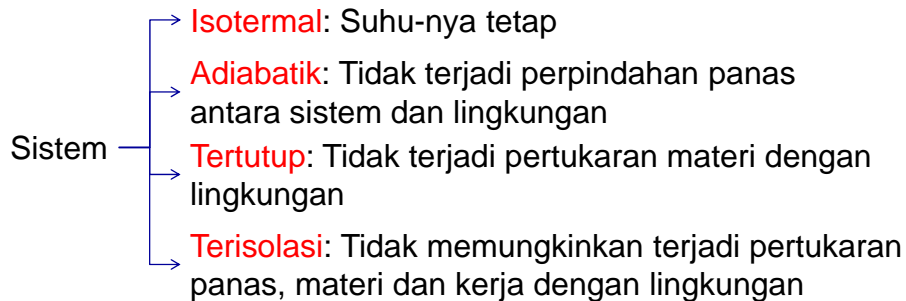


## HUKUM TERMODINAMIKA I

Pertemuan 3



Hukum Termodinamika I:

*Dalam suatu sistem yang terisolasi, jumlah energinya selalu tetap,*

atau

*apabila sistem memungkinkan terjadi perpindahan panas dan kerja dengan lingkungan → total energi sistem dan lingkungan selalu tetap*

## HUKUM TERMODINAMIKA I

Hukum Termodinamika I:

$$\Delta E = q + W$$

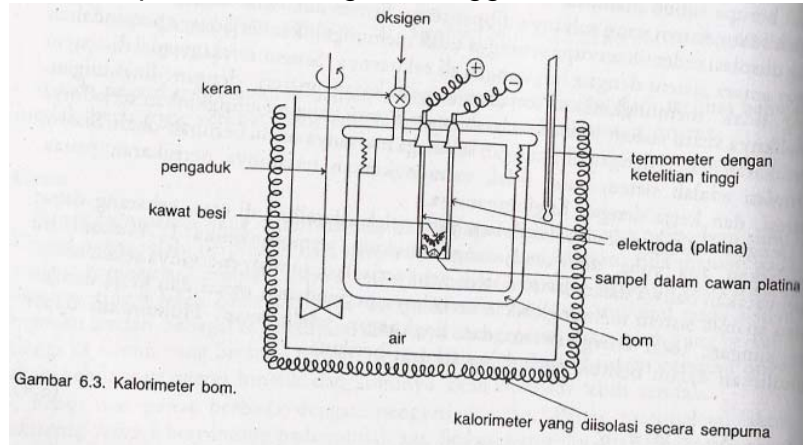
- $q$  bertanda + bila energi terserap sistem
- $q$  bertanda - bila energi dilepas sistem
- $W$  bertanda + bila sistem dikenai kerja
- $W$  bertanda - bila sistem melakukan kerja
- $\Delta E$  = Perubahan energi dalam sistem
- $q$  = Kuantitas panas

Hukum Termodinamika I = Hukum kekekalan energi → energi tidak dapat diciptakan ataupun dimusnahkan

- $W$  dapat mempunyai banyak nilai, tetapi harus memenuhi persamaan  $q + W = \text{konstan}$ .
- $\Delta E$  tidak bergantung pada jalannya proses tetapi bergantung pada keadaan awal dan keadaan akhir (*fungsi keadaan*)

## KALORIMETER BOM

Nilai  $\Delta E$  dapat diukur dengan menggunakan **kalorimeter bom**.



**Kalorimeter bom** terdiri dari tabung baja tebal dengan tutup kedap udara.

## CARA KERJA KALORIMETER BOM

- Sejumlah **tertentu zat** yang akan diuji ditempatkan dalam cawan platina dan sebuah "kumparan besi" yang **diketahui beratnya** (yang juga akan dibakar) ditempatkan pula pada cawan platina sedemikian **sehingga menempel pada zat** yang akan diuji.
- Kalorimeter bom kemudian ditutup dan tutupnya lalu dikencangkan.
- Setelah itu "bom" diisi dengan  $O_2$  hingga tekanannya **mencapai 25 atm**.
- Kemudian "bom" dimasukkan ke dalam kalorimeter yang diisi **air**.
- Setelah semuanya tersusun, **sejumlah tertentu aliran listrik dialirkan ke kawat besi** dan setelah terjadi pembakaran, **kenaikan suhu diukur**.
- **Kapasitas panas (atau harga air) "bom", kalorimeter, pengaduk, dan termometer** ditentukan dengan percobaan terpisah dengan menggunakan zat yang diketahui panas pembakarannya dengan tepat (Biasanya **asam benzoat**)

## PERHITUNGAN KALORIMETER BOM

Kuantitas yang diukur dalam percobaan:

Harga air kalorimeter, pengaduk, termometer	= $W$ gram
Berat air dalam kalorimeter	= $H$ gram
Berat zat yang diuji	= $S$ gram
Berat molekul zat	= $BM$ g/mol
Berat kawat besi	= $m$ gram
Panas pembakaran kawat besi	= $a$ J g <sup>-1</sup>
Suhu air awal	= $T_1$ °C
Suhu air akhir	= $T_2$ °C
Panas jenis air	= $c$ J g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>

## PERHITUNGAN

Panas pembakaran zat + Panas pembakaran kawat besi +  
Panas yang diserap air + Panas yang diserap "bom" = 0

$$q_v + am + cH(T_2 - T_1) + cW(T_2 - T_1) = 0$$

Panas pembakaran pada **volume tetap**:

$$q_v = - [c.(T_2 - T_1)(H + W) + am]$$

Di mana  $q_v$  = *panas reaksi pada volume tetap*

Menurut hukum termodinamika I:

$$\Delta E = q_v + W$$

$$\Delta E = q_v - P_{ekst} \Delta V$$

$\Delta V = 0$  (*karena tidak terjadi perubahan volume*), jadi:

