

Bab 10 Termodinamika

Jacqueline Bennett • SUNY Oneonta

www.cengage.com/chemistry/brown

Tujuan (*outcomes*) bab 10:

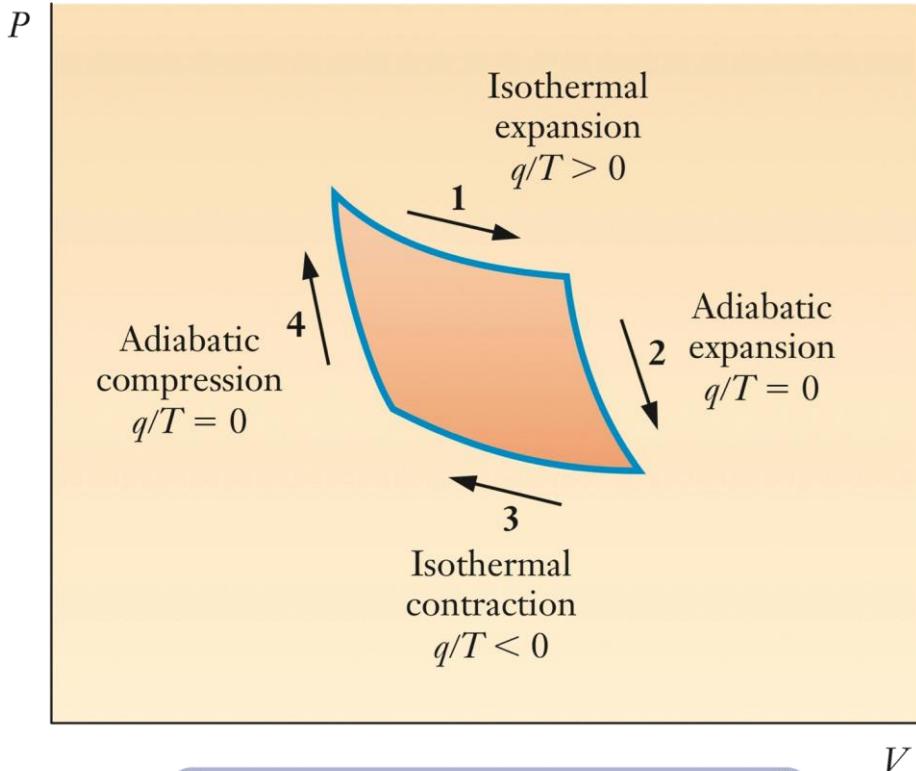
mampu menguasai pokok bahasan:

- Definisi spontanitas, hubungan entalpi dan spontanitas
- Definisi entropi dan prediksi perubahan entropi di berbagai proses
- Hukum kedua termodinamika
- Energi bebas Gibbs dan hubungan ΔG dengan proses spontan
- Penentuan ΔG° dan ΔG reaksi kimia
- Hukum ketiga termodinamika

Kes spontan reaksi

- Bahan bakar bereaksi secara spontan dengan oksigen membentuk CO_2 dan air, tetapi reaksi sebaliknya tidak berlangsung spontan.
- Proses yang berlangsung spontan **tidak harus** berlangsung cepat
- Reaksi eksoterm tidak hanya ditentukan oleh kes spontan reaksi.

ENTROPI



The sum of q/T around the cycle is zero, so there must be a state function that is given by this expression.

