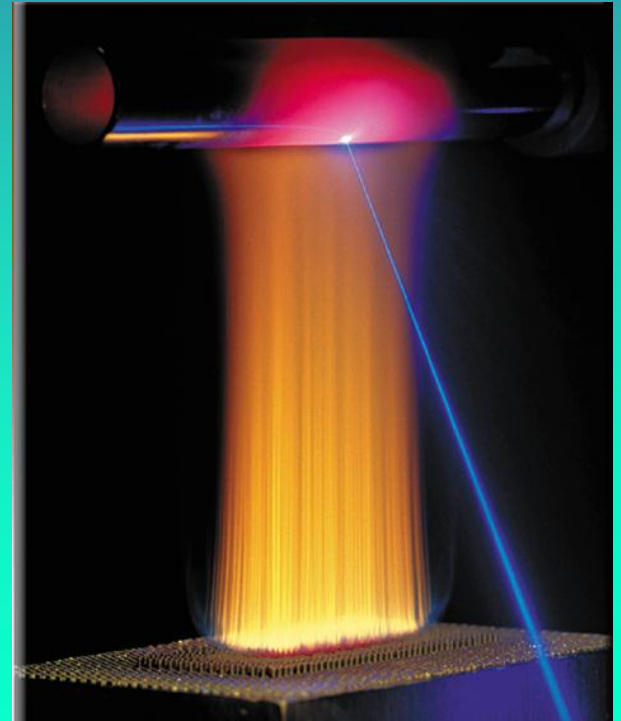
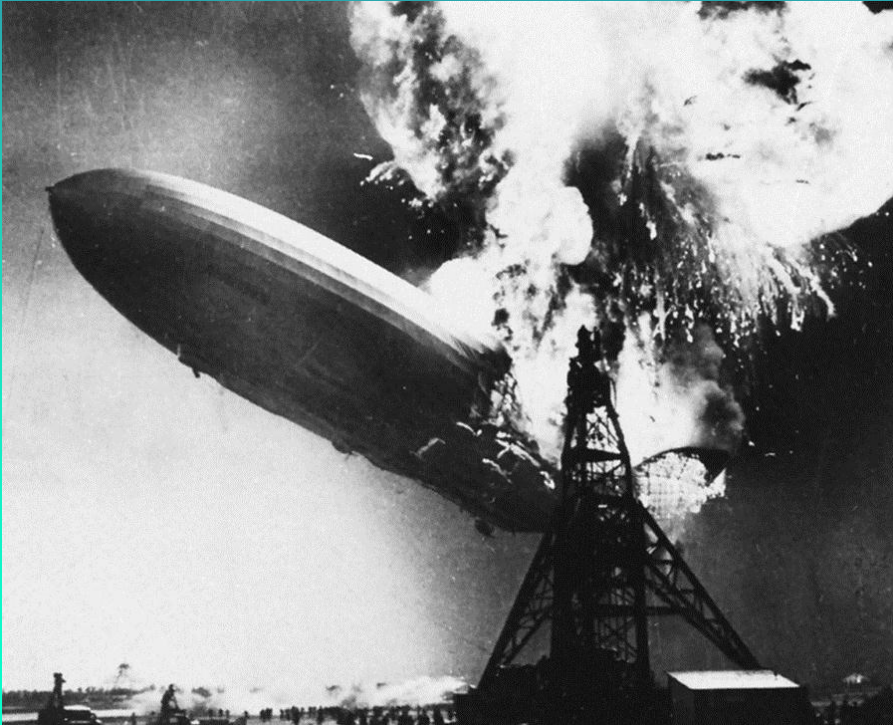


TERMOKIMIA



TERMOKIMIA

PENGERTIAN

ilmu kimia yang mempelajari perubahan kalor atau panas suatu zat yang menyertai suatu reaksi atau proses kimia dan fisika disebut *termokimia*.

HAL-HAL YANG DIPELAJARI

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

BAHAN KAJIAN TERMOKIMIA

- Bahan kajian termokimia adalah penerapan hukum kekekalan energi dan hukum termodinamika I dalam bidang kimia
- Hukum kekekalan energi berbunyi :
 1. *Energi tidak dapat diciptakan dan tidak dapat dimusnahkan.*
 2. *Energi dapat berubah bentuk menjadi energi lain.*
- Hukum termodinamika I berbunyi :

“Jumlah total energi dalam alam semesta konstan atau tetap”

SISTEM DAN LINGKUNGAN

- Dalam termokimia ada dua hal yang perlu diperhatikan yang menyangkut perpindahan energi, yaitu *sistem* dan *lingkungan*.
- Segala sesuatu yang menjadi pusat perhatian dalam mempelajari perubahan energi dan berubah selama proses berlangsung disebut **sistem**.
- sedangkan hal-hal yang tidak berubah selama proses berlangsung dan yang membatasi sistem dan dapat mempengaruhi sistem disebut **lingkungan**.

SISTEM

Berdasarkan interaksinya dengan lingkungan, sistem dibedakan menjadi tiga macam, yaitu :

- **Sistem Terbuka**

Sistem terbuka adalah suatu sistem yang memungkinkan terjadi perpindahan energi dan zat (materi) antara lingkungan dengan sistem. Pertukaran materi artinya ada hasil reaksi yang dapat meninggalkan sistem (wadah reaksi), misalnya gas, atau ada sesuatu dari lingkungan yang dapat memasuki sistem.

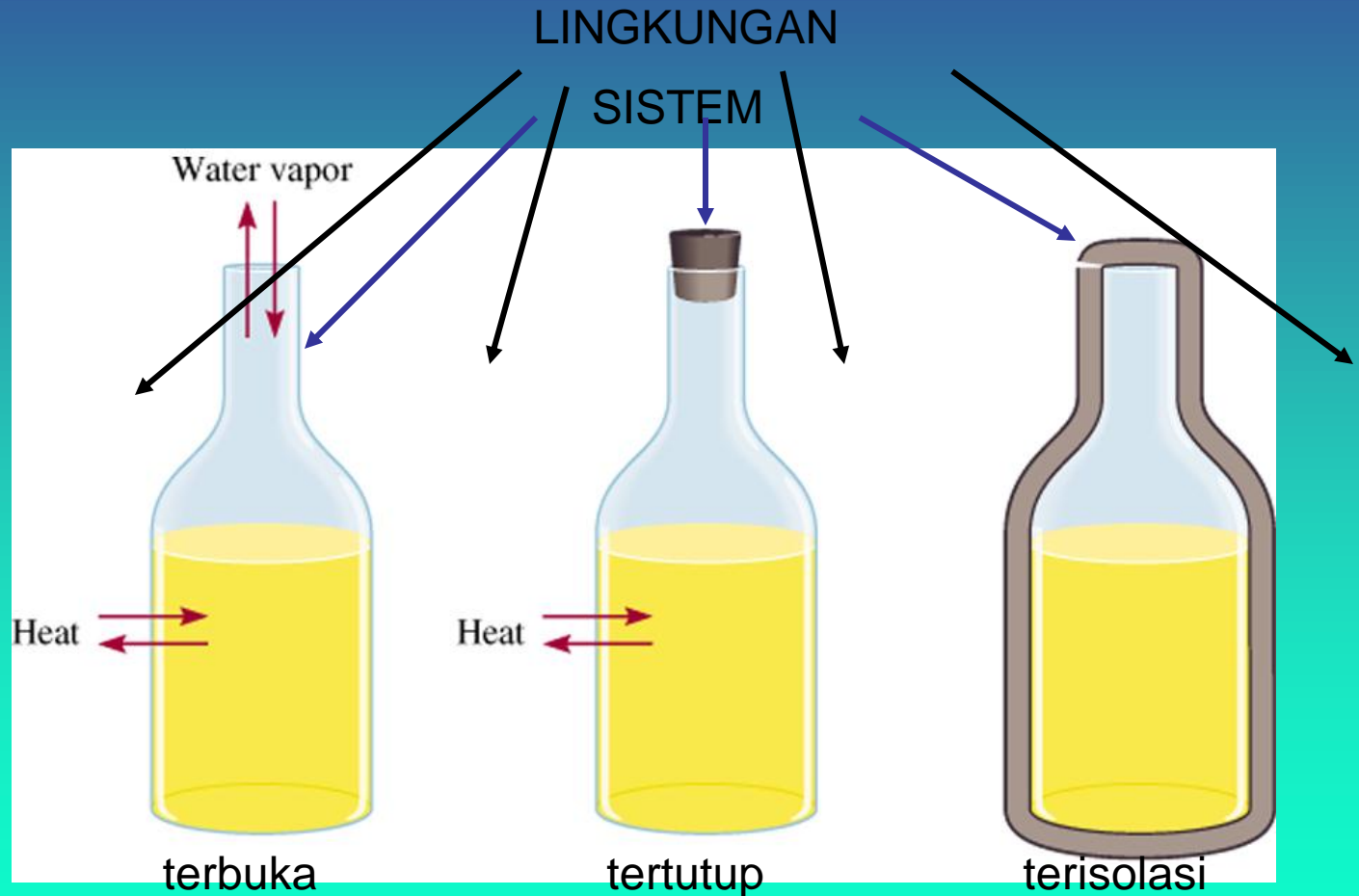
- **Sistem Tertutup**

Suatu sistem yang antara sistem dan lingkungan dapat terjadi perpindahan energi, tetapi tidak dapat terjadi pertukaran materi disebut sistem tertutup.