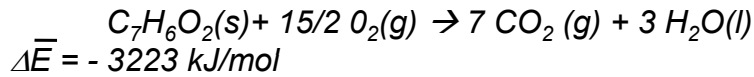
$$\Delta E = q_v$$

Dalam percobaan diatas:

$$\Delta E = (BM/S)q_v \text{ J mol}^{-1}$$

## PERHITUNGAN

Pembakaran 1 mol asam benzoat menghasilkan gas  $\text{CO}_2$  dan air :



- Tanda **garis** di atas  $E$  menunjukkan bahwa jumlah produk dan reaktan dinyatakan dalam **mol**.
- Tanda **negatif** berarti reaksi bersifat **eksotermik** (yaitu). panas dilepaskan ke lingkungan dan akibatnya energi dalam akan turun
- Karena  $\Delta E$  **negatif** maka  $q_v$  juga akan **negatif**.
- Nilai  $\Delta E$  harus selalu dihubungkan dengan **reaksi tertentu**.

## ENTALPI

Sebelumnya, reaksi terjadi pada **volume konstan** → tetapi kebanyakan persamaan reaksi terjadi pada **tekanan konstan**.  
maka **Panas Reaksi** pada tekanan tetap ( $q_p$ ) yaitu:

**hukum termodinamika I:**

$$\begin{aligned} \Delta E &= q_p + W \\ &= q_p - P_{\text{ekst}} \Delta V \end{aligned}$$

Dengan menyusun kembali persamaan di atas

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= q_p - P_{\text{ekst}} (V_2 - V_1) \text{ atau:} \\ q_p &= (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \end{aligned}$$

Bila didefinisikan suatu fungsi baru **entalpi** sebagai:

$$H = E + PV$$

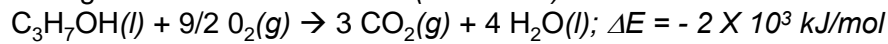
Maka setelah disubstitusikan akan diperoleh

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Terlihat bahwa kenaikan entalpi sama dengan panas yang diserap apabila tidak ada kerja lain kecuali kerja  $P\Delta V$ .

## CONTOH SOAL

Hitung  $\Delta H$  untuk reaksi berikut ( $T = 298 \text{ K}$ )



Jawab:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Jika gas  $\text{O}_2$  dan  $\text{CO}_2$  pada reaksi di atas dianggap sebagai gas ideal, maka pada suhu dan tekanan tetap, akan didapat:

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

$\Delta n$  = perbedaan jumlah mol gas

$$\Delta n = n_{\text{produk}} - n_{\text{reaktan}}$$

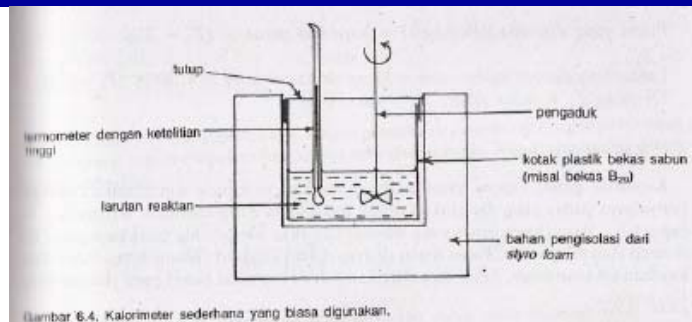
Pada reaksi di atas:  $\Delta n = 3 - 9/2 = -3/2$

Jadi:

$$\begin{aligned} \Delta H &= -2000 + (-3/2 \text{ mol}) (8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (298 \text{ K}) \\ &= -2000 - 3.72 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H = -2003.72 \text{ kJ/mol}$$

## CONTOH SOAL



Lima puluh gram air dimasukkan ke dalam sebuah kalorimeter. Kemudian suhunya diukur dan ternyata **besarnya 30.5 °C**. Lima puluh gram air pada wadah lain dipanaskan, kemudian sesaat sebelum dimasukkan ke dalam kalorimeter suhunya diukur dan ternyata **besarnya 70.5 °C**. Setelah air panas tadi dimasukkan ke dalam kalorimeter, kalorimeter ditutup dan air didalamnya diaduk. Suhu kalorimeter tertinggi yang dapat dicapai adalah **42.2 °C**. Hitung kapasitas panas dan atau harga air kalorimeter tersebut (panas jenis air adalah  $4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}$ ).

## CONTOH SOAL

Panas yang diserap air dingin =  $4.184 \times 50 \times (42.2 - 30.5) \text{ J} = 2447.6 \text{ J}$   
 Panas yang dilepas air panas =  $4.184 \times 50 (70.5 - 42.2) \text{ J} = 5920.4 \text{ J}$

Panas yang dilepas air panas = panas yang diserap air dingin +  
 panas yang diserap kalorimeter ( $q$ )

$$5920.4 = 2447.6 + q \rightarrow q = 5920.4 - 2447.6 = 3472.8 \text{ J}$$

*Jadi* kapasitas panas kalorimeter =  $3472.8 / (42.2 - 30.5) \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$   
 $= 297 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$

Harga air kalorimeter = Kapasitas panas kalorimeter / Panas jenis air  
 $= 297 / 4.184 \text{ g}$   
 $= 70.9 \text{ g}$

*Panas yang diserap kalorimeter dapat dihitung:*

Panas yang diterima kalorimeter = kapasitas panas  $\times (T_2 - T_1)$ , atau  
 Panas yang diserap kalorimeter = harga air kalorimeter  $\times 4.184 \times (T_2 - T_1)$ .  
 Di mana:  $T_2 = \text{suhu akhir}$ ,  $T_1 = \text{suhu awal}$ .