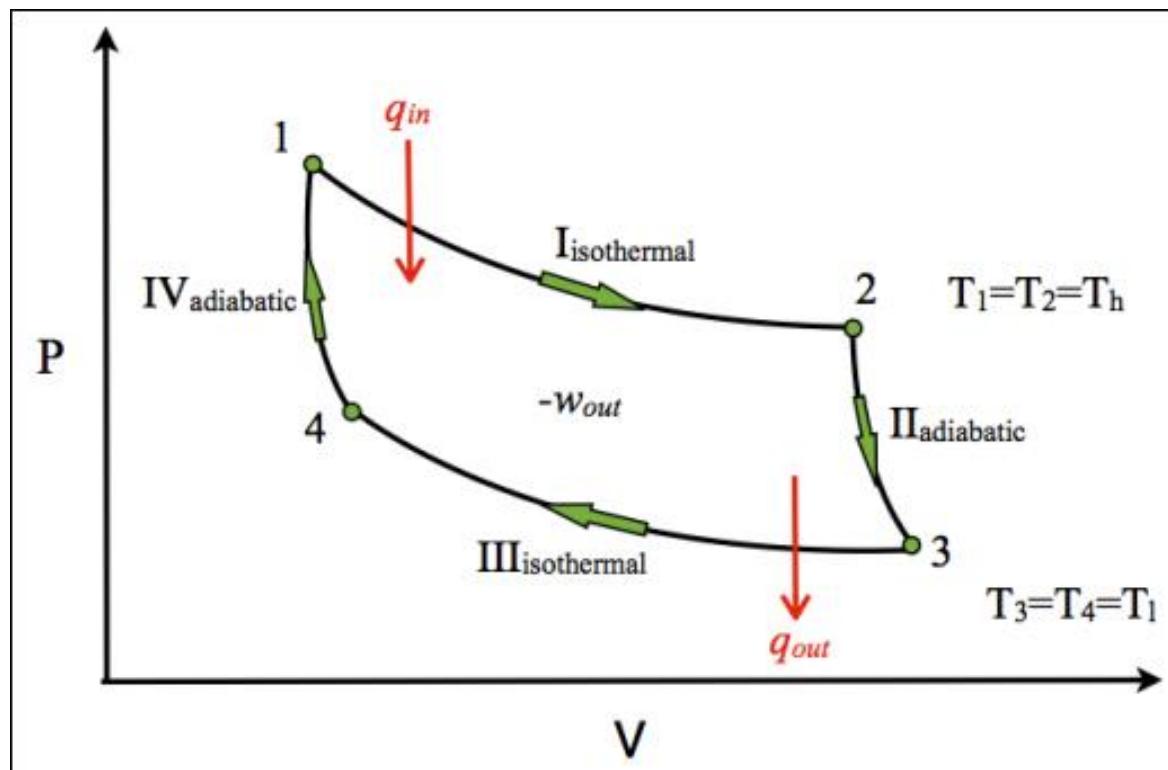
- Lingkar CARNOT:
 - Kombinasi proses **adiabatik** (tidak ada kalor yang dipertukarkan) dan proses **isotermal**

Nilai q/T dalam proses lingkar sama $\rightarrow =$ fungsi keadaan

$$q/T$$

Hukum Termodinamika II dan III

- Proses Lingkar Carnot



Gas Ideal:

- 1 (P_1, V_1, T_1)
- 2 (P_2, V_2, T_2)
- 3 (P_3, V_3, T_3)
- 4 (P_4, V_4, T_4)

- 1 → 2 : ekspansi isoterm reversibel
- 2 → 3: ekspansi adiabatik reversibel
- 3 → 4: kompresi isoterm reversibel
- 4 → 1: kompresi adiabatik reversibel

Definisi entropi

- Entropi menggambarkan derajat ketidakteraturan sistem

$$S = k_b \ln W$$

S = entropi

k_b = tetapan Boltzmann

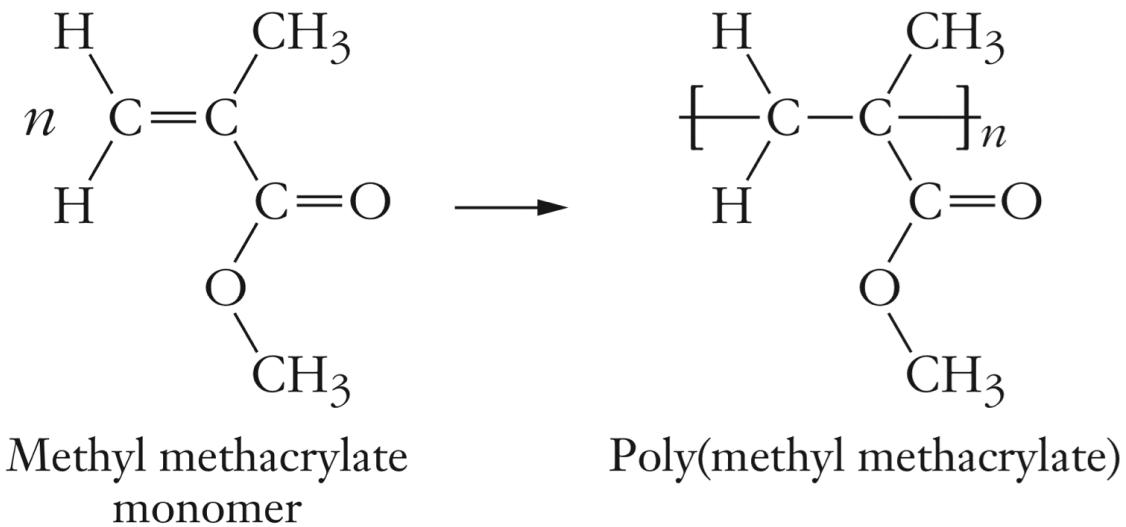
Ω = jumlah “keadaan mikro”