- **Sistem Terisolasi**

Sistem terisolasi merupakan sistem yang tidak memungkinkan terjadinya perpindahan energi dan materi antara sistem dengan lingkungan.

Sistem adalah bagian tertentu dr alam yg menjadi perhatian kita.



Perpindahan:

massa & energi

energi

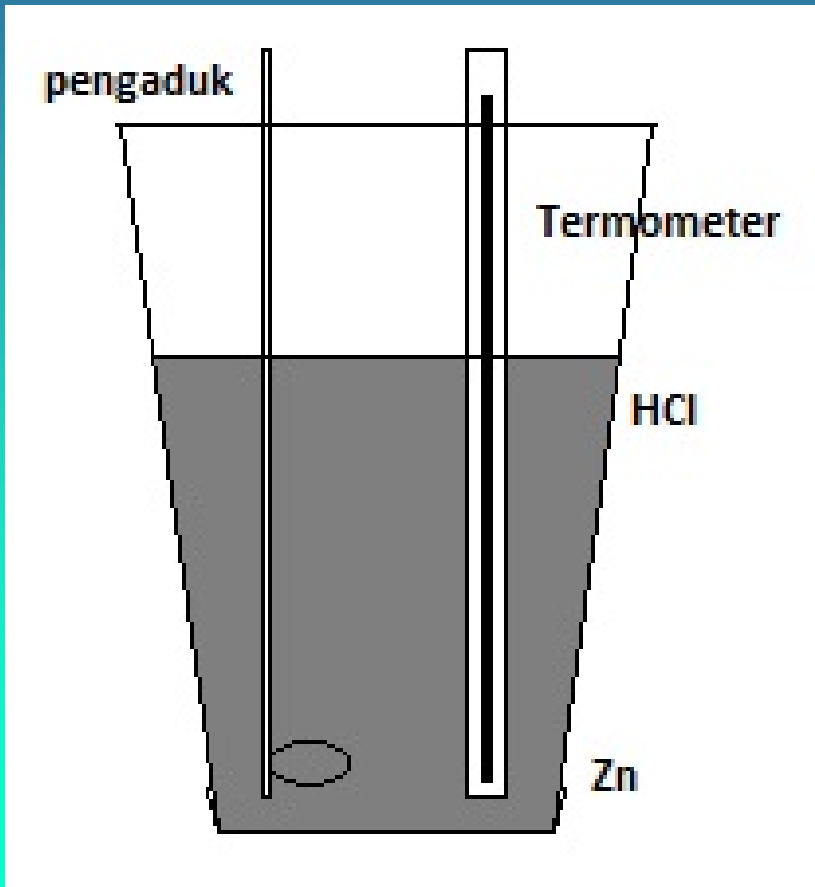
tdk terjadi apa2

PERCOBAAN

Seng dan Asam Klorida

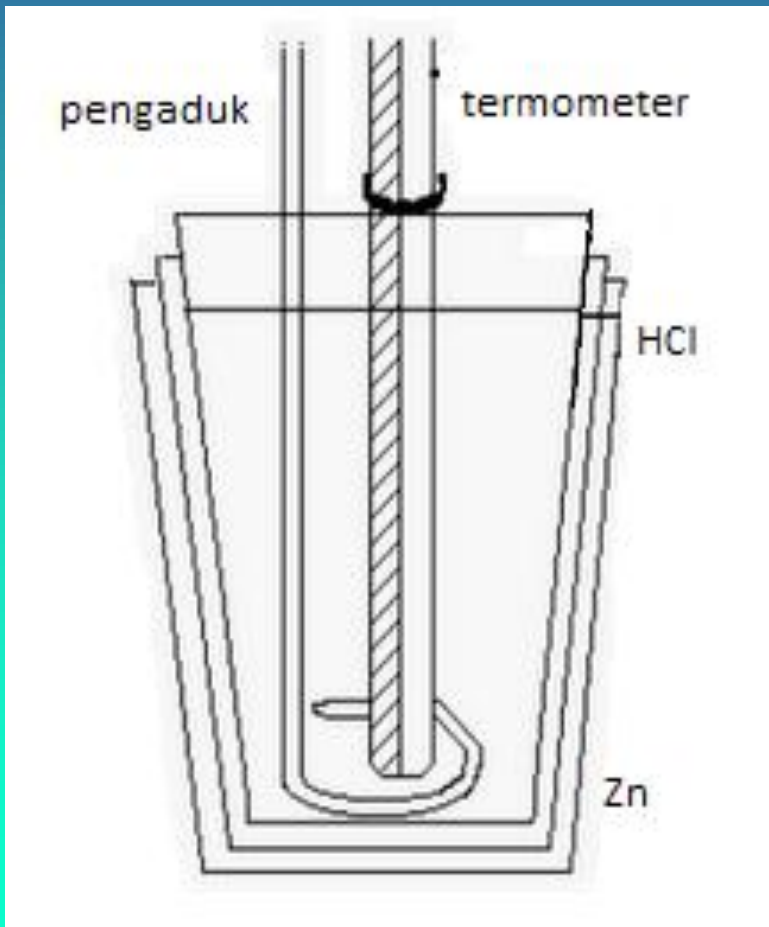


Percobaan antara Seng dan Asam Klorida Percobaan I



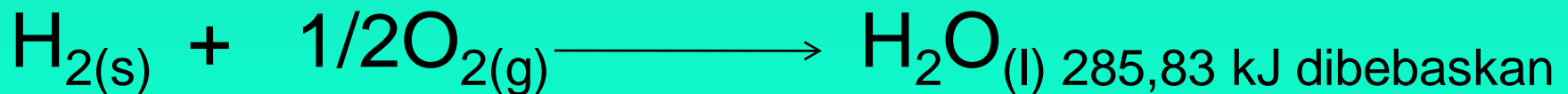
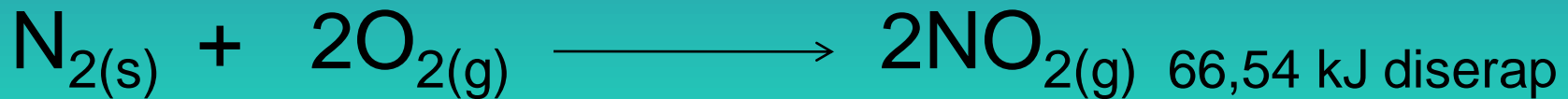
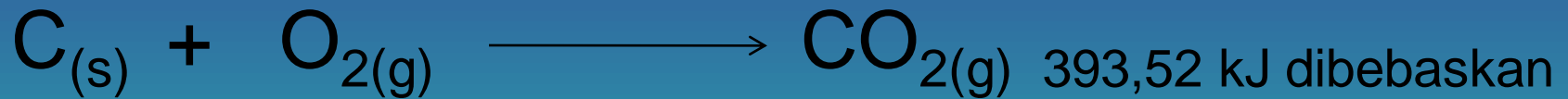
- Pada percobaan ini, kalor yang dibebaskan sebesar 59 KJ/mol
- Sistemnya adalah logam Zn dan larutan HCl
- Percobaan ini merupakan sistem terbuka
- Lingkungan dalam percobaan ini antara lain : udara sekitar, termometer, pengaduk, dan gelas kimia.

Percobaan antara Seng dan Asam Klorida Percobaan II



- Pada percobaan ini, kalor yang dibebaskan sebesar 60,1 kJ/mol
- Sistemnya adalah logam Zn dan larutan HCl
- Percobaan ini merupakan sistem tertutup
- Lingkungan dalam percobaan ini antara lain : udara sekitar, termometer, pengaduk, gelas kimia, gelas plastik sebagai insulator

Persamaan Termokimia

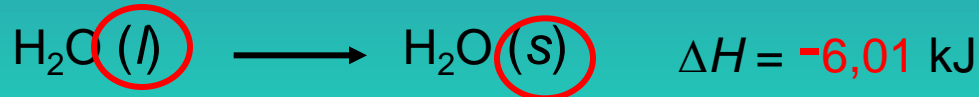


Persamaan Termokimia

- Koefisien stoikiometri selalu menunjukkan jumlah mol zat



- Ketika kita membalik suatu persamaan, kita mengubah peran reaktan dan produk, ΔH sama tetapi berubah tanda

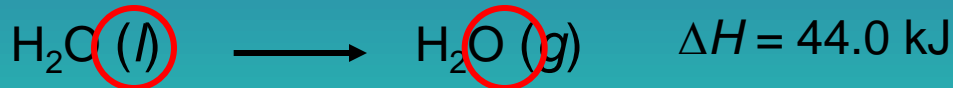
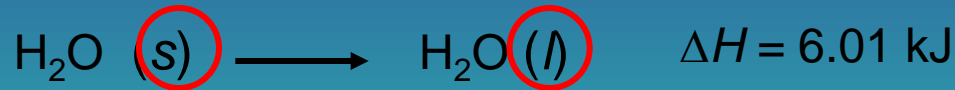


- Jika kita mengalikan kedua ruas persamaan termokimia dg suatu faktor n , maka ΔH jg harus berubah dg faktor yg sama n .



