

TERMOKIMIA

Disampaikan oleh : Dr. Sri Handayani
2013

TERMOKIMIA

PENGERTIAN

Termokimia adalah cabang dari ilmu kimia yang mempelajari hubungan antara reaksi dengan panas.

HAL-HAL YANG DIPELAJARI

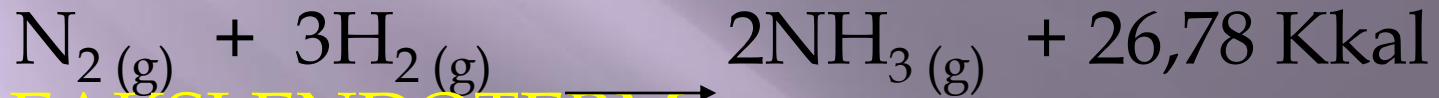
- ▣ Perubahan energi yang menyertai reaksi kimia
- ▣ Reaksi kimia yang berlangsung secara spontan
- ▣ Reaksi kimia dalam kedudukan kesetimbangan.

REAKSI EKSOTERM DAN ENDOTERM

1. REAKSI EKSOTERM

Adalah reaksi yang pada saat berlangsung disertai pelepasan panas atau kalor. Panas reaksi ditulis dengan tanda positif.

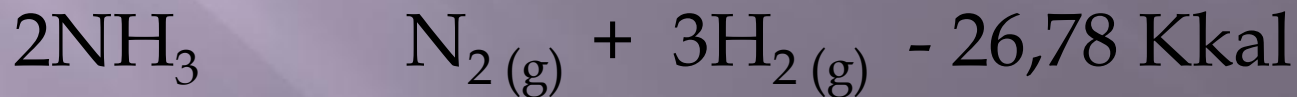
Contoh :



2. REAKSI ENDOTERM

Adalah reaksi yang pada saat berlangsung membutuhkan panas. Panas reaksi ditulis dengan tanda negatif

Contoh :



PERUBAHAN ENTALPI (ΔH)

PENGERTIAN

Perubahan entalpi adalah perubahan panas dari reaksi pada suhu dan tekanan yang tetap, yaitu selisih antara entalpi zat-zat hasil dikurangi entalpi zat-zat reaktan.

Rumus : $\Delta H = H_h - H_r$

ΔH : perubahan entalpi

H_h : entalpi hasil reaksi

H_r : entalpi zat reaktan.

PERUBAHAN ENTALPI (ΔH)

1. PADA REAKSI EKSOTERM



P dan Q = zat awal

R = zat hasil reaksi

x = besarnya panas reaksi

Menurut hukum kekekalan energi :

Isi panas (P + Q) = Isi panas R + x Kkal

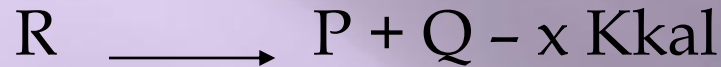
$H(P + Q) = H(R) + x \text{ Kkal}$

$H(R) - H(P + Q) = -x \text{ Kkal}$

$$\Delta H = -x \text{ Kkal}$$

PERUBAHAN ENTALPI (ΔH)

2. PADA REAKSI ENDOTERM



Berlaku :

$$H (P + Q) - H (R) = x \text{ Kkal}$$

$$\Delta H = x \text{ Kkal}$$

Kesimpulan :

Besarnya perubahan entalpi (ΔH) sama dengan besarnya panas reaksi, tetapi dengan tanda berlawanan.

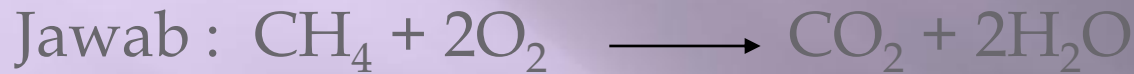
Contoh soal :

Hitung entalpi perubahan CH_4 (g) menjadi CO_2 (g) dan H_2O (g)

Pada temperatur 298 °K, bila diketahui pada temperatur tersebut : $\Delta H. \text{CH}_4 = -74,873 \text{ KJ mol}^{-1}$; $\Delta H. \text{O}_2 = 0,00 \text{ KJ mol}^{-1}$

PERUBAHAN ENTALPI (ΔH)

$\Delta H. CO_2 = -393,522 \text{ KJ mol}^{-1}$ dan $\Delta H. H_2O = -241,827 \text{ KJ mol}^{-1}$



$$\Delta H = H \{CO_2 + (2 \times H_2O)\} - H \{CH_4 + (2 \times O_2)\}$$

$$\Delta H = \{-393,522 + (2 \times (-241,827))\} - \{-74,873 + (2 \times 0,000)\}$$

$$\Delta H = -802,303 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Tanda negatif menunjukkan bahwa reaksi di atas merupakan reaksi **eksoterm**.

