikan nomor atom/jumlah proton sebagaimana yang dapat dilihat di sistem periodik unsur. Setiap unsur memiliki ukuran atau jejari yang berbeda bergantung pada kemampuan inti untuk menarik elektron terluar. Jejari atom itu akan mempengaruhi sifat-sifat periodik lainnya, seperti energi ionisasi, afinitas elektron, dan keelektronegatifan, yang akan kita pelajari pada bab ini.

Tujuan Pembelajaran

1. Mahasiswa mampu menjelaskan klasifikasi unsur-unsur berdasarkan fasa dan kategori logam-nonlogam pada STAP
 2. Mahasiswa dapat menjelaskan dan memberikan contoh sifat-sifat periodik unsur
 3. Mahasiswa dapat menjelaskan pengertian muatan inti efektif
 4. Mahasiswa dapat menghitung muatan inti efektif berdasarkan aturan Slater
 5. Dengan menggunakan aturan Slater, mahasiswa dapat meramalkan konfigurasi yang paling stabil
-

2.1 Klasifikasi Unsur-Unsur

Ada beberapa cara mengklasifikasi unsur-unsur, diantaranya berdasarkan fasa dan kategori logam-nonlogam pada STAP (suhu 25 °C dan tekanan 100 kPa). Pendefinisian pada STAP sangat penting karena ada beberapa unsur yang memiliki sifat yang sama pada keadaan (suhu dan tekanan) yang tidak jauh beda dengan kondisi STAP. Contoh, sesium dan galium dengan titik leleh masing-masing 29 °C dan 30 °C. Fransium yang merupakan unsur radioaktif juga dapat berupa cairan pada suhu kamar, namun karena jumlah atom yang diteliti sangat kecil, maka sifat-sifat bulk-nya tidak dapat dipastikan. Contoh lain, alotrop stabil dari timah adalah bukan penghantar listrik pada 18 °C, sementara yodium adalah penghantar listrik pada tekanan di bawah SATP. Berdasarkan kriteria keadaan fasa, semua unsur berwujud padat, kecuali Hg(merkuri), Br (brom), dan Cn (kopernisium) berwujud cair serta H, N, O, F, Cl, dan gas mulia, termasuk Og (oganeson) berwujud gas pada STAP. Selanjutnya, bagaimana suatu unsur dikategorikan logam dan nonlogam?

	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
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
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
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
8	119 Uun																	
* Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
** Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Alkali metals	Alkaline earth metals	Lanthanides	Actinides	Transition metals
Poor metals	Metalloids	Nonmetals	Halogens	Noble gases

State at standard temperature and pressure	solid border: at least one isotope is older than the Earth (Primordial elements)
Atomic number in red: gas	dashed border: at least one isotope naturally arise from decay of other chemical elements and isotopes are older than the earth
Atomic number in blue: liquid	dotted border: only artificially made isotopes (synthetic elements)
Atomic number in black: solid	no border: undiscovered

Gambar 2.1 Sistem Periodik Unsur (<http://sciencegeek.net/tables/tables.shtml>)

Apa yang dimaksud dengan logam? Sifat terbaik apa untuk mendefinisikan logam! Simak beberapa kriteria di bawah ini!

- permukaannya berkilau, namun ada unsur nonlogam yang juga berkilau, yaitu silikon dan iodium. Bahkan beberapa senyawa, seperti mineral pirit FeS_2 nampak berkilau. Jadi kriteria ini bukanlah kriteria yang bagus.
- kerapatan, bukan panduan yang baik karena litium memiliki kerapatan setengah dari kerapatan air, sementara osmium memiliki kerapatan 40 kali lebih besar dari litium.

- c. kekerasan, juga panduan yang buruk karena logam alkali sangat lunak.
- d. kemampuan unsur menjadi lembaran (dapat ditempa) atau ditarik menjadi kabel (elastis) kadang-kadang disebut sebagai sifat umum dari logam, namun beberapa logam transisi cukup rapuh.
- e. konduktivitas panas tinggi, tetapi berlian (bukan logam) memiliki konduktivitas termal tertinggi dari semua unsur. Jadi klasifikasi itu adalah tidak berlaku juga.
- f. konduktivitas listrik tiga dimensi tinggi adalah kriteria terbaik dari logam. Penetapan tiga dimensi (bukan dua dimensi) karena grafit (alotrop karbon) memiliki konduktivitas listrik yang tinggi dalam dua dimensi.

Ada perbedaan konduktivitas antara konduktivitas listrik terbaik (perak) dan terburuk (plutonium) dari logam. Meskipun penghantar listrik terburuk, plutonium memiliki konduktivitas listrik sekitar 105 kali lebih baik daripada konduktivitas terbaik dari unsur nonlogam. Sifat fisik yang lebih spesifik adalah kebergantungan konduktivitas listrik terhadap suhu, dimana konduktivitas logam menurun dengan meningkatnya suhu, sebaliknya konduktivitas non-logam meningkat. Sifat penting lain dari unsur adalah sifat kimia, khususnya, kecenderungan unsur terhadap pembentukan ikatan kovalen atau pembentukan kation. Beberapa unsur memiliki sifat antara logam dan nonlogam yang disebut unsur semilogam, seperti boron, silikon, germanium, arsenik, antimon, dan telurium. Perilaku kimia yang lebih khas dari semilogam adalah pembentukan anion. Delapan logam yang secara kimia sifat logamnya lemah, yaitu berilium, aluminium, seng, galium, timah, timbal, bismut, polonium, nihonium(Nh), flerofium (Fl), moskovium (Mc), dan Livermorium (Lv). Sebagai contoh salah satu anion dari senyawa aluminium yang sangat bersifat basa, aluminiat, $\text{Al}(\text{OH})_4^{2-}$ (aq) [terkadang ditulis AlO_2^{2-} (aq)]. Logam kimia lemah lainnya membentuk berilat, sengat, galat, stanat, plumbat, antimonat, bismutat, dan polonat.

2.2 Sifat-sifat Periodik Unsur

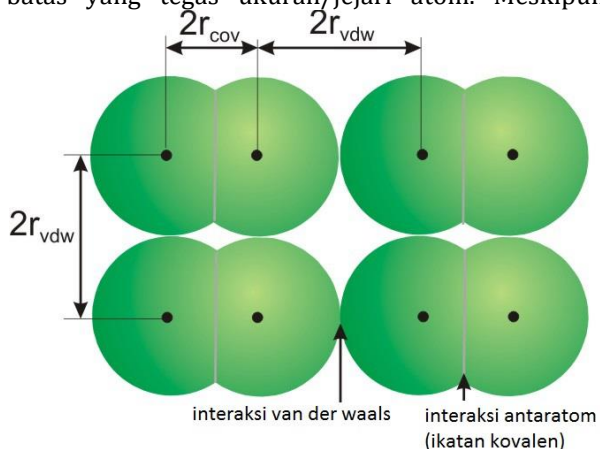
Jejari Atom

Apa yang dimaksud dengan ukuran atom? Jejari atom umumnya dinyatakan sebagai jarak dari inti atom ke orbital terluar elektron. Lebih sederhana, jejari atom didefinisikan sebagai sesuatu yang mirip dengan jari-jari lingkaran, di mana pusat lingkaran adalah inti dan tepi luar lingkaran adalah orbital terluar elektron. Namun perlu diingat bahwa elektron-elektron hanya dapat didefinisikan dengan probabilitas, maka tidak ada batas yang tegas ukuran/jejari atom. Meskipun demikian, ada

dua cara untuk mendefinisikan jejari atom. Pertama, jejari kovalen, r_{cov} , yaitu setengah dari jarak antara kedua inti atom yang sama yang berikatan kovalen. Kedua,

jejari van der Waals, r_{vdw} , yaitu setengah

dari jarak antara inti dua atom dari molekul bertetangga (Gambar 2.2). Jadi, untuk jejari logam dapat didefinisikan sebagai setengah dari jarak antara inti dua atom bertetangga dalam logam padat.



Gambar 2.2 Perbandingan jejari kovalen dan jejari Van der Waals (www.webassign.net)

Jejari kovalen adalah nilai hasil eksperimen sehingga ada perbedaan nilai yang signifikan berdasarkan hasil pengukuran yang berbeda-beda. Yang perlu kita ingat adalah nilai jejari kovalen itu merupakan hasil ekstrapolasi kecenderungan.

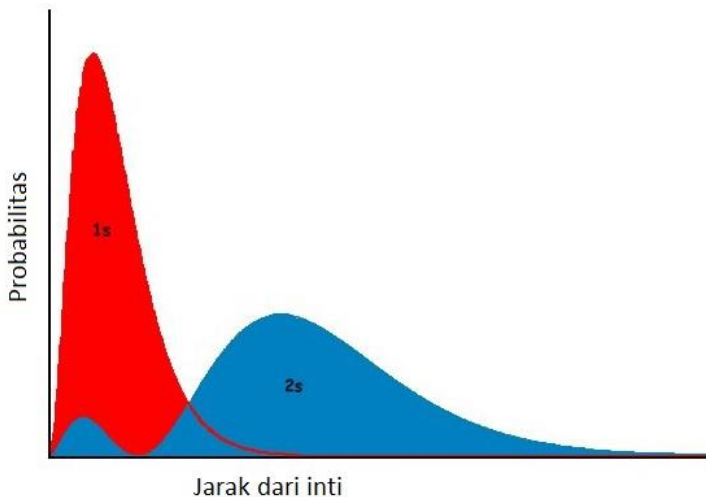
2.1 Jejari kovalen (pm) unsur-unsur golongan 1 dan periode 2

Li 134	Be 154	B 82	C 77	74	O 70	F 68
Na 154						
K 196						
Rb 216						
Cs 235						

Kecenderungan jejari di atas dapat dijelaskan sebagai berikut: atom litium memiliki 3 proton dengan konfigurasi elektron $1s^2 2s^1$. Ukuran atom ditentukan oleh orbital terluar yang terisi elektron, dalam hal ini orbital 2s. Tarik menarik elektron dalam orbital 2s dengan inti atom Li diperisai oleh elektron-elektron dalam orbital 1s. Oleh karena itu, muatan inti efektif (Z_{eff}) yang dialami oleh elektron 2s akan kurang dari jumlah proton, 3, atau mendekati satu. Elektron-elektron dalam orbital inner (dalam) tidak secara lengkap memperisai elektron orbital 2s, namun karena volume orbital 2s dan 1s tumpang tindih, maka Z_{eff} akan lebih besar dari satu, yaitu 1,3 (nilai estimasi).

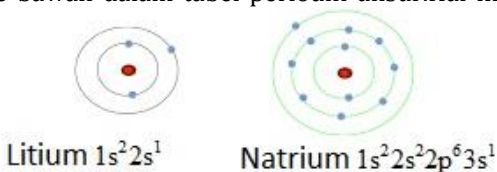
Berilium memiliki konfigurasi elektron $1s^2 2s^2$ dan empat proton dalam inti atomnya. Dua faktor yang mempengaruhi jejari atom berilium, yaitu peningkatan muatan inti efektif (sebagai akibat dari peningkatan jumlah proton) dan tolakan antar elektron. Setiap elektron 2s akan mengalami tarikan muatan inti yang lebih tinggi dibandingkan dengan tolakan antar dua elektron tersebut. Oleh karena itu, orbital 2s mengalami kontraksi. Kemudian, coba lihat unsur-unsur berikut yang seperiode dengan berilium! Jejari kovalen atom-atom itu na ik karena kenaikan muatan inti efektif (dengan kenaikan proton), yang memiliki

pengaruh sangat besar terhadap elektron (pada orbital *s* dan *p* dengan bilangan kuantum utama sama) yang ditambahkan di orbital yang secara substansial mengalami tumpang tindih.



Gambar 2.3 Probabilitas elektron dari inti untuk 1s dan 2s (www.wou.edu)

Kecenderungan jejari kovalen dari unsur-unsur yang segolongan akan semakin besar dari atas ke bawah dalam tabel periodik unsur. Hal ini dipengaruhi oleh peningkatan ukuran orbital dan efek perisai. Mari kita bandingkan



Gambar 2.4 Kecenderungan jejari kovalen unsur-unsur segolongan

atom litium (tiga proton) dan atom natrium (11 proton). Mungkin kita mengagap bahwa natrium akan memiliki jejari yang lebih kecil karena memiliki jumlah proton (muatan inti) lebih besar. Ternyata tidak demikian, mari kita cermati! Natrium memiliki 10 elektron dalam, berkonfigurasi $1s^2 2s^2 2p^6$, yang memperisai elektron dalam orbital 3s, sehingga elektron 3s akan

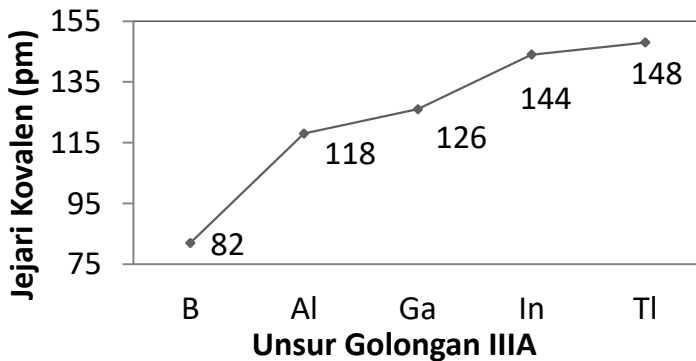
kurang ditarik oleh inti. Oleh karena itu, orbital terluar dari natrium akan cukup besar (terdifusi secara radial).

Ada beberapa perbedaan kecil dari kecenderungan jejari atom pada atom segolongan yang melibatkan orbital d. Contoh, jejari kovalen galium dan aluminium masing-masing 118 dan 126 pm. Jika kita membandingkan konfigurasi elektron:

aluminium [Ne] $3s^23p^1$ dan

galium [Ar] $4s^23d^{10}4p^1$,

Galium memiliki 10 proton tambahan dalam intinya; proton ini terdapat dalam orbital 3d. Fokus! Orbital 3d tidak memperisai orbital luar dengan sangat baik, sehingga elektron 4p mengalami muatan inti yang lebih tinggi dari yang diharapkan. Akibatnya, jari-jari galium akan menurun, akan hampir sama dengan atom segolongan, Al.



Gambar 2.5 Jejari kovalen unsur-unsur golongan IIIA

Ada kontraksi (penurunan) jejari untuk unsur-unsur di periode keenam dan seterusnya dibandingkan dengan jejari kovalen yang diprediksi dari perhitungan klasik. Hal tersebut karena persamaan gelombang Schrödinger tidak memperhitungkan efek relativitas pada elektron. Inilah yang merupakan kekeurangan persamaan gelombang tersebut. Jejari kovalen unsur dengan massa lebih rendah dapat diterima, namun unsur dengan massa yang besar, efek relativistik tidak bisa diabaikan. Misalnya, elektron 1s dari merkuri diperkirakan bergerak lebih dari setengah kecepatan cahaya. Kecepatan seperti itu menghasilkan sekitar 20 persen peningkatan massa sehingga akan terjadi penurunan 20 persen ukuran orbital elektron-elektron 1s.

Pengurangan ukuran jejari kovalen akibat relativitas, sangat jelas untuk orbital s. Elektron dalam orbital s ini memiliki probabilitas tinggi dekat dengan nukleus atom. Untuk orbital p, kontraksinya hampir sama dengan orbital s, namun lebih rendah. Sementara, orbital d dan f tidak menembus inti dan mereka lebih sangat terlindung dari inti. Oleh karena itu, orbital terluar yang menentukan jejari suatu atom biasanya adalah orbital s dan p.

Aturan Slater

J.C., Slater mengusulkan aturan empiris tentang muatan inti efektif Z_{eff} dengan rumus:

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad 2.1$$

Dimana Z adalah muatan inti aktual dan σ adalah konstanta *screening* Slater. Slater menurunkan secara empiris aturan menentukan σ , prinsipnya adalah kita harus menyusun orbital menurut bilangan kuantum utamanya, seperti 1s, 2s, 3s, 3p, 3d, 4p, 4d, 4f dan seterusnya. Aturan menentukan σ untuk elektron adalah:

Semua elektron dalam orbital dengan kulit (n) yang lebih besar (dari elektron yang dihitung) berkontribusi nol.

Setiap elektron dalam kulit yang sama berkontribusi 0,35, kecuali elektron yang dipelajari adalah elektron pada orbital d atau f , dimana kontribusi elektron pada orbital s dan p adalah masing-masing 1

Elektron-elektron dalam kulit kurang satu ($n-1$) berkontribusi 0,85, kecuali elektron yang dipelajari dalam orbital d dan f , maka elektronnya berkontribusi masing-masing 1

Semua elektron yang berada pada kulit yang lebih rendah dari $n-1$, kontribusinya masing-masing 1

Contoh, hitung muatan inti efektif dari satu elektron orbital p dalam atom oksigen.

Konfigurasi elektron oksigen adalah $1s^2 2s^2 2p^4$, dimana

$n = 2$, dengan jumlah elektron 5 (3 dari p dan 2 dari s); berkontribusi 0,35

$n-1$, yaitu $2-1 = 1$, pada $n = 1$ terdapat 2 elektron dari $1s$; berkontribusi 0,85

$$\sigma = (5 \times 0,35) + (2 \times 0,85) = 3,45$$

$$\text{Jadi, } Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 8 - 3,45 = 4,55$$

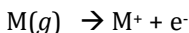
Aturan Slater ini bersifat kuantitatif sehingga nilai muatan inti efektif yang ditemukan kurang dari yang nilai yang sebenarnya. Contoh, aturan ini menganggap elektron orbital s dan p pada kulit yang sama mengalami muatan inti yang sama. Cara lain menentukan muatan inti efektif adalah melalui perhitungan berdasarkan fungsi gelombang atom yang diturunkan oleh Clementi dan Raimondi, dimana nilai muatan inti efektif suatu atom lebih mendekati yang sebenarnya. Nilai muatan inti efektif menurut Clementi dan Raimondi ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Nilai muatan inti efektif elektron-elektron dari unsur periode kedua menurut Clementi dan Raimondi

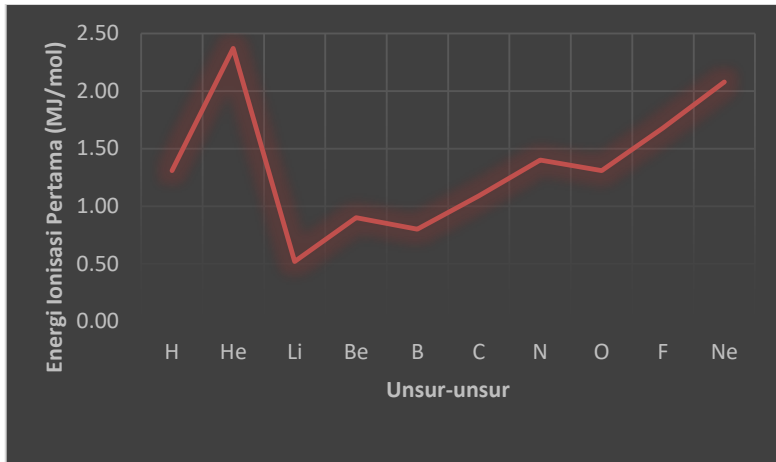
Unsur	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64
2s	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
2p			2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76

Energi Ionisasi

Energi ionisasi adalah energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron dari suatu atom. Energi ionisasi pertama adalah energi yang dibutuhkan untuk melepaskan satu elektron dari orbital terluar atom bebas. Misal, atom bebas M,



Sebagaimana telah disebutkan di atas bahwa nilai jejari kovalen bergantung pada molekul yang dipelajari dan kesalahan pengukuran. Tetapi, energi ionisasi dapat diukur dengan presisi yang besar. Nilai-nilai energi ionisasi pertama dari unsur-unsur periode pertama dan kedua dapat dilihat pada Gambar 2.6 Energi ionisasi pertama periode satu dan dua.



Gambar 2.6 Energi ionisasi pertama periode satu dan dua

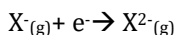
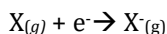
Kenaikan energi ionisasi dari H ke He dapat dijelaskan melalui kedua proton atom tersebut. Setiap elektron dalam orbital 1s dari helium hanya diperisai kecil oleh elektron lainnya. Dalam atom litium, elektron 2s diperisai dari gaya Tarik inti oleh dua elektron dalam orbital 1s. Akibatnya gaya tarik elektron ke inti lemah, sebagaimana hasil eksperimen. Energi ionisasi pertama berilium lebih tinggi dari energi ionisasi pertama litium karena kurang perisai elektron-elektron dalam orbital yang sama, orbital 2s. Kemudian energi ionisasi boron agak turun, yang mengindikasikan orbital s kurang memperisai orbital p. Terakhir, setelah boron, energi ionisasi naik Karena muatan inti efektif naik. Namun, penyimpangan terjadi pada oksigen yang energi ionisasinya lebih rendah daripada N karena adanya tolakan interelektron. Satu elektron yang berpasangan dapat segera lepas sehingga konfigurasi elektron oksigen menjadi $1s^2 2s^2 2p^3$.

Secara umum, energi ionisasi pertama menurun unsur-unsur yang segolongan (dari atas ke bawah) Karena kenaikan jejari atom. Hal ini dapat disimpulkan bahwa orbital inner memperisai elektron orbita terluar. Contoh litium dan natrium dengan jumlah proton masing-

masing 3 dan 11, dimana natrium memiliki 10 elektron inner pemerisasi sehingga secara esensial muatan inti efektif sama. Pada saat yang bersamaan, volume yang terisi oleh elektron dalam orbital 3s dari natrium lebih besar daripada volume yang diisi oleh elektron dalam orbital 2s dari litium. Oleh Karena itu, elektron 3s natrium akan membutuhkan energi yang kecil untuk ionisasi daripada elektron 2s litium.

Afinitas Elektron

Afinitas elektron adalah ukuran tarik-menarik antara elektron yang akan ditambahkan (dari luar) dengan inti atom. Semakin kuat gaya tarik inti terhadap elektron tersebut, maka akan semakin besar energi yang dilepaskan. Atau dapat dikatakan bahwa afinitas elektron adalah perubahan energi ketika suatu elektron ditambahkan ke orbital tak-terisi berenergi terendah dari atom bebas dalam fasa gas. Perubahan energi dimaksud adalah energi yang dilepaskan atau energi yang diterima ketika elektron ditambahkan ke suatu atom dalam keadaan gas. Ketika elektron ditambahkan ke suatu atom netral atau anion maka atom akan menjadi bermuatan negatif (atau semakin negatif). Contoh:



Afinitas elektron meningkat dari kiri ke kanan dalam satu periode pada tabel periodik karena elektron yang ditambahkan ke tingkat energi semakin dekat ke inti atom, sehingga gaya tarik inti terhadap elektron makin kuat. Perlu diingat bahwa semakin besar jejari atom, maka semakin kecil gaya tarik inti, sehingga energi yang dilepaskan berkurang (kecil) ketika sebuah elektron ditambahkan ke orbital terluar. Selain itu, semakin banyak elektron valensi yang dimiliki suatu unsur, maka semakin besar kemungkinannya memperoleh elektron untuk membentuk oktet yang stabil. Sebaliknya, semakin sedikit

elektron valensi yang dimiliki atom, maka semakin kecil kemungkinan atom untuk menerima elektron.

Dalam satu golongan pada tabel periodik, afinitas elektron menurun dari atas ke bawah karena elektron menempati tingkat energi yang lebih tinggi, jauh dari inti sehingga gaya tarik inti menurun. Namun, ada mungkin yang berpikir bahwa harusnya atom harus lebih stabil dan memiliki afinitas elektron yang lebih tinggi karena jumlah elektron meningkat dari atas ke bawah dalam satu periode. Hal ini tidak benar, karena ada pengaruh perisai (*shielding effect*) yang belum diperhitungkan. Efek perisai meningkat dari atas ke bawah dalam satu golongan, sehingga tolakan terjadi di antara elektron semakin besar. Hal tersebutlah yang menyebabkan mengapa tarik-menarik antara elektron dan inti menurun dari atas ke bawah dalam tabel periodik.

Dalam satu golongan dari atas ke bawah, afinitas elektron pertama berkurang (energi berkurang ketika pembentukan ion negatif). Namun, pola tersebut tidak berlaku untuk fluor. Muatan inti yang naik dari atas ke bawah dalam satu golongan diimbangi oleh skrining elektron terhadap elektron lainnya sehingga gaya tarik inti berkurang.

Perubahan energi yang terjadi akibat penambahan elektron tersebut dapat terjadi secara endoterm (memerlukan energi) atau eksoterm (melepaskan energi). Atom-atom halogen menjadi ion halida terjadi secara eksoterm. Penambahan elektron ke logam alkali pun adalah proses eksoterm. Afinitas elektron untuk beberapa unsur ditunjukkan pada table berikut.

*Tabel 2.3 Afinitas elektron (kJ/mol) unsur-unsur periode dua dan golongan satu
Afinitas elektron (kJ/mol) unsur-unsur periode dua dan golongan satu*

Li -60	Be 0	B -26	C -154	N -7	O -141	F -328	Ne 0
Na -53							
K -48							
Rb -47							
Cs -46							

Afinitas elektron yang lemah dari berkelium dapat dijelaskan melalui asumsi bahwa elektron-elektron dalam orbital 2s memperisai setiap elektron yang ditambahkan e orbital 2p. Oleh Karena itu, gaya Tarik elektron 2p terhadap inti mendektai nol. Afinitas elektron dari karbon yang bernilai sangat negative menunjukkan bahwa penambahan elektron untuk menghasilkan orbital p terisi setengah penuh $1s^2 2s^2 2p^3$, ion C⁻. Nilai elektronegatif N yang mendekati nol menunjukkan pengaruh signifikan tolakan antar elektron yang ditambahkan, konfigurasi $2p^3$ berubah menjadi $2p^4$.

Sebagaimana energi ionisasi berurutan, terdapat pula afinitas elektron berurutan. Misalnya afinitas elektron pertama dan kedua untuk oksigen



Penambahan elektron kedua dari ion O⁻ terjadi secara endoterm. Proses yang tidak disukai secara energetika ini tidak menarik untuk dikaji dalam penambahan elektron untuk pembentukan ion negatif, namun menjadi menarik karena ion oksidanya eksis, dapat terjadi.

Keelektronegatifan

Keelektronegatifan merupakan konsep yang sangat berguna untuk menjelaskan kereaktifan kimia melalui sistem periodik unsur. Pengertian keelektronegatifan menurut Pauling adalah kemampuan suatu atom dalam molekul untuk menarik elektron ke atom itu sendiri. Besarnya keelektronegatifan dapat diukur dengan menggunakan skala Pauling. Harga skala Pauling berkisar antara 0,7- 4,0. Fluor (unsur yang paling elektronegatif) diberikan skala Pauling dengan harga 4,0, dan keelektronegatifan menurun ke sesium dan fransium, yaitu pada skala 0,7., sebagaimana ditunjukkan pada tabel di bawah ini.

Tabel 2.4 Nilai keelektronegatifan unsur-unsur menurut Pauling (DMacks
(<https://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity>)

Periodic table of electronegativity using the Pauling scale																		
→ Atomic radius decreases → Ionization energy increases → Electronegativity increases →																		
Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 1.87	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
* Lanthanoids			La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27	
** Actinoids			Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3	

Dalam bukunya *The Nature of the Chemical Bond*, Pauling menjelaskan bahwa perkembangan konsep keelektronegatifan pada 1930 muncul

dari studi tentang energi ikatan, dengan simbol D . Dia mempertimbangkan dua unsur A dan B yang berikatan kovalen murni, yang memiliki energi ikatan A-B adalah rata-rata dari energi ikatan A-A dan B-B. Namun, dia menemukan bahwa hal tersebut sering tidak terjadi. Dia mendefinisikan perbedaan ini sebagai:

$$\Delta' = D(A-B) - \{D(A-A)(B-B)\}^{\frac{1}{2}} \quad 2.2$$

Contoh, ikatan Cl-Cl memiliki energi sebesar 242 kJ.mol⁻¹ dan ikatan H-H 432 kJ.mol⁻¹. Rata-rata geometrinya adalah 333 kJ.mol⁻¹, namun nilai eksperimen energi ikatan H-Cl adalah 428 kJ.mol⁻¹. Demikian, D_0 (H-Cl) adalah 105 kJ.mol⁻¹. Pauling menganggap perbedaan ini untuk kontribusi ionik pada ikatan, membuat ikatan heterogen lebih kuat daripada rata-rata dari kedua ikatan homogen. Untuk menghitung keelektronegatifan Pauling sebuah unsur, kita memerlukan data energi disosiasi paling kurang dua jenis ikatan kovalen yang dibentuk oleh unsur. Allred memutakhirkan nilai keelektronegatifan Pauling pada tahun 1961 dengan melibatkan data-data termodinamika. Nilai-nilai keelektronegatifan Pauling yang direvisi inilah yang biasanya sering digunakan. Allred dan Rochow beranggapan bahwa keelektronegatifan berhubungan dengan muatan sebuah elektron pada permukaan suatu atom. Semakin tinggi muatan per satuan luas permukaan atom, maka semakin besar kecenderungan atom tersebut untuk menarik elektron. Nilai keelektronegatifan Allred dan Rochow dirumuskan:

$$\chi = 0,359 \left(\frac{Z_{eff}}{r_{cov}^2} \right) + 0,744 \quad 2.3$$

Dimana Z_{eff} adalah muatan inti efektif yang dapat diperkirakan dengan menggunakan aturan Slater. Sedangkan luas permukaan atom pada

sebuah molekul dapat dihitung dengan asumsi luas ini proporsional dengan kuadrat jari-jari kovalen (r_{cov}).

Video Sumber Belajar Selektif

1. Jari atom
 - a. <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/periodic-table/periodic-table-trends-bonding/v/atomic-radius-trend>
 - b. <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/periodic-table/periodic-table-trends-bonding/v/atomic-and-ionic-radii>
 - c. <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/periodic-table/periodic-table-trends-bonding/v/mini-video-on-ion-size>
2. Energi ionisasi
 - a. <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/periodic-table/periodic-table-trends-bonding/v/ionization-energy-trends>
 - b. <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/periodic-table/periodic-table-trends-bonding/v/first-and-second-ionization-energy>
3. Afinitas Elektron
 - a. <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/periodic-table/periodic-table-trends-bonding/v/electron-affinity>
4. Keelektronegatifan
<https://www.khanacademy.org/science/chemistry/periodic-table/periodic-table-trends-bonding/v/electronegativity-trends>
5. Aturan Slater, Efek Perisai
<https://www.youtube.com/watch?v=IvSmfgxCNSQ>
6. Menentukan muatan inti afekti menggunakan aturan Slater
<https://www.youtube.com/watch?v=7wrTWIXI2IY>

Kuis

1. Siapakah Bapak dari tabel periodik unsur?
2. Definiskan apa yang dimaksud dengan istilah isoelektron! Berikan lima contoh ion atau atom yang termasuk isoelektron
3. Apa perbedaan antara keelektronan negatif dan afinitas elektron?
4. Ketika elektron ditambahkan ke atom nonlogam, energi dilepaskan atau diserap?
5. Mengapa afinitas elektron dari atom nonlogam lebih besar daripada afinitas elektron atom logam?
6. Mengapa elektron dengan afinitas elektron rendah lebih suka melepas elektron daripada menerima elektron?
7. Dalam satu golongan dari tabel periodik, apakah afinitas elektron naik atau turun? Jelaskan, mengapa?
8. Dalam satu periode, ukuran atom menurun karena....
 - a. pengaruh efek perisai (*shielding effect*)
 - b. efek fotolistrik
 - c. kenaikan gaya tarik inti
 - d. penurunan gaya tarik inti
9. Energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron dari kulit terluar disebut....
 - a. energi potensial
 - b. energi kinetik
 - c. energi mekanik
 - d. Energi ionisasi
10. Efek perisai (*shielding effect*) unsur dari atas ke bawah dalam sistem periodik....
 - a. tidak berubah
 - b. menurun
 - c. naik
 - d. tidak ada jawaban di atas yang benar
11. Efek perisai dalam satu periode....
 - a. naik

- b. menurun
 - c. Sama dengan period di atasnya
 - d. tetap sama
12. Kemampuan atom untuk menarik elektrok ke dirinya disebut....
- a. afinitas elektron
 - b. keelektronegatifan
 - c. energi ionisasi
 - d. efek perisai
13. Sifat fisik unsur bergantung pada....
- a. ukuran atom
 - b. ukuran proton
 - c. ukuran neutron
 - d. jumlah elektron

Soal Tugas

1. Untuk masing pilihan di bawah ini, urutkan atom-atom dari jari-jari atom yang paling kecil ke jari-jari yang paling besar
- a. C, Li, F
 - b. Na, Li, K
 - c. O, Ge, P
 - d. Si, C, N
 - e. Ar, Cl, Br
2. Untuk masing pilihan di bawah ini, urutkan ion-ion dari jejari dari ion yang berjejari-jari terendah ke ion berjejari tertinggi!
- a. Cl^- , Br, F^-
 - b. Ba^{2+} , Na^{2+} , Sr^{2+}
 - c. Si^{4-} , Cl, S^{2-}
 - d. O^{2-} , Si^{4-} , P^{3-}
 - e. Ba^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} ,
3. Untuk masing-masing pilihan berikut, urutkan atom dari yang berenergi ionisasi terendah ke tertinggi

- a. Mg, Si, S
 - b. Mg, Ba, Ca
 - c. F, Br, Cl
 - d. Ne, Cu, Ba
 - e. N, Si, P
4. Untuk masing-masing pilihan berikut, urutkan atom dari atom yang memiliki keelektronegatifan terendah ke tertinggi
- a. N, C, Li
 - b. Ne, O, C
 - c. O, P, Si
 - d. Mg, K, P
 - e. F, S, He
5. Dari masing-masing poin berikut, lingkariilah unsur yang memiliki energi ionisasi pertama tertinggi
- a. Li, K, Cs
 - b. S, Cl, Ar,
 - c. Br, I, Te
 - d. Cl, Na, Na⁺
6. Dari masing-masing poin berikut, lingkariilah spesies yang memiliki jejari atom terbesar!
- a. Sr, Rb, Ba
 - b. O²⁻, S, S²⁻
 - c. Cu, Ni, Co
 - d. K²⁺, Ca²⁺, Ga²⁺,
 - e. P, N, As
7. Dari masing-masing poin berikut, pilihlah atom yang benar
- (a) Energi ionisasi pertama tertinggi: N, B, Li
 - (b) Keelektronegatifan tertinggi: Te, Se, S
 - (c) atom terkecil: K, Fr, Be
 - (d) afinitas elektron (paling negatif) tertinggi: Se, Cl, Sb
 - (e) Energi ionisasi pertama terendah: Ca, Ga, K
 - (f) energi ionisasi kedua tertinggi: Na, Mg, Al
 - (g) Energi ionisasi kedua terendah: Ar, K, Ca
-

8. Tuliskan konfigurasi gas mulia untuk ion berikut!
Ba²⁺, Al³⁺, Br⁻, Mg⁺, S²⁻, N²⁻
9. Dimanakah lokasi logam paling aktif dalam tabel periodik unsur?
10. Dimanakah lokasi nonlogam paling aktif dalam tabel periodik unsur?
11. Dari kiri ke kanan dalam tabel periodik, jejari atom menurun atau meningkat? Mengapa?
12. Dari atas ke bawah dalam tabel periodik, jejari atom menurun atau meningkat? Mengapa?
13. Ukuran ion negatif lebih besar atau kecil dibandingkan dengan atom induknya? Mengapa?
14. Ukuran ion positif lebih besar atau lebih kecil daripada atom induknya? Mengapa?
15. Unsur-unsur golongan 1 dinamakan?.
16. Unsur-unsur golongan 2 dinamakan?
17. Unsur-unsur golongan 3-12 disebut?
18. Dari kiri ke kanan dalam tabel periodik, unsur-unsur dari (logam atau nonlogam) ke (logam atau nonlogam).
19. Unsur-unsur golongan 17 disebut?
20. Unsur yang paling aktif di golongan 17 adalah.....
21. Golongan 18 dinamakan mengapa?
22. Unsur-unsur segolongan memiliki nomor sama dansama
23. Sebagian besar unsur-unsur dalam tabel periodik, logam atau nonlogam?
24. Unsur-unsur dalam tabel periodik disusun menurut kenaikan.....
25. Apa yang dimaksud dengan semilogam? Dimana ditemukan dalam sistem periodik unsur?
26. Berapa banyak unsur gas yang ada?
27. Berapa banyak unsur dalam keadaan cair pada suhu kamar?
28. Mengapa golongan kadang-kadang disebut keluarga?
29. Dari ketiga unsur di bawah ini, mana unsur yang memiliki jejari terbesar? Jelaskan pilihan Anda!
a. fosfor b. arsen c. bismut
30. Dari ketiga unsur di bawah ini, mana unsur yang memiliki jejari terkecil? Jelaskan pilihan Anda!

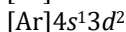
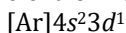
- a. klorin b. magnesium c. silicon
31. Dari ketiga unsur di bawah ini, mana unsur keelektronagtifan tertinggi? Jelaskan pilihan Anda!
a. antimon b. Iodin c. zirkonium
32. Manakah unsur berikut yang memiliki energi ionisasi terendah? Jelaskan!
a. berilium b. kalsium c. strontium

Gambar dan Ramalkan

1. Gunakan data tabel berikut untuk menggambar energi ionisasi pertama unsur-unsur periode 2 dan 3. Jelaskan persamaan dan perbedaan antara kedua grafik yang Anda buat!