Persamaan Termokimia

- Kita harus selalu menuliskan wujud fisis semua reaktan dan produk, karena akan membantu penentuan perubahan entalpi yg sesungguhnya.



Berapa kalor dihasilkan jika 266 g fosfor putih (P_4) dibakar di udara?



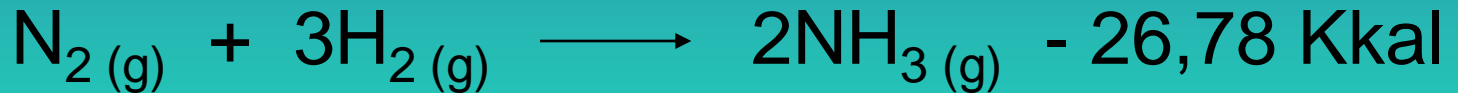
$$266 \text{ g } \cancel{\text{P}_4} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol P}_4}}{123,9 \cancel{\text{ g P}_4}} \times \frac{3.013 \text{ kJ}}{1 \cancel{\text{ mol P}_4}} = 6.470 \text{ kJ}$$

REAKSI EKSOTERM DAN ENDOTERM

1. REAKSI EKSOTERM

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

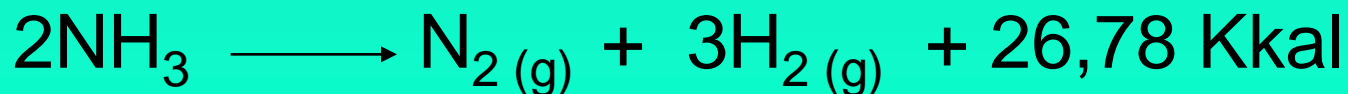
Contoh :



2. REAKSI ENDOTERM

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

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 pembakaran CH_4 (g) menjadi CO_2 (g) dan H_2O (g) Pada temperatur 298 °K, bila diketahui pada temperatur tersebut : $\Delta H. \text{CH}_4 = -74,873 \text{ KJ mol}^{-1}$;

$\Delta H. \text{O}_2 = 0,00 \text{ KJ mol}^{-1}$, $\Delta H. \text{H}_2\text{O} = -241,827 \text{ KJ mol}^{-1}$, $\Delta H. \text{CO}_2 = -393,522 \text{ KJ mol}^{-1}$

PERUBAHAN ENTALPI (ΔH)

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



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

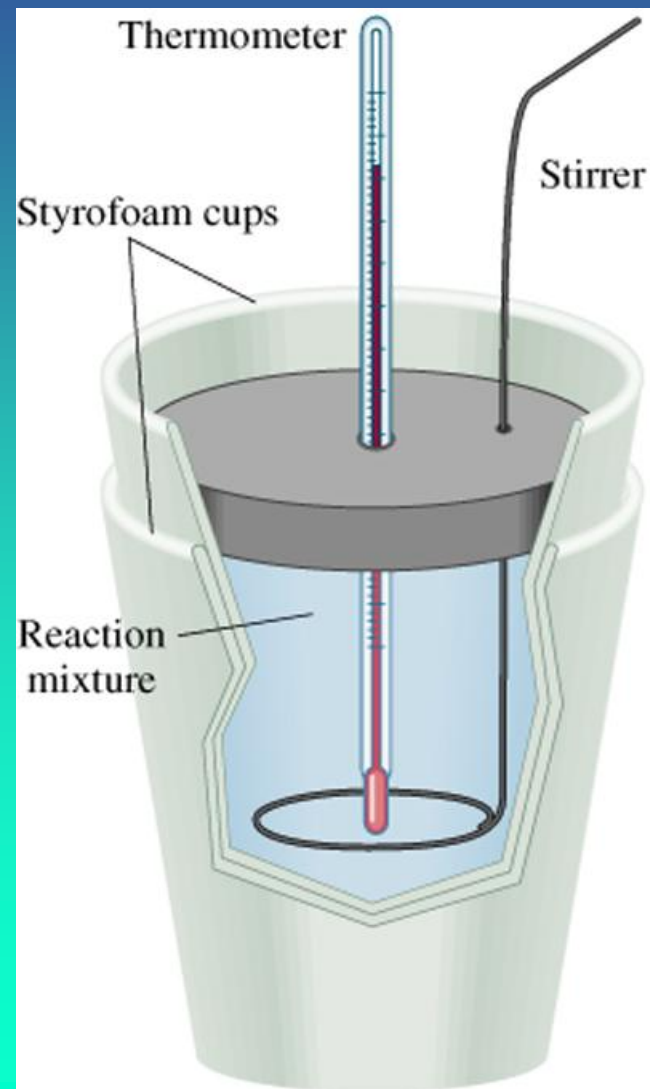
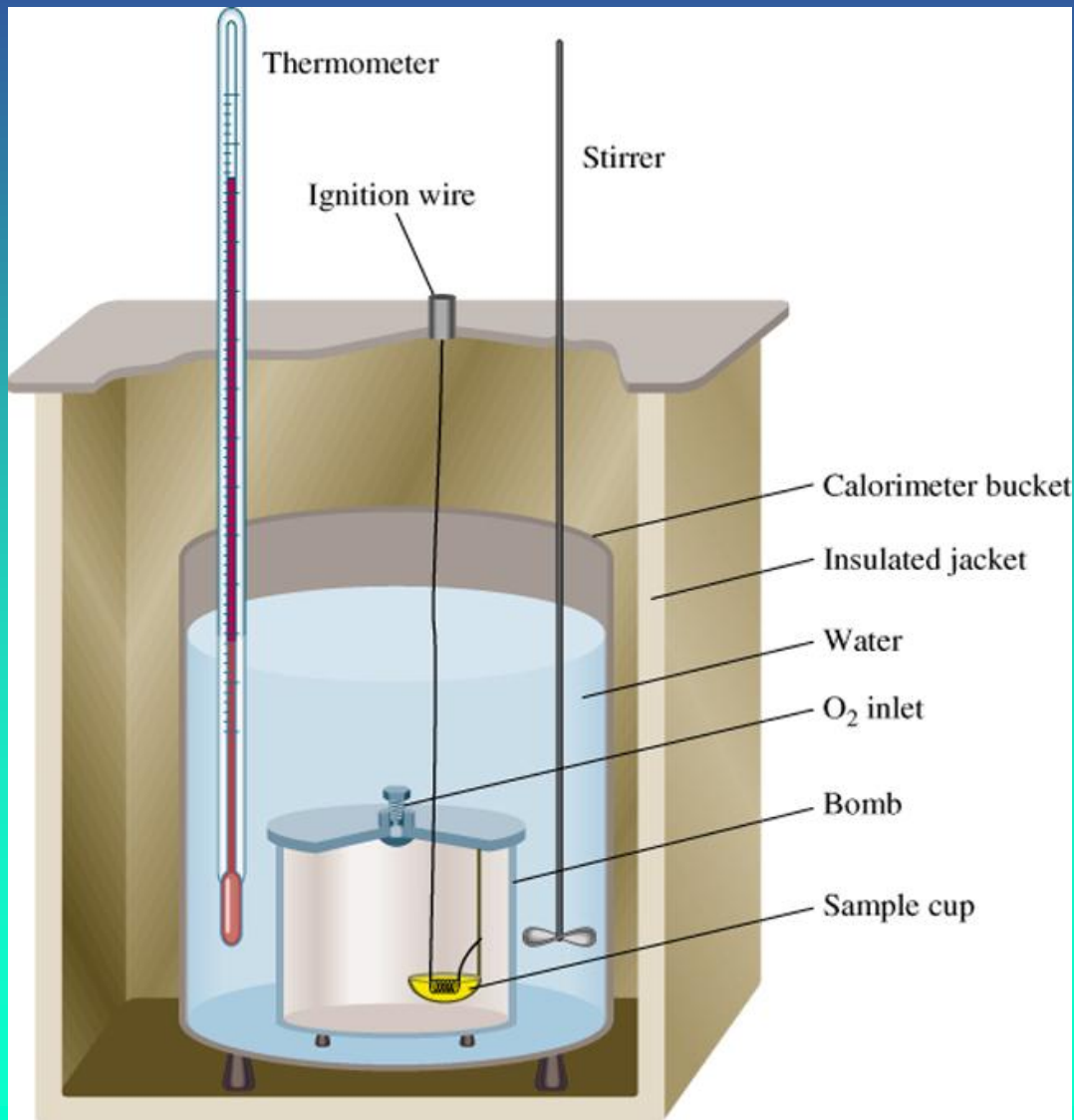
$$\Delta H = \{- 393,522 + (2 \times (- 241,827))\} - \{- 74,873 + (2 \times 0,000)\}$$

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

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 $200 \text{ Kkal / gr derajat}$. 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 $\Delta H = - 93,414 \text{ Kkal}$