## KAPASITAS PANAS

*Kapasitas panas* didefinisikan sebagai **banyaknya panas yang diperlukan untuk menaikkan suhu suatu zat sebanyak  $1^\circ\text{C}$  (atau 1 K)**.  
 Kapasitas panas pada volume tetap,  $C_v$ , adalah:

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

Kapasitas panas pada tekanan tetap,  $C_p$ , adalah:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Bila kedua persamaan diatas diintegrasikan:

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_v \, \partial T = C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = C_v \Delta T$$

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, \partial T = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = C_p \Delta T$$

## KAPASITAS PANAS

Selisih antara  $C_p$  dan  $C_v$ :

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

$H = E + PV$ , maka:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Energi merupakan fungsi suhu dan volume, maka:

$$\partial E = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \partial T + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \partial V$$

Diturunkan terhadap suhu pada tekanan tetap, maka:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

## KAPASITAS PANAS

Disubstitusikan, diperoleh:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Akhirnya akan diperoleh:

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p [ P + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T ]$$

Untuk gas ideal, dapat disederhanakan mjd:

$$C_p - C_v = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Menurut gas ideal,  $PV = nRT$ , maka:

$$P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = nR$$

Shg:

$$C_p - C_v = nR \text{ dan}$$

$$\hat{C}_p - \hat{C}_v = R$$

$\hat{C}_p$  = kapasitas panas molar pada tekanan tetap

$\hat{C}_v$  = kapasitas panas molar pada volume tetap

## CONTOH

Hitung jumlah panas yang diperlukan untuk menaikkan 8 gram helium dari 298K ke 398 K pada tekanan tetap.

*Jawab:*

$$8 \text{ g helium} = 2 \text{ mol}$$

$$C_p = C_v + R$$

$$= \frac{3}{2} R + R$$

$$= \frac{5}{2} R$$

$$= 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$q_p = \Delta H = n C_p \Delta T$$

$$= 2 \times 20.8 \times (398 - 298) \text{ J}$$

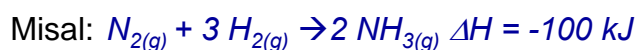
$$= 4160 \text{ J}$$

## TERMOKIMIA

Reaksi kimia  $\rightarrow$  penyerapan atau pelepasan panas.

- Reaksi **eksotermik** adalah suatu reaksi yang melepaskan panas ( $\Delta H$  akan bernilai **negatif**).
- Reaksi **endotermik** yaitu reaksi yang membutuhkan panas ( $\Delta H$  akan bernilai **positif**).

**Panas reaksi** adalah banyaknya panas yang dilepaskan atau diserap ketika reaksi kimia berlangsung (bila tidak dicantumkan keterangan lain berarti berlangsung pada tekanan tetap).



berarti bahwa apabila 1 mol gas  $N_2$  bereaksi dengan 3 mol gas  $H_2$  membentuk 2 mol gas  $NH_3$  akan membebaskan panas sebesar 100 kJ.



## TERMOKIMIA

- Dalam menuliskan persamaan reaksi sebaiknya selalu mencantumkan keadaan fisik zat yang bereaksi, terutama apabila bersangkutan dengan perubahan energi.
- Keadaan fisik biasanya ditulis sebagai subskrip singkatan-singkatan berikut:
  - (s) = padatan (solid), kadang-kadang digunakan (c) bila berbentuk kristal
  - (l) = cairan (liquid)
  - (g) = gas (gas)

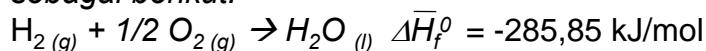
## PANAS PEMBENTUKAN

*Entalpi pembentukan molar standar* ( $\Delta\bar{H}_f^0$ ) adalah banyaknya panas yang diserap atau dilepaskan ketika 1 mol senyawa tersebut dibentuk dari unsur-unsurnya dalam keadaan standar.

- Keadaan standar adalah bentuk yang paling stabil dari suatu unsur pada tekanan 1 atm dan suhu yang tertentu (biasanya 298.15 K).
- Pada keadaan standar, entalpi suatu zat adalah nol.

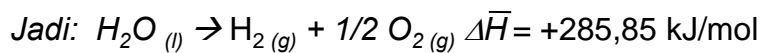
Contoh:

panas pembentukan molar standar ( $\Delta\bar{H}_f^0$ ) air dapat ditulis sebagai berikut:



## PANAS PEMBENTUKAN

Berdasarkan hukum kekekalan energi, apabila arah reaksi dibalik, akan diserap panas dengan jumlah yang sama dengan panas yang dilepas pada reaksi di atas → *hukum Lavoisier Laplace*.