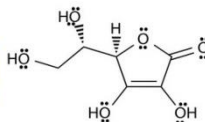
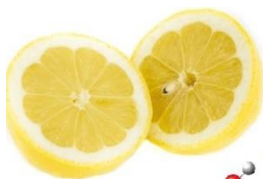
Periode 2	Energi Ionisasi Pertama / kJ mol ⁻¹	Periode 3	Energi Ionisasi Pertama / kJ mol ⁻¹
Li	519	Na	495
Be	898	Mg	736
B	799	Al	577
C	1085	Si	785
N	1400	P	1010
O	1312	S	998
F	1678	Cl	1249
Ne	2077		

2. Dengan menggunakan aturan Slater, hitung muatan inti efektif dari elektron 4s dan 3d pada:

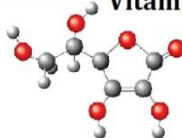


Tabelasilah nilai rata-rata muatan inti efektif pada masing-masing poin di atas, kemudian simpulkan mana konfigurasi yang paling stabil?

Lemon (jeruk) banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari terutama sebagai penambah rasa masam dan penghilang rasa amis pada suatu makanan. Masakan



Vitamin C, asam askorbat



ikan woku (ikan kuah ala Gorontalo) akan terasa hambar dan amis tanpa kehadiran air lemon di dalamnya. Di kala badan terasa meriang, kita lebih suka minum jus lemon dibandingkan jus lainnya karena jus lemon membuat badan terasa segar dan tenggorokan lega. Zat kimia apa yang dikandung oleh jeruk yang memberikan rasa masam? Kandungan utama lemon adalah asam sitrat disamping asam malat dan asam askorbat, vitamin C. Apa ikatan yang menghubungkan antar atom dalam zat kimia dimaksud? Jika Anda melihat vitamin C di atas, strukturnya terbentuk dari atom C, O, dan H yang berikatan secara teratur, dengan sudut dan panjang tertentu. Jumlah elektron terdekat di sekitar atom adalah tertentu (tidak “sembarangan”), memenuhi dua elektron pada H dan delapan elektron pada O dan C. Setiap ikatan yang menghubungkan antar atom terdiri dari dua elektron, dan ikatannya disebut ikatan kovalen (elektron digunakan bersama). Pada bab ini akan dipelajari ikatan kovalen berdasarkan teori orbital molekul, teori tolakan pasangan elektron kulit valensi (VSEPR), dan teori ikatan valensi, yang juga dibantu oleh teori dot elektron Lewis.

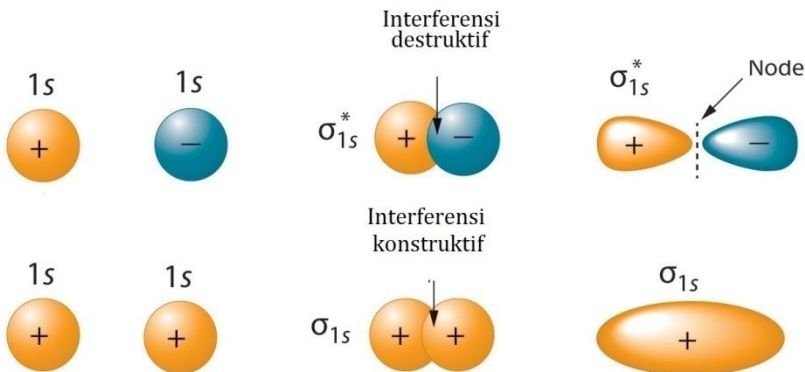
Tujuan Pembelajaran

1. Mahasiswa mampu menjelaskan teori orbital
 2. Mahasiswa mampu mengkonstruksi orbital molekul homonuklir dan heteronuklir
 3. Mahasiswa dapat menentukan orde ikatan berdasarkan teori orbital molekul
 4. Mahasiswa mampu menuliskan struktur dot Lewis senyawa, dan meramalkan struktur paling stabil berdasarkan perhitungan muatan formal
 5. Mahasiswa mampu menjelaskan teori VSPER, dan berdasarkan teori tersebut mahasiswa dapat meramalkan geometri dan bentuk molekul
 6. Mahasiswa dapat menjelaskan pengertian teori ikatan valensi, hibridisasi, dan orbital hibrid
 7. Mahasiswa dapat menggambarkan proses pembentukan orbital hibrid dari suatu senyawa, serta dapat memprediksi bentuk molekulnya.
-

3.1 Pengenalan tentang Orbital Molekul

Berdasarkan konsep orbital molekul, jika dua atom saling berdekatan, maka *dua orbital atom* itu akan mengalami tumpang tindih menghasilkan *dua orbital molekul*. Proses itu dapat digambarkan dengan menggabungkan dua fungsi gelombang atom untuk menghasilkan dua orbital molekul, melalui metode kombinasi linear orbital-orbital atom, *Liniear Combination of Atomic Arbital Orbitals* (LCAO).

Jika orbital s bercampur, akan terbentuk orbital molekul yang direpresentasikan dengan σ (sigma) dan σ^* (sigma bintang). Gambar 3.1 memperlihatkan kerapatan elektron dan orbital atom yang menghasilkan orbital molekul.



Gambar 3.1 Kombinasi 2 orbital atom s membentuk orbital molekul σ dan σ^*
<https://socratic.org>

Untuk orbital σ , kerapatan elektron antara dua inti bertambah relatif terhadap dua atom bebas. Oleh karena itu, muncul gaya tarik elektrostatis antara inti positif dan daerah yang memiliki kerapatan elektron tinggi ini, dan orbital molekul yang dihasilkan disebut orbital ikatan (*bonding*). Sebaliknya, untuk orbital σ^* , kerapatan elektron antara dua inti berkurang, sehingga timbul tolakan elektrostatis antar dua atom, dan orbital ini disebut sebagai orbital antiikatan (*antibonding*).

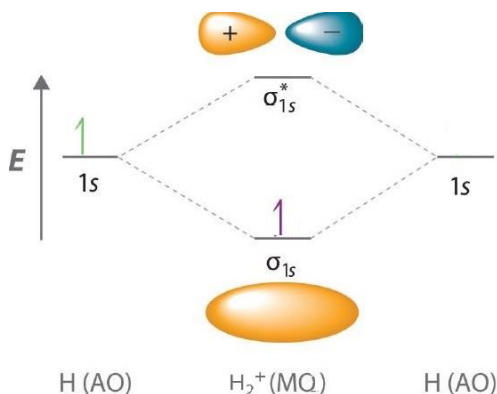
Berikut beberapa hal umum yang berkaitan dengan orbital molekul:

1. Untuk orbital yang tumpang tindih, tanda pada *lobes* tumpang tindih harus sama
2. Jika 2 orbital atom bercampur, maka akan terbentuk 2 orbital molekul, ikatan dan antiikatan. Orbital molekul ikatan memiliki energi lebih rendah dari orbital molekul antiikatan.
3. Pencampuran orbital atom akan signifikan, jika orbital atom memiliki energi yang sama.
4. Setiap orbital molekul maksimum memiliki 2 elektron dengan spin $+1/2$ dan $-1/2$.

5. Konfigurasi elektron dari molekul dapat disusun berdasarkan prinsip Aufbau dengan mengisi orbital molekul yang memiliki energi terendah terlebih dahulu.
6. Jika elektron menempati orbital molekul yang berbeda dengan tingkat energi yang sama, maka gunakan aturan Hund.
7. Orde ikatan dalam molekul diatomik didefinisikan sebagai jumlah pasangan elektron dari orbital molekul ikatan dikurangi jumlah pasangan elektron dari orbital molekul antiikatan.

3.2 Orbital Molekul Diatomik Periode 1

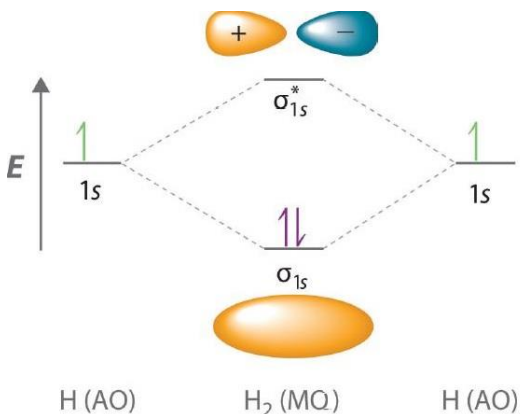
Spesies diatomik paling sederhana dibentuk dari satu atom hidrogen dan satu ion hidrogen, yaitu ion molekul H_2^+ .



Gambar 3.2 Diagram orbital molekul H_2^+ (<https://socratic.org>)

Diagram tingkat energi (Gambar 3.2) menggambarkan okupansi orbital atom dalam menghasilkan orbital molekul. Subskrip mengindikasikan dari orbital atom mana orbital molekul dihasilkan. Orbital σ yang dihasilkan dari pencampuran dua orbital atom 1s sehingga disimbolkan dengan σ_{1s} . Energi elektron dalam orbital molekul σ_{1s} lebih rendah dibandingkan dengan energi dalam orbital atom 1s. Hal ini merupakan hasil dari tarikan elektron terhadap dua inti hidrogen. Konfigurasi

elektron kation hidrogen dituliskan sebagai $(\sigma_{1s})^1$. Ikatan kovalen “normal” memiliki satu pasang elektron. Karena hanya terdapat satu elektron dalam orbital molekul ikatan ion dihidrogen, maka orde ikatannya $\frac{1}{2}$. Berdasarkan hasil eksperimen terhadap ion ini diperoleh panjang ikatan H-H 106 pm dan kekuatan ikatan 255 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bagaimana dengan orbital molekul H_2 yang memiliki dua elektron? Perhatikan Gambar 3.3 berikut.

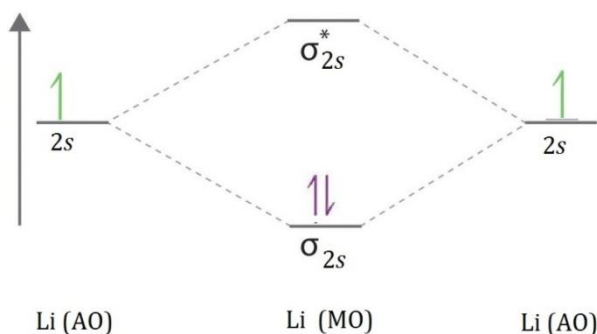


Gambar 3.3 Diagram orbital molekul H_2 (<https://socratic.org>)

Gambar di atas menunjukkan tingkat energi molekul hidrogen, H_2 , dengan Konfigurasi elektronnya $(\sigma_{1s})^2$. Orbital molekul ikatan memiliki 2 elektron, sementara elektron di orbital molekul antiikatan tidak ada, sehingga orde ikatan H_2 adalah 1. Orde ikatan ini lebih besar dari orde ikatan H_2^+ , sehingga ikatannya akan lebih kuat dan panjang ikatannya akan pendek. Hal ini sesuai dengan hasil eksperimen, panjang ikatannya 74 pm dan kekuatannya 436 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

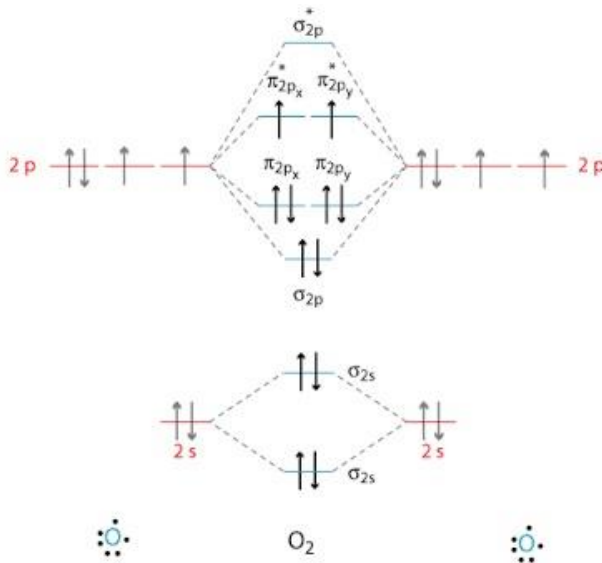
3.3 Orbital Molekul Diatomik Periode 2

Litium adalah unsur pada periode kedua yang paling sederhana. Dalam fasa padat dan liquid, litium berikatan logam sedangkan dalam fasa gas merupakan molekul diatomic. Dua elektron dari orbital atom $2s$ terdapat orbital molekul σ_{2s} dan memiliki 1 orde ikatan (Gambar 3.4). Hasil pengukuran panjang ikatan dan energi ikat berkesesuaian dengan nilai orde ikatan. Okupansi orbital molekul terluar (valensi) ditulis $(\sigma_{2s})^2$.



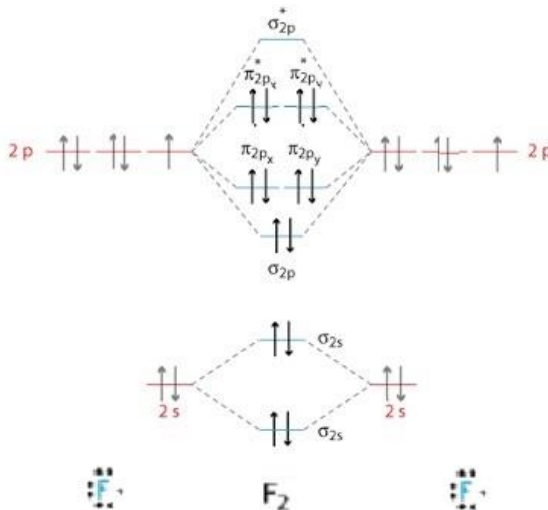
Gambar 3.4 Diagram orbital molekul orbital atom 2s molekul Li_2 (fasa gas)

Molekul periode dua yang lain adalah oksigen (O_2). Berdasarkan gambar 3.5 dapat kita amati, berdasarkan aturan Hund, terdapat 2 elektron tidak berpasangan. Terdapat 2 orde ikatan $[3 - (2 \times \frac{1}{2})]$, berkesesuaian dengan pengukuran panjang ikatan dan energi ikat



Gambar 3.5 Diagram orbital molekul orbital atom 2p molekul O_2
(www.quora.com)

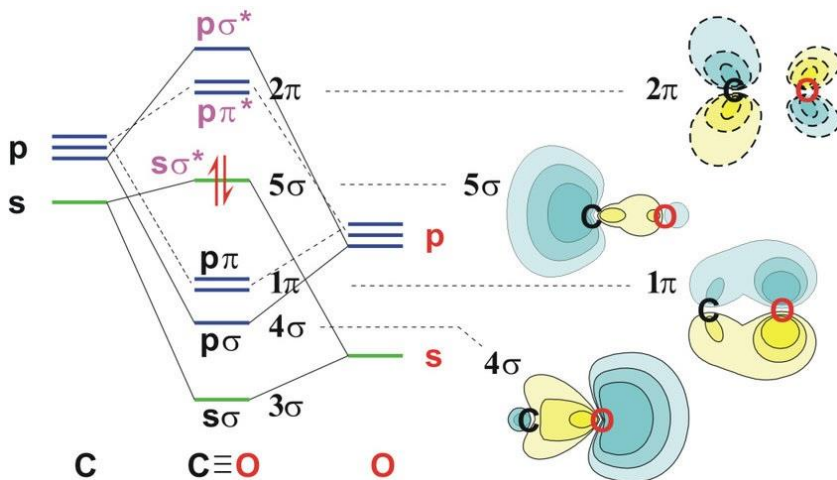
Pada molekul periode kedua yang lain, difluorin (F_2), lebih dari dua elektron menempati orbital antibonding (Gambar 5.6). orde ikatan menunjukkan ikatan bersih yang berasal dari 3 orbital bonding yang terisi dan 2 orbital antibonding. Konfigurasi elektron valensinya, $(\sigma_{2s})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4$.



Gambar 3.6 Diagram orbital molekul orbital atom 2p molekul F_2

3.4 Orbital Molekul Diatomik Heteronuklir

Salah satu contoh molekul heteronuklir adalah karbon monoksida (CO). Ikatan karbon monoksida dapat divisualisasikan menggunakan diagram tingkat energi orbital molekul (Gambar 3.7).



Gambar 3.7 Diagram orbital molekul CO

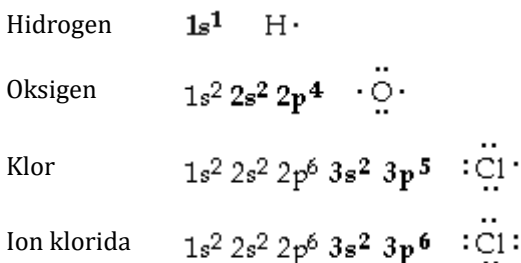
Orbital atom oksigen memiliki energi lebih rendah dibandingkan orbital atom karbon akibat besarnya Z_{eff} . Perbedaan utama antara molekul diatomik homonuklir dan heteronuklir adalah orbital molekul dihasilkan dari orbital atom $2s$ suatu unsur yang tumpang tindih energinya dengan orbital atom $2p$ dari unsur lain. Dengan demikian, kita harus mempertimbangkan molekul orbital yang berasal dari kedua orbital atom pada penyusunan diagram orbital molekul. Karena energi orbital bersifat asimetri, orbital molekul bonding diturunkan dari orbital atom oksigen berenergi rendah, sedangkan orbital molekul antibonding diturunkan dari orbital atom karbon berenergi tinggi. Terdapat dua orbital molekul yang dihasilkan dari kontribusi orbital atom berenergi rendah dari oksigen dan berenergi tinggi dari karbon, yaitu orbital molekul nonbonding (σ^{NB}), tidak berkontribusi signifikan terhadap ikatan.

Untuk menentukan orde ikatan karbon monoksida, jumlah pasangan *antibonding* (0) telah dikurangi dari jumlah pasangan *bonding* (3),

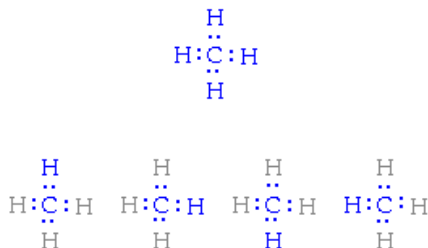
perhitungan ini mengarah pada prediksi ikatan rangkap tiga (*triple bond*). Energy ikat paling tinggi sebesar 1072 kJ.mol^{-1} .

3.5 Struktur Lewis

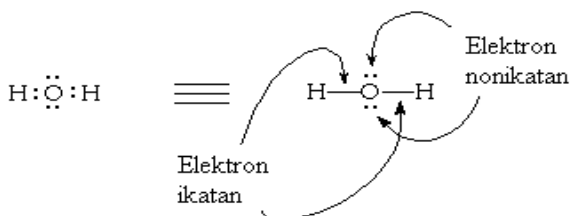
Konsep ikatan Lewis menjelaskan bahwa faktor penentu pembentukan ikatan adalah pencapaian elektron oktet pada masing-masing atom dalam molekul tingkat energi valensi (kecuali hidrogen). Elektron oktet dicapai dengan pemakaian bersama pasangan elektron oleh atom-atom yang berikatan. Simbol Lewis adalah simbol dimana elektron pada kulit valensi atom atau ion sederhana, yang diwakili oleh titik-titik (dot) yang ditempatkan di sekitar simbol huruf dari unsur. Setiap titik mewakili satu elektron. Contoh seperti unsur hidrogen, oksigen, klor, dan ion klorida yang masing-masing memiliki elektron valensi 1, 6, 7, dan 8.



Ikatan kovalen adalah ikatan kimia yang dibentuk oleh penggunaan bersama sepasang elektron antara dua atom. Struktur Lewis dari senyawa kovalen atau ion poliatomik menunjukkan bagaimana elektron valensi disusun di antara atom-atom dalam molekul untuk menunjukkan konektivitas atom-atom.



Daripada menggunakan dua titik untuk menunjukkan dua elektron yang membentuk ikatan kovalen, sebaiknya diganti dengan sebuah garis yang mewakili dua elektron tersebut. Di bawah ini menunjukkan struktur Lewis untuk air. Dua hidrogen (H) yang secara terpisah terikat secara kovalen dengan oksigen pusat (O). Elektron ikatan ditunjukkan oleh tanda hubung (garis) antara oksigen (O) dan setiap hidrogen (H), sementara dua pasang elektron yang membentuk oksigen oktet disebut elektron non-ikatan karena tidak terlibat dalam ikatan kovalen.



Langkah-langkah dalam menggambarkan struktur Lewis adalah:

1. Menentukan jumlah elektron yang akan digunakan untuk menghubungkan atom. Hal ini dilakukan dengan hanya menambahkan jumlah elektron valensi atom dalam molekul.

Contoh: karbon dioksida, CO_2

Karbon (C) mempunyai empat elektron valensi $\times 1$ karbon = $4 e^-$

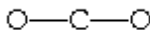
oksigen (O) mempunyai enam elektron valensi $\times 2$ oksigen = $12 e^-$

Total: ada $16 e^-$ untuk ditempatkan dalam struktur Lewis.

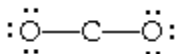
2. Hubungkan atom pusat ke atom lain dalam molekul dengan ikatan

tunggal.

Karbon merupakan atom pusat, kedua oksigen terikat pada karbon dan elektron ditambahkan untuk memenuhi oktet dari atom terluar.



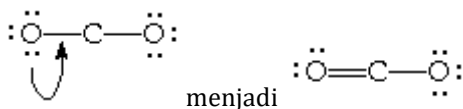
3. Lengkapi kulit valensi atom terluar dalam molekul.



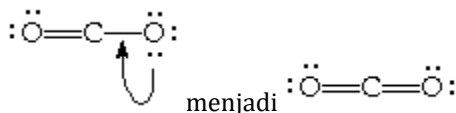
4. Tempat elektron yang tersisa pada atom pusat.

Tidak ada lagi elektron yang tersedia dalam contoh ini.

- a. Jika kulit valensi atom pusat telah lengkap, struktur Lewis yang digambarkan dapat diterima (benar). Karbon kekurangan elektron, hanya memiliki empat elektron di sekitarnya. Ini tidak dapat diterima menurut struktur Lewis.
- b. Jika kulit valensi atom pusat belum lengkap, gunakan pasangan elektron bebas pada atom luar untuk membentuk ikatan ganda antara yang atom luar dan atom pusat. Lanjutkan proses ini untuk membuat ikatan rangkap antara atom luar dan atom pusat sampai kulit valensi atom pusat lengkap.



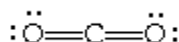
Atom pusat masih kekurangan elektron, jadi tambahkan pasangan elektron lain (dari atom luar) untuk membentuk ikatan ganda.



5. Periksa kembali struktur tersebut untuk memastikan bahwa jumlah elektron yang digunakan telah benar dalam struktur Lewis dan

tidak ada atom yang melebihi elektron kulit valensinya.

Struktur Lewis yang terbaik yang dapat diambil untuk karbon dioksida adalah:

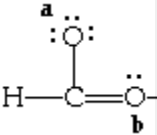


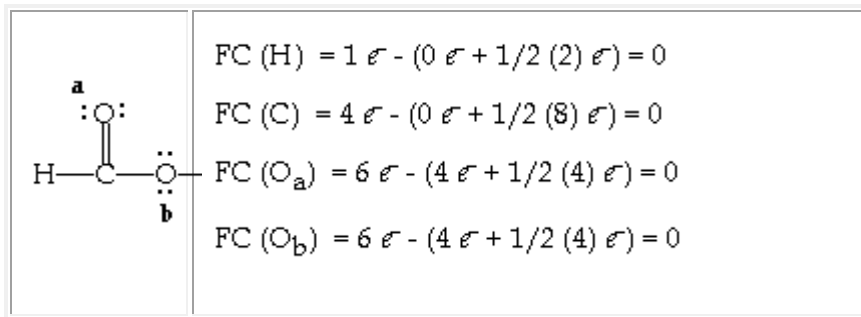
Muatan Formal

Muatan formal (*Formal Charge*, FC) adalah suatu prosedur akuntansi. Hal ini memungkinkan para kimiawan untuk menentukan lokasi muatan dalam molekul dan juga membandingkan bagaimana struktur Lewis yang mungkin. Rumus untuk menghitung muatan formal ditunjukkan di bawah ini:

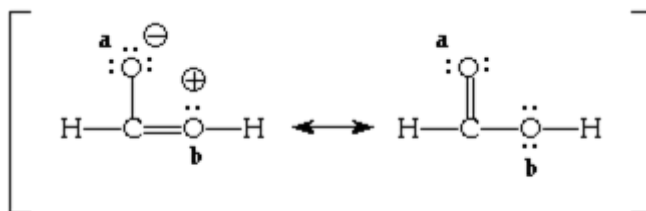
$$\text{FC} = \text{elektron valensi} - (\text{elektron nonikatan} + \frac{1}{2} \text{elektron ikatan})$$

Misalnya, molekul H_2CO_2 . Ada dua kemungkinan struktur Lewis molekul ini. Masing-masing memiliki jumlah ikatan yang sama. Struktur yang baik dapat ditentukan berdasarkan muatan formal yang terkecil. Dibutuhkan energi untuk mendapatkan pemisahan muatan dalam molekul (seperti yang ditunjukkan oleh muatan formal), sehingga struktur dengan muatan formal terkecil memiliki energi lebih rendah, dan dengan demikian struktur tersebut merupakan struktur dengan struktur Lewis terbaik.

	$\begin{aligned}\text{FC (H)} &= 1 \text{ } \epsilon - (0 \text{ } \epsilon + \frac{1}{2} (2) \text{ } \epsilon) = 0 \\ \text{FC (C)} &= 4 \text{ } \epsilon - (0 \text{ } \epsilon + \frac{1}{2} (8) \text{ } \epsilon) = 0 \\ \text{FC (O}_a\text{)} &= 6 \text{ } \epsilon - (6 \text{ } \epsilon + \frac{1}{2} (2) \text{ } \epsilon) = -1 \\ \text{FC (O}_b\text{)} &= 6 \text{ } \epsilon - (2 \text{ } \epsilon + \frac{1}{2} (6) \text{ } \epsilon) = +1\end{aligned}$
---	--



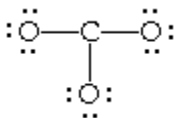
Dua kemungkinan struktur Lewis ditunjukkan di bawah ini. Mereka dihubungkan oleh panah berkepala ganda dan ditempatkan dalam tanda kurung. Muatan formal nonnol pada setiap atom dalam molekul ditulis di dekat atom.



Dua struktur yang berbeda hanya pada susunan elektron valensi dalam molekul, dan tidak ada atom yang berpindah. Hal ini disebut struktur resonansi. Struktur Lewis atau struktur resonansi yang lebih baik adalah yang paling kecil muatan formalnya.

Resonansi

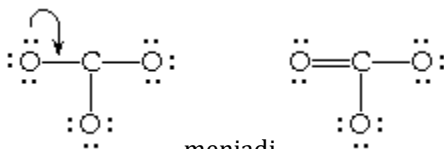
Kadang-kadang, struktur Lewis tidak cukup mewakili struktur sejati dari sebuah molekul. Perhatikan ion karbonat, CO_3^{2-}



karbon (C) mempunyai 4 elektron valensi $\times$ 1 karbon = 4 e⁻
 oksigen (O) memiliki 6 valensi elektron $\times$ 3 oksigens = 18 e⁻
 Ion negatif memiliki dua muatan keseluruhan sehingga ditambahkan 2e⁻, dan elektron total berjumlah 24e⁻, untuk ditempatkan dalam struktur Lewis.

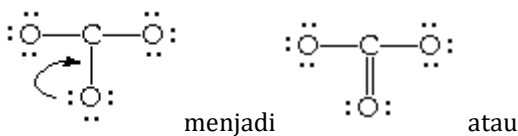
Karbon merupakan atom pusat, tiga atom oksigen terikat pada atom pusat, dan elektron ditambahkan pada atom luar untuk memenuhi oktet.

Semua elektron yang tersedia telah digunakan, tetapi atom karbon kekurangan elektron, hanya memiliki enam elektron di sekitarnya. Jadi, pasangan elektron non-ikatan pada oksigen di-*share* dengan karbon untuk membuat ikatan ganda, dengan demikian karbon memenuhi oktet karbon.



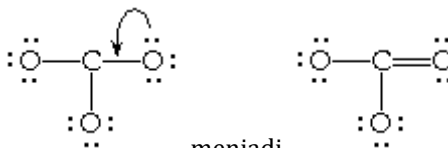
menjadi

atau



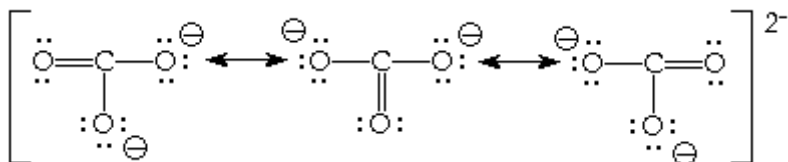
menjadi

atau

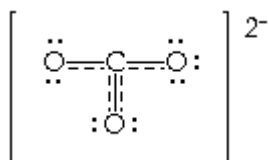


menjadi

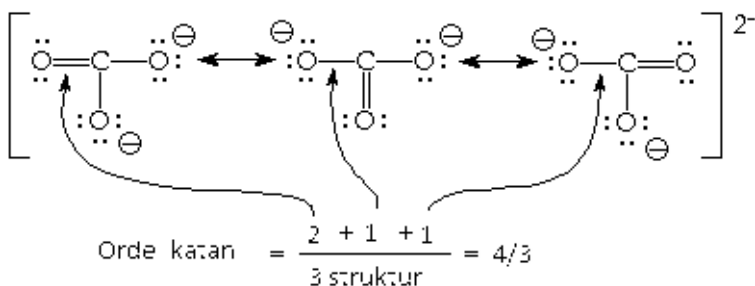
Tiga struktur Lewis yang setara tersebut menggambarkan struktur ion karbonat. Struktur sejati ion karbonat adalah rata-rata dari tiga struktur resonansi yang dihubungkan dengan panah ganda dan tertutup dalam tanda kurung.



Struktur di atas dapat ditulis dengan diwakili oleh hibrida resonansi, dimana garis putus-putus digunakan untuk menunjukkan elektron yang terdelokalisasi, yaitu:



Hal ini menghasilkan orde ikatan untuk ikatan karbon - ikatan oksigen adalah $11/3$. (4 ikatan rata-ratakan dari tiga struktur)

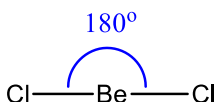


3.6 Teori VSEPR

Teori VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory*) adalah salah satu metode yang digunakan untuk memprediksi bentuk molekul. Teori ini memprediksi tentang pasangan elektron, apakah terlibat dalam ikatan atau tidak (elektron tak ikatan), yang akan membentuk suatu geometri dimana jarak antara atom yang satu dengan yang lainnya berada pada kondisi maksimal untuk meminimalkan tolakan. Hal ini akan menghasilkan sebuah geometri dengan energi terendah. Aturan VSEPR berkaitan dengan pengelompokan elektron di sekitar atom pusat. Pengelompokan elektron dapat berupa pasangan elektron ikatan tunggal, pasangan elektron ikatan rangkap dua, rangkap tiga, dan pasangan elektron bebas.

Linear

Semua molekul dan ion diatomik memiliki bentuk geometri linear. Contoh molekul yang memiliki geometri linear adalah berilium klorida (BeCl_2). Senyawa ini memiliki struktur yang kompleks dalam temperatur ruang pada fasa padat, tetapi jika dipanaskan di atas titik didihnya 820°C , akan membentuk molekul triatomik sederhana.

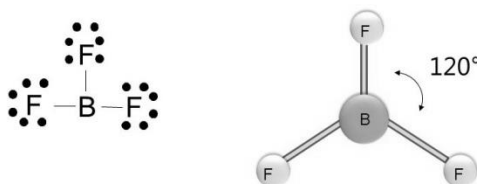


Gambar 3.8 Struktur BeCl_2

Menurut metode Lewis, dua elektron terluar berilium berpasangan dengan satu elektron pada klorin membentuk dua pasangan elektron di sekitar berilium.

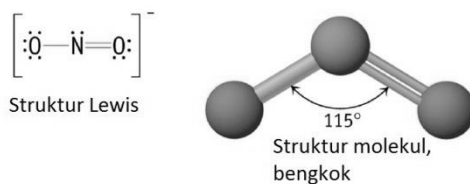
Trigonal Planar

Boron trifluorida merupakan contoh geometri trigonal planar yang umum digunakan. Tiga elektron terluar atom boron berpasangan dengan satu elektron pada masing-masing atom fluorin untuk menghasilkan tiga pasangan elektron ikatan. Pemisahan maksimum tiga pasangan elektron membutuhkan sudut 120° di antara setiap pasangan elektron.



Gambar 3.9 Struktur BF_3

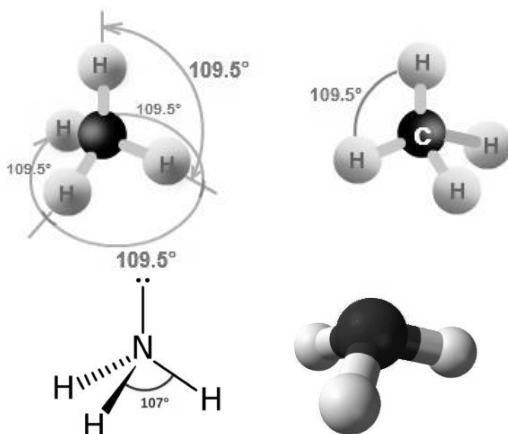
Contoh lain adalah ion nitrit. Pada ion nitrit terdapat pasangan elektron bebas pada atom pusat. Susunan pasangan elektron bebas di sekitar atom nitrogen adalah trigonal planar. Meskipun demikian, pasangan elektron bebas tidak dapat dideteksi secara eksperimen. Berdasarkan aturan VSEPR, pasangan elektron bebas harus menempati tiga sisi, jika tidak, geometri molekul akan menjadi linear.



Gambar 3.10 Struktur NO_2

Tetrahedral

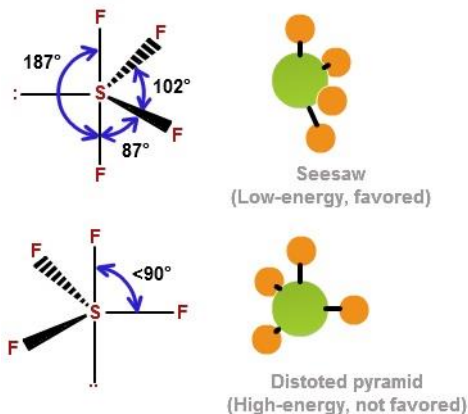
Pada umumnya semua molekul adalah memiliki geometri tetrahedron. Tempatkan empat pasang elektron secara terpisah sejauh mungkin, molekul akan membentuk geometri tiga dimensi dengan sudut ikat $109\frac{1}{2}^\circ$. Contoh paling sederhana adalah senyawa organik metana, CH_4 disajikan pada Gambar 3.11. Contoh lain adalah amonia, salah satu dari empat pasang elektron pada atom pusat adalah pasangan bebas. Menghasilkan bentuk geometri molekul trigonal piramida.



Gambar 3.11 Geometri molekul (atas) metana, (bawah) amonia

Trigonal Bipiramidal

Contoh sederhana molekul dengan geometri molekul trigonal bipiramidal adalah sulfur tetrafluorida. Pada molekul SF_4 , terdapat satu pasangan elektron bebas. terdapat dua lokasi yang memungkinkan untuk ditempati oleh elektron bebas, yaitu posisi aksial (Gambar 3.12 bawah) dan posisi ekuatorial (Gambar 3.12 atas).

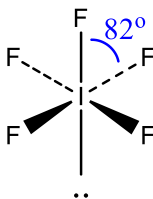


Gambar 3.12 Geometri molekul SF_4
<http://keywordsuggest.org/gallery/768375.html>

Pasangan elektron bebas pada posisi aksial terlihat menjauh dari elektron bebas yang lain. Sedangkan posisi ekuatorial, pasangan elektron jauh dari pasangan elektron bonding. Molekul SF_4 memiliki satu pasang elektron bebas, sehingga posisi yang mungkin untuk pasangan elektron bebas dalam molekul ini adalah posisi ekuatorial.

Oktahedral

Contoh molekul dengan geometri oktahedral adalah iodin pentafluorida, memiliki 5 pasang elektron ikatan dan 1 pasang elektron bebas disekitar atom pusat, karena secara teori semua sudutnya sama, pasangan elektron bebas dapat menempati setiap sisi (*site*), sehingga menghasilkan bentuk piramida berbasis persegi.



Gambar 3.13 Geometri molekul IF₅

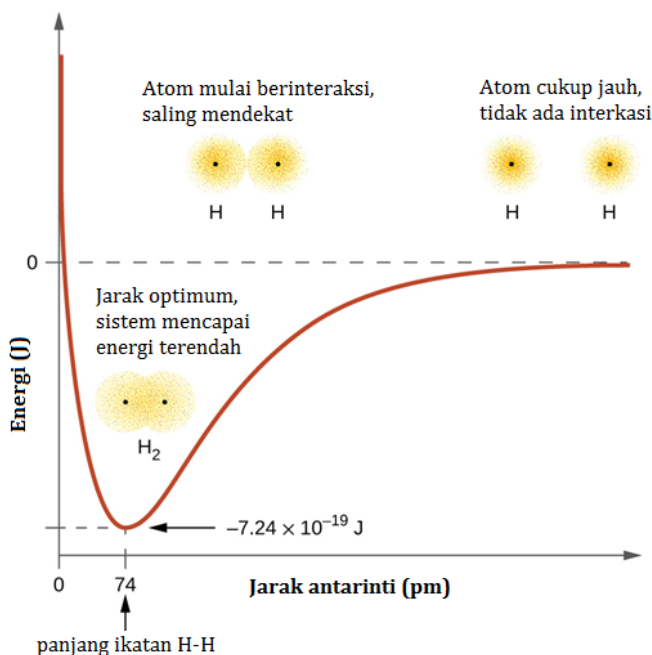
Berdasarkan hasil pengukuran eksperimen, atom-atom F pada posisi ekuatorial agak ke atas bidang horizontal, sehingga sudut F_{aksial} – I – F_{ekuatorial} hanya 82°. Hasil ini menunjukkan bahwa pasangan elektron bebas menempati volume yang lebih besardibandingkan pasangan elektron ikatan.