PENGUKURAN PANAS REAKSI

q kalorimetri ; azas black ($q_{\text{lepas}} = q_{\text{terima}}$)

$$Q = w c \Delta t$$
$$= C \Delta T$$

Suhu naik : Ekso $\Delta H(-)$; Suhu turun: Endo,
 $\Delta H (+)$



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

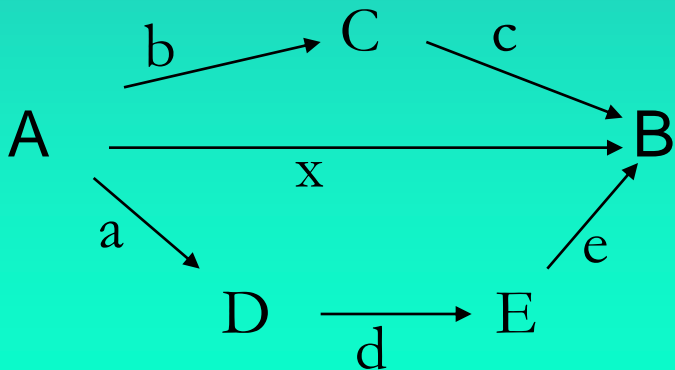
b) Lewat D dan E



Maka berlaku hubungan :

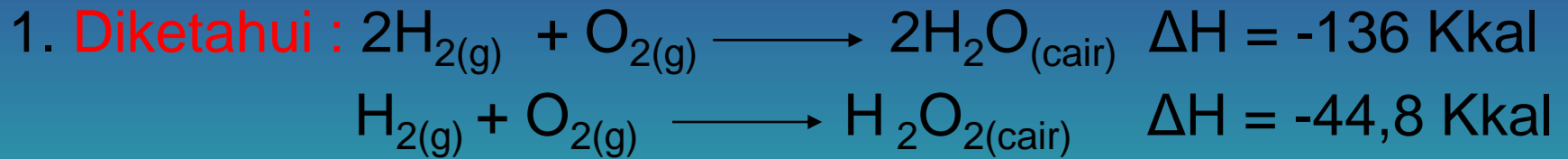
$$x = b + c = a + d + e$$

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



HUKUM HESS

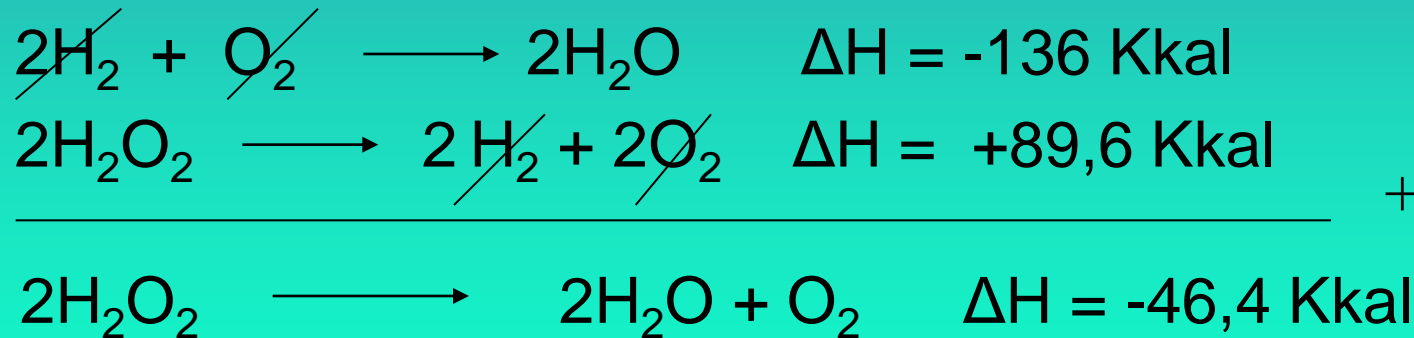
Contoh soal :



Hitung ΔH untuk reaksi :



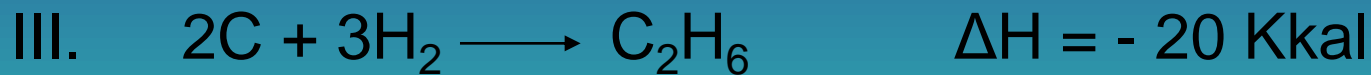
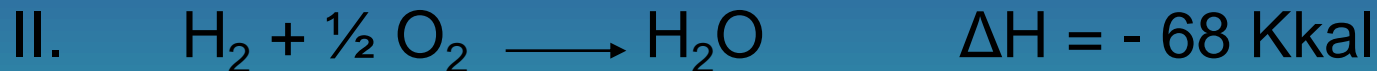
Jawab :



Pertemuan ke-2

HUKUM HESS

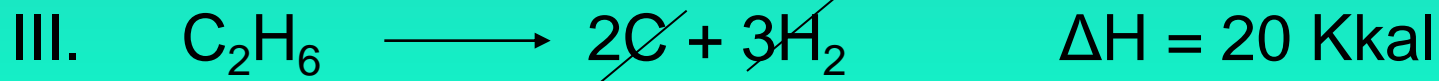
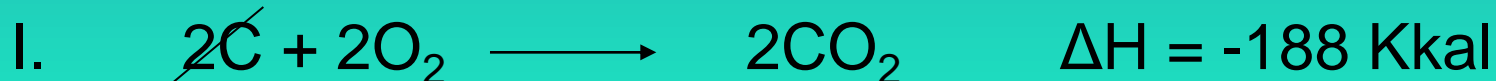
2. Diketahui :



Ditanyakan : berapa ΔH pada reaksi pembakaran C_2H_6 :



Jawab :



+



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

JENIS PERUBAHAN ENTALPI

1. Perubahan entalpi pembentukan (ΔH_f)
2. Perubahan entalpi penguraian (ΔH_d)
3. Perubahan entalpi pembakaran (ΔH_c)
4. Perubahan entalpi netralisasi (ΔH_{net})

**Senyawa yang dibentuk, diuraikan
dibakar dan reaksi asam basa harus 1 mol**



Karena tidak terdapat cara untuk mengukur nilai absolut dari entalpi suatu zat, haruskah dilakukan pengukuran pada perubahan entalpi dari setiap reaksi yg terjadi?

Entalpi Pembentukan Standar (ΔH_f^0) adalah perubahan kalor yang dihasilkan ketika **1 mol** suatu senyawa dibentuk dari **unsur-unsurnya** pada tekanan 1 atm.

Entalpi pembentukan standar setiap unsur dalam bentuknya yang paling stabil adalah nol.

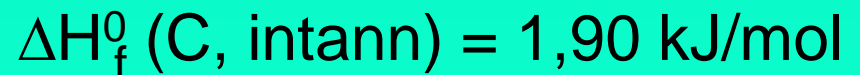
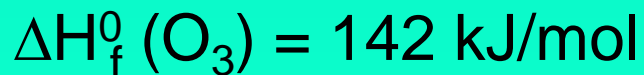
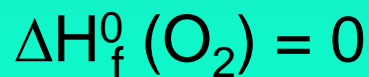


TABLE 6.4
Standard Enthalpies of Formation of Some Inorganic Substances at 25°C

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(<i>s</i>)	0	H ₂ O ₂ (<i>l</i>)	-187.6
AgCl(<i>s</i>)	-127.0	Hg(<i>l</i>)	0
Al(<i>s</i>)	0	I ₂ (<i>s</i>)	0
Al ₂ O ₃ (<i>s</i>)	-1669.8	HI(<i>g</i>)	25.9
Br ₂ (<i>l</i>)	0	Mg(<i>s</i>)	0
HBr(<i>g</i>)	-36.2	MgO(<i>s</i>)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO ₃ (<i>s</i>)	-1112.9
C(diamond)	1.90	N ₂ (<i>g</i>)	0
CO(<i>g</i>)	-110.5	NH ₃ (<i>g</i>)	-46.3
CO ₂ (<i>g</i>)	-393.5	NO(<i>g</i>)	90.4
Ca(<i>s</i>)	0	NO ₂ (<i>g</i>)	33.85
CaO(<i>s</i>)	-635.6	N ₂ O ₄ (<i>g</i>)	9.66
CaCO ₃ (<i>s</i>)	-1206.9	N ₂ O(<i>g</i>)	81.56
Cl ₂ (<i>g</i>)	0	O(<i>g</i>)	249.4
HCl(<i>g</i>)	-92.3	O ₂ (<i>g</i>)	0
Cu(<i>s</i>)	0	O ₃ (<i>g</i>)	142.2
CuO(<i>s</i>)	-155.2	S(rhombic)	0
F ₂ (<i>g</i>)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(<i>g</i>)	-271.6	SO ₂ (<i>g</i>)	-296.1
H(<i>g</i>)	218.2	SO ₃ (<i>g</i>)	-395.2
H ₂ (<i>g</i>)	0	H ₂ S(<i>g</i>)	-20.15
H ₂ O(<i>g</i>)	-241.8	ZnO(<i>s</i>)	-348.0
H ₂ O(<i>l</i>)	-285.8		

1. Perubahan entalpi pembentukan (ΔH_f)

adalah perubahan entalpi pembentukan 1 mol senyawa dari unsurnya.

[ΔH_f beberapa unsur telah ditabelkan.]