PENENTUAN PERUBAHAN ENTALPI

Penentuan perubahan entalpi selalu dilakukan pada tekanan dan temperatur yang tetap. Untuk reaksi tertentu dapat ditentukan dengan kalorimeter.

PERUBAHAN ENTALPI (ΔH)

Reaksi tertentu tersebut, antara lain :

1. Reaksi dalam larutan
2. Reaksi gas yang tidak mengalami perubahan koefisien antara sebelum dan sesudah reaksi.

Contoh :

Pada perubahan dari 12,425 gram karbon menjadi CO_2 pada, suhu reaksi yang semula 30°C , terjadi kenaikan suhu sebesar $0,484^\circ \text{C}$. Apabila panas jenis kalorimeter $200 \text{ Kkal} / \text{derajat}$. Berapa ΔH tiap mol karbon yang dibakar ?

Jawab :



PERUBAHAN ENTALPI (ΔH)

Kalor reaksi pada reaksi di atas =

$$\frac{\text{Panas jenis kalorimeter} \times \Delta t}{\text{mol C}} =$$

$$\frac{200 \times 0,484}{12,435/12} =$$

$$93,414 \text{ Kkal}$$

Pada pembakaran 1 mol C dibebaskan panas 93,414 Kkal.
Jadi $\Delta H = - 93,414 \text{ Kkal}$

HUKUM HESS

Bunyi HUKUM HESS :

“Kalor reaksi dari suatu reaksi tidak bergantung apakah reaksi tersebut berlangsung satu tahap atau beberapa tahap”

KEPENTINGAN :

Hukum Hess sangat penting dalam perhitungan kalor reaksi yang tidak dapat ditentukan secara eksperimen.

Contoh reaksi :

1. Reaksi langsung



$$\Delta H_1 = x \text{ Kkal}$$

2. Secara tidak langsung

a) lewat C



$$\Delta H_2 = b \text{ Kkal}$$



$$\Delta H_3 = c \text{ Kkal}$$

HUKUM HESS

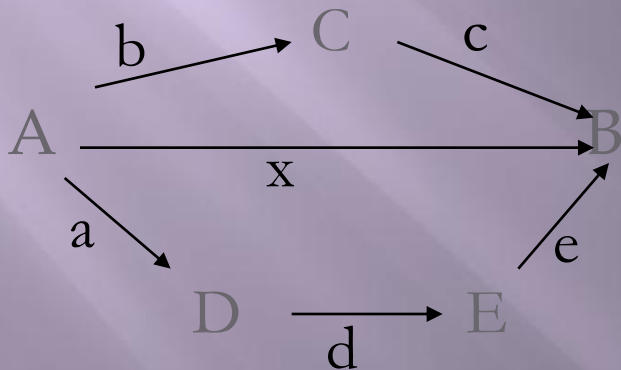
b) Lewat D dan E



Maka berlaku hubungan :

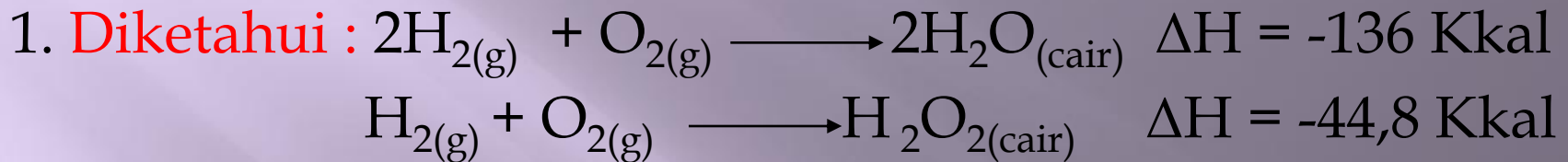
$$x = b + c = a + d + e$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