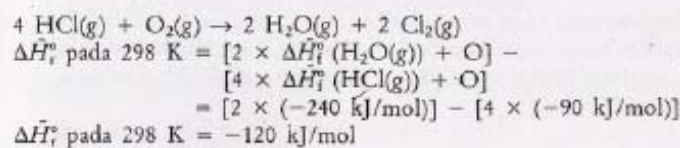
Dengan menggunakan tabel  $\Delta\bar{H}_f^0$ , panas reaksi suatu reaksi kimia dapat dihitung dengan menggunakan rumus umum:

$$\Delta\bar{H}_r^0 = [\sum V_p \Delta\bar{H}_i^0 (\text{produk})] - [\sum V_r \Delta\bar{H}_i^0 (\text{reaktan})]$$

$\Delta\bar{H}_r^0$  = panas reaksi  
 $\Sigma$  = jumlah dari  
 $V_p$  = koefisien produk  
 $V_r$  = koefisien reaktan

## CONTOH

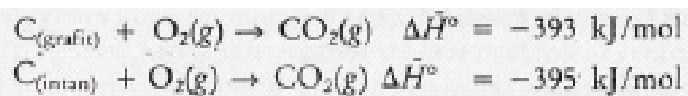
Panas pembentukan molar standar  $\Delta\bar{H}_f^0$  uap air pada suhu 298 K adalah  $-240 \text{ kJ/mol}$  dan  $\Delta\bar{H}_f^0$  hidrogen klorida pada suhu yang sama adalah  $-90 \text{ kJ/mol}$ .  
 Hitung panas reaksi pada suhu 298 K:



## PANAS PEMBAKARAN

**Panas pembakaran** suatu unsur atau senyawa adalah banyaknya panas yang dilepaskan ketika 1 mol unsur atau senyawa tersebut terbakar sempurna dalam oksigen.

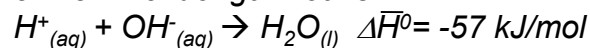
Sebagai contoh *panas pembakaran molar* (ditandai dengan overbar  $\bar{H}$ ) standar (ditandai dengan superskrip  $^{\circ}$ ) intan dan grafit dapat ditulis sebagai berikut:



## PANAS NETRALISASI

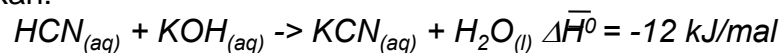
**Panas netralisasi** dapat didefinisikan sebagai jumlah panas yang dilepas ketika 1 mol air terbentuk akibat reaksi netralisasi asam oleh basa atau sebaliknya.

→ Netralisasi asam kuat oleh basa kuat nilai  $\Delta\bar{H}^{\circ}$  selalu tetap yaitu - 57 kJ / mol dengan reaksi:

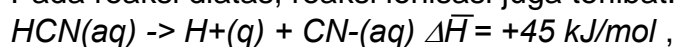


Tetapi, jika basa lemah atau asam lemah dinetralisasi, panas netralisasinya selalu akan lebih kecil dari -57 kJ/mol.

Misalkan:



Pada reaksi diatas, reaksi ionisasi juga terlibat:

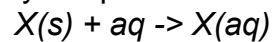


shg: (+ 45 - 57) kJ/mol = -12 kJ/mol.

## PANAS PELARUTAN

*Panas pelarutan* adalah panas yang **dilepas atau diserap** ketika **1 mol senyawa** dilarutkan dalam **pelarut berlebih** yaitu sampai suatu keadaan di mana pada penambahan pelarut selanjutnya tidak ada panas yang diserap atau dilepaskan lagi.

Karena air biasanya digunakan sebagai pelarut, maka reaksinya dapat ditulis:



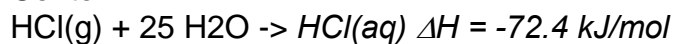
**X(s)** adalah senyawa yang panas pelarutnya hendak ditentukan.



## PANAS PENGECERAN

*Panas pengenceran* adalah banyaknya panas yang dilepaskan atau diserap ketika suatu zat atau larutan diencerkan dalam batas konsentrasi tertentu.

Contoh:

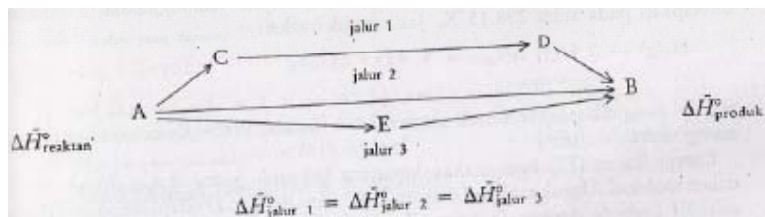


## HUKUM HESS

Hukum penjumlahan panas Hess → bentuk lain hukum kekekalan energi.

Hukum ini menyatakan bahwa **banyaknya panas yang dilepas ataupun diserap dalam suatu reaksi kimia akan selalu sama, tidak tergantung pada jalannya reaksi.**

Syarat: keadaan awal reaktan dan keadaan akhir produk pada berbagai proses tersebut adalah sama.

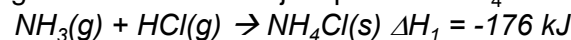


## CONTOH

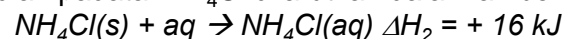
Larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dapat dibuat dari  $\text{NH}_3(\text{g})$  dan  $\text{HCl}(\text{g})$  dengan dua cara yang berbeda, yaitu

**Cara A:**

Kedua gas direaksikan menjadi padatan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



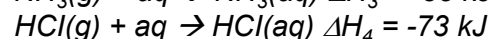
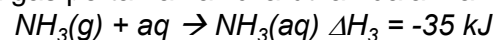
Kemudian padatan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dilarutkan dalam air berlebih:



panas total adalah:  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -176 + 16 = -160 \text{ kJ}$

**Cara B:**

Kedua gas pertama kali dilarutkan dalam air berlebih:



Kedua larutan yang diperoleh dicampurkan menghasilkan:

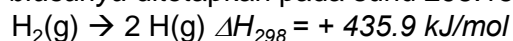


Panas reaksi total:  $\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = -160 \text{ kJ}$

## ENERGI IKATAN

**Energi ikatan disosiasi (D)** adalah energi yang dibutuhkan untuk memecahkan ikatan sehingga dihasilkan spesies netral (*homolytic fission*).