Misal :	ΔH_f	$\text{CH}_3\text{OH (l)}$	= - 200,6 kJ/mol
	ΔH_f	$\text{Fe(OH)}_3 \text{ (s)}$	= - 823 kJ/mol
	ΔH_f	$\text{KMnO}_4 \text{ (s)}$	= - 837,2 KJ/mol
	ΔH_f	$\text{CHCl}_3 \text{ (s)}$	= - 103,14 kJ/mol

Penulisan persamaannya sebagai berikut :

Persamaan termokimianya

- $C(s) + 2H_2(g) + 1/2O_2 \rightarrow CH_3OH_{(l)}$, $\Delta H = -200,6$ kJ
- $Fe(s) + 3/2 O_2(g) + 3/2 H_2(g) \rightarrow Fe(OH)_3(s)$ $\Delta H = -823$ kJ
- $K(s) + Mn(s) + 2O_2(g) \rightarrow KMnO_4(s)$ $\Delta H = -837,2$ kJ
- $C(s) + 1/2 H_2(g) + 3/2 Cl_2(g) \rightarrow CHCl_3(s)$, $\Delta H = -103,14$ kJ

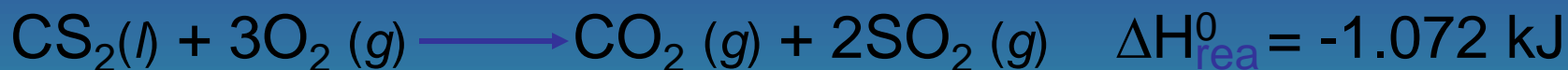
Tulis persamaan pembentukan 2 mol air dengan membebaskan 136,6 kkal

Persamaan termokimia :





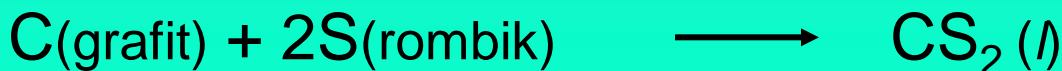
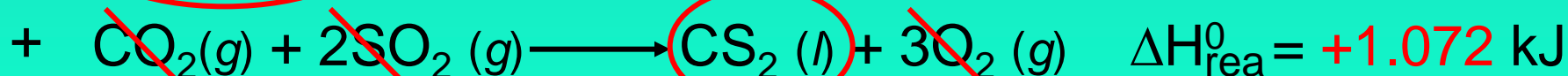
Hitung entalpi pembentukan standar dari $\text{CS}_2(l)$ dimana:



1. Tuliskan entalpi pembentukan standar untuk CS_2



2. Tambahkan reaksi yg diberikan shg hasilnya merupakan reaksi yg diharapkan.



$$\Delta H_{\text{rea}}^0 = -393,5 + (2 \times -296,1) + 1.072 = 86,3 \text{ kJ}$$



Benzana (C_6H_6) terbakar diudara dan menghasilkan karbon dioksida dan air cair. Berapakah panas yang dilepaskan per mol oleh pembakaran benzana? Entalpi pembentukan standar benzana adalah $49,04 \text{ kJ/mol}$. $\Delta H^0_f CO_2 = -393,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^0_f H_2O = -187,6 \text{ kJ/mol}$



$$\Delta H^0_{\text{rea}} = \sum n\Delta H^0_f(\text{produk}) - \sum m\Delta H^0_f(\text{reaktan})$$

$$\Delta H^0_{\text{rea}} = [12\Delta H^0_f(CO_2) + 6\Delta H^0_f(H_2O)] - [2\Delta H^0_f(C_6H_6)]$$

$$\Delta H^0_{\text{rea}} = [12 \times -393,5 + 6 \times -187,6] - [2 \times 49,04] = -5.946 \text{ kJ}$$

$$\frac{-5.946 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -2973 \text{ kJ/mol } C_6H_6$$

$$Q = +2973 \text{ kJ/mol}$$

2. Perubahan entalpi penguraian [ΔH_d]

- Adalah perubahan entalpi pada penguraian 1 mol senyawa menjadi unsur unsurnya.

[merupakan kebalikan dari perubahan entalpi pembentukan]

Misal : $\Delta H_f \text{ CO}_2 = - 393,5 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_d \text{ CO}_2 = +393,5 \text{ kJ/mol}$

Persamaan termonya :



3. Perubahan entalpi pembakaran[ΔH_c]

- Adalah perubahan entalpi pada pembakaran 1 mol zat.

Misal :

* ΔH pembakaran $\text{CH}_4 = 112 \text{ kkal/mol}$

Persamaan termonya

* Perhatikan persamaan termokimia berikut :



Tentukan $\Delta H_c = \dots\dots\dots$

ΔH REAKSI DAPAT DIHITUNG DENGAN BEBERAPA CARA



1. DENGAN ALAT KALORIMETER
2. DENGAN HUKUM HESS
3. DENGAN MENGGUNAKAN DATA
 ΔH_f ZAT
4. DENGAN DATA ENERGI IKAT.

ENERGI IKATAN

PENGGERTIAN

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 :

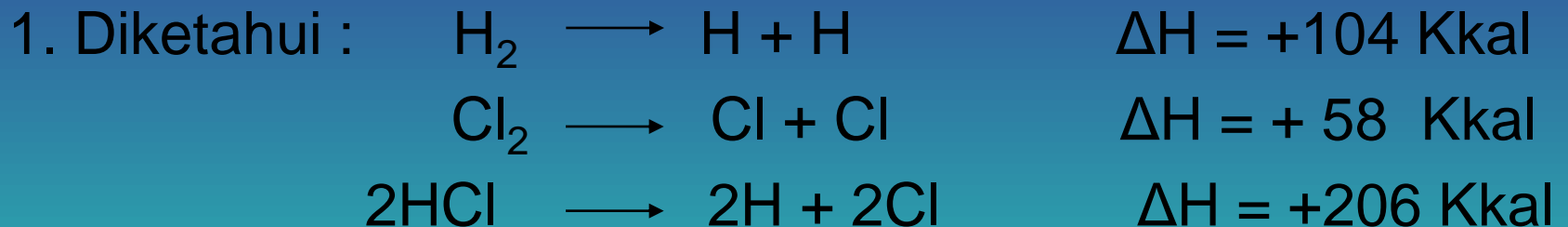
ENERGI IKATAN

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

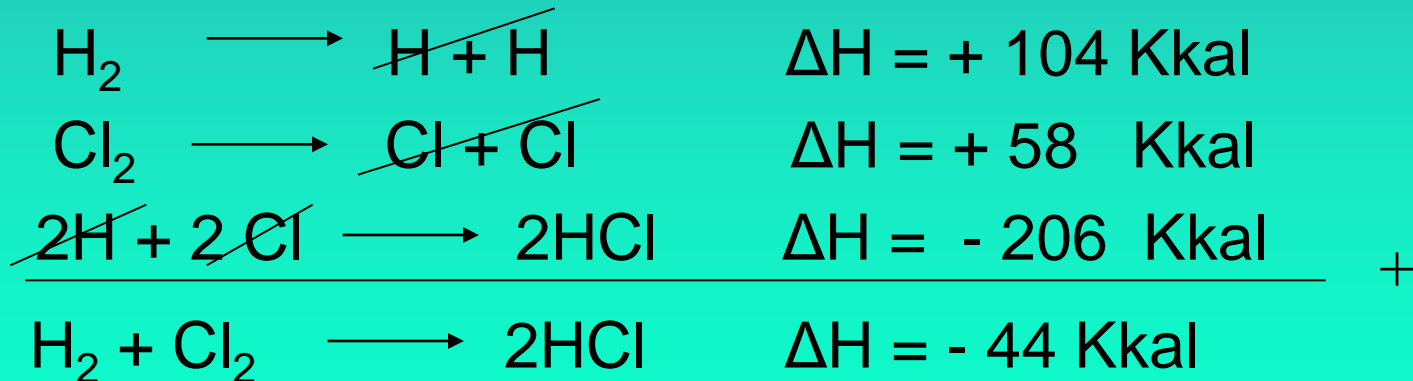
CONTOH SOAL



Ditanyakan : ΔH pada reaksi berikut :



Jawab :



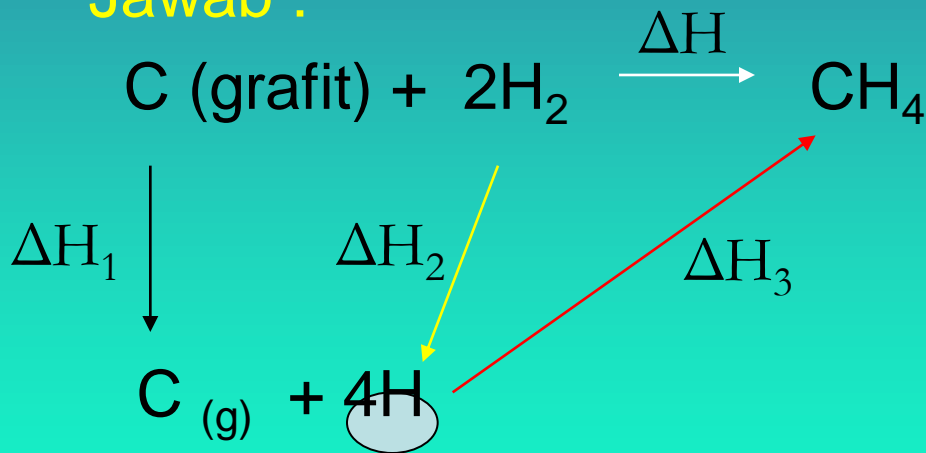
Jadi $\Delta\text{H} = - 44 \text{ Kkal}$

ENERGI IKATAN

2. Diketahui : ΔH pembentukan $\text{CH}_4(g)$ = $-17,9$ KJ/mol
 ΔH penguapan C (grafit) = $+170$ KJ/mol
 ΔH disosiasi H_2 = $+104$ KJ/mol

Ditanyakan : energi ikatan rata-rata C – H ?