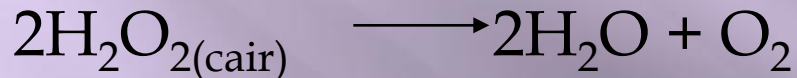


HUKUM HESS

Contoh soal :



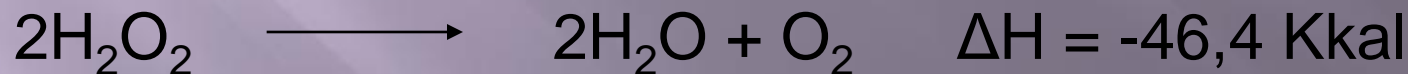
Hitung ΔH untuk reaksi :



Jawab :

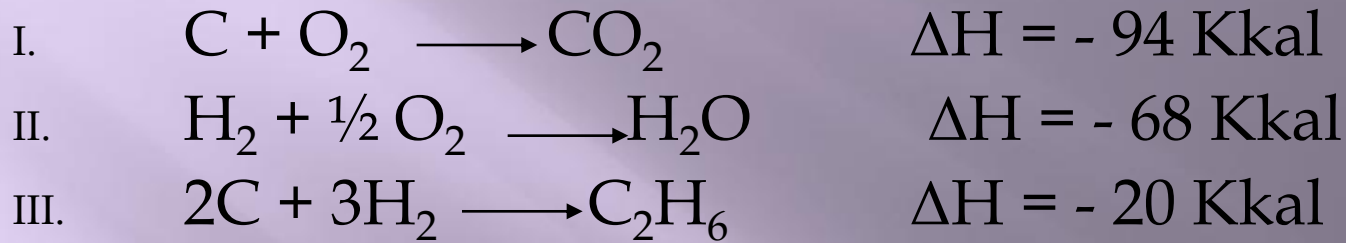


+



HUKUM HESS

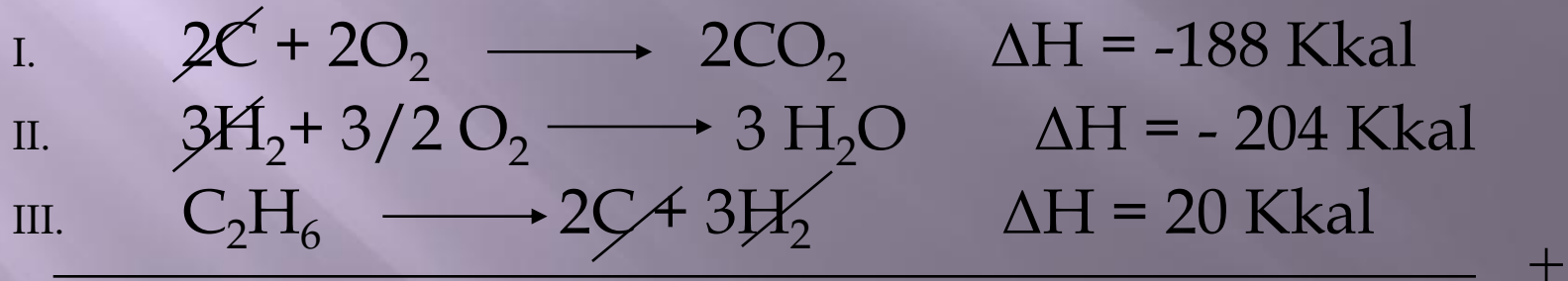
2. Diketahui :



Ditanyakan : berapa x pada reaksi :



Jawab :



$\Delta H = - 372 \text{ Kkal}$, maka $x = -372 \text{ Kkal}$.

ENERGI IKATAN

PENGERTIAN

Energi ikatan adalah jumlah energi yang **diperlukan** atau yang **timbul** untuk memutuskan atau menggabungkan suatu ikatan kimia tertentu.

Pada reaksi eksoterm, besarnya energi yang timbul dari Penggabungan ikatan **lebih besar** daripada energi yang diperlukan untuk memutuskan ikatan.