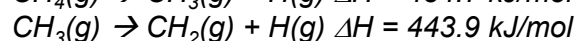
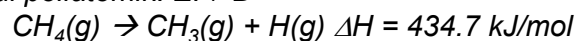
Nilai *D* biasanya ditetapkan pada suhu 298.15 K.



**Energi ikatan (EI)** menyatakan besarnya kekuatan suatu ikatan-ikatan tertentu dalam molekul.

Molekul diatomik:  $EI = D$

Molekul poliatomik:  $EI \neq D$



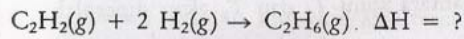
Pada kedua reaksi di atas ikatan yang dipecah adalah sama yaitu ikatan C- H, tetapi energi yang dibutuhkan masing-masing berbeda.

## ENERGI IKATAN

Ikatan	Energi ikatan (kJ/mol)	Ikatan	Energi ikatan kJ/mol
H-H	435	C - C	347
H-C	414	C = C	611
H-N	389	C ≡ C	837
H-O	464	C - O	360
H-F	565	C = O	736
H-Cl	431	C - Cl	326
H-Br	364	C - N	305
H-I	294	C ≡ N	891

Tabel energi ikatan beberapa spesies gas

## CONTOH



Panas reaksi dapat didefinisikan sebagai berikut:

$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_{\text{ikatan yang dipecah}} + \Sigma \Delta H_{\text{ikatan yang dibentuk}} \quad (6.24)$$

Perlu diingat bahwa  $\Delta H$  untuk ikatan yang dipecah selalu positif dan  $\Delta H$  untuk ikatan yang dibentuk selalu negatif, maka pada reaksi di atas, ikatan yang dipecah:

$$2 \text{ mol ikatan C-H} = 2 \times (+414 \text{ kJ/mol}) = 828 \text{ kJ/mol}$$

$$1 \text{ mol ikatan C} \equiv \text{C} = 1 \times (+837 \text{ kJ/mol}) = 837 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma \Delta H_{\text{ikatan yang dipecah}} = +1665 \text{ kJ/mol}$$

Ikatan yang dibentuk:

$$1 \text{ mol ikatan C-C} = 1 \times (-347 \text{ kJ/mol}) = -347 \text{ kJ/mol}$$

$$6 \text{ mol ikatan C-H} = 6 \times (-414 \text{ kJ/mol}) = -2484 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma \Delta H_{\text{ikatan yang dibentuk}} = -2831 \text{ kJ/mol}$$

Dengan menggunakan persamaan 6.24 didapat:

$$\Delta H_r = 1665 - 2831 = -1166 \text{ kJ/mol}$$

## VARIASI $\Delta H_r$ DENGAN SUHU

$$\Delta H_r = \Delta H_{\text{produk}} - \Delta H_{\text{reaktan}}$$

$\Delta H_{\text{produk}}$  = entalpi pembentukan produk


$\Delta H_{\text{reaktan}}$  = entalpi pembentukan reaktan

Bila didiferensialkan terhadap pada tekanan tetap akan diperoleh:

$$\left( \frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \Delta H_{\text{produk}}}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial \Delta H_{\text{reaktan}}}{\partial T} \right)_P$$

$$= (C_p)_{\text{produk}} - (C_p)_{\text{reaktan}}$$

$$\left( \frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_P = \Delta C_p$$



$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \Delta H_{r, T_1} - \Delta H_{r, T_2}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$= \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$\Delta H_{r, T_1}$  = perubahan entalpi untuk reaksi pada suhu  $T_1$   
 $\Delta H_{r, T_2}$  = perubahan entalpi untuk reaksi pada suhu  $T_2$

## CONTOH PERHITUNGAN

Entalpi untuk reaksi berikut adalah:

$$\text{C}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}(g) \quad \Delta H \text{ pada } 298 \text{ K} = -110.5 \text{ kJ/mol}$$

Berapa panas reaksi pada suhu 498 K bila kapasitas panas standar untuk  $\text{O}_2(g)$ ,  $\text{C}(s)$ , dan  $\text{CO}(g)$  adalah 29.36; 8.64; dan 29.14  $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$$\Delta H_{498}^{\circ} - \Delta H_{298}^{\circ} = \frac{(29.14 - (29.36/2) - 8.64)}{1000} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (498 - 298) \text{ K}$$

$$= 1.16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Karena itu,  $\Delta H_{498}^{\circ} = (-110.5 + 1.16) \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $= -109.34 \text{ kJ mol}^{-1}$

Terlihat bahwa perbedaan sebesar 1.16  $\text{kJ mol}^{-1}$  akibat perubahan suhu nilainya kecil (~1%) sehingga dapat diabaikan.