3.7 Teori Ikatan Valensi

Teori ikatan valensi menggambarkan ikatan kovalen yang terbentuk melalui tumpang tindih antara orbital atom yang terisi setengah penuh (masing-masing mengandung satu elektron) yang menghasilkan sepasang elektron bersama di antara dua atom yang terikat. Tumpang tindih antara dua orbital itu menempati ruang yang sama. Menurut teori ikatan valensi, ikatan kovalen terjadi ketika dua kondisi memenuhi: (1) orbital pada satu atom tumpang tindih dengan orbital pada atom kedua dan (2) elektron tunggal di setiap orbital bergabung membentuk pasangan elektron. Daya tarik bersama antara pasangan elektron bermuatan negatif ini dan dua inti atom bermuatan positif berfungsi untuk menghubungkan secara fisik dua atom melalui gaya yang kita definisikan sebagai ikatan kovalen. Kekuatan ikatan kovalen bergantung pada sejauh mana tumpang tindih orbital yang terlibat. Orbital yang tumpang tindih secara ekstensif membentuk ikatan yang lebih kuat daripada orbital-orbital yang kurang tumpang tindih.

Energi sistem bergantung pada seberapa banyak orbital tumpang tindih. Gambar 1 mengilustrasikan bagaimana jumlah energi dari dua

atom hidrogen (kurva berwarna) berubah ketika kedua atom saling mendekati. Ketika atom-atom itu berjauhan tidak ada tumpang tindih, dan energi sama dengan nol. Ketika atom bergerak bersama, orbital kedua atom mulai tumpang tindih. Setiap elektron mulai merasakan daya tarik inti dari atom lainnya. Selain itu, elektron mulai saling tolak-menolak, seperti halnya inti atom. Sementara atom masih terpisah jauh, gaya tariknya sedikit lebih kuat daripada tolakan, dan energi sistemnya menurun (ikatan mulai terbentuk.) Ketika atom bergerak lebih dekat, tumpang tindih meningkat, sehingga gaya tarik inti atom terhadap elektron terus meningkat (seperti halnya tolakan antar elektron dan antara inti). Pada jarak tertentu antara atom, energi mencapai nilai terendah (paling stabil). Jarak optimum antara dua inti terikat ini adalah jarak ikatan antara dua atom. Ikatan ini stabil karena pada titik ini, gaya tarik dan gaya tolak bergabung menjadikan konfigurasi energi serendah mungkin. Jika jarak antara inti menurun lebih jauh, tolakan antara inti dan tolakan antar elektron (terkurung dalam jarak yang lebih dekat) akan menjadi lebih kuat daripada gaya tarik. Energi sistem kemudian akan naik (membuat sistem tidak stabil).



Gambar 3.14 Interaksi dua atom hydrogen sebagai fungsi jarak. Energ system berubah dengan perubahan jarak, dimana energi terendah (paling stabil) terjadi pada jarak 74 pm, panjang ikatan molekul H₂ (<https://opentextbc.ca>)

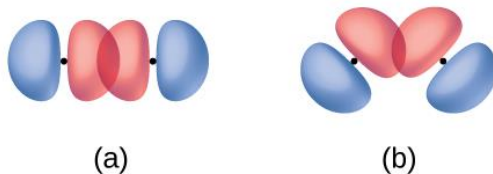
Energi ikatan adalah perbedaan antara energi minimum (yang terjadi pada jarak antara dua inti atom yang ikatan) dan energi dari dua atom yang terpisah. Ini merupakan jumlah energi yang dilepaskan ketika ikatan terbentuk. Untuk molekul H₂ yang ditunjukkan pada Gambar 1, energi sistem pada jarak ikatan 74 pm adalah $7,24 \times 10^{-19}$ J lebih rendah daripada energi dua atom hidrogen yang terpisah. Ini mungkin tampak seperti angka kecil untuk memutuskan satu ikatan H-H, hanya memerlukan energi $7,24 \times 10^{-19}$ J, namun untuk hidrogen 1 mol, maka energi $4,36 \times 10^5$ J untuk memecah 1 mol ikatan H-H. Perbandingan beberapa panjang ikatan dan energi ikatan ditunjukkan pada Tabel 3.1 yang merupakan nilai rata-rata. Sebagai contoh, memutuskan ikatan C-

H pertama di CH₄ membutuhkan 439,3 kJ/mol, sementara memutuskan ikatan C-H pertama di H-CH₂C₆H₅ membutuhkan 375,5 kJ mol.

Tabel 3.1 Energi Ikatan dan Panjang Ikatan antar Atom

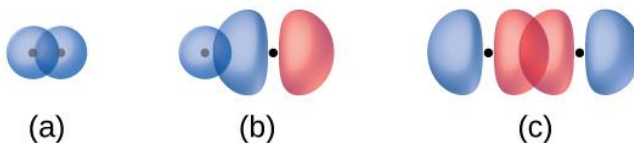
Ikatan	Panjang (pm)	Energi (kJ/mol)	Ikatan	Panjang (pm)	Ikatan (kJ/mol)
H-H	74	436	C-O	140,1	358
H-C	106,8	413	C=O	119,7	745
H-N	101,5	391	C≡O	113,7	1072
H-O	97,5	467	H-Cl	127,5	431
C-C	150,6	347	H-Br	141,4	366
C=C	133,5	614	H-I	160,9	298
C≡C	120,8	839	O-O	148	146
C-N	142,1	305	O=O	120,8	498
C=N	130,0	615	F-F	141,2	159
C≡N	116,1	891	Cl-Cl	198,8	243

Selain jarak antara dua orbital, orientasi orbital juga mempengaruhi tumpang tindihnya (selain untuk dua orbital s, yang simetris sferik). Tumpang tindih yang lebih besar adalah mungkin ketika orbital berorientasi sedemikian rupa sehingga tumpang tindih tepat mengarah ke antara dua inti. Gambar 3.15 mengilustrasikan ini untuk dua orbital *p* dari atom yang berbeda; tumpang tindih lebih besar ketika orbital tumpang tindih melalui ujung ke ujung daripada sudut dengan sudut.



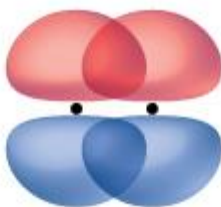
Gambar 3.15 (a) Tumpang tindih dua orbital p paling besar ketika orbital mengarah ke ujung-ujung. (b) tumpang tindih orbital p yang kurang.
<https://opentextbc.ca>

Tumpang tindih dua orbital dua (seperti dalam H_2), tumpang tindih orbital dan orbital p (seperti dalam HCl), dan tumpang tindih ujung-ujung dari dua orbital p (seperti dalam Cl_2) semuanya menghasilkan ikatan sigma (ikatan σ), seperti yang diilustrasikan pada Gambar 3.16. Sebuah ikatan σ adalah ikatan kovalen di mana kerapatan elektron terkonsentrasi di daerah sepanjang sumbu antarinti; yaitu, garis antara inti yang akan melewati pusat dari daerah tumpang tindih. Ikatan tunggal dalam struktur Lewis digambarkan sebagai ikatan σ dalam teori ikatan valensi.



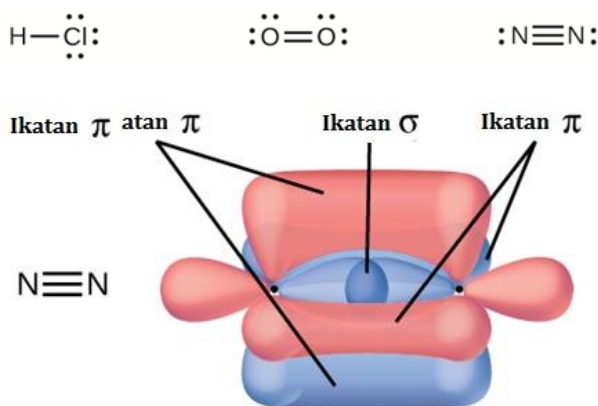
Gambar 3.16 Ikatan sigma (σ) terbentuk dari tumpang tindih: (a) dua orbital s, (b) satu orbital s dan satu orbital p, dan (c) dua orbital p
<https://opentextbc.ca>

Ikatan pi (ikatan π) adalah jenis ikatan kovalen yang dihasilkan melalui tumpang tindih sisi dan sisi antara dua orbital p, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 3.17. Dalam ikatan phi, daerah tumpang tindih orbital terletak pada sisi berlawanan dari sumbu antarinti. Sepanjang sumbu itu sendiri, ada sebuah simpul, yaitu sebuah bidang tanpa probabilitas menemukan sebuah elektron.



Gambar 3.17 Ikatan pi (π) terbentuk ketika tumpang tindih sisi dengan sisi dari dua orbital p (<https://opentextbc.ca>)

Semua ikatan tunggal adalah ikatan σ , ikatan ganda terdiri dari ikatan σ dan π . Seperti struktur Lewis pada O_2 mengandung ikatan rangkap, dan N_2 mengandung ikatan rangkap tiga. Ikatan ganda terdiri dari satu ikatan σ dan satu ikatan π , dan ikatan rangkap tiga terdiri dari satu ikatan σ dan dua ikatan π . Di antara dua atom, ikatan pertama yang terbentuk akan selalu menjadi ikatan σ , tetapi hanya ada satu ikatan σ di satu lokasi. Dalam setiap ikatan ganda, akan ada satu ikatan σ , dan sisanya satu atau dua ikatan akan menjadi ikatan π .

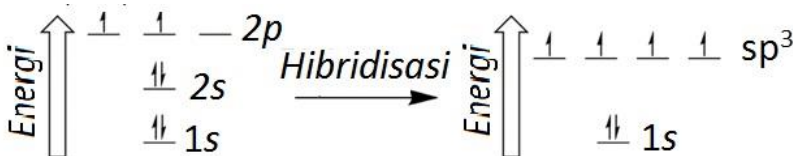
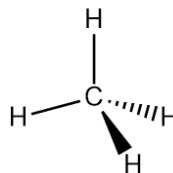


Gambar 3.18 Struktur Lewis senyawa yang mengandung ikatan sigma saja (HCl), satu ikatan sigma dan satu ikatan pi (O_2), dan satu ikatan sigma dan dua ikatan π (N_2) (<https://opentextbc.ca>)

Seperti yang terlihat pada Tabel 3.1, rata-rata ikatan karbon-karbon tunggal adalah 347 kJ/mol, sementara dalam ikatan rangkap karbon-karbon, energi ikatan meningkat sebesar 267 kJ/mol. Tambahan ikatan π menyebabkan peningkatan dari 225 kJ/mol. Kita dapat melihat pola yang sama ketika kita membandingkan ikatan σ dan π lainnya. Dengan demikian, setiap ikatan π adalah lebih lemah daripada ikatan σ antara dua atom yang sama. Dalam ikatan σ , ada tumpang tindih orbital yang lebih besar daripada dalam ikatan π .

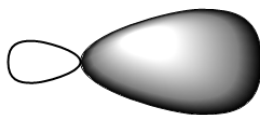
Orbital Hibrid

Masalah yang timbul ketika menerapkan teori ikatan valensi adalah tumpang tindih antara orbital atom dalam molekul, molekul sederhana pun seperti CH_4 . Karbon $1s^2 2s^2 2p^2$ hanya mempunyai dua electron valensi tidak berpasangan yang tersedia untuk dibagi melalui tumpang tindih orbital, padahal CH_4 mempunyai empat ikatan sigma! Pada tahun 1931, Linus Pauling mengusulkan pengabungan orbital atom secara matematika yang dikenal sebagai hibridisasi. Orbital $2s$ dan tiga orbital p melalui hibridisasi menghasilkan empat orbital hibrid sp^3 degenerasi. Perlu diingat bahwa dalam hibridisasi, jumlah orbital atom terhibrid adalah sama dengan jumlah orbital hibrid yang dihasilkan.

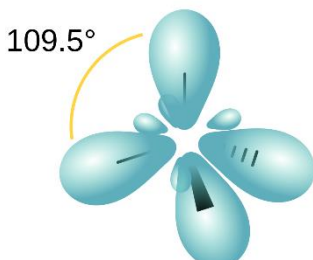


Gambar 3.19 Hibridisasi atom C dalam senyawa CH_4 membentuk empat orbital hibrid sp^3 .

Orbital sp^3 merupakan kombinasi dari orbital s sferik dan orbital p berbentuk baling-baling, menghasilkan bentuk baling-baling asimetris dimana satu cuping orbital lebih besar daripada orbital lainnya. Cuping yang lebih besar



Gambar 3.20 Orbital sp^3 , kombinasi orbital s dan p

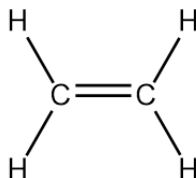


Gambar 3.21 empat orbital hibrid sp^3 dari metana (chromacademy.com)

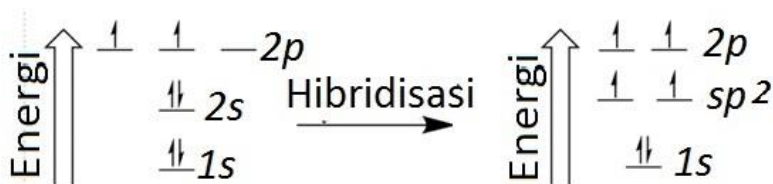
biasanya digunakan untuk tumpang tindih orbital dalam ikatan kovalen.

Menurut teori VSEPR, empat orbital degenerasi akan berada sejauh mungkin antara satu dengan lainnya, yang menghasilkan geometri orbital dengan sudut $109,5^\circ$, tetrahedral.

Mari kita lihat molekul lain, etena C_2H_2 ; setiap atom karbon mengikat dua atom hidrogen dan satu karbon. Ada satu ikatan rangka dua antara dua karbon. Dalam kasus ini, hanya orbital $2s$ dan dua orbital $2p$ mengalami hibridisasi menghasilkan tiga orbital hibrid sp^2 untuk pembentukan tiga ikatan σ dari masing-masing karbon dalam etena. Orbital $2p$ yang tidak terhibrid dari kedua atom C, membentuk ikatan π .

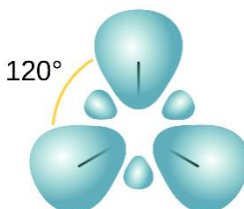


Gambar 3.22 Struktur etena



Gambar 3.23 Hibridisasi orbital atom karbon untuk membentuk tiga orbital hybrid sp^2 .

Menurut teori VSEPR, tiga orbital hibrid tersusun membentuk struktur segitiga datar dengan sudut ikatan 120° .

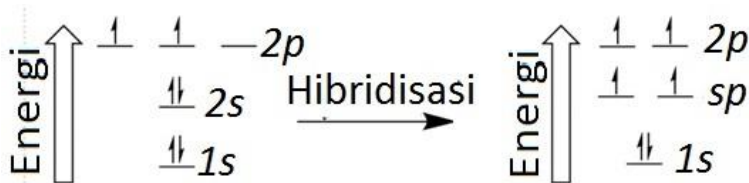


Gambar 3.24 Tiga orbital hibrid sp^2 dari etena (chromacademy.com)

Contoh lain, molekul etuna; atom masing-masing atom karbon berikatan σ dengan hydrogen, namun berikatan rangkap tiga dengan karbon itu sendiri. Dalam etuna, hanya orbital 2s dan satu orbital p mengalami hibridisasi untuk menghasilkan dua orbital hibrid sp yang kapabel membentuk dua ikatan σ setiap atom karbon dalam etuna.

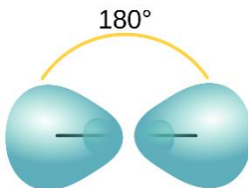


Gambar 3.25 Struktur etuna



Gambar 3.26 Hibridisasi orbital atom karbon untuk membentuk dua orbital hibrid sp .

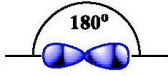
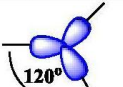
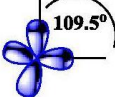
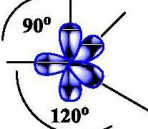
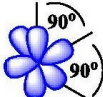
Dua orbital sp terhibrid tersusun membentuk geometri linear dengan sudut ikatan 180° .



Gambar 3.27 Dua orbital hibrid sp dari etuna (chromacademy.com)

Dua orbital $2p$ tak terhibrid dalam kedua karbon membentuk dua ikatan rangkap tiga dengan dua ikatan π . Hibridisasi lain yang dihasilkan menurut teori ikatan valensi diantaranya orbital hibrid dsp^3 , d^2sp^3 . Contoh dapat dilihat pada

Tabel 3.2 Orbital hibrid dan geometrinya (opentextbc.ca)

Atomic Orbitals Used	Hybrid Orbitals Formed	Geometry	Example Compound
s,p	Two sp orbitals	 Linear	CO ₂
s,p,p	Three sp ² orbitals	 Trigonal Planar	SO ₃
s,p,p,p	Four sp ³ orbitals	 Tetrahedral	GeCl ₄
s,p,p,p,d	Five dsp ³ orbitals	 Trigonal Bipyramidal	PCl ₅
s,p,p,p,d,d	Six d ² sp ³ orbitals	 Octahedral	Mo(CO) ₆

Perangkat Lunak dan Video Belajar Selektif

1. Menggambar Struktur Molekul dengan ChemSketch, unduh di <https://softfamous.com/chemsketch/download/>
2. Teori Orbital Molekul
<https://www.youtube.com/watch?v=eNQBOUVzCF8>
3. Teori Ikatan Valensi
https://www.youtube.com/watch?v=8B_xDUKqbM
4. Teori VSEPR dan Geometri Molekul
<https://www.youtube.com/watch?v=nxebQZUVvTg>
5. Mari kuliah di MIT; The Shapes of Molecules: VSEPR Theory
<https://www.youtube.com/watch?v=Ja9eEQQzTic>

Kuis

1. Dengan menggunakan teori ikatan valensi, prediksi hibridisasi dan sifat lainnya untuk senyawa berikut:

Senyawa	Struktur Lewis	Hibridisasi atom pusat	Jumlah ikatan σ	Jumlah ikatan π	Orbital atom yang membentuk Ikatan σ dan π
N ₂					
CO ₂					
NH ₃					
SF ₆					
NH ₂ ⁻					

2. Buat konfigurasi senyawa berikut berdasarkan teori orbital molekul, dan prediksi orde ikatan dan sifat magnetiknya

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Li ₂	Li					Li				

	2s ²	---				2s ²	---			

N ₂					---					
					---	---				
	2p ³	---	---	---		2p ³	---	---	---	

					---	---				

	2s ²	---				2s ²	---			

O ₂					---					
					---	---				
	2p ³	---	---	---		2p ³	---	---	---	
					---	---				

	$2s^2$	---	$2s^2$	---

O_2^{2-}				

Soal Tugas

- Apa yang dimaksud dengan:
 - LCAO
 - orbital σ
 - VSEPR
 - ikatan hidrogen
 - hibridisasi
- Gunakan diagram orbital molekul untuk menentukan orde ikatan

ion H_2^- . Apakah ion tersebut bersifat diamagnetik atau paramagnetik? Jelaskan!

3. Buatlah diagram dot elektron ion nitrit! Gambarkan rumus struktur dari dua kemungkinan resonansi ion tersebut dan estimasi orde ikatan rata-rata dari karbon-oksigen! Gambarkan representasi ikatan parsial ion tersebut!
4. Molekul boron trifluorida digambarkan sebagai molekul yang memiliki 3 ikatan tunggal dan atom boron pusat kekurangan satu elektron. Gunakan konsep muatan formal untuk menjawab mengapa struktur melibatkan ikatan rangkap dua ke satu atom fluor
5. Arsenik trifluorida dan arsenik triklorida masing-masing memiliki sudut ikatan 96,20 dan 98,50. Jelaskan alasan perbedaan sudut itu!
6. Dengan menggunakan aturan VSEPR tentukan bentuk molekul:
(a) ion tiosianat, SCN^-
(b) ion amonium, NH_4^+ ;
(c) karbon disulfida, CS_2
(d) sulfur dioksida, SO_2
7. Fosfor pentafluorida memiliki titik didih yang lebih tinggi (284°C) daripada fosfor trifluorida (210°C), sementara antimon pentaklorida, SbCl_5 , memiliki titik didih yang lebih rendah (140°C) daripada antimon triklorida (283°C). Kenapa dua pola tersebut berbeda? Jelaskan!

Menggambar Bentuk Molekul Menggunakan Chemskecth

Unduh perangkat lunak Chemskecth dengan alamat <https://softfamous.com/chemsketch/download>, kemudian gambarkan struktur molekul H_2O , NH_3 , SF_4 , CH_4 , BF_3 , SO_2 , PCl_5 , dan tentukan bentuknya!

Bab 4.

Ikatan Logam

Logam yang di-palu tidak rusak atau pecah seperti ketika kita memalu bata. Why? Besi dapat dibentuk menjadi para-ng tanpa merusak strukturnya. Besi juga dapat meng-hantarkan arus listrik, tidak se-perti



bata. Panci yang di-gunakan untuk me-masak, jika terbuat dari logam, seperti alumini-um, akan lebih cepat masak di-bandingkan me-nggunakan panci keramik. Untuk memberi sifat fungsional yang baik (seperti keke-rasan dan ketahanan) pada logam, maka logam dipadukan dengan logam lain, seperti baja. Peristiwa di atas adalah sifat logam yang

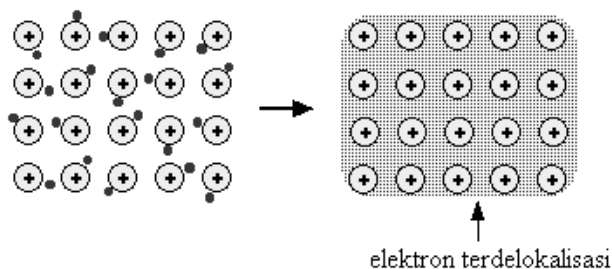
sangat berkaitan dengan strukturnya, yang kita akan pelajari pada bab ikatan logam ini. Sebelum Anda “mengapung dalam lautan elektron logam”, cari tahulah Capaian Pembelajaran (CP) materi ikatan logam berikut.

Tujuan Pembelajaran

1. mahasiswa mampu menjelaskan pengertian ikatan logam serta memberikan contoh model ikatan logam secara kuantitatif
 2. mahasiswa dapat menjelaskan model ikatan logam berdasarkan teori orbital molekul (teori pita)
 3. mahasiswa dapat menjelaskan sifat-sifat logam dan mengungkap alasan setiap sifat tersebut
 4. mahasiswa mampu menjelaskan dan memprediksi struktur logam, serta menggambarkan dengan menggunakan VESTA
 5. mahasiswa dapat menjelaskan aloi serta memberikan contoh aloi
 6. mahasiswa dapat menganalisis kemungkinan tidak terbentuknya aloi
 7. mahasiswa dapat mensintesis dan mengevaluasi kegunaan aloi dalam dunia medis berdasarkan hasil sintesis yang dimuat di artikel internasional
-

4.1 Pengertian dan Sifat-sifat Logam

Dalam logam, atom-atom terkemas sangat rapat, hanya menyisakan sedikit ruang di antara atom-atom tersebut. Kemasan rapat ini menyebabkan elektron terluar terdelokalisasi, sehingga menghasilkan lautan elektron di sekitar kisi-kisi “pseudo” ion atau kation. Logam terikat kuat oleh gaya tarik antara inti positif dengan elektron terdelokalisasi. Jadi, ikatan logam dapat diartikan sebagai ikatan antaratom yang melibatkan elektron valensi yang terdelokalisasi (lautan elektron) yang bersama-sama digunakan oleh semua atom di dalam padatan logam. Gambaran susunan atom-atom logam dalam lautan elektron dicontohkan seperti logam natrium, yang dilukiskan dalam Gambar 4.1 di bawah ini.



Gambar 4.1 Susunan atom logam natrium dalam lautan elektron

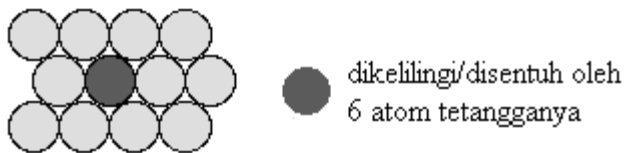
Natrium mempunyai struktur elektron $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Ketika atom natrium saling mendekat, elektron dalam orbital atom $3s$ dari salah satu atom natrium membagi ruang dengan elektron atom tetangganya untuk membentuk orbital molekul. Cara orbital molekul ini terbentuk seperti cara terbentuknya ikatan kovalen. Namun, perbedaannya adalah setiap atom natrium disentuh oleh delapan atom natrium tetangganya, dan share terjadi antara atom pusat dan orbital $3s$ terhadap semua dari delapan atom yang lain. Kemudian, atom natrium yang delapan ini, juga bersinggungan dengan 8 atom tetangganya, dan seterusnya dan seterusnya, sampai terambil semua atom dalam bongkahan natrium. Semua orbital $3s$ pada semua atom tumpang tindih untuk menghasilkan sejumlah besar orbital molekul yang menyebar di seluruh potongan logam. Tentunya, ada sejumlah besar orbital molekul yang terbentuk karena setiap orbital hanya diisi oleh dua elektron. Elektron-elektron dapat bergerak bebas dalam orbital molekul tersebut, sehingga menyebabkan elektron-elektron terlepas dari atom induknya. Elektron-elektron ini dikatakan mengalami *delokalisasi*.

Kadang-kadang susunan logam digambarkan sebagai susunan "ion positif" dalam lautan elektron. Jika Anda menggunakan gambaran ini, hati-hati! Apakah logam tersusun atas atom atau ion positif? Jawabannya adalah atom.

Susunan Atom-atom dalam Logam

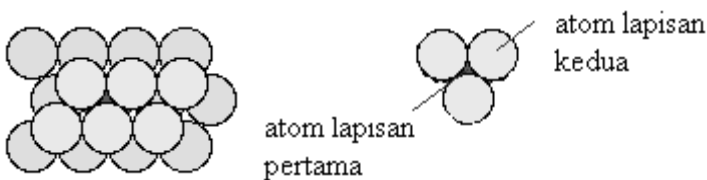
Koordinasi 12

Kebanyakan logam tersusun dalam bentuk terjejal, *close packed*, dimana atom-atom tersusun secara *fit* sebanyak mungkin dengan volume yang tersedia. Setiap atom dalam struktur memiliki 12 atom tetangga yang bersinggungan dengannya. Logam seperti ini digambarkan sebagai logam yang berkoordinasi 12. Gambaran tentang koordinasi 12 dijelaskan di bawah ini. Penentuan koordinasi setiap atom, harus dilihat keseluruhan lapisannya, yaitu baik pada lapisan atom itu sendiri, lapisan bawah, maupun lapisan atas, dimana atom-atom tetangga itu bersinggungan dengannya. Pada lapisan atom itu sendiri (misalnya berada pada lapisan tengah, lapisan pertama), setiap atom memiliki 6 atom tetangga yang menyentuhnya Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Lapisan pada atom itu sendiri, setiap atom memiliki 6 atom tetangga yang menyentuhnya.

Pada lapisan atasnya, terdapat 3 atom tetangga yang menyentuhnya. Pada lapisan bawah, juga ada 3 atom yang menyentuhnya sebagaimana pada lapisan atas.

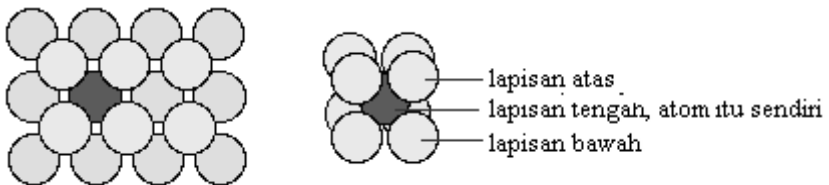


Gambar 4.3 Lapisan atas, tiga atom pada lapisan ini disentuh satu atom pada lapisan pertama.

Pada gambar kedua, Gambar 4.3, menunjukkan lapisan atom-atom di atas lapisan pertama, dan ada lapisan yang sesuai di bawahnya (lapisan ketiga). Ada dua cara yang berbeda untuk menempatkan lapisan ketiga dalam struktur terjejal, insya Allah akan dibahas di bab struktur kristal.

Koordinasi 8

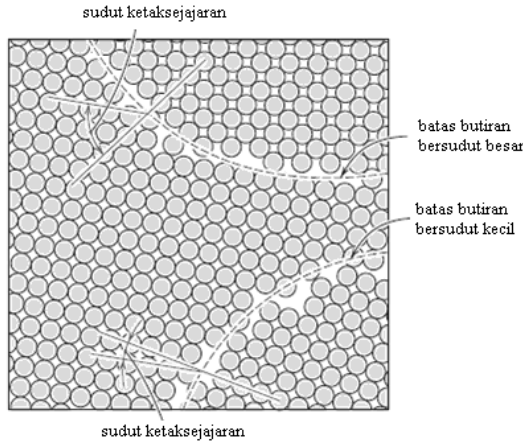
Beberapa logam, terutama pada golongan 1 dalam tabel periodik unsur-unsur, tersusun kurang efisien, dimana setiap atom hanya mempunyai 8 atom tetangga yang menyentuhnya. Susunan atom semacam ini dikatakan sebagai atom yang berkoordinasi 8.



Gambar 4.4 Susunan atom-atom yang berkoordinasi 8 dalam logam

Pada Gambar 4.4 menunjukkan bahwa tidak ada atom yang saling bersinggungan antara satu atom dengan atom lainnya. Atom-atom itu hanya bersinggungan dengan atom-atom pada lapisan atas dan bawah. Pada gambar sebelah kanan menunjukkan bahwa atom pada lapisan tengah (berwarna biru) bersinggungan dengan 8 atom tetangganya (4 atom di lapisan atas dan 4 atom di lapisan bawah)

Apakah semua atom dalam logam tersusun secara teratur? Menyesatkan jika menganggap bahwa semua atom pada sepotong logam tersusun secara teratur. Setiap logam terdiri dari sejumlah besar "butiran kristal" yang merupakan daerah keteraturan. Pada batas butiran, susunan atom-atom menjadi tidak selaras, lihat Gambar 4.5.



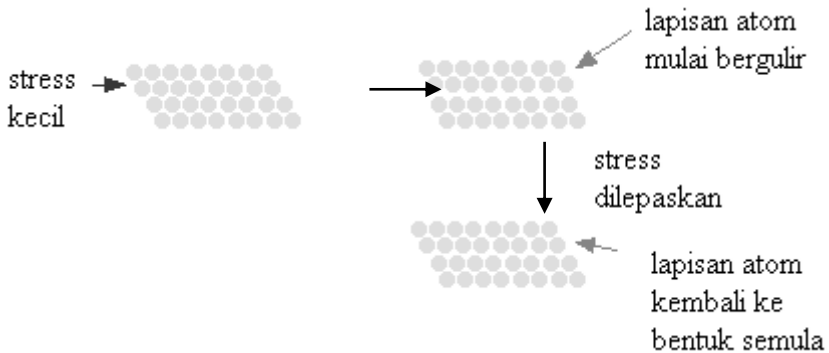
Gambar 4.5 Susunan atom-atom dalam logam; terdapat ketidaksejajaran/ketidakselarasan susunan atom-atom pada batas butiran.

Sifat-sifat Logam

Sifat-sifat logam adalah:

1. Keras (*hard*) namun rapuh tidak mudah dikompres; kekuatan regangan (*tensile*) tinggi, tidak mudah diulur atau diregangkan; lunak (*malleable*), dapat dibengkokkan atau dipalu menjadi bentuk lain; dan elastis (*ductile*), dapat dibuat menjadi kawat.

Sifat lunak dan elastis logam disebabkan oleh kemampuan atom yang satu dengan yang lain berpindah (bergulir) ke posisi baru tanpa memutuskan ikatan logam. Jika *stress* kecil diberikan pada logam, maka lapisan atom akan mulai bergulir satu sama lain. Jika *stress* dilepaskan lagi, maka atom-atom itu akan kembali ke posisi semula. Dalam keadaan ini, logam dikatakan *elastis*, lihat Gambar 4.6 .



Gambar 4.6 Elastisitas logam; Ketika stress kecil yang diberikan pada logam dilepaskan, maka susunan atom-atom dalam logam kembali seperti semula.

Jika *stress* yang diberikan lebih besar, maka atom-atom akan bergulir ke posisi baru, dan menyebabkan logam berubah secara permanen, lihat Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Perubahan susunan atom-atom logam secara permanen ketika diberikan stress yang lebih besar.

Kekerasan logam. Lapisan atom yang bergulir antar satu dengan yang lainnya dihalangi oleh batas butiran, sehingga barisan atom dalam lapisan itu berubah menjadi barisan yang tidak selaras. Semakin banyak batas butiran yang ada (butiran kristal semakin kecil), maka logam akan semakin keras. Pada daerah batas butiran itu, atom-atom yang mengalami kontak yang tidak baik, sehingga logam cenderung retak pada batas butiran. Oleh karena itu, jumlah batas butiran yang meningkat tidak hanya membuat logam lebih keras, tetapi juga membuatnya lebih rapuh. Apakah batas butiran itu dapat dikontrol? Jika dapat, berikan penjelasannya!

Mengontrol butiran kristal. Jika Anda memiliki logam murni, Anda dapat mengontrol ukuran butir dengan *perlakuan panas* atau dengan

kebolehkerjaan logam. Pemanasan logam cenderung membuat atom-atomnya menjadi lebih teratur susunannya, dan terjadi penurunan jumlah batas butiran, sehingga membuat logam lebih lunak. Memukul-mukul logam ketika cuaca dingin, cenderung menghasilkan banyak butiran kecil. Oleh karena itu, perlakuan dingin akan membuat logam lebih keras. Kebolehkerjaan logam dapat dilakukan dengan memanaskan kembali logma tersebut. Susunan atom-atom yang teratur dalam struktur logam dapat dirusak/ dipecahkan dengan cara memasukkan atom lain yang berukuran agak sedikit berbeda. *Alloy*, paduan logam, seperti kuningan (campuran tembaga dan seng) lebih keras daripada logam aslinya karena ketidakteraturan strukturnya dapat menghentikan barisan atom dari *slipping* antara satu dengan yang lainnya. (*slip* adalah suatu proses yang merupakan gerak dislokasi yang menghasilkan deformasi plastik).

2. Konduktor listrik yang baik.

Logam sebagai konduktor listrik yang baik karena adanya elektron-elektron (dalam lautan elektron) yang bergerak di sekitar inti untuk membawa muatan. Elektron yang terdelokalisasi ini bebas bergerak di seluruh struktur dalam 3-dimensi. Elektron-lektron tersebut dapat melintasi batas butir, sehingga menyebabkan pola elektron tersebut terganggu pada batas butiran logam, namun selama atom saling bersinggungan satu sama lain, maka ikatan logam masih tetap ada. Logam cair juga menghantarkan listrik, yang menunjukkan bahwa atom-atom logam bebas bergerak, dan juga elektron masih terus terdelokalisasi sampai logam mendidih.

3. Konduktor panas yang baik.

Energi panas dibawa oleh elektron sebagai energi kinetik tambahan, yang menyebabkan elektron-elektron lebih cepat bergerak. Energi panas ini ditransfer ke seluruh bagian logam oleh elektron yang bergerak.

4. Biasanya mempunyai titik didih dan titik leleh yang tinggi.

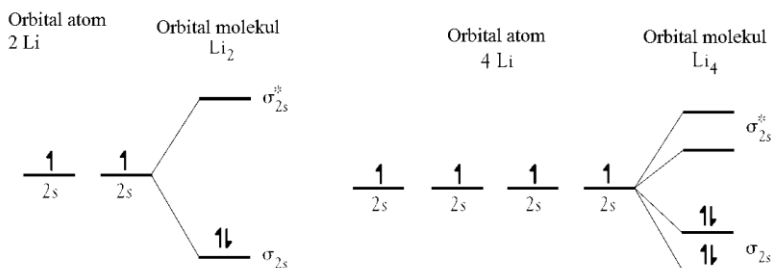
Logam mempunyai titik didih dan titik leleh yang tinggi karena kekuatan ikatan logam. Kekuatan ikatan logam bervariasi untuk berbagai logam, tergantung pada jumlah elektron yang terdelokalisasi dari setiap atom, dan pada *packing*-nya, kemasannya. Logam golongan 1, seperti

natrium dan kalium memiliki titik leleh dan titik didih yang relatif rendah dibandingkan dengan logam lain karena atom-atomnya hanya memiliki satu elektron yang berkontribusi pada ikatan logam, dan penyebab lainnya adalah: (1) unsur-unsur golongan 1 tidak efisien tersusun (terkemas), dimana hanya tersusun atas koordinasi 8, sehingga tidak membentuk ikatan sebanyak ikatan logam pada umumnya, (2) unsur-unsur golongan 1 juga mempunyai ukuran atom yang relatif besar, inti berada jauh dengan elektron yang terdelokalisasi, sehingga melemahkan ikatan.

4.2 Model Ikatan Logam Menurut Teori Orbital Molekul

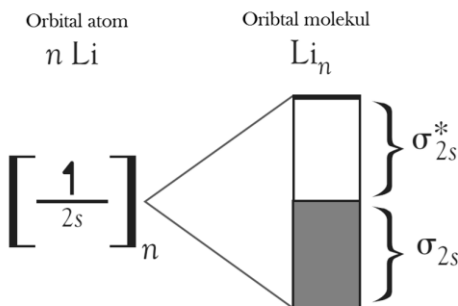
Teori ikatan logam dikembangkan berdasarkan sifat-sifat logam, seperti sifat konduktivitas listrik yang tinggi, konduktivitas termal tinggi, dan reflektivitas yang tinggi. Model sederhana ikatan logam seperti lautan elektron dari elektron valensi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1 dapat menjelaskan sifat listrik dan panas dari logam. Namun, model tersebut lebih kuantitatif, tidak kualitatif. Model ikatan yang lebih komprehensif dapat dijelaskan melalui teori orbital molekul.