Besarnya energi ikatan ditentukan secara eksperimen :

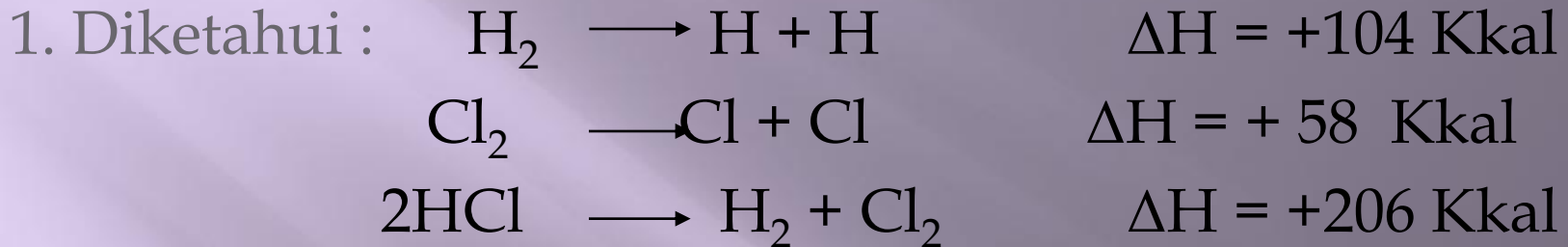
ENERGI IKATAN

ENERGI IKATAN

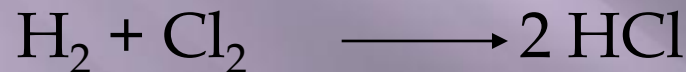
IKATAN	Kkal/mol	IKATAN	Kkal/mol
H – H	104	Br – Br	46
H – F	135	I – I	36
H – Cl	103	C – C	83
H – Br	88	C – H	99
H – I	71	N – H	93
F – F	37	N – N	226
Cl – Cl	58	O – O	119
C – Cl	79	O – H	111

ENERGI IKATAN

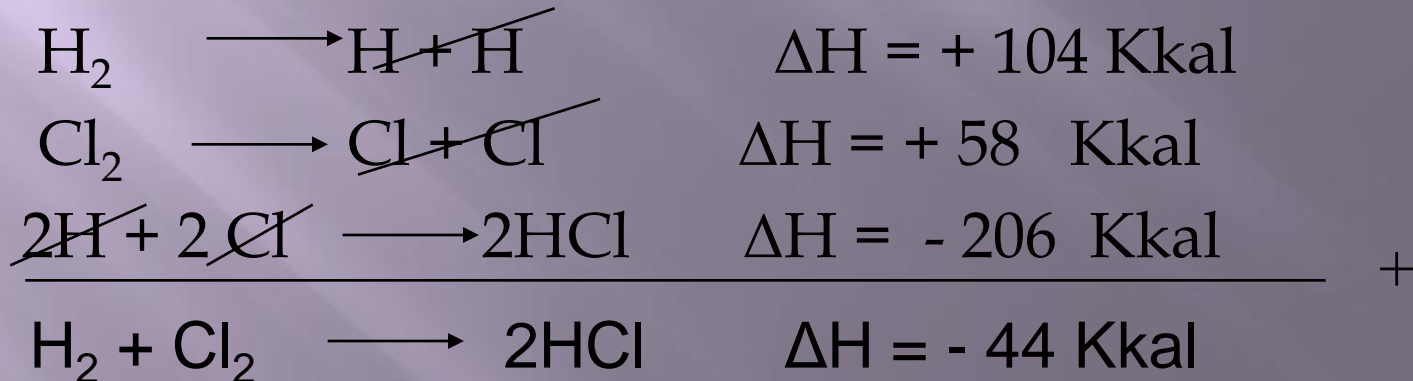
CONTOH SOAL



Ditanyakan : ΔH pada reaksi berikut :



Jawab :



Jadi $\Delta\text{H} = - 44 \text{ Kkal}$

ENERGI IKATAN

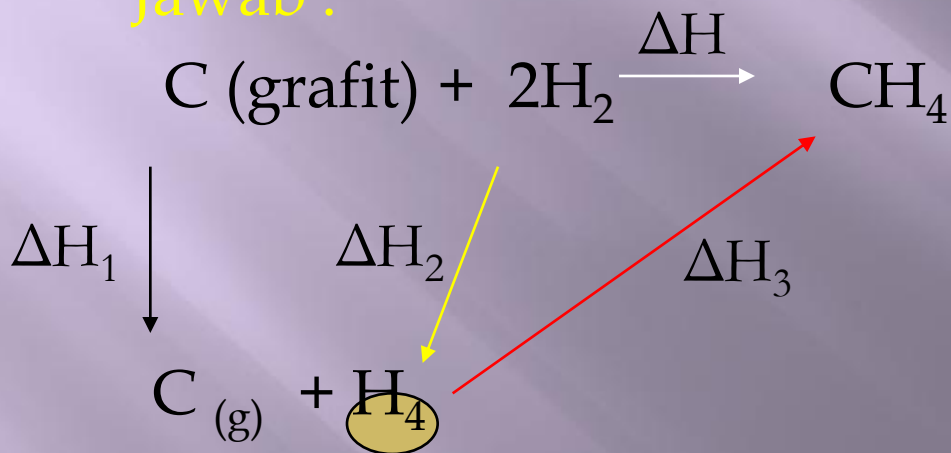
2. Diketahui : kalor pembentukan $\text{CH}_4(\text{g}) = -17,9 \text{ Kkal}$