## PERUBAHAN SPONTAN DAN ENTROPI

*Perubahan spontan* adalah suatu perubahan yang terjadi tanpa perlu bantuan dari luar sistem. (berlangsung sampai terjadi keadaan seimbang)

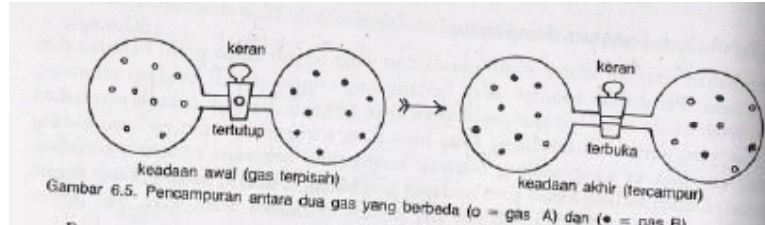
*Perubahan non spontan* adalah perubahan yang hanya terjadi bila ada masukan energi dari luar sistem.

Reaksi kimia  $\rightarrow$  spontan atau non spontan ( $\Delta H$  tidak dapat digunakan sebagai satu-satunya kriteria)

Jadi perlu kriteria lain ????



## PERUBAHAN SPONTAN DAN ENTROPI

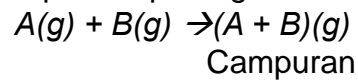


$P = \text{sama}; \Delta E = 0; \Delta H = 0.$

Penyebab gas bercampur spontan adalah *derajat ketertaturan*

*Derajat ketidakteraturan* disebut dengan *entropi (S)*

Proses spontan pada gambar dapat ditulis sbb:



## PERUBAHAN SPONTAN DAN ENTROPI

Jika  $S_A(g)$  adalah entropi gas A,  $S_B(g)$  adalah entropi gas B, dan  $S_{\text{campuran}}$  adalah entropi campuran A dan B, maka:

$$\Delta S = S_{\text{campuran}} - [S_A(g) + S_B(g)]$$

dan karena  $S_{\text{campuran}} > [S_A(g) + S_B(g)]$ , maka  $\Delta S$  akan bernilai positif.

Jadi bila  $\Delta S$  positif reaksi akan berlangsung spontan. (Tetapi  $\Delta S$  bukan satu-satunya kriteria)

Ada empat proses yang dapat yang menyebabkan  $\Delta S > 0$

- (1) Padatan menjadi cairan atau larutan,
- (2) Cairan menjadi gas.
- (3) Jumlah molekul gas dalam suatu reaksi kimia meningkat.
- (4) Suhu zat bertambah.

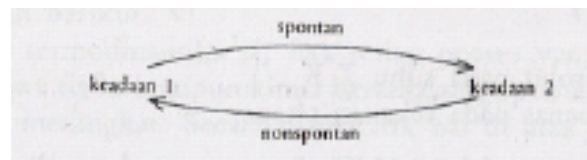
## HUKUM TERMODINAMIKA II

"Setiap proses spontan dalam suatu sistem yang terisolasi akan meningkat entropinya".

Hukum termodinamika II meramalkan bahwa derajat ketidakteraturan dalam alam semesta akan selalu meningkat.

## PROSES REVERSIBEL DAN IRREVERSIBEL

*proses reversibel* adalah suatu proses yang berlangsung sedemikian sehingga setiap bagian sistem yang mengalami perubahan dikembalikan pada keadaan semula tanpa menyebabkan suatu perubahan lain.



Bila keadaan 2 dapat dikembalikan kembali ke keadaan 1 tanpa menyebabkan perubahan lain baik di dalam maupun di luar sistem, maka dikatakan bahwa proses bersifat *reversibel sejati*.

Misalkan: *keadaan 1 adalah es, sedangkan keadaan 2 adalah air.*

## PROSES REVERSIBEL DAN IRREVERSIBEL

Bila proses keadaan 1 menjadi keadaan 2 dapat berlangsung tanpa menimbulkan perubahan entropi alam semesta ( $S_{\text{alam semesta}} = 0$ ), maka proses di atas merupakan proses *reversibel sejati*.

Secara termodinamika *entropi* dapat didefinisikan sebagai:

$$\Delta S = q_{\text{reversibel}} / T$$

Yaitu perubahan entropi suatu sistem adalah jumlah pertukaran panas antara sistem dengan lingkungan yang bersifat reversibel bagi dengan suhu (dalam Kelvin)

## HUKUM TERMODINAMIKA III

*Hukum termodinamika III* menyatakan bahwa entropi suatu kristal sempurna pada suhu nol mutlak adalah nol.

Jadi, entropi absolut dapat ditentukan (nilainya selalu positif).

Hubungan entropi dengan kapasitas panas adalah:

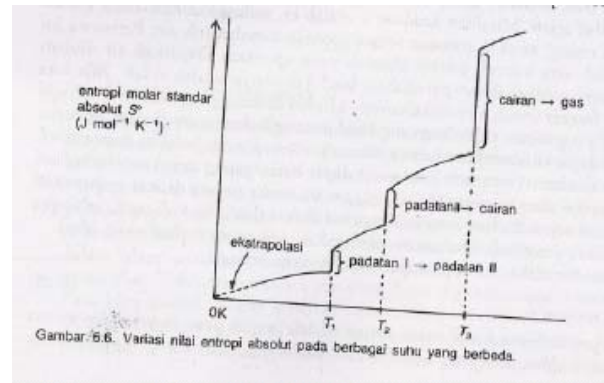
$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

$$= \int_0^T C_p d \ln T$$

$S_T$  = entropi absolut pada suhu  $T$  K  
 $C_p$  = kapasitas panas pada tekanan tetap

Pada suhu **sangat rendah**, nilai entropi ditentukan dengan **ekstrapolasi**

## HUKUM TERMODINAMIKA III



$$\begin{aligned}\Delta S_{I \rightarrow II} &= \Delta H_{I \rightarrow II} / T_1 \\ \Delta S_{\text{peleburan}} &= \Delta H_{\text{peleburan}} / T_2 \\ \Delta S_{\text{penguapan}} &= \Delta H_{\text{penguapan}} / T_3\end{aligned}$$

$T_1$ ,  $T_2$ , dan  $T_3$  adalah suhu seperti terlihat pada Gambar 6.6. ( $T_3$  = titik didih,  $T_2$  = titik lebur, dan  $T_1$  = titik transisi).