Teori orbital molekul dalam menjelaskan ikatan logam dikenal dengan teori pita. Melalui pendekatan tersebut dianggap orbital atom logam dalam kisi kristalnya, membentuk orbital molekul berupa pita. Contoh kisi kristal Li dalam satu dimensi; yang membentuk Li_2 . Orbital 2s dari masing-masing atom Li menghasilkan satu orbital ikatan dan satu orbital anti ikatan. Elektron-elektron yang berasal dari orbital 2s kedua atom Li menempati orbital molekul ikatan sedangkan orbital molekul anti ikatan tidak terisi elektron. Pada pembentukan Li_4 dihasilkan 2 orbital molekul ikatan yang berisi elektron dan 2 orbital molekul anti ikatan yang kosong, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.8 .



Gambar 4.8 Diagram orbital molekul Li₂ dan Li₄

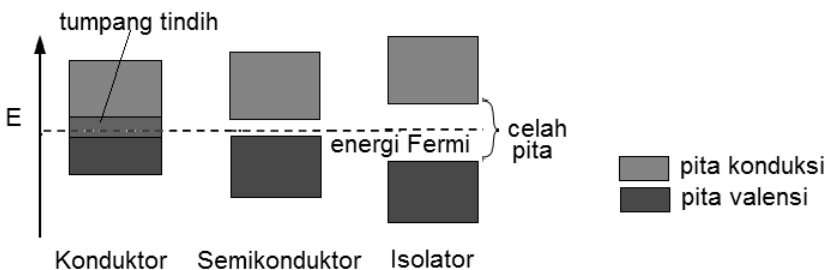
Kita dapat bayangkan jika atom Li dalam kristal Li sejumlah n maka orbital ikatan dan orbital anti ikatan yang terbentuk masing-masing adalah $n/2$. $n/2$ orbital molekul ikatan yang terbentuk memiliki tingkat energi yang sama dan menempati ruang yang sangat berdekatan sehingga menjadi kontinu. Hal sama juga terjadi pada $n/2$ orbital molekul anti ikatan yang kontinu menyerupai pita sebagaimana gambar berikut:



Gambar 4.9 Diagram pita kombinasi n atom Li

Melalui teori pita, kita dapat menjelaskan konduktivitas listrik pada logam, dimana elektron dapat naik ke orbital molekul anti ikatan yang kosong. Kemudian, elektron tersebut akan bergerak bebas dalam struktur logam, sebagai arus listrik. Dengan cara yang sama, konduktivitas termal logam yang tinggi dapat divisualisasikan sebagai elektron yang menimbulkan energi translasi dalam struktur logam.

Material padatan menurut mudahnya menghantarkan listrik, terbagi menjadi tiga, yaitu konduktor, semikonduktor, dan isolator. **Logam** adalah konduktor, yang secara spesifik konduktivitasnya berorde $10^7 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$. Material yang mempunyai konduktivitas sangat rendah antara $10^{-10} - 10^{-20} \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ disebut **isolator**. Sementara, material yang mempunyai konduktivitas antara $10^{-6} - 10^4 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ disebut **semikonduktor**. Semikonduktor adalah material yang mempunyai konduktivitas listrik antara konduktor dan isolator, umumnya konduktivitasnya antara $10^{-6} - 10^4 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$, dengan energi celah pita $< 2 \text{ eV}$. Celah pita material konduktor, semikonduktor, dan isolator dapat dilihat pada Gambar 4.10 di bawah ini.



Gambar 4.10 Diagram struktur pita konduktor, semikonduktor, dan isolator.

4.3 Sel Satuan dan Struktur Kristal Logam

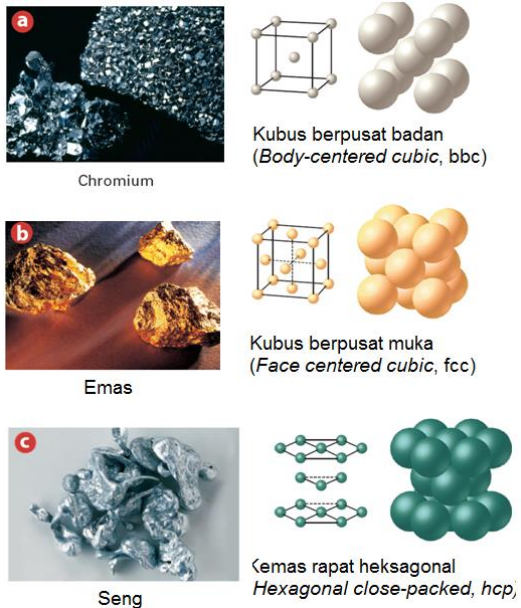
Material kristal seperti kromium, emas, dan seng adalah material padat dimana atom-atomnya

tersusun dalam susunan yang berulang dan periodik pada dimensi yang besar. Dalam struktur kristal, atom (atau ion) dilukiskan sebagai bola padat dan model ini disebut dengan model bola keras atom dimana setiap bola akan menyinggung

bola terdekat. Oleh karena itu, untuk menjelaskan struktur kristal, lebih mudah

untuk membagi struktur ke dalam kesatuan kecil yang berulang yang disebut sel satuan. Sel satuan pada sebagian besar struktur kristal berbentuk jajaran genjang atau prisma yang mempunyai tiga set permukaan yang sejajar, seperti kubus.

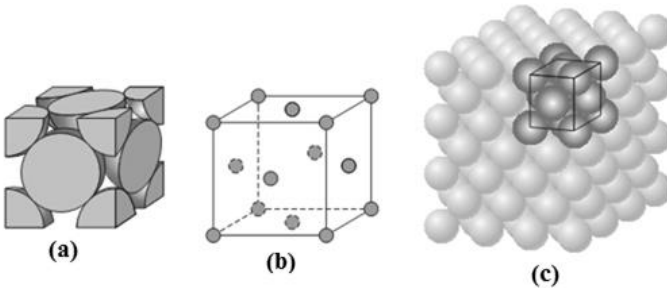
Sebagai besarmemiliki struktur kristal kubus pusat muka fcc (*face-centered cubic*), kubus pusat badan, bcc (*body-centered cubic*) dan kemas rapat heksagonal, hcp (*hexagonal close-packed*). Beberapa logam, dan juga non-logam, bisa mempunyai lebih dari satu struktur kristal, fenomena ini disebut polimorfisme. Jika kondisi ini dijumpai pada zat padat maka disebut alotropi.



Gambar 4.11 Logam kromium, emas, dan seng beserta strukturnya
(<https://slideplayer.com/slide/14014440/>)

Kubus Berpusat Muka (fcc)

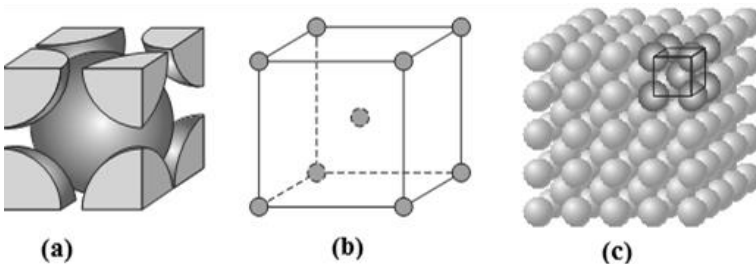
Struktur kristal ini termasuk kristal kubus dimana terdapat atom disetiapsudut kubus ditambah masing-masing satu buah atom di setiap permukaan/sisi kubus. Sifat ini banyak dijumpai pada logam seperti tembaga, aluminium, perak dan emas. Gambar 4.12 memperlihatkan kristal jenis ini.



Gambar 4.12 Struktur kubus berpusat muka: (a) sel satuan dengan bola-bola rapat, (b) sel satuan dengan bola-bola yang tereduksi, dan (c) agregat

Kubus Berpusat Badan

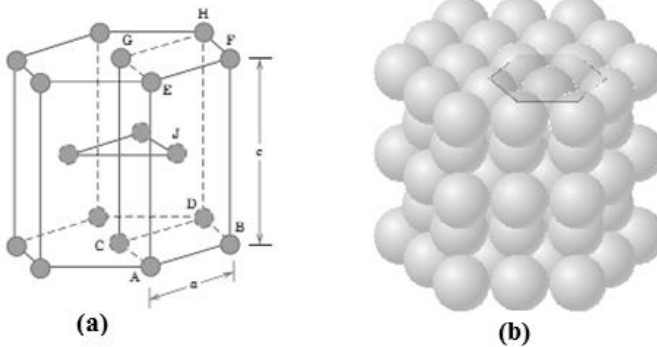
Struktur kristal ini mempunyai atom di setiap sudut kubus ditambah sebuah atom didalam kubus, seperti gambar berikut.



Gambar 4.13 Struktur kubus berpusat badan: (a) sel satuan dengan bola-bola rapat, (b) sel satuan dengan bola-bola yang tereduksi, dan (c) agregat dari banyak atom

Kemas Rapat Heksagonal (hcp)

Permukaan atas dan bawah sel satuan hcp terdiri dari enam atom yang membentuk heksagonal yang teratur dan mengelilingi sebuah atom di tengah. Bidang lain yang mempunyai tiga atom tambahan pada sel satuan terletak antara bidang atas dengan bidang bawah. Enam atom ekuivalen dimiliki oleh setiap sel satuan ini. Faktor kemas atom sel satuan hcp adalah sama dengan sel satuan fcc. Logam yang mempunyai struktur kristal ini antara lain: cadmium, magnesium, titanium dan seng.



Gambar 4.14 struktur kristal heksagonal kemas rapat, (a) sel satuan dengan bola-bola tereduksi (a dan c panjang sisi) dan (b) agregat banyak atom

4.4 Aloi

Aloi adalah larutan logam secara parsial atau lengkap dari satu atau lebih unsur dalam matriks logam. Aloi yang lengkap menghasilkan mikrostruktur fasa padat tunggal, sementara aloi parsial menghasilkan dua atau lebih fasa yang kehomogenen distribusinya tergantung pada perlakuan panas atau histori termal. Secara singkat aloi diartikan sebagai substansi logam yang terdiri dari dua atau lebih unsur. Paduan logam antara satu logam dengan logam lainnya atau nonlogam dapat meningkatkan sifatnya. Misalnya, baja (campuran besi dengan karbon,

dimana kandungan utamanya adalah besi, sementara kandungan karbon 0,2 – 2%) lebih kuat daripada besi.

Aloi terbentuk apabila leburan dua atau lebih macam logam dicampur atau leburan suatu logam dicampur dengan unsur-unsur nonlogam yang campuran tersebut tidak saling bereaksi serta masih menunjukkan sifat sebagai logam setelah didinginkan. Aloi dibagi menjadi dua macam yaitu aloi selitan dan aloi substitusi. Disebut aloi selitan bila jari-jari atom unsur yang dipadukan sama atau lebih kecil dari jari-jari atom logam. Sedangkan aloi substitusi terbentuk apabila jari-jari unsur yang dipadukan lebih besar dari jari-jari atom logam.

Kegunaan Aloi dalam Medis

Sebagian besar implan medis, termasuk stent koroner, telah dibuat dari aloi tahan api atau tahan korosi seperti baja anti karat 316L, aloi titanium, dan aloi Co-Cr¹. Meskipun keberhasilan penggunaan stent dalam mengobati oklusi arteri koroner, namun stent yang permanen di pembuluh arteri dapat menimbulkan komplikasi jangka panjang seperti trombosis, restenosis dalam stent, dan ketidakcocokan fisik. Perhatian dari komplikasi ini menjadi pendorong utama untuk pengenalan stent yang dapat diserap/terdegradasi. Stent baru ini dapat dibuat dari polimer biodegradable atau logam biodegradable, yang menawarkan sifat mekanik superior². Logam biodegradable yang terbuat dari besi, magnesium, seng dan aloinya telah dilihat sebagai bahan baru yang menjanjikan untuk membuat implan medis sementara [3]. Aloi berbasis besi adalah salah satu logam *biodegradable* yang paling banyak dipelajari dalam pandangan aplikasi stent koroner. Berbagai komposisi paduan (terutama Mn, C, S, Pd, Pt, Si) dan proses sintesis telah dipelajari yang bertujuan untuk mengontrol sifat mekanik dan laju korosi. Berbagai komposisi dan metode sintesis paduan berbasis-besi

¹T. Tsuji, et, *Int. J. Cardiovasc. Intervent.* 5 (2003) 13–16.

²A. Francis, et. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 26 (2015) 1–16.

yang dapat terurai telah dipelajari dengan tujuan untuk penggunaan implan medis sementara. Namun, tidak ada yang terfokus pada paduan berstruktur nano dan pada penambahan properti antibakteri pada aloi. Sotoudehbaghadkk (2018) melaporkan bahwa aloi Fe-30Mn- (1-3) Ag telah disintesis dengan cara paduan mekanik dan dipelajari struktur mikro mereka, sifat mekanik, laju korosi, aktivitas antibakteri dan sitotoksisitas. Hasilnya menunjukkan bahwa paduan dengan 3% Ag menunjukkan relatif tertinggi pada kepadatan, kekuatan geser, kekerasan mikro dan laju korosi. Namun, sitotoksisitas optimum dan aktivitas antibakteri dicapai oleh paduan dengan 1% Ag³.

Perangkat Lunak dan Video Sumber Belajar Selektif

1. Perangkat lunak VESTA yang dapat diunduh dari web<http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html> dan file data diunduh di http://www.misasa.okayama.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?Vesta_data
2. Video selektif dari youtube yang dilihat di
 - a. <https://www.youtube.com/watch?v=eVv3TpaQ2-A>
 - b. <https://www.youtube.com/watch?v=Bjf9gMDP47s>
 - c. <https://www.youtube.com/watch?v=Rm-i1c7zr6Q>
 - d. <https://www.youtube.com/watch?v=F4Du4zI4GJ0>
 - e. <https://www.youtube.com/watch?v=iBAzZWx7xO8>
 - f. <https://www.youtube.com/watch?v=LB4pDYlVX60>
 - g. <https://www.youtube.com/watch?v=Gv1UHN1DyT8>

³Sotoudehbagha et, 2018. *Materials Science & Engineering C*, S0928-4931(17)32804-7

h. <https://www.youtube.com/watch?v=CgXK-hGOMsQ>

Kuis

1. Dalam logam, elektron _____ membentuk lautan elektron yang saling dipertukarkan.
 - a. logam
 - b. terluar
 - c. dalam (inner)
 - d. ion
2. Secara umum, titik leleh logam adalah ...
 - a. rendah
 - b. lebih rendah daripada non logam
 - c. tinggi
 - d. Tidak ada
3. Kita dapat menghantarkan logam dengan palu dan tidak menyebabkan logam rusak karena sifat logam
 - a. elastis
 - b. konduktif
 - c. lunak
 - d. berkilau
4. Logam cenderung _____ elektron
 - a. memperoleh
 - b. anihilate
 - c. melepas
 - d. juggle
5. Dalam sistem periodik unsur, logam lebih banyak daripada non logam
 - a. benar
 - b. salah
6. Apa yang dapat dihantarkan oleh logam?
 - a. panas
 - b. panas dan listrik
 - c. listrik
 - d. tidak ada
7. Apa masuk bahwa logam lunak/dapat ditempa?
 - a. dapat dibentuk
 - b. dapat digunakan untuk kawat
 - c. mudah pecah
 - d. mengkilap
8. Mengapa aloi secara umum dapat digunakan sebagai obyek dalam kehidupan sehari-hari?
 - a. aloi sering lebih kuat dan
 - c. aloi memiliki titik leleh

- kurang aktif daripada logam murni
- tinggi daripada logam murni
- b. aloi kurang mahal untuk dihasilkan daripada logam murni
- d. aloi memiliki ikatan ion, bukan ikatan logam seperti logam murni
9. Ikatan logam adalah ...
- a. jenis ikatan kovalen
- c. jenis ikatan ion
- b. gaya tarik menarik antara ion positif dan ion negatif
- d. gaya tarik menarik antara ion-ion positif dan elektron
10. Pada suhu ruang, kebanyakan logam bersifat...
- a. cair
- c. padat
- b. gas
- d. aloi
11. Mengapa logam menghantarkan listrik...
- a. logam mengkilap
- c. elektron-elektron terikat kuat dalam kisi
- b. elektron-elektron terdelokalisasi dan dapat bergerak
- d. elektron dapat dipertukarkan antara dua ion logam
12. Mengapa logam memiliki titik leleh tinggi?
- a. semua elektron terdelokasi
- c. elektron yang bermuatan negatif bertindak sebagai glue untuk mengikat ion bermuatan positif secara bersama-sama
- b. tidak, titik lelehnya rendah
- d. Elektron dapat dipertukarkan
13. Campuran dari dua atau lebih logam dinamakan....
- a. campuran
- c. larutan
- b. senyawa
- d. aloi
14. Di bawah ini yang termasuk contoh aloi adalah...
- a. perunggu
- c. kromium
- b. nikel
- d. timbal
15. Apa yang dimaksud dengan model lautan elektron...
- a. model ikatan logam dimana elektron-elektron mengapung bebas dalam lautan elektron di sekitar atom-atom logam
- b. model ikatan logam dimana elektron-elektron menenmpati

- posisi yang tetap di dalam lautan atom-atom logam
- c. model yang menggambarkan ikatan yang berbeda yang dibentuk oleh elektron
 - d. model ikatan logam dimana proton mengapung bebas dalam lautan elektron di sekitar atom-atom logam
16. Kepada kamu (jin dan manusia) akan dikirimkan nyala api dan cairan _____ (panas) sehingga kamu tidak dapat menyelamatkan diri darinya (Q.S. Ar Rahman: 35)
- a. besi
 - b. emas
 - c. belerang
 - d. tembaga
17. Gaya tarik menarik antara ion logam dan elektron terdelokalisasi dapat dilemahkan dengan...
- a. palu
 - b. air
 - c. temperatur tinggi
 - d. semua jawaban benar

Tugas

1. Apa yang dimaksud dengan:
2. model lautan sel dari ikatan
3. sel satuan
4. aloi
5. amalgam
6. bilangan koordinasi
7. Jelaskan tiga karakteristik utama logam?
8. Jelaskan model ikatan logam menurut teori orbital molekul atau teori pita?
9. Dengan menggunakan diagram pita, prediksikan mengapa magnesium dapat menunjukkan sifat logam padahal pita 3s-nya terisi penuh!
10. Jelaskan perbedaan struktur lapisan kemas rapat kubus (ccp) dan kemas rapat heksagonal (hcp)!

11. Gambarkan sel satuan kubus berpusat muka dan hitung berapa jumlah atom per satuan sel!
12. Kromium membentuk kisi kubus berpusat badan (bbc) dengan panjang sisi. Hitung:
13. jejari logam atom kromium
14. kerapatan logam kromium
15. Atom-atom dalam logam perak sel tersusun menurut sel satuan kubus berpusat muka. Hitung jejari atom perak jika kerapatannya $10,50 \text{ g/cm}^3$

Lembar kerja

Bagian A

Jawablah 'Benar' atau 'Salah' pernyataan berikut.

Pertanyaan	B/S
Ikatan logam adalah jenis ikatan ion karena ikatan ion eksis antara kation dan elektron terdelokalisasi	
Ikatan logam melibatkan elektron-elektron yang di- <i>share</i> ; oleh karena itu ikatan logam adalah jenis ikatan kovalen	
Logam dapat dibentuk karena atom-atomnya dapat slide antara satu dengan lainnya dengan mudah diberikan gaya	
Logam dapat ditempa/dibentuk karena gaya tarik-menarik antara atom-atom logam lemah	
Dalam suatu logam, elektron dapat beregerak bebas dan random diantara kation-kation	
Ikatan logam adalah lemah karena ion-ion yang bermuatan positif saling tolak menolak	
Elektron-elektron dalam logam dapat bergerak hanya	

ketika panas dan listrik diterapkan	
Semua logam memiliki titik leleh dan titik didih tinggi	
Hanya logam yang dapat menghantarkan listrik	
Ketika arus listrik dilewatkan melalui logam, elektron-elektron saling menolak antara satu dengan lainnya sehingga logam dapat menghantarkan listrik	
Ketika arus listrik dilewatkan melalui logam, ion-ion bergerak dalam logam membawa arus listrik dari satu ujung ke lainnya	

Bagian B

Sodium, magnesium and aluminium menempati periode yang sama dalam sistem periodik. Beberapa sifat ketiga atom tersebut ditunjukkan pada tabel berikut.

Logam	Titik leleh (°C)	Titik didih (°C)	Hantaran listrik ($\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$)	Hantaran termal (W/cmK)
Sodium	98	883	$2,1 \times 10^5$	1,41
Magnesium	650	1091	$2,3 \times 10^5$	1,56
Aluminium	660	2519	$3,8 \times 10^5$	2,37

Mengacu pada tabel di atas dan tabel sistem periodik unsur, jawablah pertanyaan di bawah ini!

16. Tuliskan konfigurasi ketiga logam; sodium, magnesium dan aluminium!

Na:
Mg:
Al:

17. Berapa elektron valensi masing-masing atom di atas?

Na: _____ elektron valensi
Mg: _____ elektron valensi
Al: _____ elektron valensi

18. Berapa banyak elektron dari setiap atom logam di atas yang berkontribusi pada “lautan elektron” untuk ikatan logam?

Atom Na berkontribusi _____ elektron
Atom Mg berkontribusi _____ elektron
Atom Al berkontribusi _____ elektron

19. Dengan mengacu pada pertanyaan no. 3, jelaskan mengapa konduktivitas listrik dan termal dari logam-logam tersebut naik, $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Al}$?

--

20. Titik leleh dan titik didih naik, yaitu $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Al}$. Apakah ada hubungan antara jumlah elektron yang berkontribusi dalam lautan elektron dan titik leleh dan titik didih? Jelaskan!

--

21. Logam golongan I memiliki titik didih dan titik leleh rendah. Jelaskan mengapa demikian!

22. Berdasarkan apa yang telah Anda pelajari, jelaskan mengapa logam secara umum memiliki kerapatan tinggi! Kemudian prediksi dan urutkan kenaikan kerapatan dari sodium, magnesium dan aluminium! (Ingat! Volume logam bergantung pada ukuran cation dalam logam)

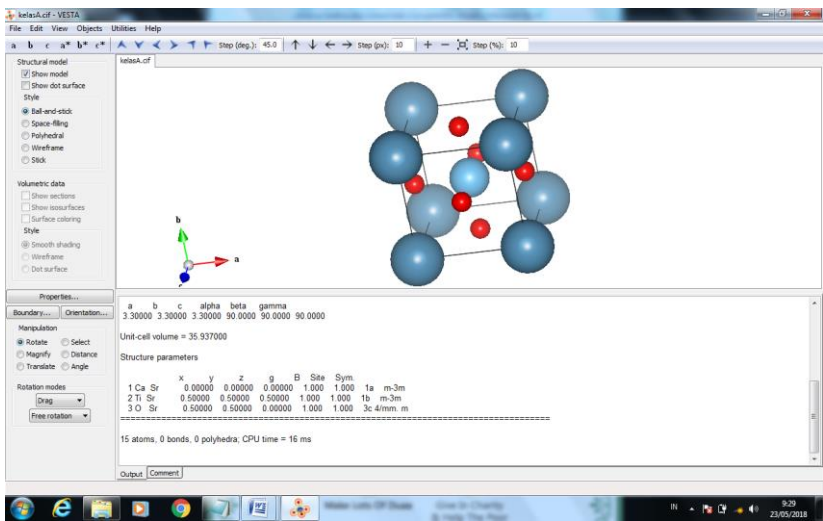
Menggambar dan Menghitung dengan VESTA

Latihan membuat struktur kristal emas dan besi dengan menggunakan VESTA.

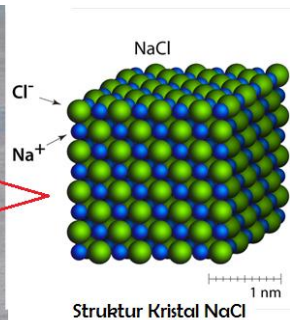
1. Unduh dan instal perangkat lunak program VESTA dari web
2. <http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>
3. Unduh file VESTA dari emas (Au) dan besi (Fe) VESTA dari: http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?Vesta_data
4. Bukalah kedua file tersebut di VESTA.
5. Dimulai dengan emas: Klik pada "properties"-button -> "Single unit cell".
6. Untuk memperjelas gambar: klik pada "Edit" -> "Bonds" -> klik pada kolom dimana ada atom -> klik pada on "Do not search atoms beyond the boundary" -> "ok"
7. Kemudian coba: klik pada "Boundary". Kemudian mainkan dengan setting yang berbeda untuk $x(\max)$, $y(\max)$ dan $z(\max)$. Untuk contoh, mulai ambil satu. Kemudian bangun kristal Anda dengan menaikkan $x(\max)$ ke 2, 3, 4, ..
8. Poin 4 sampai 6 dapat diulangi untuk besi.
9. Bagaimana perbedaan struktur emas dan besi?
10. Jarak yang paling pendek antara kedua atom (apakah Au-Au atau Fe-Fe)? Jarak dapat diperlihatkan dengan cara mengklik tool bar pada posisi paling kiri. Gunakan tool kelima dari atas.
11. Jika Anda *google-up* masa atom emas dan atom besi, hitung kerapatan (masa/volume) dari kedua struktur di atas!

[Lihat fitur VESTA di halaman berikut!](#)

Tampilan Depan VESTA



Sejak dulu, Madura terkenal sebagai pulau penghasil garam dengan kualitas yang bagus. Sampai saat ini pembuatan garam terus berlangsung di Madura dan telah menjadi pekerjaan tetap bagi masyarakat Madura. Tradisi pembuatan kristal putih dari samudera itu telah mengalir dalam darah petani garam.



Cara produksi garam cukup sederhana, yaitu dengan mengalirkan air laut ke dalam tambak-tambak dengan bantuan kincir angin. Air laut dalam tambak itulah yang kemudian dijemur menggunakan panas matahari untuk menguapkan airnya dan meninggalkan kristal garamnya. Kristal garam yang mengendap kemudian dipanen menggunakan garuk dan dikeruk ke pinggir tambak. Pada musim hujan, produksi garam rendah. Mengapa? Garam dapur dengan rumus NaCl memiliki struktur kristal yang berikatan ion. Garam ini jika dikenai air maka akan menjadi ion-ionnya dalam larutan. Garam juga kalau dihantam, maka akan mudah pecah. Mengapa? Ini adalah salah satu yang kita akan pelajari di bab ini. Jangan lupa, kenali dulu capaian pembelajaran agar Anda mudah memahaminya 😊.

Tujuan Pembelajaran

Setelah mengikuti kuliah ikatan logam ini, mahasiswa diharapkan:

1. mampu menjelaskan sifat-sifat ikatan ion
 2. mampu menjelaskan ukuran ion,
 3. mampu menjelaskan gram hidrat
 4. mampu menjelaskan polarisasi dan kovalensi
 5. mampu meramalkan dan menggambarkan struktur kristal ion dengan menggunakan VESTA
 6. mampu menjelaskan struktur kristal yang melibatkan ion poliatomik
 7. mampu mampu menjelaskan memahami kontinum ikatan
 8. dapat meramalkan kestabilan struktur kristal ion berdasarkan teori Bond Valence Sum (BVS) dengan menggunakan VESTA
-

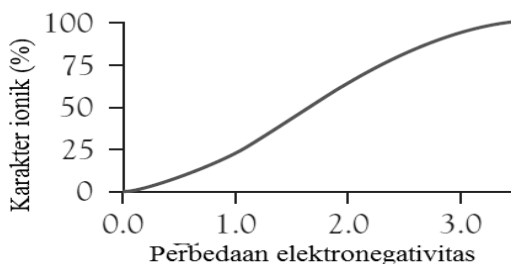
5.1 Sifat Senyawa Ion

Sifat-sifat senyawa ion adalah:

1. Titik leleh dan titik didih tinggi karena ikatan ionnya kuat.
2. Kebanyakan berwujud padat pada suhu ruang
3. Rapuh (*brittle*), akan hancur jika dipalu
4. Larut dalam pelarut polar, seperti air, dan tidak larut dalam pelarut nonpolar
5. Tidak menghantarkan listrik dalam keadaan padat. Dalam keadaan meleleh atau ketika dilarutkan dalam air dapat menghantarkan listrik karena ion-ion dalam keadaan bebas untuk membawa muatan-muatan, dalam keadaan cair, ion-ion tidak terikat secara ionik sebagaimana dalam keadaan padat.

5.2 Model Ionik dan Ukuran Ion-Ion

Kenaikan perbedaan elektronegativitas antara dua atom yang berikatan kovalen menyebabkan ikatannya semakin polar, sesuai konsep elektronegativitas Pauling. Perbedaan elektronegativitas yang terlalu besar mengakibatkan penggunaan bersama elektron antara atom-atom menjadi diabaikan, sehingga bukan lagi ikatan kovalen yang terjadi, namun ikatan ion. Perbedaan elektronegativitas tersebut dapat menggambarkan karakter ionik antara atom-atom yang berikatan. Hubungan perbedaan elektronegativitas dan karakter ion adalah kontinu (Gambar 1.3), tidak ada garis yang pembagian yang tegas yang menunjukkan sifat ion atau sifat kovalen. Banyak senyawa yang ikatannya berada pada daerah pertengahan, yang ikatannya adalah ikatan kovalen sangat polar.



Gambar 5.1 Hubungan antara Elektronegativitas dan Karakter Ionik

Penggabungan antara logam (elektronegativitas rendah) dan non logam (elektronegativitas tinggi) terjadi melalui ikatan ion. Dalam model ikatan ion “murni” bahwa atom yang elektronegativitasnya rendah mentransfer elektron ke atom yang elektronegativitasnya tinggi. Hal inilah yang dapat menerangkan bahwa selalu ada derajat kovalensi, meskipun perbedaan elektronegativitas antara atom-atom sangat besar. Ukuran atom yang mentransfer elektron akan menurun karena kenaikan muatan inti efektif (Z_{eff}). Artinya, ukuran atom netral yang

mentranfer elektron akan lebih besar daripada ion yang terbentuk (kation). Contoh, ukuran (jejari) logam natrium (Na) adalah 186 pm, sementara jejari ion natrium (Na⁺) adalah 116.

5.3 Kecenderungan Jejari Ion

Ukuran kation akan semakin kecil jika muatan kation bertambah. Contoh, kation-kation isoelektron yang masing-masing kation memiliki 10 elektron, yaitu Na⁺, Mg²⁺, dan Al³⁺. Muatan inti efektif Al³⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ karena jumlah proton Al³⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ (13, 12, 10) sehingga gaya tarik inti dan elektron-elektron lebih kuat Al³⁺ > Mg²⁺ > Na⁺. Akibatnya, jejari Al³⁺ < Mg²⁺ < Na⁺ (68, 89, 116 pm). Sebaliknya, jejari non logam lebih kecil dibandingkan dengan ion non logam-nya (anion). Contoh, jejari atom oksigen (O) = 74 pm, sementara jejari O²⁻ = 124 pm. Alasannya adalah penambahan elektron pada atom non logam mengakibatkan penurunan Z_{eff} , sehingga gaya tarik inti menurun. Di samping itu, penurunan juga terjadi karena adanya tolakan antara elektron-elektron dalam atom dengan elektron (dari luar) yang ditambahkan. Untuk anion-anion yang isoelektron, seperti N³⁻, O²⁻, dan F⁻, jejari anion akan semakin besar dengan bertambahnya muatan negatif. Oleh karena itu, jejari N³⁻ > O²⁻ > F⁻ (masing-masing 132, 124, 117 pm).

5.4 Kecenderungan Titik Leleh

Proses pelelehan senyawa ion terjadi jika gaya tarik antara ion-ion dapat diatasi (diputuskan) sehingga ion-ion dapat bergerak bebas dalam fasa cair. Senyawa ion memiliki titik didih yang tinggi karena ikatan ionnya kuat. Karena jarak antara ion-ion berjejari kecil adalah lebih pendek, maka gaya tarik elektrostatis antara ion-ion lebih kuat; titik leleh akan lebih tinggi. Contoh, kalium halida; titik leleh KF lebih tinggi dibandingkan dengan titik leleh KCl, KBr, dan KI. Titik leleh kalium halida semakin menurun dengan semakin besarnya jarak antara ion kalium dengan ion halida.

5.5 Polarisasi dan Kovalensi

Secara umum logam yang berikatan dengan non logam memiliki karakter senyawa ion. Namun, tidak semua berkarakter ion karena elektron dari anion ditarik sangat kuat oleh kation sehingga timbul derajat kovalensi dalam ikatan. Kerapatan elektron anion tersebut terdistorsi akibat tarikan kation. Distorsi kerapatan elektron anion dari bentuk sferik disebut polarisasi. Kekuatan polarisasi kation dapat diukur melalui kerapatan muatannya, yaitu muatan kation dibagi dengan volumenya. Contoh, ion natrium yang bermuatan +1 memiliki jejari 116 pm, maka densitas muatannya adalah 24 C.mm^{-3} .

Aturan kenaikan derajat kovalensi menurut aturan Fajans adalah:

1. kation akan lebih mempolarisasi jika jejарinya kecil dan muatannya besar. Contoh, kerapatan ion aluminium lebih besar, 364 C.mm^{-3} daripada kerapatan muatan natrium, 24 C.mm^{-3} sehingga ion aluminium akan lebih kuat mempolarisasi anion dibandingkan ion natrium. Kekuatan polarisasi ion aluminium tersebut menyebabkan ikatan yang terbentuk antara ion aluminium dengan anion adalah ikatan kovalen
2. anion yang jejарinya besar dan muatannya besar (lebih negatif) akan lebih mudah dipolarisasi oleh kation. Ion fluorida jejарinya 117 pm lebih kecil dari jejari ion klorida 206 pm sehingga ion klorida akan mudah dipolarisasi oleh kation. Ion fluorida tidak signifikan dipolarisasi oleh kation aluminium sehingga ikatan yang terjadi adalah ikatan ionik. Berbeda dengan AlCl_3 yang berikatan kovalen karena ion aluminium kuat mempolarisasi ion klorida.
3. polarisasi lebih disukai oleh kation yang bukan konfigurasi gas mulia. Contoh, ion perak Ag^+ , dengan konfigurasi $[\text{Kr}]4d^{10}$. Dalam fasa padat, ion perak dan ion halida tersusun dalam kisi kristal seperti senyawa ionik. Namun, tumpang tindih kerapatan elektron antara anion dan kation cukup tinggi, maka ikatan antara ion perak dengan ion halida adalah ikatan kovalen.

Salah satu cara membedakan ikatan ion dan ikatan kovalen adalah titik leleh. Secara umum, senyawa ion memiliki titik leleh yang lebih tinggi dibandingkan dengan senyawa kovalen. Titik leleh suatu senyawa ini dapat dilihat dari ukuran kation (densitas muatan) dan ukuran anion. Semakin mudah kation mempolarisasi anion, maka titik leleh senyawa tersebut semakin kecil. Contoh, titik leleh KF lebih tinggi daripada titik leleh KCl karena ion K lebih mudah mempolarisasi ion Cl^- dibandingkan dengan ion F^- . Berbeda dengan kalium halida (yang titik leleh senyawa semakin menurun dengan naiknya ukuran ion halida), perak halida justru titik didih semakin besar dengan kenaikan ukuran halida. Hal ini sesuai dengan aturan fajans yang ketiga bahwa ion yang tidak berkonfigurasi gas mulai lebih mudah mempolarisasi.

5.6 Hidrasi Ion-Ion

Apakah gaya gerak yang membuat senyawa ion larut dalam air? Jawabannya adalah gaya dari interaksi ion-dipol dengan molekul-molekul air. Molekul-molekul air adalah polar; oksigen bermuatan parsial negatif dan hidrogen bermuatan parsial positif. Dalam proses pelarutan, ujung oksigen dari molekul air mengelilingi kation dan ujung hidrogen dari molekul air lainnya mengelilingi anion. Jika interaksi ion-dipol adalah lebih kuat daripada gaya tarik ion dan gaya antar molekul air, maka larutan terjadi. Artinya, senyawa ion akan melarut ketika interaksi ion-dipol yang dibentuk dengan pelarut lebih kuat daripada interaksi ikatan ionik. Oleh karena itu, pelarut senyawa ionik harus sangat polar, seperti air.

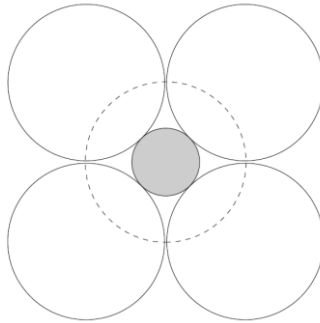
Ketika senyawa ion mengkristal dari larutan aqueous-nya, maka molekul air akan bergabung dalam kristal padat. Senyawa ion yang mengandung air ini disebut dengan hidrat. Dalam beberapa hidrat, molekul air menempati, lubang-lubang (*hole*) dalam kisi kristal, tetapi sebagian besar hidrat, molekul airnya berasosiasi lebih dekat apakah dengan kation atau anion, biasanya dengan kation. Contoh, aluminium klorida mengkristal dalam bentuk aluminium klorida heksahidrat,

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Faktanya, enam molekul air terorganisir dalam susunan oktahedral di sekitar ion aluminium, dengan atom oksigen berorientasi ke ion aluminium. Oleh karena itu, senyawa ini lebih tepat ditulis $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{Cl}^-$, heksaakuaaluminium klorida.