Kalor penguapan C (grafit) = $+170 \text{ Kkal}$

Kalor dissosiasi $\text{H}_2 = +104 \text{ Kkal}$

Ditanyakan : energi ikatan rata-rata C - H ?

Jawab :



Menurut Hk. Hess $\Delta\text{H} = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3$

$$-17,9 = +170 + (2 \times 104) + \Delta\text{H}_3$$

ENERGI IKATAN

$$\Delta H_3 = -17,9 - 170 - 208$$

$$\Delta H_3 = - 395,9 \text{ Kkal. Energi ikatan} = 395,9 \text{ Kkal}$$

ΔH_3 merupakan energi ikatan $4 \times (\text{C-H})$. Jadi energi ikatan

$$\text{Rata-rata C-H} = 395/4 \text{ Kkal} = 99 \text{ Kkal.}$$

HUBUNGAN ANTARA ELEKTRONEGATIVITAS DENGAN ENERGI IKATAN

Linus Pauling (1912) : Jika gas P_2 bereaksi dengan gas Q_2 , maka seharusnya energi ikatan P-Q = rata-rata energi ikatan P-P dan Q-Q . Ternyata hasil eksperimen menunjukkan Adanya kelebihan energi (Δ) \rightarrow untuk stabilitas ikatan P-Q

ENERGI IKATAN

ENERGI DISSOSIASI IKATAN :

Perubahan entalpi dalam proses pemutusan ikatan, dengan pereaksi dan hasil reaksi dalam keadaan gas.

Pada reaksi : $P_2 + Q_2 \rightarrow 2PQ$, berlaku :

$$D_{P-Q} = \frac{1}{2} (D_{P-P} + D_{Q-Q}) + \Delta$$

Keterangan :

D_{P-Q} = energi dissosiasi dari ikatan P-Q

D_{P-P} = energi dissosiasi dari ikatan P-P

D_{Q-Q} = energi dissosiasi dari ikatan Q-Q

Δ = kelebihan energi untuk kestabilan ikatan P-Q

ENERGI IKATAN

Kelebihan energi stabilisasi sebanding dengan :
Kuadrat dari selisih elektronegatifitas P dengan Q.

Dirumuskan sebagai berikut :

$$I \chi_p - \chi_q I = 0,208 \times \Delta^{1/2}$$

Keterangan :

χ_p = elektronegatifitas P

χ_q = elektronegatifitas Q

Pauling : harga $I \chi_p - \chi_q I = 1,7 \rightarrow$ merupakan batas antara ikatan ion dengan ikatan kovalen. Di bawah 1,7 merupakan ikatan kovalen dan di atas 1,7 merupakan Ikatan ionik.

ENERGI IKATAN

Contoh Soal :



Ditanyakan : a) Selisih elektronegatifitas H dengan Br
b) Jika elektronegatifitas H = 2,1, berapakah elektronegatifitas Br?

Jawab :

$$\begin{aligned} \Delta &= D_{\text{H-Br}} - \frac{1}{2} (D_{\text{H-H}} + D_{\text{Br-Br}}) \\ &= 88 - \frac{1}{2} (104 + 106) \\ &= 88 - 75 \\ &= 13 \text{ Kkal} \end{aligned}$$

ENERGI IKATAN

$$\begin{aligned} |X_{\text{H}} - X_{\text{Br}}| &= 0,208 \times \Delta^{1/2} \\ &= 0,208 \times 13^{1/2} \\ &= 0,208 \times 3,605 \\ &= 0,760 \end{aligned}$$

Karena elektronegativitas H = 2,1, maka elektronegativitas
Br = 2,1 + 0,76 = 2,86

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Hukum I Termodinamika : Hukum kekekalan masa dan energi, yaitu : energi tidak dapat diciptakan dan dimusnahkan.