Entropi naik bila:

- 1) Transisi fasa padat → cair dan cair → gas
- 2) Jumlah partikel naik
- 3) Temperatur naik

→ Entropi naik karena ketidakteraturan naik

Perubahan entropi pada sintesis polimer



© Cengage Learning. All Rights Reserved.

- Reaksi polimerisasi metilmetakrilat eksoterm: reaksi spontan tetapi entropi menurun
→ entropi sistem bukan satu-satunya faktor penentu berlangsungnya suatu reaksi

Hukum kedua termodinamika

- Kalor tidak dapat diubah seluruhnya menjadi kerja
- Dalam proses yang spontan, entropi total alam semesta > 0
 - $(\Delta S_u > 0)$
 - $\Delta S_{\text{alam semesta}} = \Delta S_u = \text{entropi alam semesta}$
 - $\Delta S_{\text{sistem}} = \Delta S_{\text{sys}} = \text{entropi sistem}$
 - $\Delta S_{\text{lingkungan}} = \Delta S_{\text{surr}} = \text{entropi lingkungan}$

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

Perhitungan perubahan entropi

$$\Delta S_{\text{surr}} = - \frac{\Delta H}{T}$$

- * Perubahan entropi lingkungan dapat dihitung dari kalor yang keluar dari sistem ($-\Delta H$)
- * Untuk reaksi eksoterm, entropi lingkungan naik

Polimerisasi dan recycling PMMA

- Pada pembentukan PMMA, $\Delta S_u > 0$ bila $\Delta S_{surr} >$ dari nilai absolut ΔS_{sistem}

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_{surr} > 0$$

- Pada temperatur yang lebih tinggi, $\Delta S_u < 0$, dan pembentukan PMMA menjadi tidak spontan
- Reaksi sebaliknya (**termolisis** PMMA menjadi monomer) menjadi spontan
 - termolisis PMMA adalah salah satu metoda *recycling* PMMA

Hukum ketiga termodinamika

- Entropi kristal murni pada 0 K = 0
- Entropi 1 mol zat kimia pada keadaan standar dinyatakan sebagai entropi molar standar, S°
- Perubahan entropi reaksi =

$$\Delta S^\circ = \sum_i \nu_i DS^\circ(\text{products})_i - \sum_j \nu_j DS^\circ(\text{reactants})_j$$