5.7 Kisi Ion

1. Ion-ion diasumsikan sebagai bola-bola keras yang bermuatan, tidak terkompres, dan tidak terpolarisasi
2. Ion-ion tersusun sebanyak mungkin dan sedekat mungkin dengan ion-ion yang berlawanan muatan. Biasanya susunan itu membentuk kemas rapat
3. rasio kation anion harus mencerminkan komposisi kimia senyawa. Contoh, struktur kalsium klorida, CaCl_2 , harus terdiri dari satu susunan ion klorida dengan setengah jumlah kation kalsium dalam kisi kristal

Kemasan yang diadopsi oleh senyawa ion biasanya ditentukan oleh perbandingan ukuran ion-ion. Dalam kubus menunjukkan 4 atom (lingkaran tegas) menggambarkan anion-anion dari lapisan kubus dan masing-masing satu atom di atas dan di bawahnya (lingkaran putus-putus). Untuk memastikan posisi kation dalam ruang antara 6 anion, kation (lingkaran hitam) harus memiliki ukuran sebagaimana yang ditunjukkan pada gambar di bawah ini.

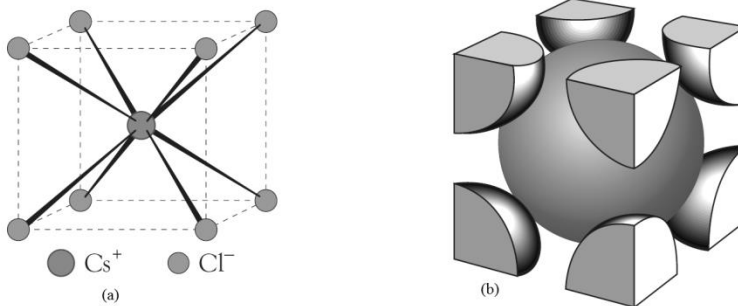


Gambar 5.2 Representasi 6 kation yang mengelilingi satu kation

Dengan menggunakan teorema Pythagoras, kita dapat menghitung rasio jejari kation dan jejari anion, yaitu 0,414. Nilai numerik r_+/r_- disebut dengan perbandingan jejari. Jika kation lebih besar dari rasio optimum 0,414, maka anion akan didesak keluar. Kenyataannya, kebanyakan kasus, jaran anion-anion akan bertambah untuk menurunkan gaya tolak elektrostatis anion-anion. Meskipun demikian, ketika perbandingan jejari mencapai 0,732, maka akan ada delapan anion yang fit di sekitar satu kation. Sebaliknya, jika perbandingan itu kurang dari 0,404, maka anion-anion lebih dekat kontakannya, dan kation berada di rongga pusat.

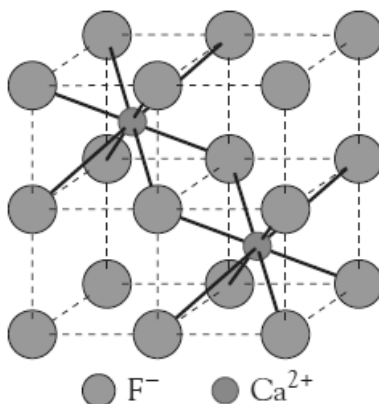
Kisi Kubus

Contoh senyawa yang mengadopsi kisi kubus adalah kalsium klorida, dimana anion-anion berada pada pojok dan di pusat kubus ditempati oleh kation Cs^+ . Perbandingan jejari ion sesium dan ion klorida adalah 0,934, yang menunjukkan kation cukup besar untuk mencegah anion-anion kontak antara satu dengan lainnya. Sel satuan CsCl mengandung satu ion sesium dan $8(1/8)$ ion klorida. Oleh karena itu, setiap satu sel satuan memiliki satu satuan rumus. Kation sesium memisahkan anion-anion klorida sehingga kontak antara ion dalam struktur CsCl adalah hanya pada garis sepanjang diagonal ruang.



Gambar 5.3 (a) Diagram kisi ionik sesium klorida dan (b) sel satuan CsCl

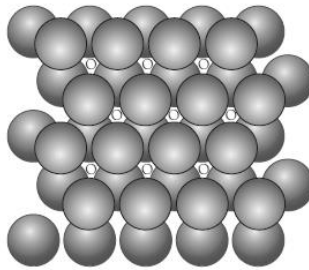
Selain CsCl , kristal yang mengadopsi struktur kubus adalah CaF_2 (flourit) dengan perbandingan kation dan anion = 1:2. Setiap ion kalsium dikelilingi oleh delapan ion fluorida, dan setiap ion fluorida dikelilingi oleh empat ion kalsium



Gambar 5.4 Diagram kisi ionik kalsium fluorida

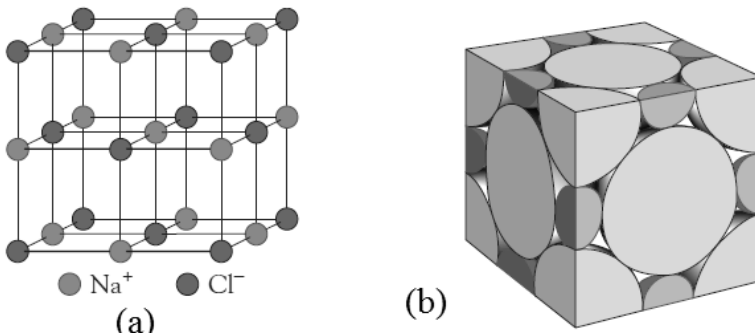
Kisi Oktahedral

Dalam kemas oktahedral, semua lobang oktahedral diisi oleh kation dan semua lubang tetrahedral kosong, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.5.



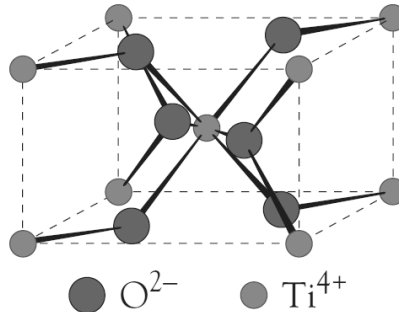
Gambar 5.5 Dua lapisan pertama dari susunan anion kemas rapat kubus, terdapat lubang oktahedral (O) yang diisi oleh kation.

Ada jenis struktur oktahedral, yaitu struktur natrium klorida dan struktur titanium(IV) oksida. Dalam struktur NaCl, anion klorida membentuk susunan kubus berpusat muka, dimana diantara anion-anion klorida terdapat kation sebagaimana Gambar 5.6. Dalam sel satuan NaCl memiliki satu natrium pusat tambah $12(1/4)$ ion natrium di rusuk/sisi. Pada pusat muka NaCl terdapat $6(1/2)$ ion klorida, dan $8(1/8)$ di pojok kubus. Oleh karena itu, sel satuan NaCl mengandung 4 satuan rumus.



Gambar 5.6 (a) diagram kisi ionik dan (b) sel satuan natrium klorida

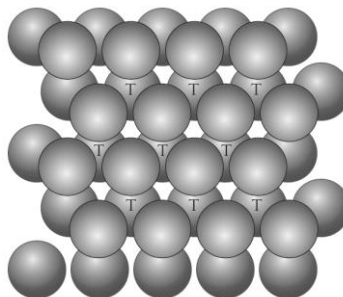
Selain stoikiometri 1:1, kemas oktahedral dapat juga memiliki stoikiometri 1:2, yaitu TiO_2 (rutil). Kristal ini dapat digambarkan dengan mudah, dimana ion titanium(IV) membentuk susunan berpusat badan terdistorsi dengan ion oksida menempati diantaranya.



Gambar 5.7 Diagram kisi ionik titanium(IV) oksida

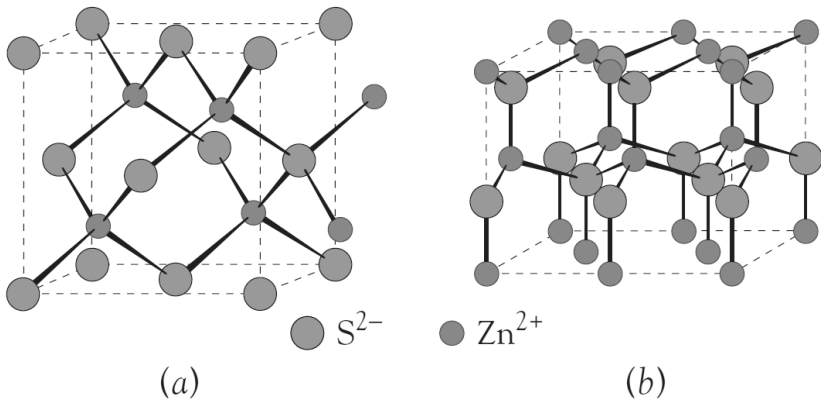
Kisi Tetrahedral

Senyawa ionik dengan kation yang ukurannya sangat kecil daripada anion dapat divisualisasikan sebagai susunan kemas rapat dari anion, dimana kation menempati lubang tetrahedral. Satu senyawa dapat mengadopsi kemas rapat heksagonal (hcp, *hexagonal close-packed*) atau kemas rapat kubus (ccp, *cubic close-packed*).



Gambar 5.8 Dua lapisan pertama dari anion kemas rapat kubus, lubang tetrahedral ditunjukkan dengan T.

Senyawa yang mengadopsi kemas di atas adalah seng sulfida, ZnS yang eksis dalam dua bentuk kristal, yaitu spalerit dan wurtzit. Dalam spalerit, Ion sulfida membentuk susunan kemas rapat kubus (ccp) sebaliknya dalam wurtzit, anion sulfida membentuk susunan kemas rapat heksagonal (hcp). Kedua struktur ccp dan hcp memiliki dua kali lebih banyak lubang tetrahedral yang diisi oleh kation.



Gambar 5.9 Diagram kisi ionik seng sulfida: (a) spalerit dan (b) wurtzit.

5.8 Struktur Kristal yang Melibatkan Ion Poliatomik

Senyawa ion yang mengandung ion poliatomik juga mengkristal dengan struktur spesifik. Ion poliatomik menempati posisi yang sama sebagaimana ion monoatomik. Contoh, kalsium karbonat membentuk struktur natrium korida terdistorsi, dengan ion karbonat menempati posisi anion dan ion natrium menempati posisi kation. Sifat senyawa ini dapat dijelaskan melalui ukuran katio dan anion yang terlampaui jauh, kation sangat kecil sementara anion besar. Akibatnya, senyawanya akan menyerap uap dan membentuk hidrat. Dalam proses hidrasi, molekul-molekul air biasanya mengelilingi kation yang sangat kecil, sehingga kation hidrat ini akan memiliki ukuran yang hampir sama dengan anion. Contoh $MgClO_4$, senyawa ini anhidrat yang dapat

menyerap air sehingga digunakan sebagai pengering. Dalam kristal hidrat MgClO_4 , ion heksaakuamagesium ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) menempati posisi kation dan ion perkloratnya menempati posisi anion.

Perbedaan ukuran yang besar antara kation dan anion (mismatch) menyebabkan senyawanya tidak stabil secara termal. Contoh, litium karbonat (Li_2CO_3) yang segera mengalami dekomposisi ketika dipanaskan, menjadi litium oksida, sebaliknya semua logam alkali karbonat lainnya stabil secara termal.

5.9 Aturan Pauling untuk Struktur Kristal

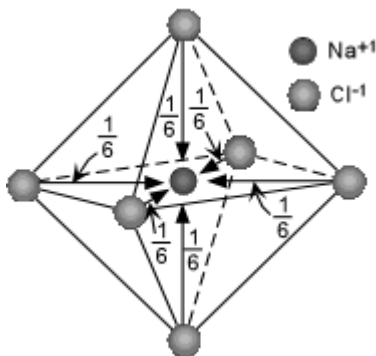
Aturan 1. Rasio jari-jari. Polihedron koordinasi dari anion terbentuk di sekitar setiap kation, dimana jarak antara kation dan anion (r_+ dan r_-) ditentukan oleh jumlah r_+ dan r_- , dan bilangan koordinasi ditentukan oleh rasio jari-jari kation dan anion (r_+/r_-).

Aturan 2. Prinsip valensi elektrostatis. Kestabilan struktur ion tercapai ketika jumlah kekuatan ikatan elektrostatis sama dengan muatan ion

Valensi elektrostatis = (muatan ion/bilangan koordinasi)

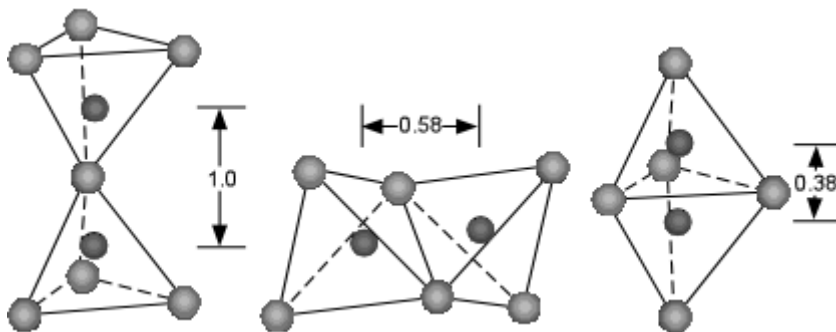
Contoh; Dalam NaCl, ion Na^+ dikelilingi oleh 6 ion Cl^- ; bilangan koordinasi (BK) $\text{Na}^+ = 6$. Jadi, Valensi elektrostatis = $1/6$

$1/6$ dari setiap interaksi Na dengan Cl, sehingga muatan $+1$ dari Na diseimbangkan dengan muatan negatif Cl, yaitu negatif $6 \times 1/6 = -1$



Aturan ketiga, jalinan polihedral. Jalinan sisi dan muka dari dua polihedra anion dalam suatu kristal akan menurunkan kestabilan kristal

Di bawah ini diberikan contoh struktur tetrahedral yang menjalin sudut, sisi, dan muka, dimana polihedral yang menjalin sudut memiliki jarak kation antara kedua tetrahedral lebih besar, misalnya sama dengan satu (1). Jarak kedua kation itu akan menurun menjadi 0,58 dan 0,38 masing-masing untuk jalinan sisi dan muka dari tetrahedral.



Gambar 5.10 Jalinaan sudut, sisi, dan muka dari tetrahedral

Aturan keempat, dalam kristal yang mengandung kation-kation yang berbeda dengan nilai valensi besar dan bilangan koordinasi kecil, maka cenderung tidak menjalin unsur polihedral

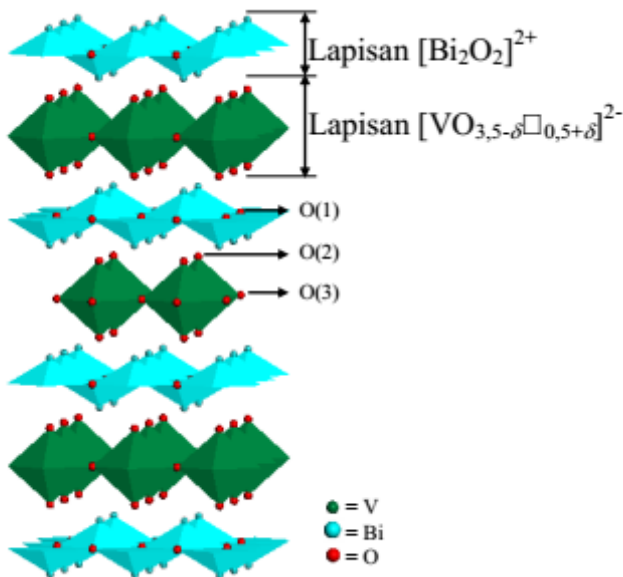
Jalinan polihedral dari kation yang bermuatan tinggi, akan menyebabkan jarak antar kation cukup dekat sehingga akan menimbulkan tolakan yang kuat. Oleh karena itu, jalinan tidak terjadi, dan polihedral berada sebagai unsur-unsurnya saja. Contoh

Contoh; CaWO_4 mengadopsi strukturscheelite, koordinasi tungsten adalah tetrahedral sementara ion kalsium koordinasi 8.

valensi elektrostatis $W - O = 6/4 = 1,5$

jika kita menganggap dua tetrahedral WO_4 menjalin sudut, maka valensi oksigen adalah $= 2 (1,5) = 3$, nilai ini bertentangan dengan aturan kedua. Oleh karena itu tetrahedral WO_4 terisolasi antara satu dengan lainnya

Aturan kelima. Prinsip Parsimony, Jumlah konstituen yang berbeda secara esensial dalam kristal cenderung kecil. Dengan kata lain, struktur kristal cenderung sesederhana mungkin. Contoh, ion γ - $Bi_4V_2O_{11}$



Gambar 5.11 Struktural ideal γ - $Bi_4V_2O_{11}$: Oktahedral yang berwarna hijau menunjukkan VO_6 , Bi digambarkan dengan bola-bola yang berwarna biru muda, kekosongan ekuator diilustrasikan dengan tidak adanya oktahedral pada sisi kiri tengah. (Akram dkk, 2012).

Terkait dengan aturan Pauling ini, salah satu metode untuk meramalkan kestabilan struktur dapat dilakukan melalui simulasi dengan metode *Bond Valence Sum*(BVS). Metode ini dapat menganalisis atau memodelkan struktur kristal anorganik. Pauling menyatakan bahwa valensi suatu ion (V_i) sama dengan jumlah seluruh valensi ikatan (S_{ij}) yang dibentuk dengan ion-ion tetangganya. Aturan BVS itu dirumuskan:

$$V_i = \sum S_{ij}$$

Persamaan di atas menunjukkan hubungan empiris antara valensi ikatan dan panjang ikatan atau jarak antara ion i dan j (R_{ij}) yang dirumuskan:

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{R_o - R_{ij}}{b}\right)$$

dimana R_o adalah konstanta dan b adalah tetapan universal yang biasanya bernilai 0,173.

Akram dkk. (2012) melaporkan bahwa perhitungan *Bond Valence Sum* (BVS) dari γ -Bi₂VO_{5,5} menunjukkan bahwa migrasi ion oksida apikal ke posisi kosong yang berada di bidang ekuator sulit terjadi, karena lingkungan ion-ion berjejal, yang ditunjukkan dengan nilai BVS ion oksida yang tinggi. Sebaliknya, migrasi ion oksida dalam bidang ekuator mudah terjadi, dengan nilai BVS yang rendah. Nilai BVS maksimum dari ion oksida dalam arah $[ab0]$ adalah kurang dari valensi ion oksida, sehingga dapat dikatakan bahwa γ -Bi₂VO_{5,5} adalah material penghantar ion. Kemudahan migrasi ion oksida dalam bidang ekuator didukung oleh simulasi atomistik, di mana energi halangan migrasi ion di bidang ini lebih rendah dibandingkan dengan energi migrasi ion oksida dari posisi apikal ke posisi kosong di ekuator. Oleh karena itu, lintasan ion oksida yang aktif dari senyawa γ -Bi₂VO_{5,5} adalah lintasan ion oksida dalam bidang ekuator. Selanjutnya, Anda dapat mempelajarinya di

DOI: 10.1109/ICICI-BME.2011.6108652 ⁴ . Untuk memperkaya pengetahuan dan pemahaman Anda terhadap BVS dapat juga membaca Modeling Ionic Conductivity in γ -Li₂Sc₃(PO₄)₃ j. Manusia dan Lingkungan, Vol. 18, No.3, Nov. 2011: 179 – 183 (Akram L.K. dan Daniele M, 2011).

Perangkat Lunak dan Sumber Video Belajar Selektif

1. Perangkat lunak VESTA yang dapat diunduh dari web<http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html> dan file data diunduh di http://www.misasa.okayama.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?Vesta_data
2. <https://www.youtube.com/watch?v=xHhRmWXk7Qg>
3. https://www.youtube.com/watch?v=ErKuW6d5_6k
4. <https://www.youtube.com/watch?v=Rm-i1c7zr6Q>
5. <https://www.youtube.com/watch?v=rRDFfYLn-c>
6. <https://www.youtube.com/watch?v=iBAzZWx7xO8>
7. <https://www.youtube.com/watch?v=rHakZdq6DUk>

Kuis

1. Besi ($\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$) mengkristal dalam sel satuan BCC pada suhu ruang. Hitung jari-jari besi pada kristal tersebut. Pada suhu di

⁴ Akram dkk, 2011 *Modeling ionic conduction in γ -Bi₂VO₅*, DOI: 10.1109/ICICI-BME.2011.6108652

atas 910°C , besi berubah struktur menjadi FCC. Apakah besi mengalami ekspansi atau kontraksi untuk transformasi dari BCC ke FCC? Buktikan

2. Tentukan jarak atom terdekat kedua untuk atom Ni (dalam pm) pada suhu 100°C jika kerapatan pada suhu tersebut adalah $8,83\text{ g/cm}^3$.
3. Berapa banyak atom dalam struktur FCC?
4. Klasifikasilah Ge, RbI, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$, and Zn apakah sebagai padatan ionik, molekular, kovalen, atau logam dan urutkan menurut kenaikan titik didih?
5. Suatu zat terdiri dari dua unsur, 'P' dan 'Q', dimana atom P mengisi sudut kubus dan atom Q mengisi pusat kubus. Komposisi zat tersebut adalah ...
(a) PQ_3 (b) P_4Q_3
(c) PQ (d) komposisi tidak spesifik
6. Ion Ca^{2+} dan F^- berada dalam kristal CaF_2 masing-masing pada titik kisi FCC dan dalam ...
(a) tetrahedral voids (b) half of tetrahedral voids
(c) octahedral voids (d) half of octahedral voids
7. Manakah struktur FCC berikut ini mengandung kation dalam tetrahedral voids?
(a) ZnS (b) NaCl
(c) Na₂O (d) CaF_2

Saol Tugas

1. Apa yang dimaksud dengan:
2. a. polarisasi
3. b. interaksi ion-dipol
4. c. rasio jejari
5. d. interstisi

6. e. amalgam
7. f. bilangan koordinasi
8. g. sel satuan
9. Manakah senyawa yang berikatan ionik, MgCl_2 atau SCL_2 ? Jelaskan alasannya!
10. Manakah senyawa yang memiliki titik didih yang lebih tinggi, NaCl atau KCl ? Jelaskan
11. Ion magnesium dan ion tembaga(II) mempunyai jari-jari yang hampir sama. Manakah yang memiliki titik leleh lebih rendah, magnesium klorida (MgCl_2) atau tembaga(II) klorida (CuCl_2)? Jelaskan alasannya!
12. Densitas muatan Ag^+ , Ag^{2+} , dan Ag^{3+} masing-masing adalah 15, 60, dan 163 C.mm^{-3} . Dari ketiga ion tersebut, manakah yang membentuk senyawa yang berikatan ionik? Jelaskan!
13. Besi(II) sulfat secara umum eksis sebagai hidrat. Prediksilah rumus hidrat tersebut dan jelaskan alasannya!
14. Jelaskan faktor-faktor yang mempengaruhi bilangan koordinasi?
15. Jarak antar ion natrium dan ion klorida dalam kisi natrium klorida, NaCl(s) adalah 281 pm, sementara jarak iaktan dalam NaCl(g) dari kisi terevaporasi adalah 236 pm. Jelaskan mengapa jarak dalam fasa gas lebih pendek!

Menggambar Struktur Kristal dan Menentukan BVS-nya

Latihan membuat struktur kristal NaCl dan besi (SrTiO_3) dengan menggunakan VESTA, serta menghitung BVS dari Ti

1. Unduh dan instal perangkat lunak program VESTA dari web <http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>

2. Unduh file VESTA dari NaCl dan besi (SrTiO_3) VESTA dari: http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?Vesta_data
3. Bukalah kedua file tersebut di VESTA.
4. Dimulai dengan emas: Klik pada "properties"-button -> "Single unit cell".
5. Untuk memperjelas gambar: klik pada "Edit" -> "Bonds" -> klik pada kolom dimana ada atom -> klik pada on "Do not search atoms beyond the boundary" -> "ok"
6. Kemudian coba: klik pada "Boundary". Kemudian mainkan dengan setting yang berbeda untuk $x(\text{max})$, $y(\text{max})$ dan $z(\text{max})$. Untuk contoh, mulai ambil satu. Kemudian bangun kristal Anda dengan menaikkan $x(\text{max})$ ke 2, 3, 4, ..
7. Poin 4 sampai 6 dapat diulangi untuk SrTiO_3
8. Bagaimana perbedaan struktur NaCl dan SrTiO_3 ?
9. Bagaimana perbedaan struktur NaCl dan SrTiO_3 ?
10. Jarak yang paling pendek antara Sr – O dan Ti-O dalam SrTiO_3
11. Jarak dapat diperlihatkan dengan cara mengklik tool bar pada posisi paling kiri. Gunakan tool kelima dari atas.
12. Hitung BVS dari Ti dalam struktur SrTiO_3

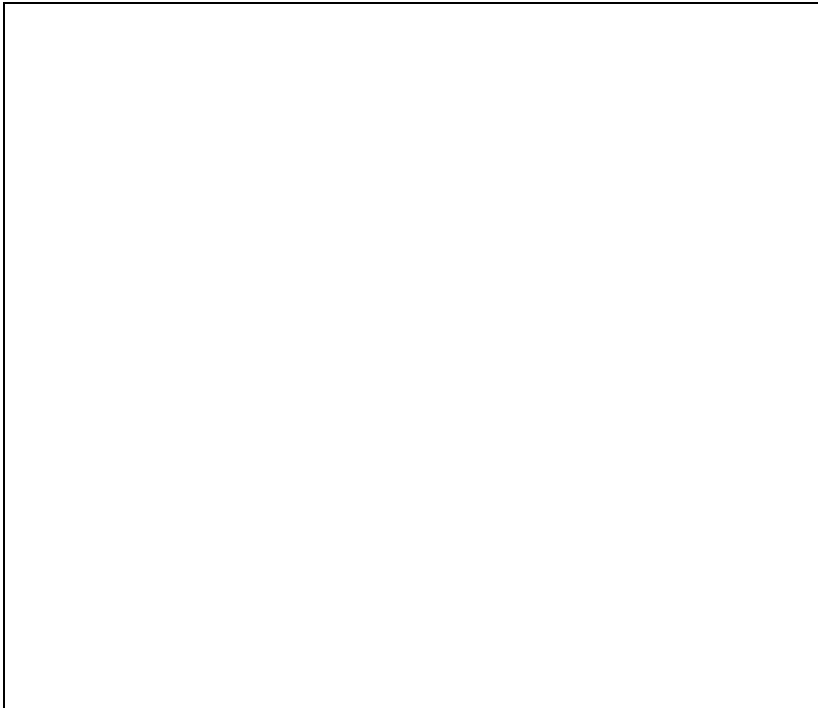
Menelaah Artikel Ilmiah dari Jurnal

Berdasarkan kedua artikel ini.

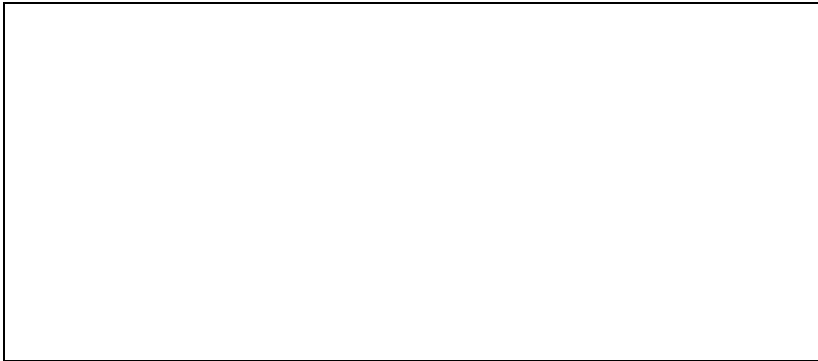
Akram L.K., Ismunandar, Bambang P., Muhamad AM, *Modeling ionic conduction in γ -Bi₂VO_{5.5}*, **DOI:** 10.1109/ICICI-BME.2011.6108652

Akram L.K. dan Daniele M, 2011, Modeling Ionic Conductivity in γ -Li₂Sc₃(PO₄)₃ j. Manusia dan Lingkungan, Vol. 18, No.3, Nov. 2011: 179 – 183

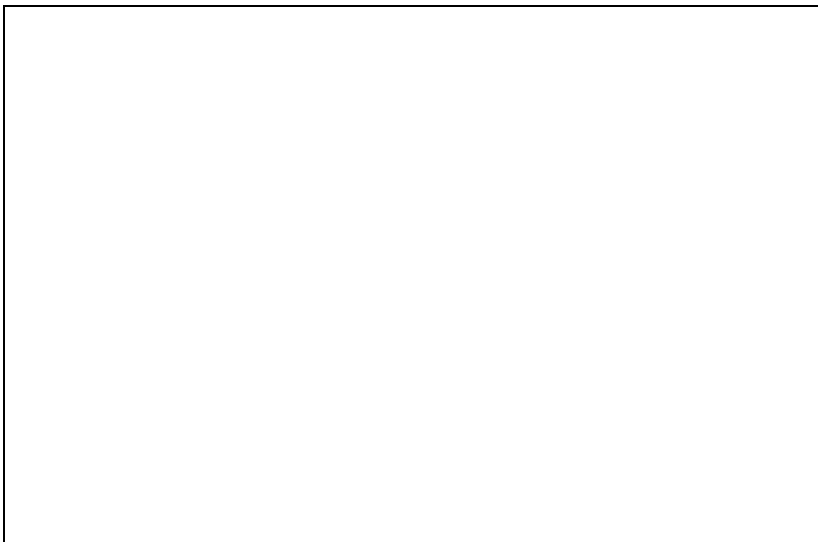
1. Apa kegunaan material yang disintesis



2. Jelaskan metode penelitian yang digunakan



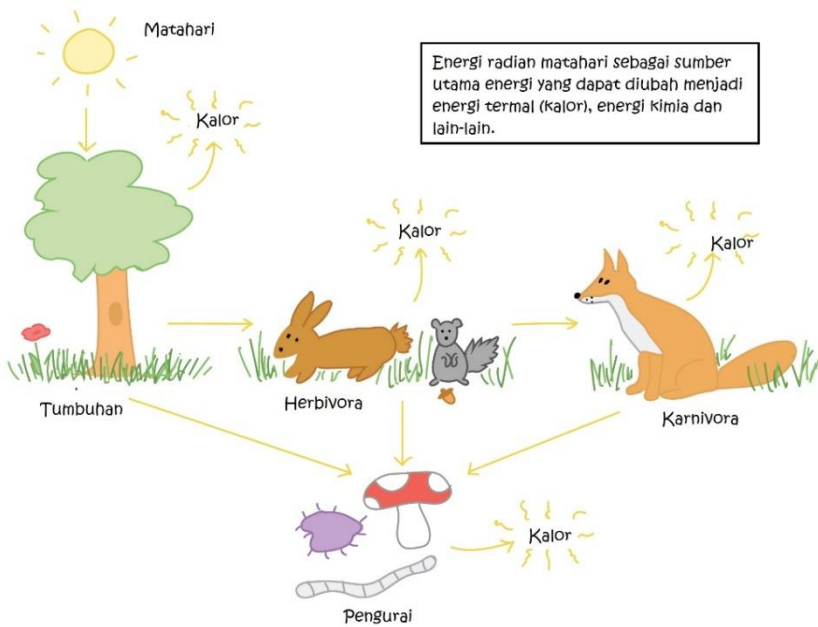
3. Evaluasi hasil penelitian di atas, dengan cara membandingkannya dengan hasil penelitian lain yang relevan, seperti *Computational screening and first-principles investigations of NASICON-type $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ as solid electrolytes for Li batteries*, Journal of Material Chemistry A (Xudong Zhao dkk, 2018).
<http://dx.doi.org/10.1039/C8TA03669A>



Bab 6.

Termodinamika Anorganik

Termodinamika adalah studi tentang energi dan berbagai interkonversi dari satu bentuk energi ke bentuk lainnya. Termodinamika memiliki beberapa jenis aplikasi dalam kehidupan sehari-hari, seperti mesin pengapian dan mesin jet. Termodinamika juga melibatkan studi berbagai jenis pembangkit listrik seperti pembangkit listrik termal, pembangkit listrik tenaga nuklir, pembangkit listrik tenaga air, pembangkit listrik



berbasis sumber energi terbarukan seperti matahari, angin, panas bumi, air pasang, dan gelombang air. Semua jenis kendaraan yang kita gunakan, mobil, sepeda motor, truk, kapal, pesawat terbang, dan banyak jenis lainnya bekerja atas dasar hukum kedua termodinamika dan siklus carnot. Salah satu bidang termodinamika penting adalah perpindahan

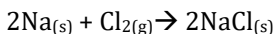
panas, yang berhubungan dengan transfer panas antara dua media. Ada tiga model perpindahan panas, yaitu konduksi, konveksi, dan radiasi. Konsep transfer panas digunakan dalam berbagai perangkat seperti penukar panas, evaporator, kondensor, radiator, pendingin, dan pemanas. Contoh mesin pendingin, seperti kulkas dan AC, benar-benar menggunakan panas, hanya membalik proses yang biasa dengan partikel yang dipanaskan. Kulkas menarik panas dari kompartemen dalamnya (area tempat makanan dan barang yang mudah rusak) dan mentransfernya ke daerah di luar. Inilah sebabnya bagian belakang kulkas hangat. Kehidupan adalah perjuangan untuk bertahan hidup di lingkungan yang tidak bersahabat. Namun, dari perspektif termodinamika, kehidupan adalah proses kesetimbangan dinamis, stabil, dan berkolusi bersama dengan lingkungan abiotiknya. Komponen hidup biosfer dari massa terbesar, tanaman dan cyanobacteria, terlibat dalam transpirasi air dalam jumlah besar. Transpirasi adalah bagian dari siklus air global, dan siklus inilah yang membedakan bumi dari planet-planet tetangganya yang tampaknya tandus, venus dan mars. Siklus air, termasuk penyerapan sinar matahari di biosfer, sejauh ini adalah proses produksi entropi terbesar yang terjadi di bumi. Kehidupan, dari perspektif ini, dapat dipandang sebagai melakukan fungsi termodinamika yang penting; bertindak sebagai katalis dinamis dengan membantu proses seperti siklus air, angin topan, dan arus laut dan angin untuk menghasilkan entropi. Peran hewan dalam pandangan ini adalah tanpa disadari tetapi hewan-hewan memiliki dedikasi. Semua proses kehidupan digerakkan oleh energi, tanpa energi maka kehidupan akan berakhir. Energi didefinisikan sebagai kemampuan untuk melakukan kerja dan diatur dengan prinsip fisika, seperti hukum termodinamika. Sumber utama energi adalah energi radian matahari yang dapat berubah menjadi energi kimia dan kalor, seperti pada aliran energi berikut.

Tujuan Pembelajaran:

1. Mahasiswa mampu memahami sifat-sifat termodinamika dalam pembentukan senyawa ion dan senyawa kovalen, yang meliputi entalpi, entropi, energi bebas, energi kisi, dan entalpi hidrasi
 2. Mahasiswa mampu menggambarkan Siklus Born-Haber yang menjelaskan pembentukan senyawa ionik dari unsur-unsurnya dan menentukan nilai perubahan entalpi
 3. Mahasiswa dapat menghitung perubahan entalpi pembentukan senyawa berdasarkan data yang diberikan
 4. Mahasiswa dapat menghitung energi kisi berdasarkan data entalpi yang diberikan
 5. Mahasiswa dapat meramalkan reaksi spontan atau tidak terhadap pembentukan suatu senyawa
 6. Mahasiswa dapat menghitung entalpi hidrasi dari beberapa padatan, kemudian membandingkannya
-

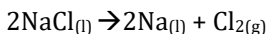
6.1 Termodinamika Pembentukan Senyawa

Senyawa merupakan produk dari beberapa unsur melalui reaksi kimia. Contohnya, natrium klorida yang dikenal sebagai garam dapur, terbentuk melalui perpaduan logam natrium (sodium) yang bersifat reaktif dengan gas klorin yang beracun. Berdasarkan reaksi:



Reaksi di atas terjadi tanpa melibatkan ‘bantuan’ dari luar, sehingga disebut sebagai reaksi spontan. Meskipun berlangsung spontan, reaksi ini tidak memperlihatkan tanda-anda seberapa cepat atau lambat reaksi berlangsung. Jika mengalami dekomposisi, reaksi di atas akan berlangsung tidak spontan. Salah satu cara untuk mendapatkan padatan natrium dan gas klorin kembali adalah dengan bantuan energi

eksternal berupa arus listrik melalui reaksi dekomposisi atau pelelehan natrium klorida:

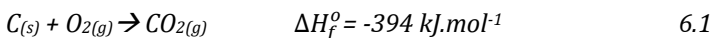


Studi seperti kasus di atas, penyebab terjadinya reaksi kimia merupakan bagian dari termodinamika. Pada bab ini akan dibahas secara sederhana topik yang berkaitan dengan pembentukan senyawa-senyawa anorganik.

Untuk memahami materi ini dengan baik, maka perlu mengenal beberapa istilah yang berkaitan dengan pembentukan senyawa-senyawa anorganik.

Entalpi Pembentukan

Entalpi pembentukan didefinisikan sebagai perubahan sejumlah panas ketika 1 mol suatu senyawa terbentuk dari unsur-unsurnya pada keadaan standar, 298 K dan 100 kPa. Berdasarkan definisi, entalpi pembentukan standar untuk unsur bebas adalah nol. Simbol untuk entalpi pembentukan pada kondisi standar adalah ΔH_f° . Jika pada tabel kita menemukan nilai, misalnya $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Hal ini mengindikasikan bahwa terdapat 394 kJ energi yang dilepaskan ketika 1 mol karbon (grafit) bereaksi dengan 1 mol gas oksigen pada 298 K dan tekanan 100 kPa untuk menghasilkan 1 mol gas karbon dioksida.



Entalpi pembentukan unsur atau senyawa dapat dikombinasikan untuk menghitung perubahan entalpi dalam reaksi kimia. Perubahan entalpi reaksi dapat diketahui melalui persamaan:

$$\Delta H^\circ(\text{reaksi}) = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produk}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reaktan}) \quad 6.2$$

Energi Ikat

Energi ikat adalah energi yang dibutuhkan untuk memutuskan 1 mol ikatan kovalen. Energi akan dilepaskan jika terbentuk ikatan. Sebaliknya, energi akan bertambah jika terjadi pemutusan ikatan. Berikut disajikan tabel energi ikat molekul (diatomik) halogen.