Secara matematis dirumuskan sbb :

1. Bilamana dalam suatu sistim terjadi perubahan energi, maka besarnya perubahan energi ini ditentukan oleh dua faktor :
 - a. energi panas yang diserap (q)
 - b. usaha (kerja) yang dilakukan oleh sistim (w)

Untuk sistim yang menyerap panas $\rightarrow q$: positif (+)

Untuk sistim yang mengeluarkan panas $\rightarrow q$: negatif (-)

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Untuk sistim yang melakukan usaha (kerja) $\rightarrow w$:
positip

Jika usaha dilakukan terhadap sistim $\rightarrow w$: negatip

Energi sistim akan naik apabila : q (+) dan w (-)

Energi sistim akan berkurang apabila : q (-) dan w (+)

Berlaku :

$$\Delta E = q - w$$

ΔE = perubahan energi

q = energi panas yang diserap

w = usaha yang dilakukan oleh sistim

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

- Suatu usaha dilakukan oleh sistim apabila terjadi perubahan volume pada tekanan tetap.

$$w = P \cdot \Delta V$$

Jadi $\Delta E = q - P \cdot \Delta V \rightarrow P = \text{tekanan}$

$\Delta V = \text{perubahan volume}$

- Jika sistim berlangsung pada V dan P tetap, maka $\Delta V = 0$ dan $w = 0$, maka $\Delta E = q_v$ (pada P dan V tetap)

2. Hubungannya dengan entalpi (H)

Definisi entalpi :

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

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

- Jika P tetap, maka ΔH :

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= (E_2 + P_2 \cdot V_2) - (E_1 + P_1 \cdot V_1) \\ &= (E_2 - E_1) - (P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1) \\ &= (E_2 - E_1) + P (V_2 - V_1) \\ \Delta H &= \Delta E + P \cdot \Delta V\end{aligned}$$

Karena $\Delta E = q_p - P \cdot \Delta V$, maka :

$$\Delta H = q_p - P \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V$$

$$\Delta H = q_p$$

Jadi perubahan entalpi = perubahan panas yang terjadi
Pada (P,T tetap)

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Jika V tetap ($\Delta V = 0$), maka ΔH :

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= (E_2 + P_2 \cdot V_2) - (E_1 + P_1 \cdot V_1) \\ &= (E_2 - E_1) - (P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1) \\ &= (E_2 - E_1) + P (V_2 - V_1) \\ \Delta H &= \Delta E + P \cdot \Delta V\end{aligned}$$

Karena : $\Delta E = q_v$ dan $\Delta V = 0$, maka $\Delta H = q_v$

Jadi perubahan entalpi sama dengan perubahan panas

Yang terjadi pada (V,T tetap).

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

3. PENGUKURAN ΔH DAN ΔE

- a. Untuk reaksi-reaksi yang tidak ada perubahan volume berlaku $\Delta H = \Delta E$

Reaksi-reaksi yang berlangsung tanpa perubahan volume, adalah :

- Reaksi-reaksi gas yang tidak mengalami perubahan koefisien reaksi (koefisien sebelum = sesudah reaksi)



- Reaksi -reaksi dalam larutan atau zat padat (sebenarnya terjadi perubahan volume, tetapi sangat kecil dan diabaikan.

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

b. Reaksi-reaksi gas yang mengalami perubahan jumlah molekul

Dari persamaan gas ideal : $PV = nRT$

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT$$

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

maka : $\Delta H = \Delta E + \Delta n \cdot RT$

Keterangan :

ΔH = perubahan entalpi

ΔE = perubahan energi

Δn = perubahan jumlah molekul

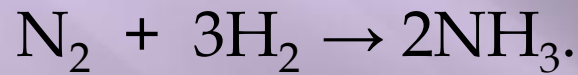
R = tetapan gas umum : 1,987 kalori/mol °K

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Contoh : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, maka $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$

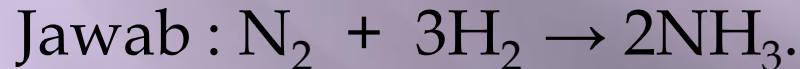
Contoh soal :

1. Pada reaksi :



Besarnya $\Delta E = -25,4$ Kkal/mol pada suhu 25°C .