## ENERGI BEBAS GIBBS

Menurut hukum [termodinamika II](#), jika setiap proses yang terjadi dalam alam semesta baik peristiwa fisika ataupun kimia berlangsung spontan, maka total entropi alam semesta akan meningkat.

Secara matematik hal di atas dapat ditulis:

$$\Delta S_{\text{alam semesta}} > 0$$

Bila perubahan entropi lingkungan diperhatikan, maka

$$\Delta S_{\text{alam semesta}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{Lingkungan}}$$

Untuk reaksi spontan berlaku:

$$\Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{Lingkungan}} > 0$$

Perubahan entropi lingkungan

$$\Delta S_{\text{lingkungan}} = \left( \frac{q_{\text{reversibel}}}{T} \right)_{\text{lingkungan}}$$

## ENERGI BEBAS GIBBS

Untuk suhu dan tekanan tetap:

$$\Delta H = - (q_{\text{reversibel}})_{\text{lingkungan}}$$

Disubstitusi diperoleh:

$$\Delta S_{\text{lingkungan}} = - \Delta H_{\text{sistem}}/T$$

Bila T lingkungan dan sistem sama:

$$\Delta S_{\text{sistem}} - \Delta H_{\text{sistem}}/T > 0 \quad \rightarrow \quad T \Delta S_{\text{sistem}} - \Delta H_{\text{sistem}} > 0$$

Energi bebas Gibbs:  $G = H - TS$

Maka, reaksi spontan bila:  $\Delta G_{\text{sistem}} < 0$

## ENERGI BEBAS GIBBS

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	contoh
positif	positif	$\Delta G$ bisa positif atau negatif, tetapi reaksi cenderung spontan pada suhu tinggi	$\text{H}_2\text{O} (s) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (l)$
positif	negatif	$\Delta G$ selalu positif sehingga reaksi tidak spontan pada segala suhu	$2 \text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}(g)$
negatif	positif	$\Delta G$ selalu negatif sehingga reaksi selalu spontan pada segala suhu	$2 \text{O}_3(g) \rightarrow 3 \text{O}_2(g)$
negatif	negatif	$\Delta G$ bisa positif atau negatif, tetapi reaksi cenderung spontan pada suhu rendah	$\text{CH}_4(g) + 2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O} (l)$

## ENERGI BEBAS STANDAR ( $\Delta G^0$ )

Kondisi standar pengukuran energi bebas adalah

- Padatan: Zat murni pada  $P= 1$  atm
- Cairan: Zat murni pada  $P=1$  atm
- Gas: Gas ideal pada  $P_{\text{parsial}} = 1$  atm
- Larutan: Larutan ideal konsentrasi 1 mol

Pahami contoh perhitungan hal 146 !!!!!

## KETERGANTUNGAN G PADA T DAN P

Energi bebas karena perubahan suhu dan tekanan:

$$G = H - TS$$

$$= E + PV - TS$$

Didiferensiasi

$$dG = dE + P dV + V dP - T dS - S dT$$

Proses reversibel, kerja berupa kerja kompresi / ekspansi:

$$dE = dq + dw$$

$$dE = T dS - P dV$$

Disubstitusi

$$dG = V dP - S dT$$

1 mol gas ideal pada suhu tetap

$$dG = V dP$$

## KETERGANTUNGAN G PADA T DAN P

Diberi batas dan diintegrasikan menjadi

$$\int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

$$\bar{G}_2 - \bar{G}_1 = \int_{P_1}^{P_2} RT/P dP$$

$$= RT \ln P_2/P_1$$

Keadaan standar energi bebas untuk gas adalah gas ideal pada tekanan 1 atm, bila  $P_1 = 1 \text{ atm}$ , maka  $\bar{G}_1 = \bar{G}^\circ$ , sehingga persamaan di atas menjadi:

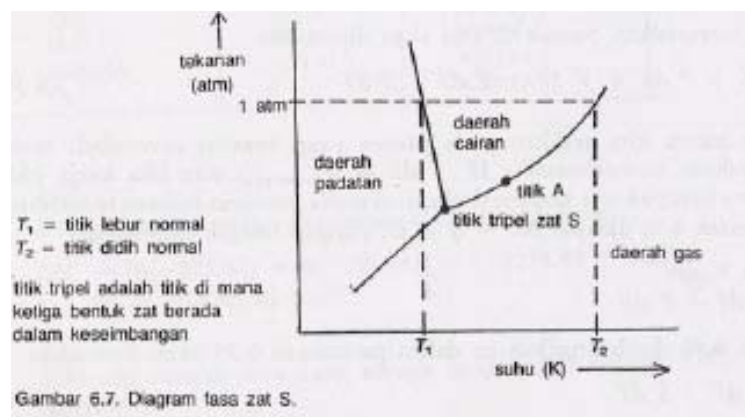
$$\bar{G}_2 = \bar{G}^\circ + RT \ln P_2$$

atau secara umum:

$$\bar{G} = \bar{G}^\circ + RT \ln P \quad (6.42)$$

## ENERGI BEBAS DAN KESETIMBANGAN FASE

*Diagram fasa suatu zat* adalah penggambaran secara grafik fasa (atau keadaan: padat, cair, dan gas) zat pada berbagai suhu dan tekanan.