6.1 Energi ikat molekul halogen

Molekul	Energi Ikat (kJ.mol ⁻¹)
F-F	155
Cl-Cl	242
Br-Br	193
I-I	151

Jika diperhatikan, pada 6.1 di atas, nilai energi ikat suatu unsur dalam satu golongan, semakin ke bawah semakin kecil. Hal ini disebabkan oleh bertambahnya ukuran atom dan berkurangnya tumpang tindih orbital.

Energi ikat (suatu molekul) bergantung pada keberadaan atom-atom lain yang terdapat dalam molekul. Contohnya energi ikat dari ikatan O—H, dalam air (HO—H) adalah 492 kJ.mol⁻¹, dalam metanol (CH₃O—H) sebesar 435 kJ.mol⁻¹.

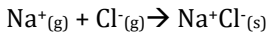
Kekuatan ikatan bergantung pada orde ikatan. Semakin banyak orde ikatan maka kekuatan ikatan semakin besar. Contohnya adalah ikatan karbon-nitrogen dalam Tabel 6.2.

Tabel 6.2 Energi ikat rata-rata berbagai ikatan karbon-nitrogen

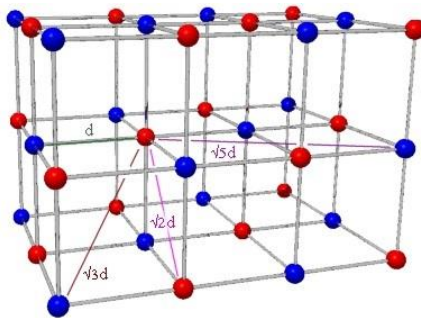
Ikatan	Energi ikat (kJ.mol ⁻¹)
C—N	305
C=N	615
C≡N	887

Energi Kisi

Energi kisi adalah perubahan energi untuk pembentukan 1 mol padatan ionik dari ion-ion gas penyusunnya. Sebagai contoh adalah energi kisi natrium klorida. Energi kisi natrium klorida berhubungan dengan perubahan energi untuk reaksi,



Energi kisi adalah suatu pengukuran (nyata) dari tarikan atau tolakan elektrostatik ion-ion dalam kisi kristal. Interaksi ini dapat diilustrasikan melalui kisi kristal natrium klorida, sebagaimana disajikan pada Gambar 6.1.



Gambar 6.1 Diagram kisi kristal ionik dari struktur Natrium klorida

Berdasarkan diagram di atas, tampak kation natrium dikelilingi 6 anion klorida dengan jarak r , dimana r adalah jarak antara kation dengan anion terdekatnya. Adanya 6 anion ini memberikan gaya tarik utama terhadap kisi. Pada jarak $(2)^{1/2}d$ terdapat 12 kation, hal ini akan menyebabkan adanya tolakan terhadap kisi. Pada jarak $(3)^{1/2}d$ terdapat lebih dari 8 anion dan jarak $2d$ terdapat lebih dari 6 kation. Hal ini akan menyeimbangkan muatan kation dan anion dalam kisi. Setiap tipe kisi memiliki perbedaan susunan kation dan anion, sehingga menghasilkan rangkaian yang konvergen. Nilai dari seri ini disebut *Konstanta Madelung*. Contoh tipe kisi yang umum diberikan pada Tabel 6.3.

Tabel 6.3 Konstanta Madelung beberapa tipe kisi

Tipe Kisi	Konstanta Madelung (A)
Spalerit, ZnS	1,638
Wurtzit, ZnS	1,641
Natrium klorida, NaCl	1,748
Sesium klorida, CsCl	1,763
Rutil, TiO ₂	2,408
Fluorit, CaF ₂	2,519

Entalpi Atomisasi

Salah satu variabel pengukuran yang perlu diketahui dalam pembentukan senyawa adalah entalpi atomisasi. Entalpi atomisasi adalah energi yang diperlukan untuk menghasilkan 1 mol atom gas suatu unsur dari unsur tersebut dalam fasa normalnya pada temperatur ruang. Energi ini dapat digunakan untuk melihat pemutusan ikatan logam dalam logam, misalnya tembaga:



Atau pemutusan ikatan kovalen dan gaya intermolekul dalam senyawa non logam, misalnya iodin:



Dalam kasus atomisasi iodin, terdapat dua proses. Pertama, penghilangan gaya dispersi antara molekul. Kedua, pemutusan ikatan kovalen

Perubahan Entropi

Secara sederhana, entropi selalu dikaitkan dengan derajat ketidakteraturan suatu zat. Derajat ketidakteraturan yang tinggi akan membuat suatu zat lebih stabil. Akan tetapi, sesungguhnya konsep entropi memiliki bahasan yang cukup luas. Fasa padat memiliki entropi

lebih rendah dibandingkan fasa cair, dan fasa gas memiliki entropi sangat tinggi. Secara umum logam memiliki ketidakteraturan lebih tinggi dibandingkan dengan padatan nonlogam.

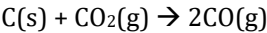
Tabel 6.4 Nilai entropi beberapa zat

Zat	Entropi/ Jmol ⁻¹ K ⁻¹
Intan	2,4
Grafit	5,7
Aluminium	28,3
Air	69,9
Kabon monoksida	197,6
Karbon dioksida	213,6
Argon	154,7

Perubahan entropi disimbolkan dengan ΔS . Perubahan entropi standar suatu reaksi dapat dihitung dengan persamaan:

$$\Delta S^{\circ}(\text{reaksi}) = \sum \Delta S^{\circ}(\text{produk}) - \sum \Delta S^{\circ}(\text{reaktan})$$

Contoh hitunglah perubahan entropi rekasi



$$\Delta S = 2(197,6) - 213,6 - 5,7 = 175,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Ika ΔS adalah positif, maka rekasi lebih disukai, sebaliknya jika ΔS adalah negatif, maka rekasi tidak disukai. Rekasi kimia disukai jika disertai kenaikan entropi.

Banyak reaksi endoterm merupakan proses spontan pada kondisi norml sebab ada kenaikan entropi. Beberapa reaksi eksoterm justru merupakan proses tidak spontan karena ada penurunan entropi.

Energi Bebas

Reaksi yang berlangsung spontan harus memiliki entropi total, baik sistem maupun lingkungan, dengan nilai positif. Perubahan entropi lingkungan bersumber dari panas yang dilepas atau diserap oleh suatu reaksi kimia. Entropi cenderung bertambah jika panas berpindah dari sistem ke lingkungan. Sebaliknya, entropi cenderung berkurang jika terjadi penyerapan panas oleh sistem. Reaksi spontan atau tidak akan bergantung pada kesetimbangan entalpi dan entropi. Dua besaran tersebut digabungkan dalam satu istilah, yaitu energi bebas. Energi bebas dirumuskan sebagai:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Secara termodinamika, jika ΔG° bernilai negatif, maka reaksi berlangsung spontan. Bahkan jika $\Delta H =$ positif (meskipun reaksi akan sangat lambat jika reaktan memiliki kestabilan kinetik). Jika $\Delta G =$ negatif, maka reaksi tidak berlangsung, meskipun $\Delta H =$ negatif. Perubahan entalpi dalam reaksi kimia sangat berguna, namun entalpi ini tidak dapat memprediksi reaksi terjadi atau tidak.

Karena perubahan energi bebas ΔG bergantung pada $T\Delta S$, maka pengaruh entropi menjadi penting pada suhu lebih tinggi. Jika ΔH adalah positif dan ΔS juga positif, maka reaksi akan berlangsung spontan pada suhu berapa pun. Jika ΔH adalah positif dan ΔS negatif, maka reaksi tidak akan berlangsung pada suhu berapa pun. Namun jika ΔH dan ΔS keduanya positif, maka reaksi akan spontan hanya pada suhu tinggi. Jika ΔH dan ΔS keduanya negatif, maka reaksi akan spontan hanya pada suhu tertentu. Temperatur kritis adalah temperatur pada $\Delta G = 0$, sehingga $\Delta H = T\Delta S$, sehingga $T = \Delta H/\Delta S$

Energi bebas juga dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$\Delta G^{\circ}(\text{reaksi}) = \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{produk}) - \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{reaktan})$$

6.2 Pembentukan Senyawa Ionik

Pembentukan senyawa ionik dari unsur-unsur penyusunnya selalu disertai dengan penurunan entropi. Padatan kristalin memiliki entropi yang sangat rendah daripada non logam, seperti oksigen atau klorin memiliki entropi yang tinggi.

Proses pembentukan senyawa ionik melalui 2 tahap, yaitu, (1) pemutusan ikatan-ikatan pada reaktan; (2) pembentukan produk. Dari tahapan-tahapan ini dapat diketahui faktor-faktor (entalpi) yang paling berpengaruh terhadap kespontanan reaksi. Untuk memahami ini, perhatikan kembali reaksi pembentukan natrium klorida:



1. Padatan natrium diubah menjadi atom natrium bebas (gas). Proses ini membutuhkan entalpi atomisasi:



2. Disosiasi molekul gas klorin menjadi atom-atomnya:



3. Ionisasi atom natrium. Proses ini membutuhkan energi ionisasi tingkat pertama:



4. Atom klorin menangkap elektron. Nilai ini merupakan afinitas atom klorin.

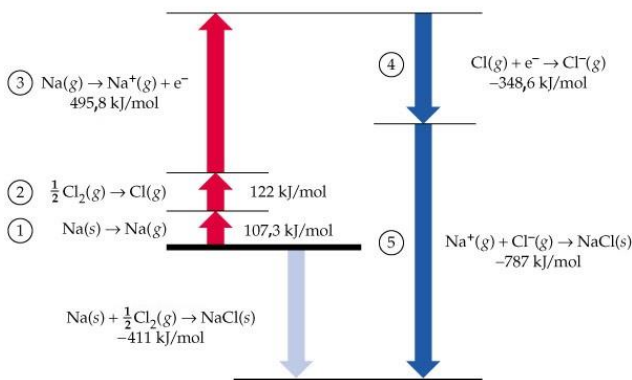


5. Langkah terakhir adalah menyatukan ion-ion bebas dari natrium dan klorin untuk membentuk senyawa padatan ionik:



6.3 Siklus Born-Haber

Siklus Born-Haber menampilkan secara grafik proses pembentukan senyawa ionik dari unsur-unsurnya. Dalam diagram siklus Born-Haber terdapat panah yang mengarah ke atas dan ke bawah. Arah panah yang mengarah ke atas menunjukkan reaksi endoterm, sedangkan arah panah yang mengarah ke bawah menunjukkan reaksi eksoterm. Sebagai contoh adalah pembentukan natrium klorida.



Gambar 6.2 Siklus Born-Haber Pembentukan Natrium Klorida

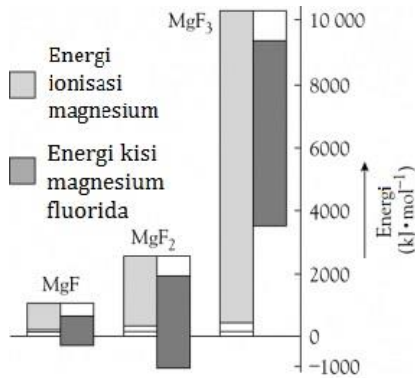
Diagram entalpi ini dapat digunakan untuk dua hal: (1) visualisasi entalpi dalam pembentukan senyawa dan (2) untuk menentukan entalpi unsur atau senyawa yang belum diketahui nilainya. Sebagian besar proses endoterm dihasilkan dari ionisasi atom logam dan proses eksoterm diturunkan dari pembentukan kisi kristal ionik.

Jika energi kisi bertambah sesuai dengan jumlah kation, mengapa MgF_2 memiliki energi kisi lebih besar dibandingkan dengan MgF_3 . Jika kita menghitung entalpi pembentukan MgF_3 , maka energi kisinya lebih besar dari MgF_2 , karena tarikan elektrostatik ion Mg^{3+} lebih besar dibanding Mg^{2+} . Energi kisi sangat bergantung pada muatan; kation monopositif (bermuatan +1) memiliki energi kisi lebih kecil dibanding kation dipositif (bermuatan +2). Perbandingan ini ditampilkan pada Tabel 6.5.

Tabel 6.5 Faktor-faktor termodinamika dalam pembentukan tiga senyawa magnesium fluorida

Faktor Entalpi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	MgF	MgF₂	MgF₃
Atomisasi Mg	+150	+150	+150
Energi Ikat F–F	+80	+160	+240
Ionisasi Mg (total)	+740	+2190	+9930
Afinitas elektron F	-330	-660	-990
Energi kisi	≈ -900	-2880	≈ -5900
ΔH_f° (terestimasi)	-260	-1040	+3430

Tabel tersebut menunjukkan perbandingan nilai komponen termodinamika dalam siklus Born-Haber pembentukan MgF , MgF_2 , dan MgF_3 . Nilai ini menunjukkan pembentukan MgF_2 lebih disukai jika ditinjau dari faktor entalpi. Siklus Born-Haber pembentukan MgF , MgF_2 dan MgF_3 dapat digabungkan dalam satu grafik (Gambar 6.3).



Gambar 6.3 Perbandingan siklus Born-Haber untuk Magnesium Fluorida

6.4 Termodinamika Proses Pelarutan Senyawa Ionik

Proses pelarutan senyawa ionik dapat dilakukan dengan cara mendispersi ion-ion dalam kisi kristal kedalam fasa gas. Kemudian dalam tahap yang berbeda, molekul-molekul air mengelilingi ion-ion gas untuk menghasilkan ion-ion hidrat. Sehingga, interaksi ion-ion (ikatan ion) terputus dan terbentuk interaksi ion-dipol.

Jika dalam pembentukan senyawa faktor-faktor termodinamika digunakan untuk menentukan senyawa yang terbentuk berlangsung spontan atau tidak spontan, maka dalam proses pelarutan faktor-faktor termodinamika digunakan untuk menentukan derajat kelarutan.

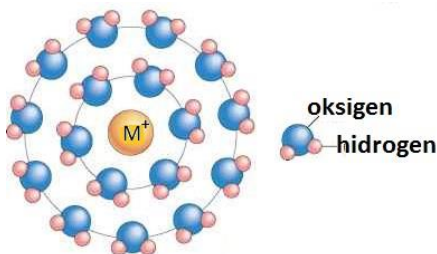
Energi Kisi

Untuk memutuskan ion-ion bebas dari kisi membutuhkan energi yang besar. Nilai dari energi kisi bergantung pada kekuatan ikatan ion. Kekuatan ion berkaitan erat dengan ukuran dan muatan ion. Magnesium oksida yang mengandung 2 ion positif akan memiliki energi kisi lebih tinggi dibandingkan dengan natrium flourida yang hanya

mengandung 1 ion positif, yaitu masing –masing 3933 kJ.mol^{-1} dan 915 kJ.mol^{-1} . Sama halnya juga dengan entropi, akan selalu lebih tinggi entropi padatan kristal yang memiliki susunan yang teratur dibandingkan gas yang susunannya tidak teratur. Konsekuensi dari hal ini, perubahan entropi (ΔS) dan perubahan entalpi (ΔH) untuk disosiasi kisi selalu positif.

Energi Hidrasi

Dalam larutan aqua, ion-ion dikelilingi oleh molekul-molekul air polar. Dalam lapisan (rongga) hidrasi pertama molekul-molekul air mengelilingi kation, dimana atom oksigen yang memiliki muatan parsial negatif mengarah pada kation. Begitu juga dengan anion yang dikelilingi molekul-molekul air, atom hidrogen yang memiliki muatan parsial positif akan mengarah pada anion. Jumlah molekul air yang mengelilingi suatu ion disebut *bilangan hidrasi*.



Gambar 6.4 Kation dari logam di kelilingi oleh molekul air sehingga terbentuk ruang lisan primer dan sekunder

Ion dengan ukuran kecil akan memiliki jumlah molekul air lebih banyak dalam lapisan/rongga hidrasi dibandingkan dengan ion yang ukurannya besar. Akibatnya, ukuran efektif ion yang terhidrasi dalam larutan akan sangat berbeda dengan fasa padatnya. Perbedaan ukuran ini disajikan dalam Tabel 6.6. Ion kalium yang terhidrasi lebih mudah untuk melewati membran biologi karena ukurannya sangat kecil

dibandingkan dengan ion natrium terhidrasi karena ukurannya lebih besar.

Tabel 6.6 Pengaruh hidrasi terhadap ukuran ion Natrium dan Kalium

Ion	Jari-jari (pm)	Ion terhidrasi	Jari-jari hidrasi (pm)
Na ⁺	116	Na(OH ₂) ₁₃ ⁺	276
K ⁺	152	K(OH ₂) ₇ ⁺	232

Pembentukan interaksi ion-dipol ion-ion terhidrasi bersifat eksotermis. Nilai entalpi hidrasi juga bergantung pada muatan dan ukuran ion serta kerapatan muatan. Tabel 6.6 menunjukkan hubungan antara entalpi hidrasi dengan kerapatan muatan untuk kation-kation yang isoelektronik.

Tabel 6.7 Entalpi hidrasi dan rapat muatan kation isoelektronik

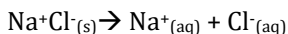
Ion	Entalpi hidrasi (kJ.mol ⁻¹)	Rapat muatan (C.mm ⁻³)
Na ⁺	-406	24
Mg ²⁺	-1920	120
Al ³⁺	-4610	364

Entropi hidrasi bernilai negatif, penyebabnya adalah molekul-molekul air yang mengelilingi ion memiliki susunan yang lebih teratur dibandingkan molekul air yang bebas. Kation yang berukuran kecil seperti magnesium dan aluminium rongga hidrasinya lebih besar dibandingkan dengan rongga hidrasi natrium. Akibatnya susunan molekul air yang kuat disekitar kation tersebut.

6.5 Perubahan energi proses pelarutan

Untuk memahami perubahan energi pada proses pelarutan dapat diilustrasikan dengan proses pelarutan natrium klorida yang telah

dibahas sebelumnya. Dalam proses ini, tarikan ion dalam kisi dapat diatasi dengan interaksi ion-dipol dengan molekul-molekul air.



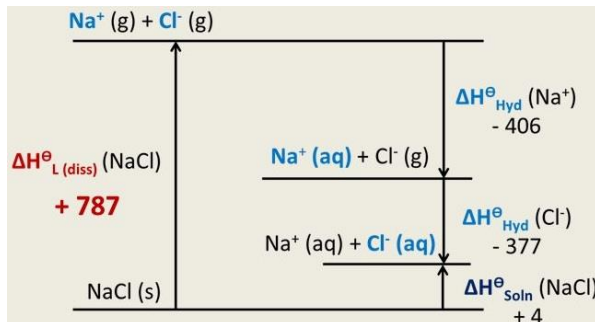
Proses di atas dibagi menjadi beberapa tahap, pertama kisi diuapkan dengan cara didisosiasi ke dalam ion-ion gas:



Kemudian, ion dihidrasi:



maka perubahan entalpi, ΔH° , untuk proses pelarutan tersebut adalah $(+788)+(-406)+(-378) = +4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Proses ini ditampilkan pada Gambar 6.5.



Gambar 6.5 Siklus entalpi teoritik proses pelarutan natrium klorida

Perubahan entalpi selalu jauh lebih besar dibandingkan dengan perubahan entropi pada suhu normal. Meskipun demikian, dalam kasus ini, perubahan entalpi yang besar secara mendasar saling ‘meniadakan’ satu sama lain. Hal ini menjadikan perubahan entropi kecil sebagai

faktor utama dalam menentukan kelarutan natrium klorida. Berikut hasil perhitungan faktor entropi:

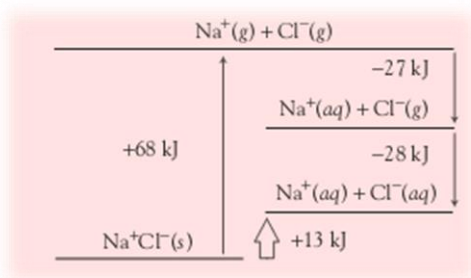
Pertama kisi diuapkan (didisosiasi ke dalam ion-ion gas):



Kemudian, ion dihidrasi:



Maka perubahan entropi, $T\Delta H^\circ$, untuk proses pelarutan tersebut adalah $(+68)+(-27)+(-28) = +13 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Proses ini disajikan pada Gambar 6.6.

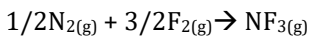


Gambar 6.6 Siklus entropi teoritik proses pelarutan natrium klorida

6.6 Pembentukan Senyawa Kovalen

Untuk mempelajari termodinamika pembentukan senyawa kovalen dapat digunakan diagram atau siklus Born-Haber yang telah digunakan dalam pembentukan senyawa ionik yang telah dibahas sebelumnya, tetapi kedua hal ini memiliki perbedaan dalam penerapannya. Dalam siklus ini tidak hanya melibatkan pembentukan ion, tetapi juga energi

ikatan kovalen. Proses ini dapat digambarkan dalam siklus pembentukan nitrogen trifluorida.



1. Pemutusan Ikatan rangkap tiga dinitrogen. Pemutusan ini membutuhkan $\frac{1}{2}$ energi ikat $\text{N}\equiv\text{N}$:



2. Pemutusan ikatan tunggal difluorin. Membutuhkan $3/2$ energi ikat $\text{F}-\text{F}$:



3. Pembentukan ikatan nitrogen-fluorin:



Perubahan entalpi keseluruhan yang dihasilkan untuk reaksi di atas menjadi:

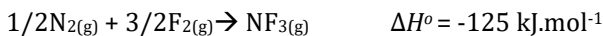
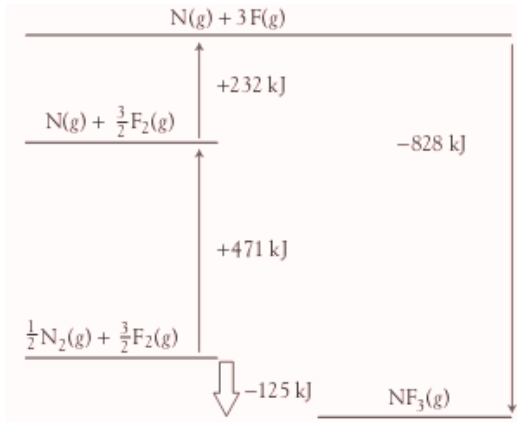


Diagram pembentukan nitrogen trifluorida ditampilkan pada Gambar 6.7



Gambar 6.7 Siklus entalpi teoritik pembentukan nitrogen trifluorida

Berdasarkan faktor entropi, pembentukan nitrogen trifluorida dari unsur-unsurnya, terdapat pengurangan 1 mol gas. Sehingga, berkurangnya entropi dapat tercapai. Terbukti, dalam kasus ini, perubahan entropi keseluruhan adalah $-140 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (dihitung menggunakan data entropi) dan menghasilkan perubahan energi bebas sebesar -83 kJ.mol^{-1} berdasarkan perhitungan berikut.

$$\begin{aligned}\Delta G_f^\circ &= \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \\ &= (-125 \text{ kJ.mol}^{-1}) - (298 \text{ K})(-0,140 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}) \\ &= -83 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

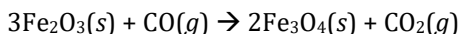
Nilai negatif mengindikasikan senyawa tersebut secara termodinamika cenderung stabil.

Perangkat Lunak dan Sumber Video Belajar Selektif

1. Energi kisi
<https://www.youtube.com/watch?v=I61-N0GuSx8>
2. Hidrasi dan energi hidrasi
 - a. <https://www.youtube.com/watch?v=pmPMefZS0nc>
 - b. <https://www.youtube.com/watch?v=T87Pul0SDv0>
 - c. <https://www.youtube.com/watch?v=xdedxfhpcWo> (animasi hidrasi)
3. Energi pembentukan ikatan ion
<https://www.youtube.com/watch?v=2GUdVm1inI8>

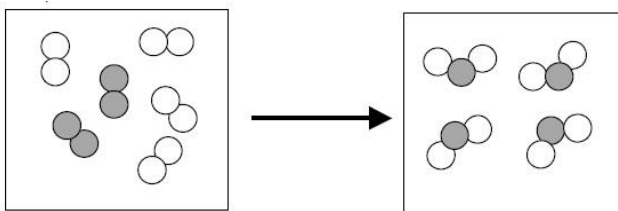
1. Definisikan entropi dengan kata-kata Anda sendiri, dan buat daftar variabel atau kondisi yang harus Anda pertimbangkan ketika membandingkan entropi dua zat, atau ketika mencoba untuk menentukan perubahan relatif dalam entropi.
2. Apakah entropi meningkat atau menurun dengan peningkatan suhu? Jelaskan!
3. Untuk setiap reaksi berikut, tunjukkan apakah entropi sistem meningkat atau menurun, dan jelaskan mengapa. Jika Anda tidak tahu hanya dengan memeriksa persamaan, jelaskan mengapa?
4. $\text{CH}_3\text{OH}(l) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(g)$
5. $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$
6. $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$
7. $2\text{KClO}_3(s) \rightarrow 2\text{KCl}(s) + 3\text{O}_2(g)$
8. $2\text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(aq)$
9. Pertimbangkan reaksi di bawah ini dan tanpa mengacu pada tabel data, tarik kesimpulan yang tepat pada kondisi dimana a-d terbaik mewakili reaksi yang spontan;
$$\text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{HCOOH}(l) \quad \Delta H = -150 \text{ kJ}$$
10. Reaksi akan spontan pada semua suhu.
11. Reaksi akan spontan pada suhu yang lebih rendah tetapi tidak pada suhu yang lebih tinggi. ΔH negatif dan ΔS negatif, jadi agar ΔG menjadi negatif, $T\Delta S$ harus kecil.
12. Reaksi akan spontan pada suhu yang lebih tinggi tetapi tidak pada suhu yang lebih rendah.
13. Reaksi tidak akan spontan pada suhu berapa pun.
14. Prediksi yang mana dari reaksi berikut memiliki perubahan entropi positif.
15. $2\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}(g)$
16. $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$
17. $\text{Zn}(s) + 2\text{HCl}(aq) \rightarrow \text{ZnCl}_2(aq) + \text{H}_2(g)$

18. Prediksi yang mana dari reaksi berikut memiliki perubahan entropi negatif.
19. $2\text{HgO}(s) \rightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
20. $\text{Ba}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) \rightarrow \text{BaSO}_4(s)$
21. $2\text{H}_2\text{O}_2(l) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$
22. Besi metalik diproduksi pada suhu tinggi melalui serangkaian reaksi, salah satunya ditunjukkan di bawah ini. Temukan berbagai parameter yang diminta untuk menghitung perubahan entropi standar dari reaksi:



Senyawa	S° (J/K.mol)
$\text{CO}_2(g)$	213,7
$\text{CO}(g)$	197,5
$\text{H}_2\text{O}(g)$	188,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$	145,3
$\text{H}_2\text{O}(l)$	69,94
$\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	87,40
$\text{CH}_4\text{O}(l)$	127
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(l)$	161
$\text{C}_8\text{H}_{18}(l)$	329,3
$\text{C}(\text{diamond})$	2,439

23. Pertimbangkan reaksi fase gas spontan dari molekul A2 (lingkaran terbuka) dan molekul B2 (lingkaran yang diisi)



24. Tuliskan persamaan seimbang untuk reaksi di atas. Pastikan Anda menyertakan keadaan reaktan dan produk.

25. Apa saja tanda (+, -, atau 0) dari ΔH , ΔS , dan ΔG untuk reaksi yang Anda tuliskan di atas? Jelaskan jawaban Anda.
26. Benar atau salah:
 - a. Entropi gas naik dengan kenaikan suhu
 - b. Proses spontan selalu meningkat entropi sistem yang bereaksi.
 - c. Semua proses spontan melepaskan panas ke sekitarnya.
 - d. Reaksi endotermik lebih cenderung spontan pada suhu tinggi daripada pada suhu rendah.
 - e. Entropi gula menurun karena endapan dari larutan encer.

Soal Tugas

1. Tuliskan definisi dari istilah berikut:
 - a. Proses spontan
 - b. Entalpi
 - c. Entropi
 - d. Entalpi hidrasi
 - e. Entalpi pembentukan standar
2. Tentukan entalpi, entropi dan energi bebas dari reaksi berikut ini:

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$$
 Tentukan pula apakah reaksi di atas berlangsung spontan atau tidak. (Gunakan data entalpi pembentukan, nilai entropi absolut dan energi bebas)
3. Molekul dinitrogen dan karbon monoksida adalah isoelektronik, akan tetapi memiliki nilai energi ikat yang berbeda. Energi ikat $\text{C} \equiv \text{O}$ adalah 1072 kJ.mol^{-1} lebih kuat dari energi ikat $\text{N} \equiv \text{N}$ (942 kJ.mol^{-1}). Jelaskan, mengapa demikian?
4. Diketahui senyawa ionik, MX, memiliki energi kisi sebesar 1205 kJ.mol^{-1} dan entalpi pelarutannya adalah -90 kJ.mol^{-1} . Jika entalpi

hidrasi kation 1,5 kali dari anion, berapa entalpi hidrasi ion tersebut?

5. Gunakan data berikut untuk menghitung entalpi hidrasi ion sulfat (SO_4^{2-})

Senyawa	ΔH^0 pelarutan (kJ.mol ⁻¹)	Energi kisi (kJ.mol ⁻¹)
CaSO ₄	-17.,	-2635
SrSO ₄	-8,7	-2603
BaSO ₄	-19,4	-2423

6. Hitung entalpi pembentukan Kalsium Oksida (CaO) menggunakan siklus Born-Haber. Bandingkan nilai yang didapat dengan nilai hasil pengukuran ΔH_f^0 CaO(s).

7. Dari data entalpi berikut, hitung energi kisi NaI(s) dan CsCl(s)

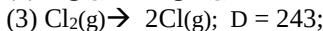
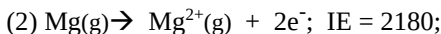
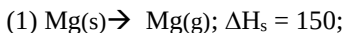
Entalpi (kJ/mol):

$$\Delta H_f^0[\text{NaI(s)}] = -288; \Delta H_s(\text{Na}) = 107; \text{IE}(\text{Na}) = 496; \Delta H_s(\text{I}_2) = 62;$$

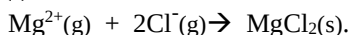
$$\text{D}(\text{I—I}) = 149; \text{EA}[\text{I}] = -295; \Delta H_f^0[\text{CsCl(s)}] = -443; \Delta H_s(\text{Cs}) = 78;$$

$$\text{IE}(\text{Cs}) = 376; \text{D}(\text{Cl—Cl}) = 244; \text{EA}[\text{Cl}] = -349.$$

8. Berdasarkan proses/reaksi dan entalpinya (kJ/mol):



Hitung perubahan entalpi reaksi berikut, yang juga dinamakan energi kisi $\text{MgCl}_2(\text{s})$:



9. Gambarkan siklus Born Haber dan hitung energi kisi untuk:

a. MgO

$$\begin{array}{llll} \Delta H_f^0 \text{ MgO (s)} & = & -602 \text{ kJmol}^{-1} & \Delta H_{i1}^0 & = & +736 \text{ kJmol}^{-1} \\ \Delta H_{at}^0 \text{ Mg(g)} & = & +150 \text{ kJmol}^{-1} & \Delta H_{i2}^0 & = & +1450 \text{ kJmol}^{-1} \\ \Delta H_{at}^0 \text{ } \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g}) & = & +248 \text{ kJmol}^{-1} & \Delta H_{ea1}^0 & = & -142 \text{ kJmol}^{-1} \\ & & & \Delta H_{ea2}^0 & = & +844 \text{ kJmol}^{-1} \end{array}$$

b. Na_2O

$$\Delta H_f^\theta \text{Na}_2\text{O (s)} = -416 \text{ kJmol}^{-1} \quad \Delta H_{i1}^\theta = +494 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{at}^\theta \text{Na(g)} = +107 \text{ kJmol}^{-1} \quad \Delta H_{ea1}^\theta = -142 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{at}^\theta \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = +248 \text{ kJmol}^{-1} \quad \Delta H_{ea2}^\theta = +844 \text{ kJmol}^{-1}$$

10. Buat siklus entalpi dan hitung perubahan entalpi larutan (ΔH_{sol}) untuk kalsium fluorida (CaF_2).

$\Delta H_{hyd} \text{Ca}^{2+} \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	-1616
$\Delta H_{hyd} \text{F}^- \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	-504
$\Delta H_{kisi} (\text{CaF}_2) \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	+2651

11. Buat siklus entalpi dan hitung entalpi kisi (ΔH_{kisi}) untuk NaOH

$\Delta H_{hyd} \text{Na}^+ \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	-424
$\Delta H_{hyd} \text{OH}^- \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	-519
$\Delta H_{kisi} (\text{NaOH}) \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	-44,5

12. Jelaskan mengapa perubahan entalpi hidrasi (ΔH_{hyd}) Na^+ lebih besar dari K^+
13. Jelaskan mengapa perubahan entalpi hidrasi (ΔH_{hyd}) dari Mg^{2+} lebih besar daripada Li^+

Bab 7. Sistem Pelarut dan Sifat Asam Basa

Pelarut dapat diartikan sebagai sesuatu yang "melonggarkan."; melarutkan, menanggukkan atau mengekstrak zat. Pelarut digunakan dalam berbagai aplikasi produk sehari-hari seperti cat, obat-obatan, makanan, minuman, pestisida, pembersih, dan tinta. Tanpa pelarut,



Gambar 7.1 Pelarutan garam NaCl dalam air (nutrition.jbpub.com)

banyak produk tidak akan berfungsi. Berbagai pelarut memenuhi kinerja yang optimal, seperti cat semprot yang cepat kering dan tidak menyumbat nosel semprotan, tinta yang tidak luntur, cat yang terlihat bagus dan bertahan lama, dan pembersih yang baik untuk pekerjaan berminyak. Contoh-contoh pelarut diantaranya adalah air, hidrogen sulfida, berbagai asam (seperti hidrogen klorida, asam sulfat), alkohol, dan benzena. Setiap pelarut memiliki karakter yang berbeda; dapat melarutkan zat atau tidak. Misalnya air dapat melarutkan garam, namun air tidak dapat melarutkan minyak. Mengapa? Air merupakan pelarut universal. Secara biologis, air mampu melarutkan berbagai macam senyawa kimia, termasuk nutrisi dan bahan limbah, sehingga ini dapat diangkut secara internal dalam suatu organisme. Selama lebih dari satu abad, ada spekulasi tentang apakah kehidupan di dunia lain menggunakan pelarut selain air untuk mengisi peran yang sama

sebagaimana di bumi. Air adalah pelarut polar; dimana ujung O bermuatan parsial negative dan ujung H bermuatan parsial positif. Bagaimana air melarutkan garam NaCl seperti gambar di atas? NaCl adalah suatu Kristal yang terdiri dari ion natrium (berwarna kuning) dan ion klorida (berwarna hijau). Ketika kita memasukkan garam dalam air, maka ujung positif dari air akan menarik kemudian mengelilingi ion klorida, Cl^- sebaliknya ujung negatif dari air akan menarik kemudian mengelilingi ion natrium, Na^+ . Pelarutan hidrasi ion-ion dari garam ini adalah suatu proses yang melepaskan energi. Pada bab ini, kita akan mempelajari sistem pelarut dan sifat asam basa.

Tujuan Pembelajaran

1. Mahasiswa dapat menjelaskan dan membedakan jenis pelarut berdasarkan fungsinya
 2. Mahasiswa dapat membedakan dan memberi contoh pelarut protik polar, aprotik polar, dan pelarut non-polar
 3. Mahasiswa menjelaskan, membedakan, dan memberikan contoh asam basa menurut Bronsted-Lowry, Lewis, Lux dan Flood, serta asam basa keras lunak (HSAB)
 4. Mahasiswa dapat memberikan penjelasan dan contoh pelarut-pelarut asam
-

7.1 Pelarut

Larutan adalah campuran homogen yang terdiri dari dua atau lebih zat. Larutan terdiri dari pelarut dan zat terlarut. Pelarut pada umumnya adalah zat yang berada pada larutan dalam jumlah yang besar, sedangkan zat lainnya dianggap sebagai zat terlarut. Beberapa sifat penting pelarut antara lain: kemampuan melarutkan (solubilitas), kecepatan menguap, trayek didih, berat jenis, dan titik nyala.

Berdasarkan sifat-sifat di atas, pelarut dapat dikategorikan berdasarkan fungsinya sebagai berikut:

1. *True solvent*, melarutkan dalam proses ekstraksi, pemurnian dalam pembuatan emulsi dan suspensi.
2. *Diluent*, untuk pengencer. Misalnya pada industri cat.
3. *Latent solvent*, meninggikan daya larut aktif pelarut.
4. Media reaksi, reaksi akan berlangsung lebih cepat dalam fase cair.
5. *Paint remover*, untuk pembersih atau penghilang cat.

Pelarut yang paling umum digunakan dalam kehidupan sehari-hari adalah air. Pelarut lain yang juga umum digunakan adalah bahan kimia organik (mengandung karbon) yang juga disebut pelarut organik. Pada proses ekstraksi, pelarut yang digunakan adalah pelarut yang mempunyai daya melarutkan yang tinggi terhadap zat yang diekstraksi. Daya melarutkan yang tinggi ini berhubungan dengan kepolaran pelarut dan kepolaran senyawa yang diekstraksi. Terdapat kecenderungan kuat bagi senyawa polar larut dalam pelarut polar, dan sebaliknya. Prinsip ini disebut dengan *like dissolves like*. Kepolaran suatu pelarut ditunjukkan oleh momen dipol, konstanta dielektrik, dan kelarutannya di air. Pelarut yang mempunyai konstanta dielektrik besar akan lebih melarutkan senyawa polar, sebaliknya pelarut dengan konstanta dielektrik kecil akan kurang melarutkan senyawa yang polar.