Jawab :



Menurut Hk. Hess $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$-17,9 = +170 + (2 \times 104) + \Delta H_3$$

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

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

ΔH_3 merupakan energi ikatan 4 x (C-H). Jadi energi ikatan

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

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 :

$$| X_p - X_q | = 0,208 \times \Delta^{1/2}$$

Keterangan :

X_p = elektronegatifitas P

X_q = elektronegatifitas Q

Pauling : harga $| X_p - X_q | = 1,7 \rightarrow$ 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) $\rightarrow w$: positif

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

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).

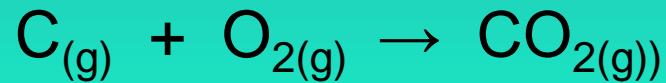
HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

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

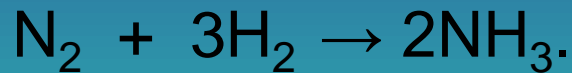
R = tetapan gas umum : 1,987 kalori/mol °K

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Contoh : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, maka $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$

Contoh soal :

1. Pada reaksi :



Besarnya $\Delta E = -25,4$ Kkal/mol pada suhu $25^{\circ}C$.

Ditanyakan : ΔH .



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

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

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

$$= -25.400 - 1184,252$$

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

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.

Perubahan Entropi dalam suatu Sistem (ΔS_{sis})

Entropi reaksi standar ($\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}}$) adalah perubahan entropi untuk reaksi yang terjadi pada 1 atm dan 25°C.



$$\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}} = [cS^{\circ}(\text{C}) + dS^{\circ}(\text{D})] - [aS^{\circ}(\text{A}) + bS^{\circ}(\text{B})]$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}} = \Sigma nS^{\circ}(\text{produk}) - \Sigma mS^{\circ}(\text{reaktan})$$



Berapakah perubahan entropi standar untuk reaksi $2\text{CO} (g) + \text{O}_2 (g) \longrightarrow 2\text{CO}_2 (g)$ pada 25°C?

$$S^{\circ}(\text{CO}) = 197,9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^{\circ}(\text{CO}_2) = 213,6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^{\circ}(\text{O}_2) = 205,0 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}} = 2 \times S^{\circ}(\text{CO}_2) - [2 \times S^{\circ}(\text{CO}) + S^{\circ}(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}} = 427,2 - [395,8 + 205,0] = -173,6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

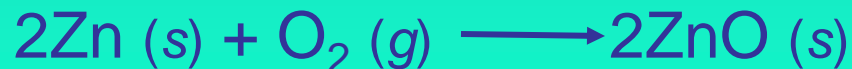
Perubahan Entropi dalam Sistem (ΔS_{sis})

Ketika gas-gas dihasilkan (atau dipergunakan)

- Jika reaksi menghasilkan gas lebih banyak dibandingkan yang dipergunakan, $\Delta S^0 > 0$.
- Jika jumlah total molekul gas berkurang, $\Delta S^0 < 0$.
- Jika tidak ada perubahan bersih dalam jumlah total molekul gas, maka ΔS^0 bisa positif atau negatif TETAPI ΔS^0 nilainya akan kecil.

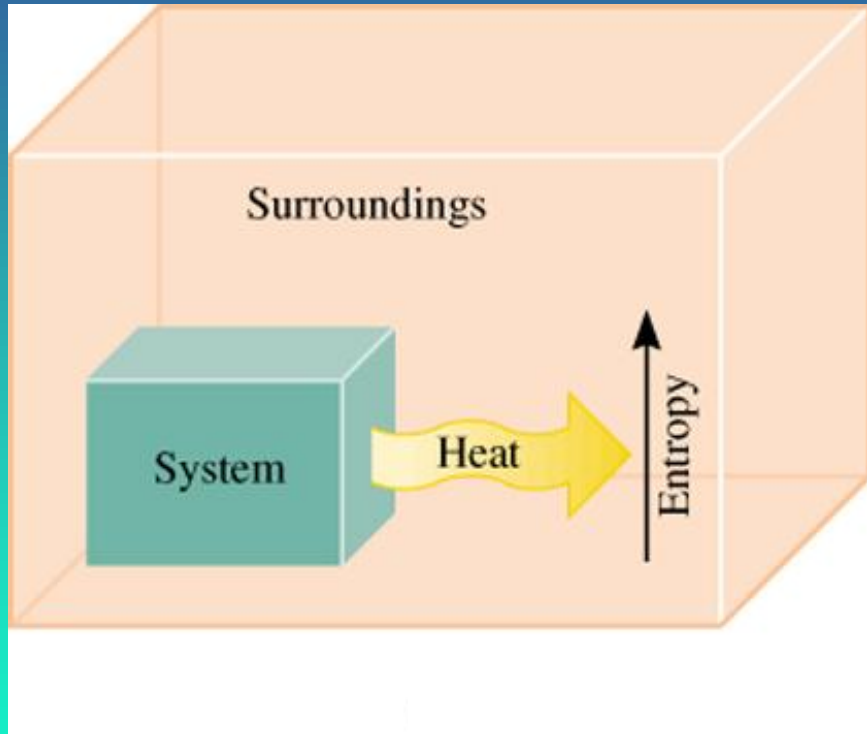


Tentukan tanda dari perubahan entropi untuk reaksi



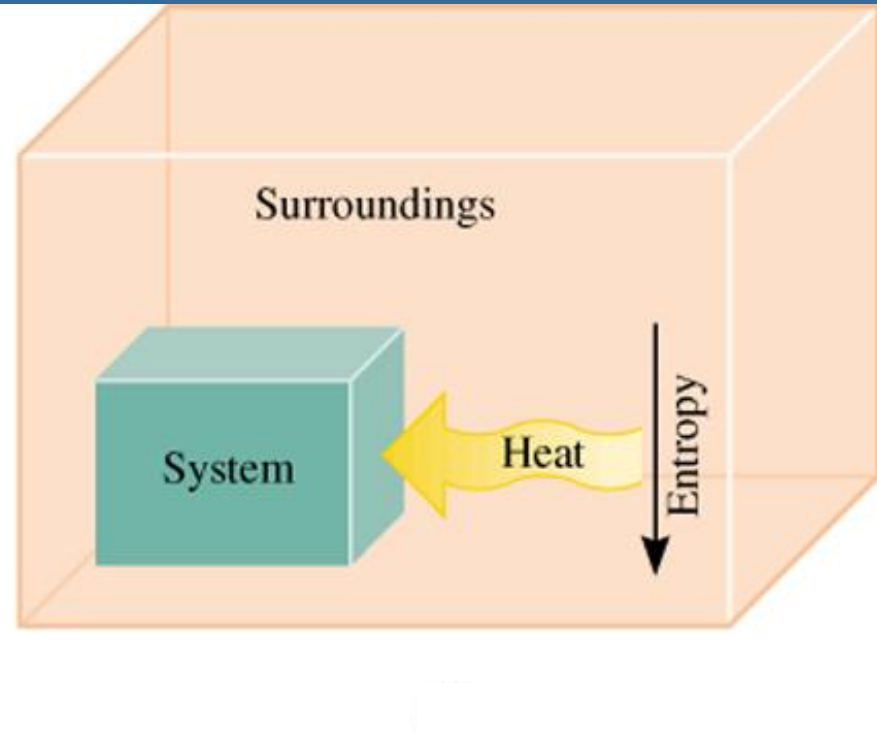
Jumlah total molekul gas berkurang, ΔS bertanda negatif.