## ENERGI BEBAS DAN KESETIMBANGAN FASE

Pada titik a, energi bebas 1 mol cairan sama dengan energi bebas 1 mol gas

$$\bar{G}(l) = \bar{G}(g)$$

Bentuk diferensialnya

$$V d\bar{G}(l) = d\bar{G}(g)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

$$V \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \text{ dan } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$\Rightarrow V dG = V dP - S dT$$

maka

$$\frac{d\bar{G}(l)}{V(l)dP - \bar{S}(l)dT} = \frac{d\bar{G}(g)}{\bar{V}(g)dP - \bar{S}(g)dT}$$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}(g) - \bar{S}(l)}{\bar{V}(g) - \bar{V}(l)} = \frac{\Delta \bar{S}_{\text{uap}}}{\Delta \bar{V}_{\text{uap}}}$$

$\Delta \bar{S}_{\text{uap}}$  = perubahan entropi penguapan molar  
 $\Delta \bar{V}_{\text{uap}}$  = perubahan volume penguapan molar

## ENERGI BEBAS DAN KESETIMBANGAN FASE

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{uap}}}{T \Delta \bar{V}_{\text{uap}}}$$

Persamaan Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{peleburan}}}{T \Delta \bar{V}_{\text{peleburan}}}$$

Kesetimbangan cair-padatan

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{sublimasi}}}{T \Delta \bar{V}_{\text{sublimasi}}}$$

Kesetimbangan padatan gas



## HUKUM FASA

Hukum fasa:

$$f = c - p + 2$$

$c$  = jumlah komponen, dalam sistem

$p$  = jumlah fasa dalam sistem

$f$  = jumlah variabel (tekanan, suhu, dan komposisi)

Sebagai contoh:

Suatu gas murni, hanya ada satu komponen sehingga  $c = 1$ .

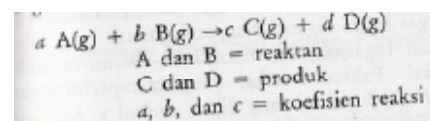
Juga hanya ada satu fasa dalam sistem, sehingga  $p = 1$

Jadi  $f = 2$  yang berarti diperlukan dua variabel untuk dapat mendefinisikan secara sempurna keadaan sistem gas murni tersebut.

Kedua variabel tersebut misalnya adalah tekanan dan suhu

## ENERGI BEBAS DAN KESETIMBANGAN KIMIA

Hubungan antara  $\Delta G^0$  dan konstanta kesetimbangan  $K$



Perubahan energi bebas:

$$\Delta G = (c\hat{G}_C + d\hat{G}_D) - (a\hat{G}_A + b\hat{G}_B)$$

$$\begin{aligned} a\hat{G}_A &= a\hat{G}_A^0 + aRT \ln P_A \\ b\hat{G}_B &= b\hat{G}_B^0 + bRT \ln P_B \\ c\hat{G}_C &= c\hat{G}_C^0 + cRT \ln P_C \\ d\hat{G}_D &= d\hat{G}_D^0 + dRT \ln P_D \end{aligned}$$

Disubstitusi

$$\Delta G = (c\hat{G}_C^0 + d\hat{G}_D^0 - a\hat{G}_A^0 - b\hat{G}_B^0) + RT \ln \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)$$

## ENERGI BEBAS DAN KESETIMBANGAN KIMIA

Pada keadaan seimbang:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{\text{keseimbangan}}$$

$$= -RT \ln K_p$$

$$K_p = \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{\text{keseimbangan}}$$

Hubungan  $K_p$  dengan  $K_c$

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{(C_C RT)^c (C_D RT)^d}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b}$$

$$= \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} (RT)^{c+d-a-b}$$

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

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

$K_c$  = konstanta keseimbangan yang dinyatakan

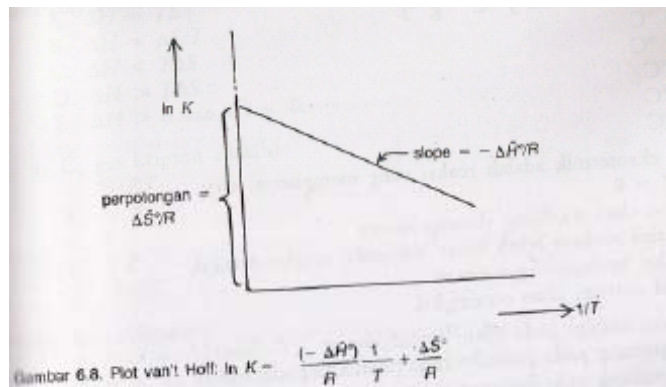
$$\text{dalam konsentrasi} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

## Ketergantungan Konstanta Keseimbangan Terhadap Suhu

Persamaan van't Hoff adalah persamaan yang dapat digunakan untuk menentukan perubahan konstanta keseimbangan akibat perubahan suhu

$$-\frac{(RT \ln K)/T}{R} = \frac{\Delta \bar{H}^\circ}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}^\circ}{R}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}^\circ}{R}$$



**TUGAS**

---

Soal 6.11 – 6.15