Berdasarkan kepolaran pelarut, pelarut dibagi ke dalam tiga kategori yaitu:

1. Pelarut Protik Polar. Protik menunjukkan atom hidrogen yang menyerang atom elektronegatif yang dalam hal ini adalah oksigen. Dengan kata lain pelarut protik polar adalah senyawa yang memiliki rumus umum ROH. Contoh dari pelarut protik polar ini adalah air H₂O, metanol (CH₃OH), dan asam asetat (CH₃COOH).
2. Pelarut Aprotik Polar. Aprotik menunjukkan molekul yang tidak mengandung ikatan O-H. Pelarut dalam kategori ini, semuanya memiliki ikatan yang memiliki ikatan dipol besar. Biasanya ikatannya merupakan ikatan ganda antara karbon dengan oksigen

atau nitrogen. Contoh dari pelarut yang termasuk kategori ini adalah aseton [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$] dan etil asetat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

3. Pelarut Non-polar. Pelarut nonpolar merupakan senyawa yang memiliki konstanta dielektrik yang rendah dan tidak larut dalam air. Contoh pelarut dari kategori ini adalah benzena (C_6H_6), karbon tetraklorida (CCl_4) dan dietil eter ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$).

7.1 Sifat-sifat pelarut umum

Pelarut	Rumus kimia	Titik didih (°C)	Konstanta Dielektrik	Massa jenis (g/ml)
Pelarut Non-Polar				
Heksana	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	69	2,0	0,655
Benzena	C_6H_6	80	2,3	0,879
Toluena	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	111	2,4	0,867
Dietil eter	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	35	4,3	0,713
Kloroform	CHCl_3	61	4,8	1,498
Etil asetat	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$	77	6,0	0,894
Pelarut Polar Protik				
1,4-Dioksana	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$	101	2,3	1,033
Tetrahidrofuran(THF)	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	66	7,5	0,886
Diklorometana(DCM)	CH_2Cl_2	40	9,1	1,326
Asetona	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	56	21	0,786
Asetonitril (MeCN)	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	82	37	0,786
Dimetilformamida(DMF)	$\text{H-C(=O)N(CH}_3)_2$	153	38	0,944
Dimetil sulfoksida(DMSO)	$\text{CH}_3\text{-S(=O)-CH}_3$	189	47	1,092
Pelarut Polar Protik				
Asam asetat	$\text{CH}_3\text{-C(=O)OH}$	118	6,2	1,049
<i>n</i> -Butanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	118	18	0,810

Isopropanol (IPA)	$\text{CH}_3\text{-CH(-OH)-CH}_3$	82	18	0,785
<i>n</i> -Propanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	97	20	0,803
Etanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	79	30	0,789
Metanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	65	33	0,791
Asam format	H-C(=O)OH	100	58	1,21
Air	H-O-H	100	80	1,000

Konstanta dielektrik suatu pelarut adalah ukuran relatif dari polaritas kimianya. Sebagai contoh, air sangat polar, dan memiliki konstanta dielektrik 80 pada 20 °C, sementara n-heksana adalah non-polar dengan konstanta dielektrik 1,89 pada 20 °C. Informasi ini penting ketika kita merancang pemisahan, preparasi sampel, dan teknik kromatografi dalam kimia analitik. Korelasi di atas harus dilakukan dengan hati-hati. Contoh, diklorometana memiliki nilai konstanta dielektrik 9,1 (20 °C) dan agak kurang larut dalam air (13 g/L atau 9,8 mL/L pada 20 °C); sementara, tetrahidrofuran memiliki konstanta dielektrik = 7.5 pada 22°C, tetapi sangat larut dengan air. Dalam kasus tetrahidrofuran, atom oksigen dapat bertindak sebagai akseptor ikatan hidrogen; sementara dalam diklorometana tidak dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air. Mari kita perjelas dengan contoh berikut: konstanta dielektrik asam asetat 6,2 dan iodoetana 7,6. Nilai konstanta dielektrik iodoetana besar tidak mengejutkan karena atom yodium mudah terpolarisasi. Namun demikian, ini tidak menyiratkan bahwa iodoetana adalah polar.

Selain pelarut organik seperti tabel di atas, ada juga pelarut anorganik, nonaqua. Pelarut anorganik nonaqua adalah pelarut selain air, yang bukan senyawa organik. Contoh umum adalah amonia cair, sulfur dioksida cair, sulfuril klorida dan sulfuril klorida fluorida, fosforil klorida, dinitrogen tetraoksida, antimon triklorida, pentafluorida bromin, hidrogen fluorida, asam sulfat murni dan asam anorganik lainnya. Pelarut-pelarut ini digunakan dalam penelitian kimia dan industri untuk reaksi yang tidak dapat terjadi dalam larutan berair atau

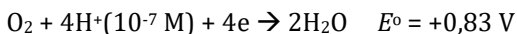
memerlukan lingkungan khusus. Sulfur dioksida adalah pelarut inert serbaguna yang banyak digunakan untuk melarutkan garam yang sangat mengoksidasi. Amonia cair adalah pelarut pengion nonaqueous yang paling dikenal dan paling banyak dipelajari. Sifat yang paling mencolok dari amonia cair adalah kemampuannya untuk melarutkan logam alkali untuk membentuk larutan sangat berwarna, konduktif listrik yang mengandung elektron terlarut. Terlepas dari larutan yang luar biasa ini, banyak kimia dalam amonia cair dapat diklasifikasikan sebagaimana analogi dengan reaksi terkait dalam larutan aqua (berair). Hidrogen fluorida kering dengan mudah melarutkan fluorida logam valensi rendah serta beberapa fluorida molekuler. Banyak protein dan karbohidrat dapat dilarutkan dalam HF kering. Sebaliknya, sebagian besar bahan kimia anorganik non-fluorida bereaksi dengan HF. Nitrogen tetraoksida adalah cairan merah-coklat dengan bau kimia yang tajam dan tidak menyenangkan. Cairan ini memiliki titik didih rendah.

Kemampuan pelarut menjaga zat terlarut tetap dalam larutan sangat bergantung pada kemampuan pelarut mensolvasi partikel-partikel terlarut, yaitu interaksi antara pelarut dan zat terlarut secara kimia. Ujung positif dari pelarut akan langsung berinteraksi dengan anion, sebaliknya ujung negatif dari pelarut akan langsung berinteraksi dengan kation. Biasanya ukuran kation lebih kecil dibandingkan dengan ukuran anion. Solvasi kation sangat penting dibandingkan dengan solvasi anion. Solvasi kation sederhana oleh pelarut (ligan) pada hakekatnya adalah proses pembentukan kompleks.

Leburan garam mewakili suatu pelarut autoionisasi yang sangat aprotik. Dalam leburan garam, konsentrasi ion-ion sangat banyak dibandingkan dengan molekul netral dimana dalam beberapa kasus konsentrasi molekul dapat diabaikan. Contoh; leburan halida dan nitrat dari alkali sepenuhnya mengandung ion, sedangkan leburan halida dari seng, timah dan raksa mengandung ion dan molekul. Dalam peleburan garam, titik lebur akan menjadi rendah jika garam dicampurkan dengan halida dari

ion alkilamonium. Contoh garam dari LiNO_3 yang dicampur dengan alkilamonium akan memiliki titik leleh 160°C . Contoh lain adalah pembuatan aluminium dalam industri dimana Al_2O_3 dicampur dengan Na_3AlF_6 .

Pelarut bagi reaksi elektrokimia memiliki syarat tetapan tetapan dielektrik 10 atau lebih sangat disukai karena reaksi elektrokimia umumnya menyangkut senyawa ion. Syarat lain adalah pelarut harus memiliki daerah voltase yang luas yang tidak menyebabkan pelarut teroksidasi atau tereduksi, hingga reaksi elektrodanya tidak mendahului reaksi yang diinginkan. Air merupakan pelarut yang sangat luas digunakan dalam elektrokimia karena tetapan dielektriknya, kemampuan mensolvasi tinggi, daya hantar intrinsik rendah, dan daerah kestabilan redoks cukup luas.

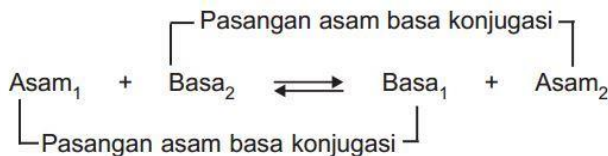


7.2 Asam Basa Bronsted-Lowry

Menurut teori asam basa Bronsted Lowry, asam adalah donor proton sedangkan basa adalah akseptor proton. Nantinya akan dikenal pasangan asam basa konjugasi. Berikut penjelasan selengkapnya

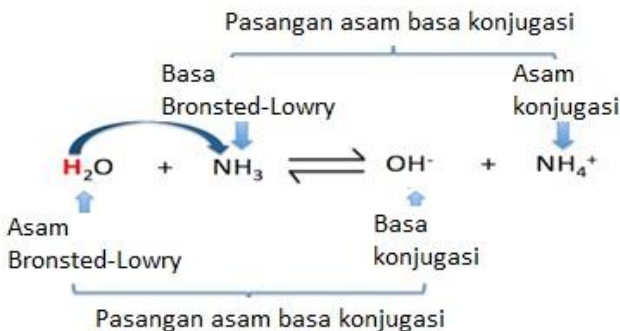
Penjelasan tentang asam basa Arrhenius tidak memuaskan untuk menjelaskan tentang sifat asam basa pada larutan yang bebas air atau tidak mengandung air. Sebagai contoh, asam asetat akan bersifat asam jika dilarutkan dalam air, tetapi ternyata sifat asam tersebut tidak tampak pada saat asam asetat dilarutkan dalam benzena. Demikian juga dengan larutan amonia (NH_3) dalam natrium amida (NaNH_2) yang menunjukkan sifat basa meskipun tidak mengandung ion OH^- . Berdasarkan kenyataan tersebut, **Johannes Bronsted** dan **Thomas Lowry** secara terpisah mengusulkan bahwa yang berperan dalam memberikan sifat asam dan basa suatu larutan adalah ion H^+ atau proton (ingat bahwa hidrogen hanya mempunyai sebuah elektron dan sebuah proton, jika elektronnya dilepaskan menjadi ion $+1$, yang tertinggal hanya proton saja).

Menurut **teori asam basa Bronsted Lowry**, **asam** adalah spesi (ion atau molekul) yang berperan sebagai donor proton (pemberi proton atau H^+) kepada suatu spesi yang lain. **Basa** adalah spesi (molekul atau ion) yang bertindak menjadi akseptor proton (penerima proton atau H^+). Atau bisa juga dikatakan bahwa menurut teori asam basa Bronsted Lowry, jika suatu asam memberi proton (H^+), maka sisa asam tersebut mempunyai kemampuan menerima proton atau bertindak sebagai basa. Sisa asam tersebut dinamakan **basa konjugasi** dari asam semula. Demikian pula, jika suatu basa menerima proton (H^+), maka basa yang terbentuk mempunyai kemampuan untuk melepas proton tersebut atau bertindak sebagai **asam konjugasi** dari basa semula. Secara umum **pasangan asam basa konjugasi** ini bisa digambarkan sebagai berikut:



7.2 Asam Basa Bronsted-Lowry

Contoh:



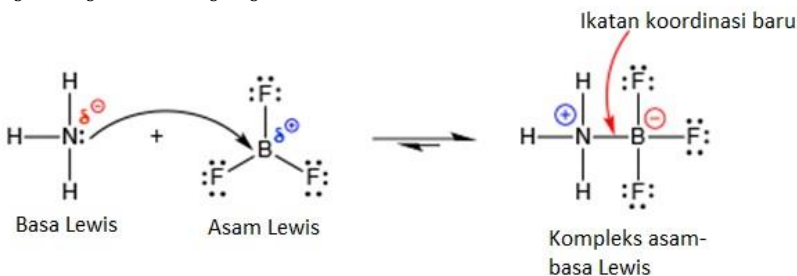
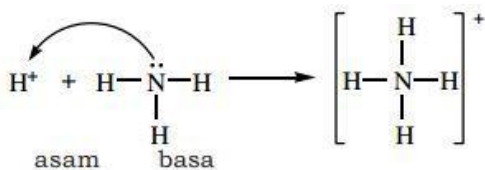
7.3 Asam Basa Lewis

Konsep asam-basa menurut Bronsted Lowry mempunyai keterbatasan, terutama di dalam menjelaskan reaksi-reaksi yang melibatkan senyawa

tanpa proton (H^+), misalnya reaksi antara senyawa NH_3 dan BF_3 , serta beberapa reaksi yang melibatkan senyawa kompleks.

Pada tahun 1932, ahli kimia G.N. Lewis mengajukan konsep baru mengenai asam – basa, sehingga dikenal adanya asam Lewis dan basa Lewis. Menurut **teori asam basa Lewis** tersebut, yang dimaksud dengan **asam Lewis adalah** suatu senyawa yang mampu menerima pasangan elektron dari senyawa lain, atau akseptor pasangan elektron, sedangkan **basa Lewis adalah** senyawa yang dapat memberikan pasangan elektron kepada senyawa lain atau donor pasangan elektron. Teori asam basa Lewis ini lebih memperluas konsep asam – basa yang teladikembangkan oleh Brosted Lowry.

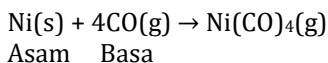
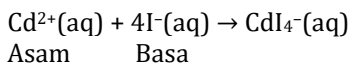
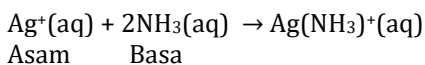
Contoh



7.3 Asam basa Lewis dari NH_3 dan BF_3

Pada Gambar 1.3 di atas, ditunjukkan bahwa ion H^+ merupakan asam Lewis karena mampu menerima pasangan elektron, sedangkan NH_3 merupakan basa Lewis. Pada reaksi antara BF_3 dengan NH_3 , yang merupakan asam Lewis adalah BF_3 karena mampu menerima sepasang elektron, sedangkan NH_3 merupakan basa Lewis.

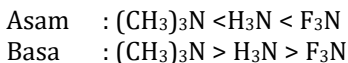
Konsep asam-basa yang dikembangkan oleh Lewis didasarkan pada ikatan kovalen koordinasi. Masih ingat kan ya? Ikatan kovalen koordinasi adalah ikatan kimia yang terbentuk dari pemakaian elektron bersama yang digunakan elektron tersebut berasal dari salah satu atom atau molekul yang berikatan. Atom atau spesi yang memberikan pasangan elektron di dalam membentuk ikatan kovalen koordinasi akan bertindak sebagai basa, sedangkan atom, molekul atau spesi yang menerima pasangan elektron disebut sebagai asam. Dengan konsep ini dapat dijelaskan terjadinya reaksi asam basa yang terjadi pada ion logam dengan suatu molekul atau ion.



Derajat pengikatan ion logam terhadap ligan dapat dinyatakan sebagai derajat keasaman Lewis, sebaliknya kecenderungan ligan terikat ke ion logam dapat dianggap sebagai derajat kebasaan Lewis. Kekuatan asam basa Lewis bukan merupakan sifat tetap dan inheren, namun bergantung pada pasangan asam basa. Artinya, urutan kekuatan basa Lewis dapat berubah sesuai dengan jenis asam yang bereaksi dengan basa. Derajat keasaman asam Lewis sebagai akseptor pasangan elektron bebas dan derajat kebasaan basa Lewis sebagai donor pasangan elektron bebas sangat dipengaruhi oleh elektronik dan sterik dari pensubstitusinya.

Keelektronegatifan pensubstitusi mempengaruhi derajat keasaman dan kebasaan secara berkebalikan antara asam dan basa Lewis. Makin kuat menarik elektron (sifat keelektronegatifan), maka sifat asam pensubstitusi semakin besar dan sifat basa menurun. Contoh

Contoh



Namun, pengaruh keelektronegatifan di atas tidak selalu berbanding lurus dengan penjelasan di atas, seperti boron halida (BX_3). Kekuatan asam boron halida menurun sering dengan kenaikan sifat keelektronegatifan, yaitu: $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ (sesuai hasil eksperimen)

Hal tersebut terjadi karena pengaruh adanya interaksi π dalam molekul planar; dimana struktur BX_3 yang bergabung dengan basa menjadi piramidal dan atom boron tidak lagi berinteraksi dengan elektron π atom X. Oleh karena itu, kekuatan interaksi $\text{B-X}\pi$ akan berkurang dari F ke Cl dan ke Br. Jadi, BF_3 merupakan asam Lewis paling lemah dibandingkan dengan BCl_3 dan BBr_3 .

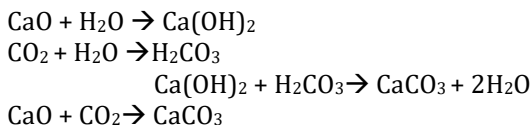
Pengaruh sterik dapat beragam:

- kekuatan basa terhadap proton sedikit naik dan hampir sama, adanya efek induksi gugus metil
- namun dalam $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, urutan kebasaaan karena hambatan sterik antara gugus metil orto dari basa dengan gugus metil dari $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Dengan alasan yang sama kuinuklidin merupakan basa yang lebih kuat terhadap $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ daripada trietilamin.
- Efek sterik timbul jika *bulk* pada atom boron dalam basa BR_3 diperbesar. Perubahan bentuk molekul BR_3 dari planar ke piramidal ketika berinteraksi dengan asam, maka gugus R terjepit dalam ruang yang lebih kecil. Bila ukuran R bertambah, maka efek sterik sangat menghalangi pembentukan senyawa A:BR_3 , jadi menurunkan kebasaaan secara efektif.

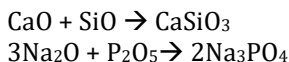
7.4 Asam Basa Lux dan Flood

Konsep asam basa Lux dan Flood sangat berguna dalam pengolahan sistem anhidrat pada suhu tinggi seperti keramik dan metalurgi.

Menurut Lux dan Flood, asam adalah pendonor ion oksida dan basa adalah akseptor ion oksida. Mari perhatikan reaksi berikut.



CaO dan CO₂ mula-mula bereaksi dengan air masing-masing menghasilkan basa Ca(OH)₂ dan asam H₂CO₃. Kemudian basa dan asam tersebut bereaksi menghasilkan garam CaCO₃ dan pelarut air. Namun, untuk menghasilkan CaCO₃ dapat dilakukan tanpa adanya pelarut, seperti reaksi $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$. Contoh lain reaksi antara oksida asam dan oksida basa adalah



Reaksi oksida di atas dikenal sebagai reaksi asam basa, yang biasa disebut asam basa Lux dan Flood. Pada reaksi di atas, asam adalah CaO dan Na₂O yang menyediakan ion oksidanya kepada basa CO₂, SiO₂, dan P₂O₅ sehingga terbentuk anion CO₃²⁻, SiO₃²⁻, PO₄³⁻.

7.5 Asam Basa Keras Lunak (HSAB)

Konsep *Hard Soft Acid Base* (HSAB) biasa dikenal sebagai asam basa Pearson. HSAB merupakan teori yang menjelaskan tentang keras lunaknya suatu asam dan basa. HSAB digunakan dalam ilmu kimia untuk menjelaskan kestabilan senyawa dan mekanisme. Teori ini digunakan dalam konteks kuantitatif untuk mengetahui faktor utama terjadinya reaksi kimia, terutama pada logam transisi.

Pearson mengusulkan bahwa asam basa Lewis dapat diklasifikasikan sebagai asam basa lunak (*soft*) atau keras (*hard*). Asam basa lunak adalah asam basa yang elektron-elektron valensinya mudah terpolarisasi atau terlepas, sedangkan asam basa keras adalah asam

basa yang elektron valensinya sukar terpolarisasi. Dengan kata lain asam basa lunak mempunyai sifat terpolarisasi tinggi dan asam basa keras mempunyai sifat terpolarisasi rendah. Ligan-ligan dengan atom yang sangat elektronegatif dan berukuran kecil merupakan basa keras, sedangkan ligan-ligan dengan atom yang elektron terluarnya mudah terpolarisasi akibat pengaruh ion dari luar merupakan basa lemah. Ion-ion logam yang berukuran kecil namun bermuatan positif besar, elektron terluarnya tidak mudah dipengaruhi oleh ion dari luar sebagai asam keras, sedangkan ion-ion logam yang berukuran kecil namun bermuatan positif besar, elektron terluarnya tidak mudah dipengaruhi oleh ion dari luar adalah sebagai asam keras. Sedangkan ion-ion logam yang bermuatan besar dan bermuatan kecil atau nol, elektron terluarnya mudah dipengaruhi oleh ion lain, dikelompokkan kedalam asam lemah.

Syarat-syarat asam-basa keras adalah jejari atom kecil, bilangan oksidasi tinggi, polaritasnya rendah, elektronegatifitasnya tinggi. Sebaliknya syarat asam basa lunak adalah jejari atom besar, biloks rendah, polaritas rendah, elektronegativitas rendah. Tori HSAB menggolongkan asam dan basa dalam tiga kategori masing-masing asam keras, sedang, asam lunak dan basa keras, sedang basa lunak yang merupakan pengembangan dari teori asam basa Lewis. Contoh-contoh asam basa keras lunak ditunjukkan pada 7.2.

7.2 Klasifikasi Lunak-Keras Asam Basa Lewis

Kelas	Asam	Basa
Keras	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} Ti^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+} BF_3 , BCl_3 , Al^{3+} , $AlCl_3$, AlH_3 CO_2 , Si^{4+} HX (molekul ikatan hydrogen)	H_2O , NH_3 , N_2H_4 F^- , Cl^- , OH^- , ROH , R_2O NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- O^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} PO_4^{3-}
Daerah batas	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} $C_6H_5^+$, NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+} , SO_2	$C_6H_5NH_2$, N_3^- , N_2 , NO_2^- , Br^- SO_3^{2-}
Lunak	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , CH_3Hg^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , O , Cl , Br , I , N-atom Logam	H^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CO , SCN^- CN^- , I^- S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$

Kation basa keras membentuk kompleks dimana interaksi coulomb sederhana lebih dominan. Sedangkan kation basa lunak membentuk kompleks dimana ikatan kovalen lebih penting. Konsep asam basa keras lunak juga dapat diterapkan pada molekular netral, dimana,

- Ikatan Asam keras : $R_3P \ll R_3N$, $R_2S \ll R_2O$
- Ikatan Asam Lunak : $R_2O \ll R_2S$, $R_3N \ll R_3P$

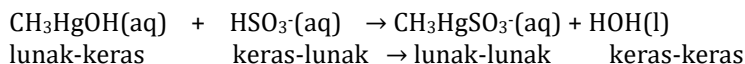
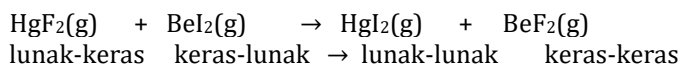
Jadi dari keterangan di atas dapat disimpulkan

- asam keras cenderung berikatan dengan basa keras
- asam lunak cenderung berikatan dengan basa lunak
- interaksi asam-basa keras cenderung bersifat elektrostatik
- interaksi asam-basa lunak cenderung bersifat kovalen

Asam keras membentuk senyawa garam yang stabil dengan basa keras. Adapun asam lunak membentuk senyawa garam yang stabil dengan basa lunak. Oleh karena itu, jika tubuh kita keracunan kadmium yang merupakan asam lunak sebaiknya kita menetralkannya dengan

mengonsumsi makanan yang mengandung basa lunak seperti RS- yang terdapat pada susu. Tetapi, jika tubuh kita keracunan asam keras seperti kromium, kita harus pula mengonsumsi makanan yang mengandung basa keras seperti OR- yang misalnya terdapat pada kunyit. Jadi, tidaklah tepat mengonsumsi susu jika kita keracunan kromium begitupun tidak tepat jika kita mengonsumsi kunyit bila keracunan kadmium karena logam berat itu tetap tidak akan keluar dari tubuh.

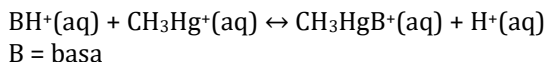
Konsep HSAB ini dapat juga meramalkan terjadi tidaknya suatu reaksi melalui suka tidak suka, yaitu asam keras cenderung suka dengan basa keras dan asam lunak cenderung suka dengan basa lunak. Berikut ini adalah contoh dari suatu reaksi suka dan tidak suka:



Contoh di atas memperlihatkan bahwa pasangan asam keras basa keras (BeF_2 dan HOH) terbentuk dari ikatan kovalen, sedangkan pasangan asam lunak basa lunak (HgI_2 dan $\text{CH}_3\text{HgSO}_3^-$) membentuk ikatan kovalen.

Selain dapat meramalkan terjadi tidaknya suatu reaksi, teori HSAB juga dapat meramalkan pergeseran arah suatu reaksi (kesetimbangan).

Contoh:

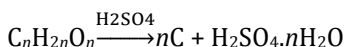


Jika basa (B) adalah basa keras, maka reaksi akan bergeser ke arah kiri, sebaliknya jika basa (B) adalah basa lunak maka reaksi akan bergeser ke arah kanan.

Beberapa Larutan Asam yang Umum

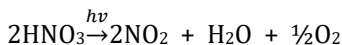
Asam sulfat

Asam sulfat bukanlah oksidator yang sangat kuat, namun merupakan dehidrator yang sangat kuat bagi karbohidrat dan zat organik lainnya. Asam sulfat sering menguraikan karbohidrat menjadi unsur karbon



Asam nitrat

Asam HNO₃ pekat biasanya tersedia dalam larutan 70% massa. Bila murni, larutan ini tidak berwarna, tetapi sering berwarna kuning akibat penguraian secara fotokimia menghasilkan NO₂.



Asam nitrat berasap merah pada hakikatnya HNO₃ 100% yang mengandung tambahan NO₂. Asam murni ini disimpan di bawah 0°C untuk menghindari penguraian secara fotokimia. Asam ini bereaksi hampir dengan semua logam kecuali Au, Pt, Rh, dan Ir serta beberapa logam lain yang menjadi pasif (tertutup oksidanya) seperti Al, Fe, dan Cu.

Air raja

Air raja adalah campuran dari 1 bagian (volume) HCl dan 3 bagian HNO₃ mengandung Cl₂ bebas dan ClNO. Air ini bereaksi dengan Au dan Pt karena Cl⁻ menstabilkan kation logam sebagai kompleks AuCl₄⁻ dan PtCl₆²⁻.

Asam perklorat

Asam ini tersedia dalam konsentrasi 70-72% massa. Zat murninya diperoleh melalui destilasi vakum dengan penambahan penghidrasi

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Kestabilan asam perklorat pada suhu 25°C hanya beberapa hari karena terurai menghasilkan Cl_2O_7 . Asam pekatnya bereaksi secara eksplosif dengan zat organik. Ion ClO_4^- merupakan ligan yang sangat lemah sehingga asam perklorat dan alkilperklorat digunakan untuk membuat larutan yang dapat meminimalkan pengompleks kation.

Asam halida

HCl, HBr, dan HI adalah serupa tetapi sangat berbeda dengan asam HF. Senyawa murni dari HCl, HBr, dan HI berupa gas berbau tajam dan sangat larut dalam air menghasilkan larutan asam kuat. Larutan asam 1 molar saja terionisasi 100%. Kereaktifan larutan HBr apalagi larutan HI sebagai asam rumit karena sifat mereduksi ion Br^- dan I^- . Hanya HCl yang banyak dipelajari sebagai zat murni. Banyak senyawa organik dan beberapa senyawa anorganik larut dalam larutan HCl. HF adalah asam lemah karena kuatnya ikatan H-F. Larutan HF dapat bereaksi dengan gelas dan silika membentuk ion SiF_6^{2-} yang stabil. Oleh karena itu, HF banyak digunakan dalam perdagangan untuk mengeskala gelas.

Sumber Video Belajar Selektif

1. Pelarut non-aquo
- <https://www.youtube.com/watch?v=-1GLZwidIZc>
2. Mari kuliah di University of California, Irvine, Department of Chemistry bersama Matthew D. Law, Ph.D. Jangan ragu untuk mengikutinya, model alrutan asam basa di
<https://www.youtube.com/watch?v=a4bcGvd-vps>
3. Ikuti pula bantuan pengerjaan soal di
<https://www.youtube.com/watch?v=Oje6P-YZSZo>

Kuis

1. Berdasarkan teori asam basa Brønsted-Lowry, tuliskan persamaan reaksi asam basa berikut dan tunjukkan pasangan asam basa konjugasinya!
 - a) $\text{HNO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow$
 - b) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 - c) $\text{OH}^- + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow$
2. Boran (BH_3) adalah senyawa basa, tetapi tidak menghantarkan listrik ketika dilarutkan dalam air. Jelaskan berdasarkan definisi asam basa
3. Manakah zat di bawah ini yang merupakan asam konjugasi dari HPO_4^{2-} ? H_2PO_4^- , H_3PO_4 , H_4PO_4^+ , PO_4^{3-}
4. Menidentifikasi teori asam basa. Untuk setiap molekul atau ion dalam tabel ini, identifikasi mana yang bertindak sebagai asam atau basa dan berikan tanda silang di kolom teori asam basa yang sesuai
5. Mengidentifikasi teori asam basa. Untuk setiap molekul atau ion dalam tabel ini, identifikasi mana yang bertindak sebagai asam atau

basa dan berikan tanda silang di kolom teori asam basa yang sesuai

Molekul/Ion	Asam atau basa	Arrhenius	Bronsted Lowry	Lewis
Br ⁻				
CN ⁻				
H ₂ CO ₃				
NH ₃				
HNO ₂				
Ba(OH) ₂				
HCl				
AlCl ₃				
Cl ⁻				
KOH				
IO ₃ ⁻				
CH ₃ COOH				
HNO ₂				

6. Manakah pilihan berikut yang cenderung mempunyai korelasi negative dengan kekerasan....
- Bilangan oskidasi
 - Kebolehpolaran
 - Keelektronegatifan
 - Kerapatan muatan

Soal Tugas

1. Jelaskan secara singkat perbedaan jenis pelarut: protik polar, aprotik polar, dan non polar
2. Dari spesies amfoter ini, tuliskan rumus asam dan basa konjugainya
 - (a) HSe_2 ;
 - (b) PH_3 ;
 - (c) HPO_4
3. Identifikasi pasangan asam basa konjugasi dari persamaan kesetimbangan berikut:
$$\text{HSeO}_4^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{SeO}_4^{2-}(aq)$$
4. Ketika dua garam sodium, NaX and NaY , dilarutkan dalam air, maka konsentrasi larutan sama, dengan nilai pH masing-masing 7,3 dan 10,9. Manakah yang lebih kuat keasamaannya HX atau HY ? Jelaskan alasannya!
5. Dari nilai energi bebas pembentukan, tentukan energi bebas reaksi magnesium oksida dengan air untuk menghasilkan magnesium hidroksida dan simpulkan apakah magnesium oksida lebih atau kurang basa daripada kalsium oksida!
6. Dari kesetimbangan larutan berikut: akankan produk atau reaktan lebih disukai? Jelaskan alasannya setiap kasus berikut:
 - (a) $\text{AgF}_{(aq)} + \text{LiI}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{AgI}_{(s)} + \text{LiF}_{(aq)}$
 - (b) $2\text{Fe}(\text{OCN})_{3(aq)} + 3\text{Fe}(\text{SCN})_{2(aq)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{SCN})_{3(aq)} + \text{Fe}(\text{OCN})_{2(aq)}$
7. Dengan menggunakan konsep teori HSAB, perediksilah kecenderungan arah reaksi berikut, ke KIRI atau KANAN?
$$\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{S}$$
$$\text{AlI}_3 + 3\text{NaF} \leftrightarrow \text{AlF}_3 + 3\text{NaI}$$
$$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Cu}(\text{SCN})_2 \leftrightarrow \text{Mg}(\text{SCN})_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ (ujung S SCN yang berkoordinasi)}$$
8. Berdasarkan teori HSAB, kecenderungan kelarutan dapat diprediksi. Berdasarkan penentuan kekerasan ion, apa yang terjadi ketika AgF dan LiI ditempatkan bersama dalam larutan?
 - a. AgI mengendap terlebih dahulu, namun melarut kembali dalam larutan ketika Ag membentuk ion kompleks dengan F^- dan H_2O
 - b. Hanya LiF yang mengendap
 - c. Keduanya LiF dan AgI mengendap

- d. tidak ada endapan yang terbentuk
9. Uji klinis terbaru menunjukkan bahwa 1,3-dikarbonyl enolat menawarkan efek sitoprotektif terhadap racun dari kelembutan atau kekerasan yang sama. Tim riset Anda telah mengidentifikasi metil vinil keton (butenone) sebagai elektrofil lunak dan 2,5-hexanedione sebagai elektrofil yang keras. Terhadap yang berikut ini, jika ada, akan curcumin menawarkan perlindungan terbaik?
- Metil vinil keton
 - 2,5-hexanedione
 - Keduanya
 - Tak ada yang benar
10. Akrolein atau propenal dianggap elektrofil yang lembut dan sangat beracun. Manakah dari target berikut akan acrolein memiliki afinitas terbesar untuk?
- amin sekunder dari residu histidin
 - gugus guanidinium ($\text{RHNC}(\text{NH}_2)_2$) dari residu arginin
 - oksigen cincin dari bagian deoksiribofuranos
 - gugus tio dari residu sistein
11. Bagaimana teori HSAB menggambarkan perbedaan nilai K_{eq} untuk reaksi pertukaran ligan?
- Hg^+ dan F^- adalah ion keras dan suka berikatan bersama membentuk senyawa ion
 - Hg^+ dan Br^- tidak sesuai kekerasannya
 - Hg^+ dan Br^- adalah ion lunak dan suka berikatan bersama membentuk ikatan kovalen di alam
 - Hg^+ dan F^- adalah ion lunak dan tidak dapat membentuk ikatan kovalen dalam larutan

Bab 8.

Reduksi Oksidasi

Ketika Anda membelah apel, maka bagian dalam apel yang tidak berkulit itu akan segera berubah

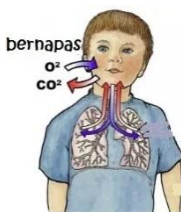


warna menjadi coklat. Mengapa? Kapal-kapal yang terbuat dari logam, seperti besi akan berubah warna menjadi coklat merah,



berkarat. Mengapa? Kedua contoh di atas merupakan contoh akibat reaksi reduksi-oksidasi (redoks). Ketika kita bernapas terjadi reaksi redoks; oksigen akan terhirup dan secara simultan gas karbon dioksidadikeluarkan.

Reaksi reduksi oksidasi bakar dari transportasi pesawat luar angkasa. Sebenarnya relatif kecil



terjadi juga pada bahan paling canggih saat ini, Pesawat pengorbit ini dibandingkan dengan

peralatan daya eksternal yang terdiri dari dua booster roket padat di kedua sisinya, bersama dengan tangki bahan bakar eksternal. Booster berisi amonium perklorat (NH_4ClO_4) dan aluminium bubuk yang akan mengalami reaksi reduksi oksidasi untuk memberikan gaya dorongan ekstra yang sangat besar. Sementara tangki bahan bakar eksternal berisi gas yang menggerakkan roket, yaitu hidrogen dan oksigen. Kedua gas tersebut dipisahkan dengan kompartemen agar tidak terjadi ledakan. Ketika gas-gas tersebut bereaksi, maka dihasilkan air dan melepaskan energi dalam jumlah besar.



Tujuan Pembelajaran

1. Mahasiswa mampu memahami pengertian reaksi reduksi-oksidasi dan memberikan contohnya
 2. Mahasiswa mampu menentukan bilangan oksidasi berdasarkan nilai keelektronegatifan unsur-unsur
 3. Mahasiswa dapat membedakan muatan formal dan bilangan oksidasi
 4. Mahasiswa dapat menentukan potensial sel
 5. Mahasiswa dapat menggambarkan diagram Latimer dan Diagram Frost
 6. Mahasiswa dapat menjelaskan dan menggambarkan diagram Pourbaix
-

8.1 Pengertian

Redoks merupakan kependekan dari reduksi (red) dan oksidasi (oks). Reaksi redoks adalah reaksi dimana suatu spesies dari atom, ion atau molekul mengalami perubahan bilangan oksidasi. Reaksi ini penting untuk sejumlah aplikasi, diantaranya devais penyimpan energi (baterai) dan pengolahan fotografi.

Reduksi adalah suatu proses dimana atom memperoleh elektron sehingga bilangan oksidasi atom menurun. Sebaliknya, oksidasi adalah suatu proses dimana atom kehilangan elektron sehingga bilangan oksidasi atom bertambah. Untuk memudahkan Anda mengingat pengertian oksdasi dan reduksi dapat Anda menggunakan kalimat:

LEO TERlalu

LEO: Lepas Eletron adalah Oksidasi

TER: Tambah Elektron adalah Reduksi

Juga perlu diingat, reduktor adalah selalu mengalami oksidasi; dan oksidator selalu mengalami reduksi. Proses oksidasi reduksi adalah suatu proses tidak dapat terjadi tanpa yang lain. Artinya, jika ada sesuatu yang teroksidasi, maka sesuatu yang lain harus tereduksi pada waktu yang sama. (*Ingat: Reduktor dioksidasi dan Oksidator direduksi*). Contoh:



Elektron bertambah ketika Cu^{2+} berubah menjadi Cu, sebaliknya elektron berkurang/lepas ketika Mg berubah menjadi Mg^{2+} . Jadi Cu^{2+} sebagai oksidator, sebaliknya Mg sebagai reduktor.

8.2 Menentukan bilangan oksidasi dari keelektronegatifan

Ada banyak ion dan molekul poliatomik yang tidak memiliki cara yang jelas dalam menerapkan aturan aljabar sederhana untuk mengetahui bilangan oksidasinya. Peraturan aljabar itu hanya memberi nilai rata-rata. Bilangan oksidasi dapat ditentukan melalui keelektronegatifan relatif suatu atom. Metode ini sangat berguna untuk kasus dimana ada dua atom dari unsur yang sama dalam molekul atau ion yang memiliki lingkungan kimia yang berbeda. Dengan menggunakan pendekatan keelektronegatifan, kita dapat menentukan bilangan oksidasi masing-masing atom di lingkungannya yang khas.