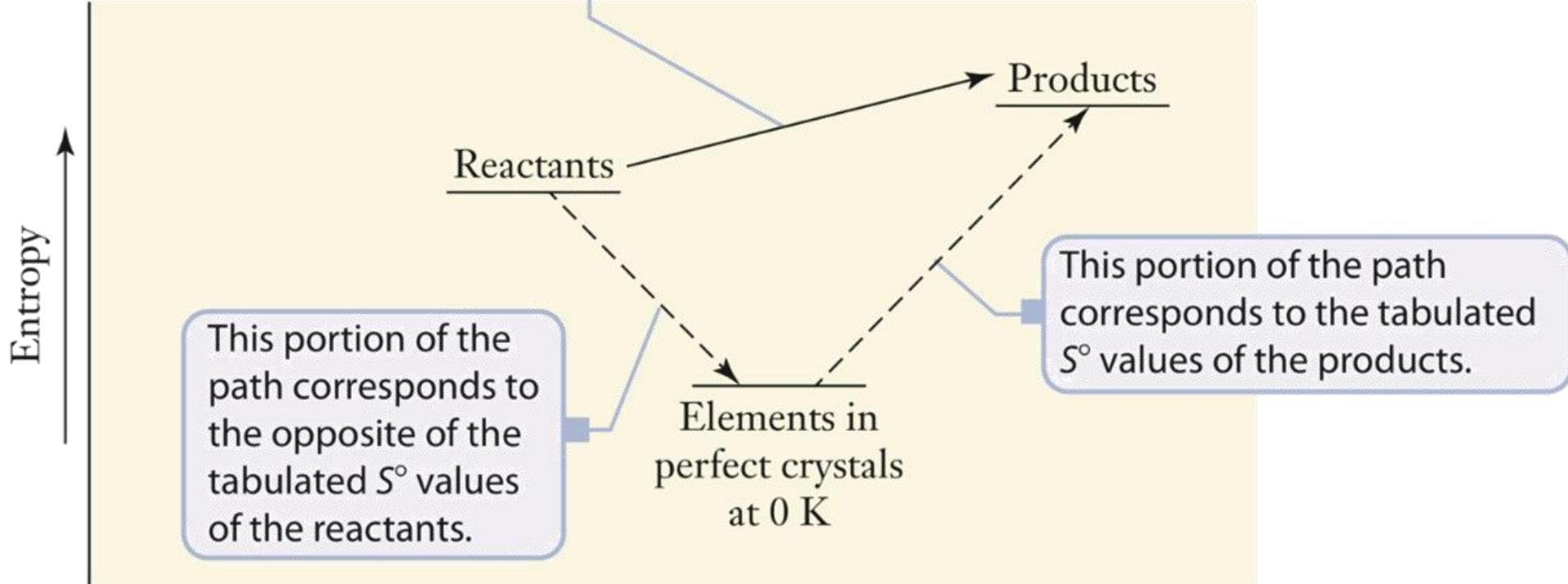
Nilai entropi standar beberapa senyawa

Table 10.1 Standard molar entropy values

Standard molar entropies (S°) for selected substances. A much larger listing appears in Appendix E. Values for many compounds can also be found online in the NIST Chemistry WebBook at <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

Compound	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Compound	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
H ₂ (g)	130.6	CO ₂ (g)	213.6
O ₂ (g)	205.0	C ₄ H ₁₀ (g)	310.03
H ₂ O(ℓ)	69.91	CH ₄ (g)	186.2
H ₂ O(g)	188.7	C ₂ H ₄ (g)	219.5
NH ₃ (g)	192.3	C ₃ H ₃ N(ℓ)	178.91

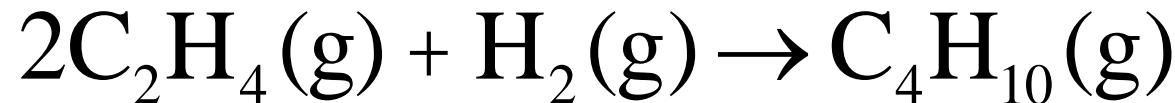
The entropy change for a reaction may not be easy to determine directly.



Because entropy is a state function the value of ΔS for the two paths is the same.

Perhitungan

- Entropi adalah fungsi keadaan
→ jadi nilai ΔS tidak bergantung pada jalannya proses perubahan dari pereaksi ke produk
- Gunakan data pada tabel untuk menghitung



$$S^\circ \text{ C}_2\text{H}_4 = 219,5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$S^\circ \text{ H}_2 = 130,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$S^\circ \text{ C}_4\text{H}_{10} = 310,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Energi bebas Gibbs

- Definisi energi bebas Gibbs, G:

$$G = H - TS$$

- Perubahan fungsi keadaan ini dapat memperkirakan **apakah suatu reaksi dapat berjalan secara spontan atau tidak** pada kondisi tekanan dan temperatur tetap

Energi bebas dan kespontanan reaksi

- Pada reaksi **spontan, perubahan energi bebas Gibbs harus negatif**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Bila $\Delta H < 0$ dan $\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G$ selalu $< 0 \rightarrow$ reaksi selalu spontan
- Bila $\Delta H > 0$ dan $\Delta S < 0 \rightarrow \Delta G$ selalu $> 0 \rightarrow$ reaksi selalu tidak spontan