Perubahan Entropi dalam Lingkungan (ΔS_{ling})



Proses Eksotermik

$$\Delta S_{\text{ling}} > 0$$



Proses Endotermik

$$\Delta S_{\text{ling}} < 0$$

Memperkirakan Nilai S° Relatif Sistem

- Berdasarkan pengamatan level molekuler kita bisa memperkirakan entropi zat akibat pengaruh
 1. Perubahan temperatur
 2. Keadaan fisik dan perubahan fasa
 3. Pelarutan solid atau liquid
 4. Pelarutan gas
 5. Ukuran atom atau kompleksitas molekul

1. Perubahan Temperatur

- S° meningkat seiring dengan kenaikan temperatur

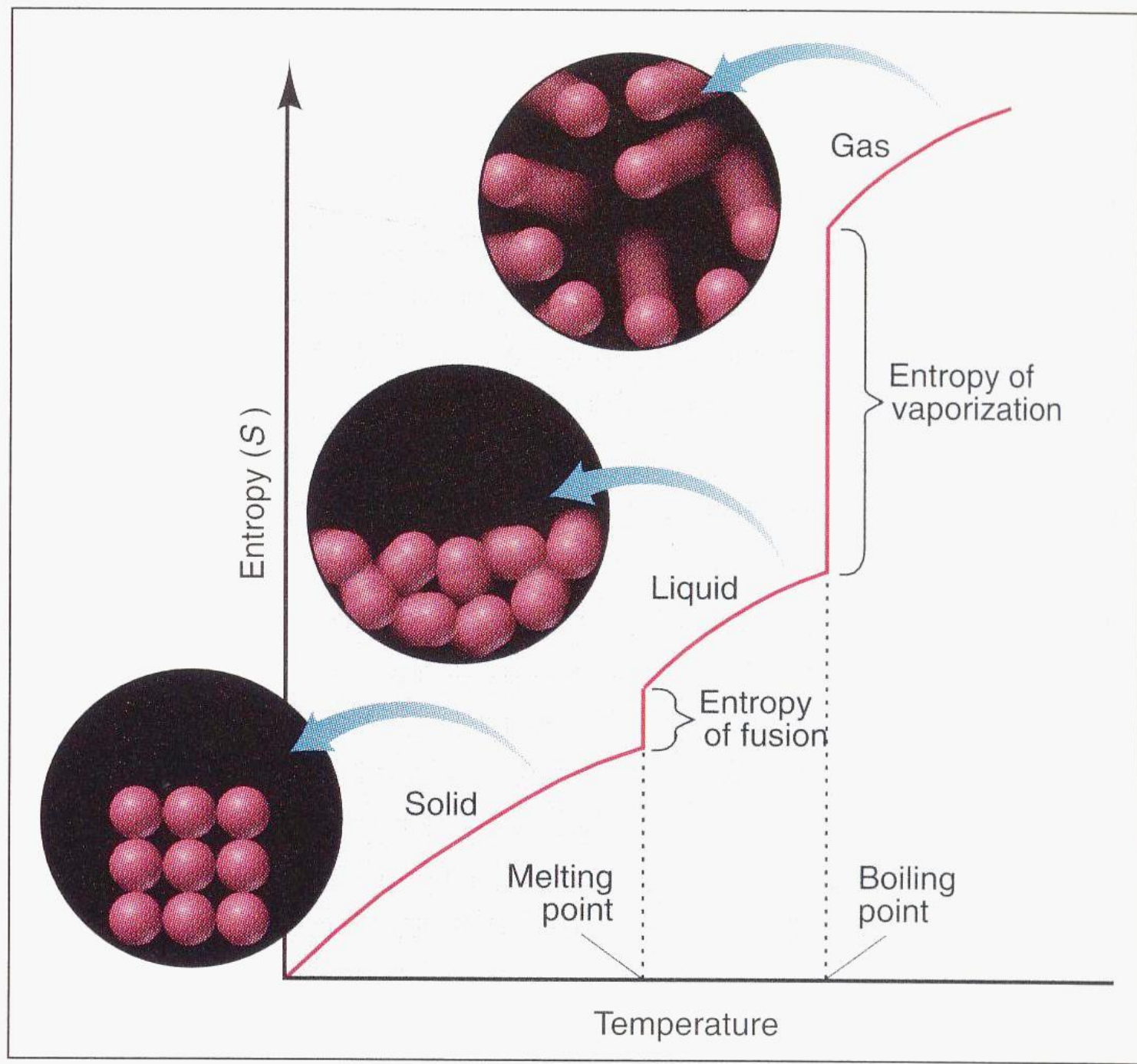
T(K)	273	295	298
S°	31,0	32,9	33,1

- Kenaikan temperatur menunjukkan kenaikan energi kinetik rata-rata partikel

2. Keadaan Fisik dan Perubahan Fasa

- Ketika fasa yang lebih teratur berubah ke yang kurang teratur, perubahan entropi positif
- Untuk zat tertentu S° meningkat manakala perubahan zat dari solid ke liquid ke gas

	Na	H ₂ O	C(grafit)
• S° (s / l)	51,4(s)	69,9 (l)	5,7(s)
• S° (g)	153,6	188,7	158,0



3. Pelarutan solid atau liquid

- Entropi solid atau liquid terlarut biasanya lebih besar dari solut murni, tetapi jenis solut dan solven dan bagaimana proses pelarutannya mempengaruhi entropi overall

	NaCl	AlCl ₃	CH ₃ OH
• S° s/l	72.1(s)	167(s)	127(l)
• S°aq	115,1	-148	132

4. Pelarutan Gas

- Gas begitu tidak teratur dan akan menjadi lebih teratur saat dilarutkan dalam liquid atau solid
- Entropi larutan gas dalam liquid atau solid selalu lebih kecil dibanding gas murni
- Saat O_2 ($S^\circ_g = 205,0 \text{ J/mol K}$) dilarutkan dalam air, entropi turun drastis ($S^\circ_{aq} = 110,9 \text{ J/mol K}$)

5. Ukuran Atom atau Kompleksitas molekul

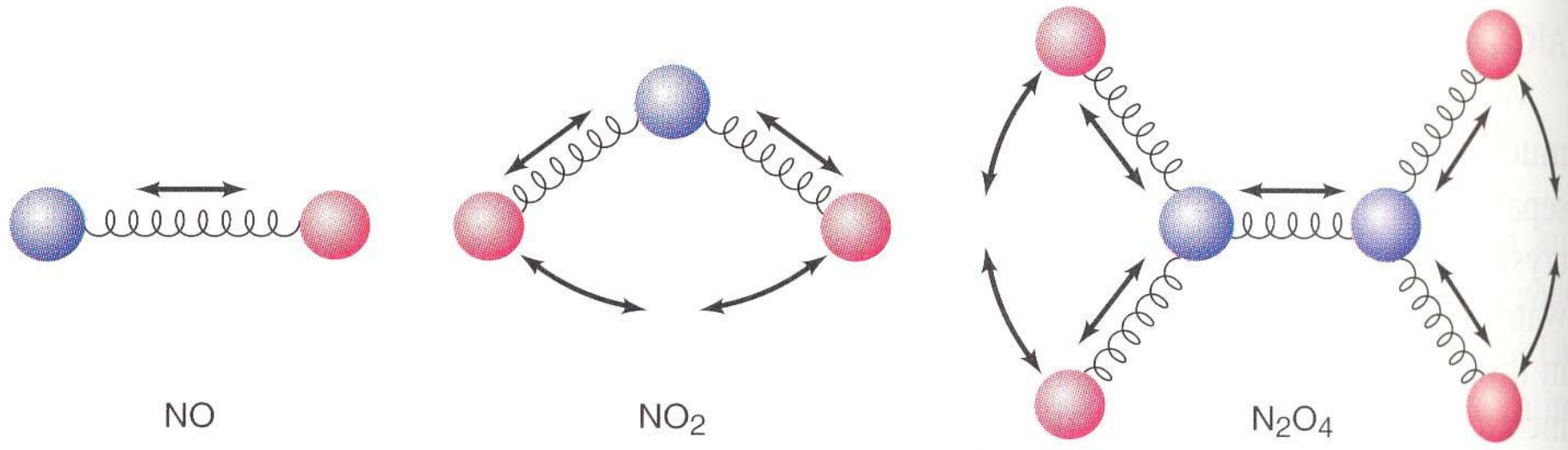
- Perbedaan entropi zat dengan fasa sama tergantung pada ukuran atom dan kompleksitas molekul

	Li	Na	K	Rb	Cs
• Jari ²	152	186	227	248	265
• M molar	6.941	22.99	39.10	85.47	132.9
• S ^o (s)	29.1	51.4	64.7	69.5	85.2

- Untuk senyawa, entropi meningkat seiring dengan kompleksitas kimia yaitu dengan semakin banyaknya jumlah atom dalam molekul
- Hal ini berlaku untuk senyawa ionik dan kovalen

	NO	NO ₂	N ₂ O ₄
• S°(g)	211	240	304

- Kecenderungan ini didasarkan atas variasi gerakan yang dapat dilakukan molekul



- Untuk molekul lebih besar lagi, juga perlu diperhitungkan bagaimana bagian dari molekul dapat bergerak terhadap bagian lain
- Rantai hidrokarbon panjang dapat berotasi dan bervibrasi dengan lebih banyak cara dibanding rantai pendek

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
• S ^o	186	230	270	310

Latihan

Mana entropi yang lebih tinggi

- 1 mol $\text{SO}_2(\text{g})$ atau 1 mol $\text{SO}_3(\text{g})$
- 1 mol $\text{CO}_2(\text{s})$ atau 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$
- 3 mol gas oksigen (O_2) atau 2 mol gas ozon (O_3)
- 1 mol $\text{KBr}(\text{s})$ atau 1 mol $\text{KBr}(\text{aq})$
- Air laut pada pertengahan musim dingin 2°C atau pada pertengahan musim panas 23°C
- 1 mol $\text{CF}_4(\text{g})$ atau 1 mol $\text{CCl}_4(\text{g})$

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 (G)

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

Keterangan : ΔG = perubahan energi bebas

ΔH = perubahan entalpi

T = temperatur

ΔS = perubahan entropi (kal/der. mol)