Penentuan bilangan oksidasi atom-atom yang terikat secara kovalen melalui nilai keelektronegatifan adalah:

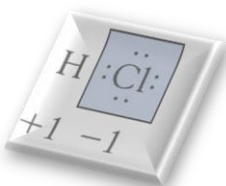
1. Membuat rumus dot-elektron dan mengacu pada nilai keelektronegatifan dari unsur-unsur yang terlibat (Gambar 8.1).
2. Mengasumsikan semua elektron dimiliki oleh atom yang lebih elektronegatif
3. Membandingkan berapa banyak elektron valensi yang dimiliki atom dalam molekul atau ionnya dengan jumlah yang dimilikinya sebagai unsur monoatomik bebas.
4. Menghitung selisih jumlah elektron valensi yang dimiliki oleh atom bebas dikurangi jumlah elektron valensi yang "dimiliki" oleh atom dalam molekuler atau ionik adalah bilangan oksidasi.

H 2.20	Electronegativity Values for Some Elements					
Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.90	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
K 0.82	Ca 1.00	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96

Gambar 8.1 Nilai Keelektronegatifan unsur-unsur

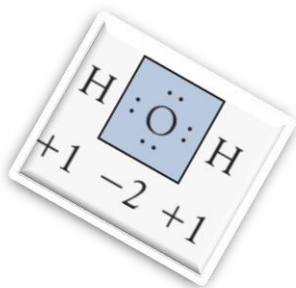
Contoh:

1. HCl;

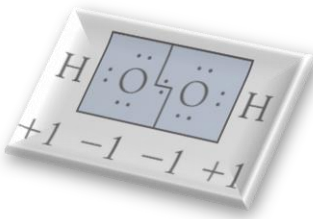


Cl memiliki keelektronegatifan lebih tinggi daripada hidrogen. Jadi, atom klorin dalam hidrogen klorida akan "memiliki" delapan elektron, dan atom klor bebas memiliki elektron valensi 7. Oleh karena itu, bilangan oksidasi Cl dalam HCl adalah $7-8 = -1$. Atom hidrogen dalam HCl tidak memiliki elektron (telah "kehilangan" satu elektronnya) sehingga bilangan oksidasinya $1-0 = +1$

2. H_2O ;

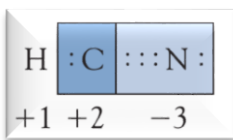


3. H_2O_2 ;



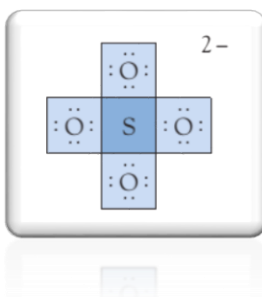
O lebih elektronegatif daripada H. Atom O (keelektronegatifan sama) terikat bersama, sehingga diasumsikan bahwa pasangan elektron ikatan terbagi di antara keduanya. Dalam hal ini, setiap atom oksigen memiliki 7 elektron dalam H_2O_2 , sehingga bilangan oksidasi oksigen adalah $6-7 = -1$. Dan bilangan oksidasi H adalah $1-0 = +1$.

4. HCN;



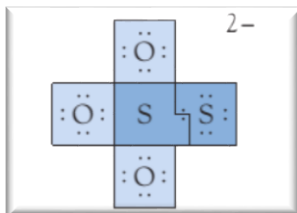
nitrogen lebih elektronegatif daripada karbon, sehingga nitrogen "memiliki" elektron yang ikut serta dalam ikatan C-N. Karbon lebih elektronegatif daripada hidrogen, jadi karbon "memiliki" elektron dari ikatan H-C. Jadi, biloks C adalah $4-2 = +2$, $N = 5-8 = -3$, dan $H = 1-0 = +1$

5. SO_4^{2-} ;



Biloks atom dalam Ion poliatomik dapat ditentukan dengan cara yang sama seperti molekul netral. Oksigen lebih elektronegatif daripada S. Elektron ikatan O-S dimiliki oleh oksigen yang berikatan dengan S. Jadi biloks O adalah $6-8 = +2$, dan S adalah $6-0 = +6$.

6. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;



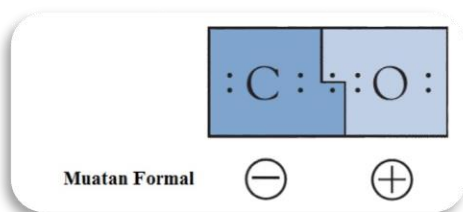
Atom S dalam ion tiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ berada di lingkungan yang berbeda, yaitu S terikat dengan S (S-S) dan S terikat dengan O (S-O). Oksigen lebih elektronegatif daripada belerang. Jadi, biloks O adalah $6-8 = -2$. Kedua atom sulfur yang sama elektronegatifnya berbagi dua elektron ikatan S-S. Oleh karena itu, atom sulfur pusat memiliki bilangan oksidasi $6-1 = +5$ dan atom S lainnya memiliki bilangan oksidasi $6-7 = -1$. Hal ini berkorelasi dengan reaksi kimia ion ini, di mana kedua atom sulfur berperilaku berbeda.

Aturan 1 menyatakan bahwa jumlah oksidasi dari setiap elemen adalah 0. Bagaimana kita sampai pada nilai ini? Dalam molekul yang terdiri dari dua atom identik, seperti difloro, elektron dalam ikatan kovalen akan selalu dibagi rata. Dengan demikian, kita membagi elektron bersama antara atom fluida. Setiap atom fluida memiliki tujuh elektron valensi sebagai atom bebas dan sekarang masih memiliki tujuh; Oleh karena itu, $7 - 7$ adalah 0.

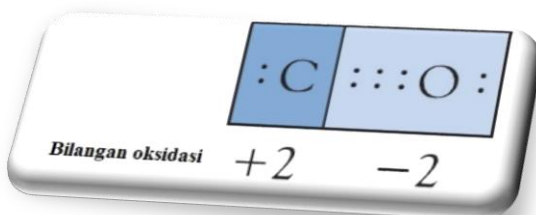
8.3 Perbedaan bilangan oksidasi dan muatan formal

Konsep muatan formal sebagai cara mengidentifikasi struktur elektron-dot yang layak dalam molekul kovalen. Muatan formal dihitung dengan cara membagi elektron ikatan sama antara atom penyusunnya. Struktur yang disukai/layak umumnya adalah struktur dengan muatan formal terendah. Misalnya, diagram elektron-dot untuk karbon monoksida

ditampilkan dalam angka berikut dengan elektron dialokasikan sesuai dengan aturan muatan formal.

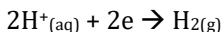


Namun, untuk menentukan bilangan oksidasi, jumlah elektron ikatan terbanyak ditetapkan pada atom dengan keelektronegatifan lebih tinggi. Untuk karbon monoksida, elektron ikatan atom oksigen (keelektronegatifan lebih tinggi dibandingkan dengan C) ada 3 pasang, seperti yang ditunjukkan dalam gambar berikut.



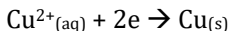
8.4 Aspek kuantitatif setengah reaksi

Kekuatan oksidasi atau reduksi dari setengah reaksi dapat ditentukan melalui potensial setengah sel, yang merupakan potensial reaksi setengah relatif terhadap potensial reaksi setengah dalam ion hidrogen (1 mol/L) tereduksi menjadi gas hidrogen (tekanan 100 kPa pada permukaan platinum hitam). Referensi setengah referensi ini adalah sebagai potensial standar nol:

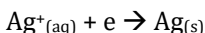


$$E^0 = 0,00 \text{ V}$$

Agar reaksi redoks menjadi spontan, jumlah potensial reduksi setengah selnya harus positif. Misalnya, reaksi logam tembaga dengan ion perak memiliki nilai potensi reduksi setengah sel:

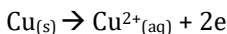


$$E^0 = +0,340 \text{ V}$$

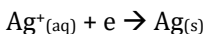


$$E^0 = +0,80 \text{ V}$$

Penambahan potensi reduksi ion perak dan potensial oksidasi logam tembaga menghasilkan potensial sel positif:

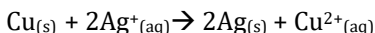


$$E^0 = -0,340 \text{ V}$$



$$E^0 = +0,80 \text{ V}$$

Menghasilkan potensial sel positif:



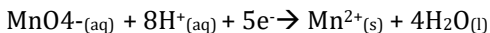
$$E^0 = +0,46 \text{ V}$$

Kita perlu ingat bahwa bahwa potensi setengah sel bergantung pada konsentrasi. Jadi, mungkin reaksi menjadi spontan dalam kondisi tertentu tapi tidak pada kondisi lain. Potensial sel yang bergantung konsentrasi ditentukan oleh persamaan Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{produk}]}{[\text{reaktan}]}$$

Dimana R adalah konstanta gas ideal ($8,31 \text{ V.C.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T adalah suhu dalam kelvin, n adalah mol elektron yang ditransfer sesuai dengan persamaan redoks, F adalah konstanta Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$), dan E^0 adalah potensial pada kondisi standar 1 mol.L^{-1} untuk spesies dalam larutan dan tekanan 100 kPa untuk gas.

Dalam keadaan tidak standar, potensial sel dapat berpengaruh. Contoh; ion permanganat yang tereduksi menjadi ion mangan(II) pada reaksi setengah sel:



$$E = +1,70 \text{ V} - \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

Misalkan pH dinaikkan menjadi 4,00 ($[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), namun konsentrasi ion permanganat dan ion mangan (II) dijaga pada 1,0 M. Dalam kondisi baru, potensial setengah sel menjadi:

$$\begin{aligned} E &= +1,70 \text{ V} - (5,13 \times 10^{-3} \text{ V}) 1 \ln \frac{(1,00)}{(1,00)(1,0 \times 10^{-4})^8} \\ &= +1,32 \text{ V} \end{aligned}$$

Dengan demikian, ion permanganat adalah zat pengoksidasi yang secara signifikan lebih lemah dalam larutan yang kurang asam. Efek konsentrasi sangat besar dalam setengah reaksi ini karena stoikiometri membutuhkan delapan mol ion hidrogen. Oleh karena itu, dalam persamaan Nernst, konsentrasi ion hidrogen dinaikkan ke 10^8 ; Akibatnya, potensinya sangat sensitif terhadap pH.

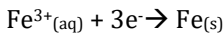
8.5 Potensial Elektroda sebagai Fungsi Termodinamika

Potensial adalah gaya yang mendorong reaksi, dan terlokalisasi baik di permukaan elektroda atau pada titik di mana dua spesi kimia bersentuhan. Arti potensial secara sederhana adalah ukuran energi bebas dari proses. Perubahan energi bebas sebagai produk mol elektron dan potensial setengah sel. Hubungan antara energi bebas dan potensial adalah

$$\Delta G^{\theta} = -nFE^{\theta}$$

Dimana ΔG^{θ} adalah perubahan energi bebas standar, n adalah mol elektron, F adalah konstanta Faraday, dan E^{θ} adalah potensial elektroda standar. Konstanta Faraday bernilai $9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$ atau $9,65 \times 10^4 \text{ J.V}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Dengan cara ini, kita tidak perlu mengevaluasi konstanta Faraday.

Sebagai contoh, kita dapat menentukan potensi setengah sel untuk reduksi ion besi(III) menjadi logam besi,



Pertama, kita menghitung perubahan energi bebas untuk setiap reaksi setengah:



Perhitungan perubahan energi bebas untuk kedua reaksi setengah sel di atas adalah:



Jadi, perubahan energi bebas untuk reaksi: $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$ adalah $(-0,770F + 0,880F) \text{ V}$ atau $+0,11 \text{ FV}$

Jika kita konversi kembali nilai perubahan energi bebas standar ini ke potensial reduksi standar besi (III) menjadi logam besi, maka dihasilkan potensial standar:

$$E^{\theta} = -\frac{\Delta G^{\theta}}{nF} = -\frac{-0,11F V}{3F} = -0,04 V$$

8.6 Diagram Latimer

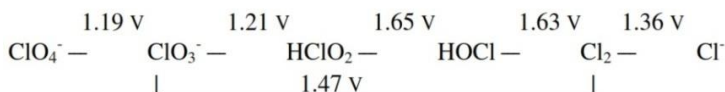
Diagram Latimer adalah cara tertua dan paling padu untuk menggambarkan kesetimbangan elektrokimia pada zat yang memiliki beberapa bilangan oksidasi. Nilai-nilai potensial elektrokimia dari reaksi redoks berturut-turut ditulis dari bilangan oksidasi tertinggi ke bilangan oksidasi terendah. Biasanya reaksi berlangsung pada kondisi standar asam kuat ($[H^+] = 1 M$, pH 0) atau basa kuat ($[OH^-] = 1 M$, pH 14). Biloks zat berturut-turut dalam diagram Latimer dapat berbeda oleh satu atau lebih elektron. Bilangan oksidasi untuk unsur dalam reaksi redoks biasanya ditentukan oleh perbedaan bilangan oksidasinya dengan biloks atom oksigen (biloks -2) atau atom hidrogen (biloks +1).

Contoh; dalam larutan asam

8.1 Potensial reduksi standar spesi Cl dalam suasana asam

Reaksi	Potensial reduksi standar (V)
$ClO_4^- + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	1,19
$ClO_3^- + 3 H^+ + 2 e^- \rightarrow HClO_2 + H_2O$	1,21
$HClO_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow HClO + H_2O$	1,65
$HClO + H^+ + e^- \rightarrow Cl_2 + H_2O$	1,63

Reaksi di atas dapat diringkas menjadi:



Gambar 8.2 Diagram Latimer spesi Cl dalam larutan asam

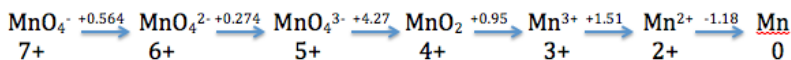
Diagram selalu ditulis dalam arah yang sama

Reduksi ---->

<---- Oksidasi

Semua spesi (ion), kecuali Cl^- adalah oksidator yang baik karena semua ion memiliki tegangan positif. Pada kondisi standar, HClO_2 adalah oksidator paling baik. Sebaliknya, Cl^- adalah reduktor yang buruk.

Contoh lain:

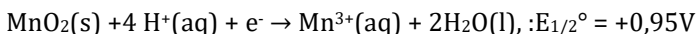


Gambar 8.3 Diagram Latimer spesi-spesi Mn dalam larutan asam 1 M

Potensial setengah reaksi Mn^{2+} menghasilkan Mn dapat ditulis:



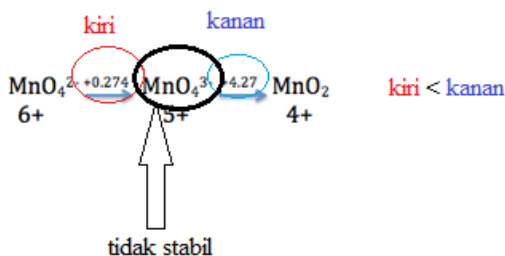
Contoh lain; koneksi dari Mn^{4+} ke Mn^{3+} , yaitu:



Jika kita menghitung potensial reduksi yang melibatkan banyak electron (koneksi antar spesi diantara dengan spesi lain), maka caranya adalah menambahkan nilai-nilai $\Delta G^\circ (= -nFE^\circ)$ spesi yang terlibat kemudian membaginya dengan total electron. Contoh: Reduksi MnO_4^- menjadi Mn^{2+} yang melewati spesi MnO_4^{2-} , MnO_4^{3-} , MnO_2 , dan Mn^{3+} :

$$E = \frac{1(0,564) + 1(0,274) + 1(4,27) + 1(0,95) + 1(1,51)}{5} = +1,51\text{ V}$$

Spesi tidak stabil dalam diagram Latimer dapat dilihat dari nilai potensial reduksi standar ke di kiri dan kanan, yaitu nilai potensial di kiri lebih rendah daripada potensial di kanan. Contoh:



dimana MnO_4^{3-} tidak stabil, dengan nilai: $E^\circ = +4,27 - 0,274 = +3,997 \text{ V}$ (disproporsionasi spontan)

Catatan: Semua reaksi disproporsionasi yang mungkin harus dipertimbangkan untuk menentukan kestabilannya (ini seringkali lebih nyaman menggunakan diagram Frost). Secara termodinamika, ion-ion yang tidak stabil bisa stabil secara kinetika. Contoh kebanyakan senyawa yang mengandung N (NO_2 , NO , N_2H_4) tidak stabil relatif terhadap unsur-unsur (O_2 , N_2 , H_2), tetapi masih stabil secara kinetik.

8.7 Diagram Frost

Diagram Frost adalah jenis diagram (grafik) untuk menggambarkan kestabilan relatif dari zat tertentu (spesi kimia) menurut bilangan oksidasinya. Data dalam grafiknya diplotkan sebagai energi bebas terhadap bilangan oksidasi dari spesi kimia. Hubungan antara energi bebas dan bilangan oksidasi dirumuskan:

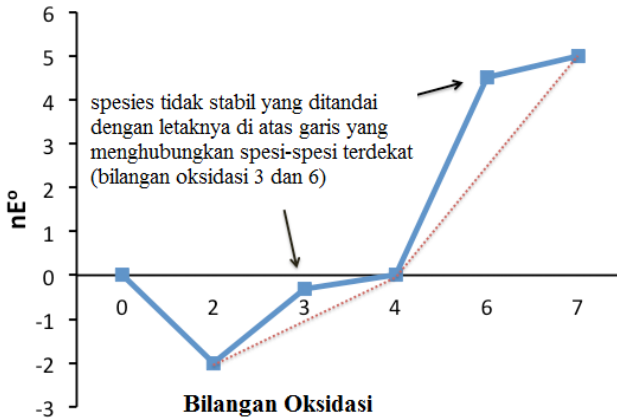
$$\Delta G = -n \cdot E^{\circ} \cdot F$$

$$\frac{\Delta G}{F} = -n \cdot E^{\circ}$$

Dimana (n = jumlah elektron, E° = potensial standar, F = Faraday)

Agar sesuai dengan konvensi bahwa potensi elektroda standar adalah potensial reduksi, maka spesi yang paling teroksidasi diplot di sebelah kiri. Diagram Frost-Ebsworth dimulai dari spesi unsur (biloks nol), kemudian membangunnya secara bertahap. Jika perubahan bilangan oksidasi lebih dari satu, jangan lupa untuk mengalikan nilai E° standar dengan n . Penggunaan nilai energi Gibbs dalam eV (volt elektron) daripada kJ.mol^{-1} .

Spesi yang stabil dan tidak stabil dapat dengan mudah diidentifikasi melalui diagram Frost. Senyawa yang tidak stabil letaknya lebih tinggi pada plot garis yang menghubungkan spesi-spesi tetangganya.

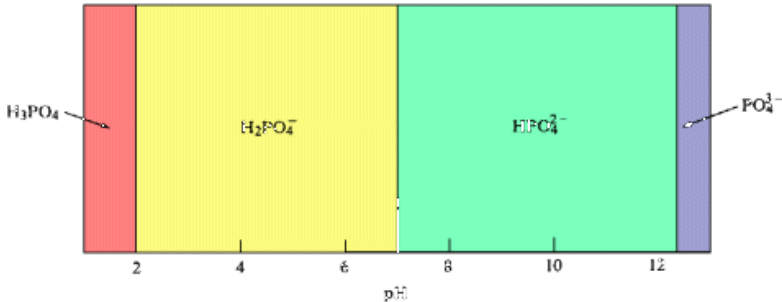


Gambar 8.4 Diagram Frost spesi Mn dalam larutan asam

Potensi standar untuk setiap reaksi elektrokimia dihasilkan dari kemiringan garis yang menghubungkan kedua spesies pada diagram Frost. Misalnya, garis yang menghubungkan Mn^{3+} dan MnO_2 pada diagram Frost memiliki kemiringan +0,95. Jadi, potensi standar reduksi MnO_2 menjadi Mn^{3+} adalah +0,95, sebagaimana juga yang tertulis di atas panah dalam diagram Latimer untuk Mn. Potensi multielektron dapat dihitung dengan mudah dengan menghubungkan titik-titik pada diagram Frost. Melalui diagram ini dapat dengan mudah kita mengidentifikasi oksidator paling kuat (spesi yang paling tinggi) dan molekul paling stabil (spesi paling rendah, Mn^{2+} , MnO_2)

8.8 Diagram Pourbaix

Pengaruh pH terhadap suatu unsur dalam senyawa (larutan aqua) adalah perubahan bilangan oksidasi unsur tersebut. Misalnya unsur P dalam senyawa pada gambar berikut ini:



Gambar 8.5 Perubahan biloks unsur P akibat perubahan pH (sumber: <https://www.wou.edu/las/physci/ch412/pourbaix.htm>)

Diagram Pourbaix memberikan informasi tentang kestabilan suatu logam sebagai fungsi pH dan potensial. Diagram ini dikenal juga dengan nama diagram potensial/pH, diagram equilibrium, diagram EH-pH. Diagram pourbaix diplot dengan menggunakan persamaan Nernst (persamaan yang digunakan untuk menghitung potensial elektroda). Karena persamaan Nernst diturunkan seluruhnya dari termodinamika, maka diagram Pourbaix dapat digunakan untuk menentukan spesi (logam atau paduan) yang stabil secara termodinamika pada potensial elektroda (E) dan pH tertentu.

Diagram pourbaix memberikan informasi tentang tiga keadaan logam:

- Korosi: keadaan aktif
- Pasivitas: membentuk lapisan pasif yang menghambat proses korosi pada permukaan logam
- Imunitas: kestabilan termodinamika

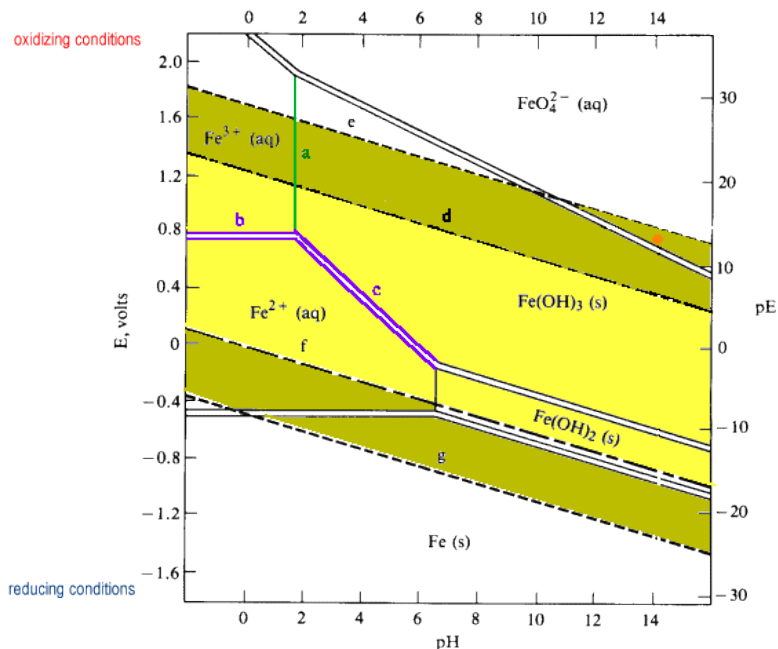
Tujuan diagram Pourbaix:

- Untuk menunjukkan arah berbagai reaksi pada pH dan potensi yang ada
- sebagai dasar untuk estimasi komposisi produk korosi pada berbagai kombinasi dari pH dan potensial
- Untuk menunjukkan pH lingkungan dan perubahan potensial yang akan mengurangi atau mencegah korosi

Karakteristik diagram Pourbaix:

- Garis horizontal menunjukkan reaksi transfer elektron. Hal ini bebas pH, namun bergantung potensial.
- Garis vertikal adalah bebas potensial namun bergantung pH dan tidak disertai transfer elektron.
- Garis miring, garis lurus menunjukkan potensial redoks larutan dalam ekuilibrium. Ekuilibrium ini menunjukkan transfer elektron dan juga pH.
- Diagram dihitung untuk kondisi ekuilibrium pada suhu 25°C

Contoh diagram Pourbaix larutan besi 1 M sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 8.6 berikut ini.



Gambar 8.6 Diagram Pourbaix larutan besi 1 M (wou.edu)

Nilai E (atau pE) yang rendah merepresentasikan lingkungan yang tereduksi, sebaliknya nilai E tinggi merepresentasikan lingkungan teroksidasi. Skala pE dimaksudkan untuk merepresentasikan konsentrasi zat pereduksi standar (analog dengan skala pH yang merupakan konsentrasi asam standar (H^+)). Nilai pE diperoleh dari potensial reduksi dibagi dengan E^0 dan 0,059.

Keterangan gambar di atas:

1. Garis a; Garis-garis tegas (tak putus) memisahkan spesies yang terkait dengan kesetimbangan asam basa
 - Garis a menunjukkan pH di mana setengah dari besi 1 M adalah Fe^{3+} dan setengahnya lagi diendapkan sebagai $Fe(OH)_2$

- Diagram pourbaix menggabungkan perhitungan $Z\frac{1}{r}$ dan kesetimbangan asam-basa
- Posisi ekuilibrium asam-basa tergantung pada konsentrasi total zat besi
 - o mengurangi konsentrasi total Fe^{3+} akan mengurangi kekuatan pendorong presipitasi
 - o mengurangi konsentrasi besi total dari 1 M sampai 10^{-6} M (konsentrasi yang lebih realistis untuk ahli geokimia dan korosi) menggeser batas dari pH 1,7 menjadi pH 4,2
 - o secara umum, dalam larutan yang lebih encer, spesies yang mudah larut memiliki daerah predominan yang lebih besar.
- 2. Garis b dan c; garis ganda tegas memisahkan spesies yang terkait dengan kesetimbangan redoks
 - Ekuilibrium redoks dari spesies yang tidak melibatkan ion hidrogen atau hidroksida tampak sebagai batas horisontal (garis b)
 - Spesies redoks yang melibatkan hidrogen atau hidroksida muncul sebagai batas diagonal karena berada dalam kesetimbangan asam-basa (garis c)
 - o Slop batas diagonal dari kiri atas ke kanan bawah karena larutan basa cenderung lebih menyukai spesies yang lebih teroksidasi
- 3. Garis d dan f; garis putus-putus yang panjang melingkupi wilayah teoritis stabilitas air menjadi oksidasi atau reduksi sementara garis e dan g; garis putus-putus pendek sebagai daerah praktis stabilitas air
 - Garis putus-putus d mewakili potensi air jenuh dengan O_2 terlarut pada 1 atm (air dengan aerasi sangat baik).
 - o air teroksidasi menjadi oksigen:

$$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \quad E^0 = +1,229 \text{ V}$$
 - o secara teoritis, air harus dioksidasi oleh zat pengoksidasi terlarut pada $E^0 > 1,229 \text{ V}$

- dalam prakteknya, sekitar 0,5 V dari potensi tambahan diperlukan untuk mengatasi tegangan lebih dari pembentukan oksigen (garis putus-putus e)
- 4. Garis f; garis putus-putus merepresentasikan potensialair yang jenuh dengan H₂ terlarut pada tekanan 1 atm (zat tingkat tinggi atau pereduksi dalam larutan).
- 5. Di bawah potensial air, air direduksi menjadi hidrogen:

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad E^\circ = +1,229\text{ V}$$
 - Dalam prakteknya, efek tegangan lebih mencegah pelepasan hidrogen yang signifikan sampai garis putus-putus yang lebih rendah (garis g) tercapai

Sumber Video Belajar Selektif

1. Reduksi oksidasi
<https://www.youtube.com/watch?v=5rtjdjas-mY>
2. Menghitung biloks
<https://www.youtube.com/watch?v=-a2ckxhfDjQ>
3. Potensial reduksi
https://www.youtube.com/watch?v=790mpES_90E
<https://www.youtube.com/watch?v=QaOtsYouet0>
4. Persamaan Nernst
<https://www.youtube.com/watch?v=QaOtsYouet0>
5. <https://www.youtube.com/watch?v=QaOtsYouet0>
6. Diagram Latimer
<https://www.youtube.com/watch?v=EasDPvKCxXs>
7. Diagram Frost
<https://www.youtube.com/watch?v=5Y2ERZ6ovao>
8. Diagram Pourbaix
<https://www.youtube.com/watch?v=3PDqG039F8o>

1. Pengertian proses oksidasi adalah:
 - a) transfer (menerima atau melepas) oksigen _____
 - b) transfer (menerima atau melepas) of elektron _____
 - c) transfer (menerima atau melepas) of hidrogen _____
 - d) penurunan atau kenaikan bilangan oksidasi _____
2. Definisi proses reduksi adalah:
 - a) transfer (menerima atau melepas) oksigen _____
 - b) transfer (menerima atau melepas) of elektron _____
 - c) transfer (menerima atau melepas) of hidrogen _____
 - d) penurunan atau kenaikan bilangan oksidasi _____
3. Tuliskan biloks setiap atom dalam senyawa berikut:

Na_2CrO_4	Na =	O =	Cr =
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	K =	O =	Cr =
CO_2	O =	C =	
CH_4	H =	C =	
HClO_4	O =	H =	Cl =
MnO_2	O =	Mn =	
SO_3^{2-}	O =	S =	
SF_4	F =	S =	
4. Identifikasi atom teroksidasi, atom tereduksi, oksidator, dan reduktor untuk setiap reaksi berikut:
 - a) $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$
 - b) $2\text{Fe} + 3\text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{VO}$
 - c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{SnCl}_2 + 14\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 3\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$
 - d) $2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \rightarrow 3\text{SO}_2 + 4\text{KOH} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$
 - e) $8\text{KClO}_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \rightarrow 8\text{KCl} + 11\text{H}_2\text{O} + 12\text{CO}_2$
 - f) $3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 2\text{K}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - g) $4\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 8\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

Soal Tugas

5. Nitrogen mempunyai 5 elektron valensi. Nitrogen dapat memperoleh 3 elektron (-3) atau kehilangan 203electron sampai 5 (+5). Isilah nama, rumus senyawa, atau biloks pada titik di bawah ini.

Nama	Rumus	biloks
.....	NH ₃	
Nitrogen		
Nitrit		
.....	NO ₃ ⁻	
Dinitrogen monoksida		
.....	NO ₂	
hidroksilamin	NH ₂ OH	
Nitrogen monoksida		
Hidrazin	N ₂ H ₂	

6. Perak dapat eksis dalam dua bilangan oksidasi, yaitu perak(I) lebih umum dan perak(II) yang jarang. Setengah reaksi redoks kedua perak itu adalah:
- $$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) \quad E^\circ = +0,80 \text{ V}$$
- $$\text{Ag}_2^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) \quad E^\circ = +1,98 \text{ V}$$
- Apakah ion perak(I) oksidator atau reduktro yang baik?
7. Mana reagen yang mungkin untuk mengoksidasi perak(I) menjadi perak(II): difluorin, ion fluorida, diiodin, ion iodida?
8. Anda memikirkan membuat perak(I) hidrida,
- $$1/2\text{H}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-(\text{aq}) \quad E^\circ = -2,25 \text{ V}$$
9. Apakah senyawa tersebut stabil secara termodinamika? Jelaskan alasan Anda!
10. Hitung nilai nE untuk setiap keadaan oksidasi titanium dalam larutan asam dan basa, dan buatlah diagram Frost komparatif untuk elemen ini di pada kertas grafik. Pastikan diagram dapat

dibaca (gunakan penggaris!), Termasuk skala pilihan yang masuk akal, dan semua titik pada diagram diberi label dengan jelas.

11. Apakah pada diagram tersebut ada oksidator? Jelaskan
12. Apakah logam titanium sebagai reduktor lebih kuat pada kondisi asam atau basa?
13. Apa reaksi yang Anda diharapkan terjadi jika larutan asam encer dari Ti^+ dan TiO^{2+} dicampur? Tulis reaksi setengah redoks dan reaksi redoks penuh yang seimbang.
14. Anda adalah karyawan perusahaan cat, dan diminta untuk memproduksi TiO_2 seekonomis mungkin dengan material awal logam titanium. Membakar logam dalam oksigen tidak diperbolehkan karena alasan lingkungan. Usulkan suatu metode dengan menggunakan diagram Frost sebagai data, dan tuliskan reaksi setengah redoks yang seimbang untuk proses tersebut.

Daftar Pustaka

AFP. (2018, 8 19). *SAMAA*. (SAMAA TV) Retrieved 9 5, 2018, from <https://www.samaa.tv>: <https://www.samaa.tv/news/2018/08/more-than-two-million-muslims-begin-hajj-pilgrimage/>

Chang, R. (2008). *Chemistry Tenth Edition*. New York: McGraw-Hill.

F, Cotton, F. A., & Wilkinson, G. (1980). *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.

Gale, J. D. (2011). *GULP*. Retrieved 10 5, 2018, from GULP: <http://gulp.curtin.edu.au/gulp/>

Geoff, C. R. (2000). *Descriptive Inorganic Chemistry, 2nd edition*. New York: W.H. Freeman and Comapany.

HousecroftSharpe2012*Inorganic Chemistry*EnglandPearson Education Limited

Huheey, J. E., Keiter, E. A., & Keiter, R. L. (1993). *Inorganic Chemistry; Principle of Structure and Reactivity*. USA: HarperCollins College Punlishers.

Ismunandar. (2006). *Modul dan PR Struktur dan Kereaktifan Kimia Anorganik*. Bandung: Departemen Kimia ITB.

Kilo, A. L., Ismunandar, Martoprawiro, M. A., & Prijamboedi, B. (2011). Modeling ionic conduction in γ -Bi₂VO_{5.5}. *International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME)*. Bandung.

Pedram Sotoudehbagha, S. S.-B. (2018). Novel antibacterial biodegradable Fe-Mn-Ag alloys produced by mechanical alloying. *Materials Science & Engineering C*, 88-94.

Separation of Mixtures. (2018, 08 24). Retrieved from Free Chemistry Online: <http://freechemistryonline.com/separation-of-mixtures.html>

Visulatiozation for Electronic and Structure Analysis. (22016, 2 29). Retrieved 10 29, 2018, from Visulatiozation for Electronic and Structure Analysis: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>

Indeks

- Afinitas elektron, 42
- Aloi, 101, 102
- asam basa Lux dan Flood, 170
- asam basa Pearson, 171
- aturan Fajans, 117
- Aturan Hund, 17
- Aturan Pauling, 125
- Aturan Slater, 38, 47
- Bilangan kuantum, 9
- Bilangan kuantum magnetik, 10
- Bilangan kuantum momentum sudut, 9
- Bilangan kuantum spin, 11
- Bilangan kuantum utama, 9
- Bilangan oksidasi, 183, 192
- Bond Valence Sum*, 128
- close packed*, 91
- Diagram Frost, 195
- Diagram Latimer, 192, 193, 201
- Diagram Pourbaix, 197
- energi bebas, 137, 143, 153, 157, 179, 190, 191, 195
- Energi Bebas, 143
- Energi Hidrasi, 148
- Energi ikat, 139, 157
- Energi ikatan, 75
- Energi ionisasi, 40
- Energi kisi, 140, 146, 154, 158
- entalpi atomisasi, 141
- Entalpi pembentukan, 138, 157
- fungsi gelombang, 2, 5, 6, 7, 8, 12, 14, 15, 16, 39, 54
- Fungsi gelombang angular, 8
- fungsi radial, 6, 7, 29
- Fungsi radial, 7
- Hard Soft Acid Base*, 171
- Hidrasi Ion-Ion, 118
- ikatan logam, v, 88, 89, 93, 95, 96, 105, 106, 107, 109, 114, 141
- isolator**, 98
- Jejari
 - jejari atom, 30, 34, 47
 - jejari van der Waals Van der Waals, 34
- Kaabah, rumah Allah*, 1
- karakter ionik, 115
- Keelektronegatifan, 45, 169, 178
- Kemas Rapat
 - Heksagonal, 101
- kepolaran pelarut, 162
- Klasifikasi Unsur-Unsur, 31
- Konfigurasi ion, 21
- Konstanta dielektrik, 164
- Konstanta Madelung*, 140
- Kubus Berpusat
 - Badan, 100
- kubus pusat badan, 99
- Larutan Asam, 175
- muatan formal, 54, 65, 87, 182, 187
- muatan inti efektif, 31, 35, 38, 39, 40, 46, 52, 115

orbital antiikatan, 55	persamaan Nernst, 189, 190, 197	Siklus Born-Haber, 137, 145, 146
orbital <i>d</i> , 14	Perubahan Entropi, 141	struktur CsCl, 120
Orbital <i>f</i> , 16	Polarisasi dan Kovalensi, 117	struktur elektronik, 1, 2, 4
Orbital Hibrid, 79	Potensial Elektroda, 190	Struktur flourit, 121
orbital ikatan, 55, 96, 97	Prinsip Aufbau, 17	Struktur Lewis, 62
orbital molekul, 54	Prinsip larangan Pauli, 17	struktur NaCl, 122
Orbital Molekul Oksigen, 61	Proses pelarutan senyawa ionik, 147	Struktur rutil, 123
Orbital Molekul Diatomik, 56, 58, 60	Rasio jari-jari, 125	Sturktur seng sulfida, 124
orbital <i>p</i> , 13	Redoks Reduksi, 182	teori asam basa Bronsted Lowry, 166
Orbital <i>s</i> , 12	Resonansi, 66	teori asam basa Lewis, 168
<i>pairing energy</i> , 19	semikonduktor , 98	Teori ikatan valensi, 73
Pelarut, 161	sifat magnetik, 22	teori pita, 89, 96, 98, 106
pembentukan senyawa ionik, 144	sifat senyawa ion, 114	Teori VSEPR, 69
pembentukan senyawa kovalen, 151	Sifat-sifat logam, 93	