Ditanyakan : ΔH .



$$\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n \cdot RT$$

$$= -25,4 + (-2) \cdot (1,987) (273 + 25)$$

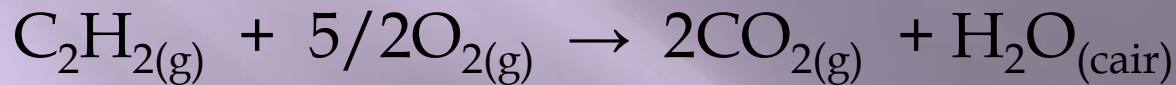
$$= -25.400 - 1184,252$$

$$= -26.584,252 = -26,58 \text{ Kkal/mol}$$

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

2. 1,5 mol gas etilen dibakar sempurna dalam kalorimeter pada suhu 25⁰C, energi panas yang dihasilkan 186 Kkal. Ditanyakan ΔH pada suhu tersebut.

Jawab :



$$\Delta n = 2 - (1 + 5/2) = -3/2 = -1,5$$

$$\Delta E = -186/1,5 = -124 \text{ Kkal/mol}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n \cdot RT$$

$$= -124.000 + (-3/2 \times 1,987 \times 298)$$

$$= -124.000 - 1566,078$$

$$= -125566,078 \text{ kal/mol}$$

$$= -125,566 \text{ Kkal/mol}$$

HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

HK. II. TERMODINAMIKA :

- ▣ TIDAK DIRUMUSKAN SECARA MATEMATIS
- ▣ DITERANGKAN BEBERAPA PERISTIWA YANG BERHUBUNGAN DENGAN HK KEDUA TERMODINAMIKA

1. **Proses Spontan dan Tak Spontan**

Proses Spontan : proses yang dapat berlangsung dengan sendirinya dan tidak dapat balik tanpa pengaruh dari luar . Contoh :

- a. Panas, selalu mengalir dari temperatur tinggi ke temperatur rendah.
- b. Gas mengalir dari tekanan tinggi ke tekanan rendah

HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

c. Air mengalir dari tempat yang tinggi ke tempat yang rendah.

Manfaat Proses Spontan :

- ▣ Energi panas dapat menggerakkan mesin panas
- ▣ Ekspansi gas dapat menggerakkan piston (motor bakar)
- ▣ Air terjun untuk menggerakkan turbin listrik.

Proses tak spontan : proses yang tidak dapat berlangsung tanpa pengaruh dari luar. Contoh : panas tak dapat mengalir dari suhu rendah ke suhu tinggi tanpa pengaruh dari luar.

HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

- ▣ Semua proses spontan berlangsung dari energi potensial tinggi ke energi potensial yang lebih rendah
- ▣ Reaksi kimia akan berlangsung secara spontan apabila reaksinya eksoterm. Jadi diikuti penurunan entalpi. Untuk hal ini entalpi sebagai energi potensial kimia.
- ▣ Jika entalpi reaktan lebih tinggi dari entalpi zat hasil, sehingga ΔH negatif, maka reaksi bersifat spontan.
- ▣ Reaksi endoterm dapat juga berlangsung spontan. Prosesnya berlangsung terus hingga tercapai keadaan setimbang.
contoh : air menguap secara spontan ke atmosfer. Jumlah air yang menguap = uap yang kembali mengembun.

HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

- ▣ Reaksi yang dapat balik juga dapat terjadi secara spontan. Contoh : H_2 bereaksi dengan Cl_2 membentuk HCl . Sebaliknya HCl akan terurai menjadi H_2 dan Cl_2 sampai terjadi keadaan setimbang.
- ▣ Proses menuju ke keadaan setimbang juga merupakan proses spontan.
- ▣ Kesimpulan : Semua perubahan spontan berlangsung dengan arah tertentu.

ENTROPI (s)

- ▣ Selain perubahan entalpi, perubahan kimia maupun fisika melibatkan perubahan dalam kekacaubalauan (disorder) relatif dari atom-atom, molekul-molekul ataupun ion-ion. Kekacaubalauan (ketidakteraturan) suatu sistim disebut ENTROPI.

HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

Contoh :

- ▣ Gas yang diwadahi dalam suatu labu 1 L memiliki entropi lebih besar daripada gas dengan kuantitas yang sama ditempatkan dalam labu 10 ml.
- ▣ Natrium Klorida dalam bentuk ion-ion gas mempunyai entropi lebih tinggi daripada bentuk kristal padat.
- ▣ Air (cair) pada suhu 0°C mempunyai entropi lebih tinggi dari pada es dengan temperatur yang sama.

Jumlah entropi di alam semesta selalu meningkat
Makin tidak teratur : S semakin meningkat.

ENERGI BEBAS (FREE ENERGY)

Proses spontan didasarkan atas 2 faktor, yaitu :

- ▣ H yang menurun
- ▣ ΔS yang meningkat

Untuk merumuskan dua faktor di atas diperlukan besaran yang disebut : Energi Bebas (F)

Rumus : $\Delta F = \Delta H - T.\Delta S$

Keterangan : ΔF = perubahan energi bebas

ΔH = perubahan entalpi

T = temperatur

ΔS = perubahan entropi (kal/der. mol)

ENERGI BEBAS

Apabila :

▣ $\Delta F < 0$, maka ΔS meningkat, terjadi proses spontan

▣ $\Delta F = 0$, maka $\Delta H = T.\Delta S$, terjadi proses setimbang

$$\Delta H - T.\Delta S = 0$$

$$\Delta H = T.\Delta S$$

$$\Delta S = \Delta H / T$$

Contoh : Hitung energi bebas pembentukan amoniak, dimana diketahui ΔH pembentukan 1 mol NH_3 adalah $-46,11 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S \text{ NH}_3 = 0,1923 \text{ kJ/mol. }^\circ\text{K}$. Suhu : 25°C
 $\Delta S. \text{N}_2 = 0,1915 \text{ kJ/mol. }^\circ\text{K}$ dan $\Delta S. \text{H}_2 = 0,1306 \text{ kJ/mol. }^\circ\text{K}$

Jawab : Persamaan reaksi : $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{NH}_{3(\text{g})}$

Untuk pembentukan 2 mol NH_3 maka $\Delta H = 2 \times (-46,11)$
 $= -92,22 \text{ kJ}$

ENERGI BEBAS

$$\begin{aligned} T.\Delta S &= 298 (\sum S \text{ produk} - \sum S \text{ pereaksi}) \\ &= 298 \{ 2 \times (0,1923) \} - \{ 0,1915 + 3 (0,1306) \} \\ &= 298 (0,3846 - 0,5833) \\ &= - 59,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Jadi } \Delta F &= \Delta H - T.\Delta S \\ &= -92,22 - (-59,2) = -33,0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

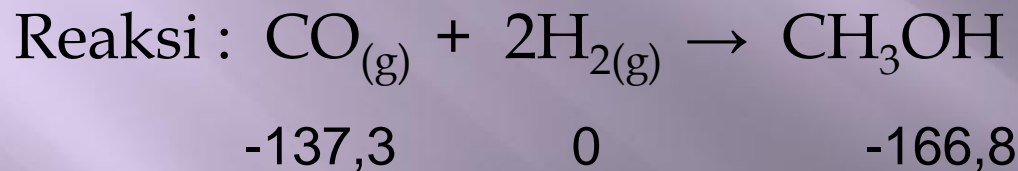
Sehingga untuk pembentukan 1 mol $\text{NH}_3 \rightarrow$

$$\Delta F = -33/2 \text{ kJ} = -16,5 \text{ kJ}$$

ENERGI BEBAS

Hitung ΔF untuk reaksi antara CO dan H₂ yang menghasilkan CH₃OH (metanol). Diketahui : ΔF . CO = -137,3 kJ/mol, ΔF . H₂ = 0 kJ/mol dan ΔF . CH₃OH = -166,8 kJ/mol.

Jawab :



$$\begin{aligned}\Delta F &= -166,8 - \{ -137,3 + 2 \times (0) \} \\ &= -29,5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

HUKUM KETIGA TERMODINAMIKA

Pernyataan Hukum Ketiga Termodinamika :

- ▣ Suatu kristal sempurna pada temperatur nol mutlak mempunyai keteraturan sempurna → entropinya adalah nol.
- ▣ Entropi suatu zat yang dibandingkan dengan entropinya dalam suatu bentuk kristal sempurna pada nol mutlak, disebut Entropi Mutlak
- ▣ Makin tinggi temperatur zat, makin besar entropi mutlaknya