ENERGI BEBAS

Apabila :

- $\Delta G < 0$, maka ΔS meningkat, terjadi proses spontan

- $\Delta G = 0$, maka $\Delta H = T \cdot \Delta S$, terjadi proses setimbang

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

$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$

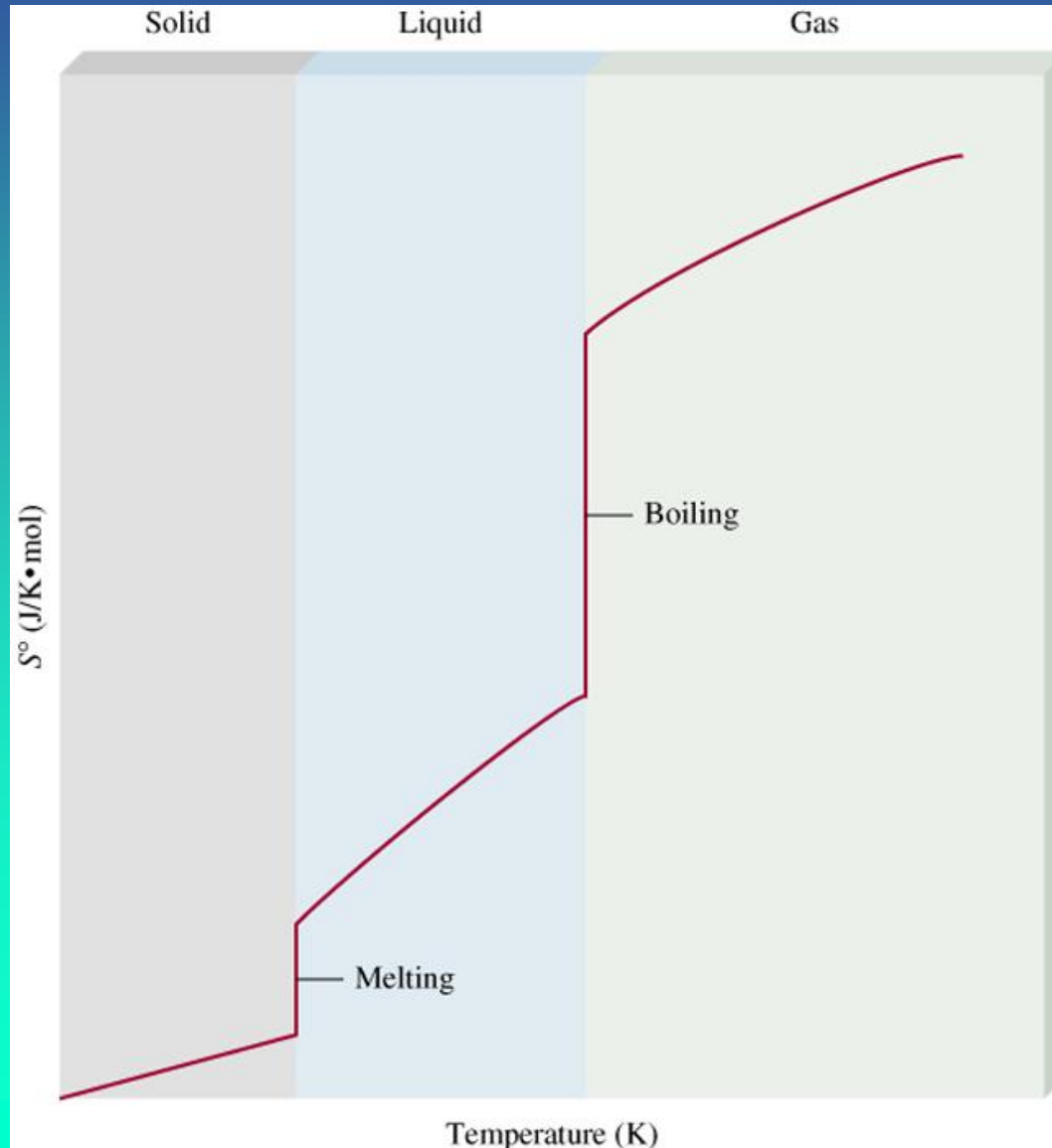
$$\Delta S = \Delta H / T$$

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

Jawab : Persamaan reaksi : $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{NH}_{3(g)}$
Untuk pembentukan 2 mol NH_3 maka $\Delta H = 2 \times (-46,11)$
 $= -92,22 \text{ kJ}$

Hukum Termodinamika Ketiga

Entropi dari zat kristal sempurna adalah nol pada suhu nol mutlak.



Energi Bebas Gibbs

Proses spontan : $\Delta S_{\text{semesta}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ling}} > 0$

Proses Kesetimbangan : $\Delta S_{\text{semesta}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ling}} = 0$

Untuk proses suhu-konstan:

***Energi Bebas
Gibbs(G)***

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}}$$

$\Delta G < 0$ Reaksi spontan dalam arah maju.

$\Delta G > 0$ Reaksi nonspontan. Reaksi ini spontan dalam arah yang berlawanan.

$\Delta G = 0$ Reaksi dalam kesetimbangan.

Entropi dan Energi Bebas

Energi Bebas Gibbs—suatu fungsi yang menggabungkan entalpi dan entropi sistem:

$$G = H - TS$$

Perubahan energi bebas suatu sistem pada suhu dan tekanan konstan dapat dicari dengan persamaan Gibbs:

$$\Delta G_{\text{sis}} = \Delta H_{\text{s}} - T \Delta S_{\text{sis}}$$

Hukum kedua dapat dinyatakan dalam ΔG untuk sistem.

$\Delta S_{\text{semesta}} > 0$ untuk proses spontan process

$\Delta S_{\text{semesta}} < 0$ untuk proses nonspontan process

$\Delta S_{\text{semesta}} = 0$ untuk proses kesetimbangan

$\Delta G < 0$ untuk proses spontan

$\Delta G > 0$ untuk proses nonspontan

$\Delta G = 0$ untuk proses kesetimbangan

Kespontanan Reaksi dan Tanda untuk



$\triangle H^\circ$	$\triangle S^\circ$	$-T \triangle S^\circ$	$\triangle G^\circ$	Keterangan
-	+	-	-	spontan pada semua T
+	-	+	+	nonsponatan pada semua T
+	+	-	+ atau -	spontan pada T tinggi; nonsponatan pada T rendah
-	-	+	+ atau -	spontan pada T rendah; nonsponatan pada T tinggi

Reaksi endotermik bisa spontan hanya jika terdapat kenaikan entropi (semakin tidak teratur).

Energi-bebas reaksi standar (ΔG_{rxn}^0) adalah perubahan energi bebas suatu reaksi pada kondisi-kondisi standar.



$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [c\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{C}) + d\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{D})] - [a\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{A}) + b\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{B})]$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = \Sigma n\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{produk}) - \Sigma m\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{reaktan})$$

Energi bebas pembentukan standar (ΔG^0) adalah perubahan energi bebas yang terjadi ketika **1 mol** senyawa terbentuk dari unsur-unsurnya pada keadaan standar.

ΔG_{f}^0 dari semua unsur dalam bentuk standarnya adalah nol.

Table 18.2
Conventions for Standard States

State of Matter	Standard State
Gas	1 atm pressure
Liquid	Pure liquid
Solid	Pure solid
Elements*	$\Delta G_{\text{f}}^0 = 0$
Solution	1 molar concentration

* The most stable allotropic form at 25°C and 1 atm.



Berapakah perubahan energi bebas standar untuk reaksi di bawah ini pada 25 °C?



$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = \sum n\Delta G_f^0 (\text{produk}) - \sum m\Delta G_f^0 (\text{reaktan})$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [12\Delta G_f^0 (\text{CO}_2) + 6\Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O})] - [2\Delta G_f^0 (\text{C}_6\text{H}_6)]$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [12 \times -394,4 + 6 \times -237,2] - [2 \times 124,5] = -6405 \text{ kJ}$$



Apakah reaksi di atas spontan pada 25 °C?

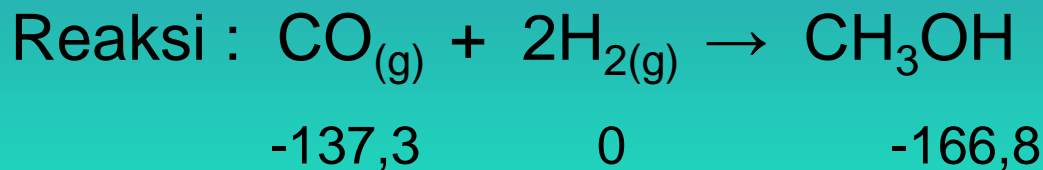
$$\Delta G^0 = -6405 \text{ kJ} < 0$$

spontan

ENERGI BEBAS

Hitung ΔF untuk reaksi antara CO dan H₂ yang menghasilkan CH₃OH (metanol). Diketahui : $\Delta G. CO = -137,3$ kJ/mol, $\Delta G. H_2 = 0$ kJ/mol dan $\Delta G. CH_3OH = -166,8$ kJ/mol.

Jawab :



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

ENERGI BEBAS

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

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

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

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