- Bila $\Delta H > 0$ dan $\Delta S > 0 \rightarrow$ nilai ΔG bergantung pada temperatur
- Bila $\Delta H < 0$ dan $\Delta S < 0 \rightarrow$ nilai $\Delta G < 0$ (reaksi spontan) hanya pada temperatur rendah
 - Reaksi ini dinyatakan sebagai **enthalpy driven** karena nilai ΔH negatif yang menyebabkan nilai ΔG negatif.
- Bila $\Delta H < 0$ dan $\Delta S < 0 \rightarrow$ nilai ΔG bergantung pada temperatur
 - Temperatur pada saat reaksi berubah dari spontan menjadi tidak spontan dapat dihitung dari persamaan:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

- Bila $\Delta H > 0$ dan $\Delta S > 0 \rightarrow$ nilai $\Delta G < 0$ (reaksi spontan) hanya pada temperatur tinggi
 - Reaksi ini dinyatakan sebagai *entropy driven* karena nilai ΔS positif dan temperatur mutlak yang menyebabkan nilai ΔG negatif.

ΔH	ΔS	Kes spontan reaksi
-	+	Spontan pada semua temperatur
+	-	Tidak pernah spontan
-	-	Spontan pada temperatur rendah
+	-	Spontan pada temperatur tinggi

Energi bebas dan kerja

- Perubahan energi bebas Gibbs menggambarkan kerja maksimum yang dapat dilakukan oleh sistem
- Kerja bukan fungsi keadaan
- Kerja maksimum ini terjadi pada reaksi yang berlangsung melalui proses tertentu yang sangat spesifik → proses yang **reversibel**

Proses reversibel

- Hanya proses yang **reversibel** dapat menghasilkan kerja yang **maksimum**
 - Pada perubahan yang reversibel, sistem berada pada keadaan yang dekat pada kesetimbangan dan sedikit perubahan menyebabkan sistem kembali ke keadaan semula
- Proses yang **tidak reversibel** menghasilkan kerja yang **tidak maksimum**
 - Pada perubahan yang tidak reversibel, sedikit perubahan yang dilakukan tidak menyebabkan sistem kembali ke keadaan semula

- Pada kenyataannya, tiap aplikasi tidak menghasilkan kerja yang maksimum.
- Campuran pereaksi pada reaksi pembakaran umumnya jauh dari kesetimbangan → mengalami perubahan dengan cepat → proses **tak reversibel**

Energi bebas Gibbs dan reaksi kimia

- Perubahan energi bebas Gibbs standar, ΔG , dapat dihitung dari energi bebas Gibbs pembentukan standar, ΔG_f° .
 - $\Delta G_f^\circ = 0$ untuk unsur yang berada dalam keadaan standar

$$\Delta G^\circ = \sum_i v_i \Delta G_f^\circ (\text{products})_i - \sum_j v_j \Delta G_f^\circ (\text{reactants})_j$$

➔ Cara lain untuk menghitung ΔG tanpa data entropi atau entalpi

Table 10.3 Free energy changes of formation

Values of the free energy change of formation, ΔG_f° , for selected compounds. A much larger list appears in Appendix E.

Substance	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	Substance	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)
H ₂ (g)	0	CO ₂ (g)	-394.4
O ₂ (g)	0	C ₄ H ₁₀ (g)	-15.71
H ₂ O(ℓ)	-237.2	CH ₄ (g)	-50.75
H ₂ O(g)	-228.6	C ₂ H ₄ (g)	68.12
NH ₃ (g)	-16.5	C ₃ H ₆ (g)	62.75

ΔG° *reaksi*

- Perubahan energi bebas Gibbs (ΔG°) adalah kerja maksimum yang dapat dihasilkan dari reaksi kimia
- Untuk pembentukan PMMA pada 298 K, $\Delta H^\circ = -56 \text{ kJ}$ dan $\Delta S^\circ = -117 \text{ J/K}$
 - $\Delta G^\circ = -21 \text{ kJ}$ pada 298K untuk pembentukan PMMA
 - Tanda minus membuktikan bahwa pembentukan PMMA berlangsung spontan pada 298 K
- Reaksi kebalikannya (termolisis PMMA): $\Delta G^\circ = +21 \text{ kJ}$ pada 298 K → proses tidak spontan
- Termolisis menjadi spontan pada temperatur 480 K.

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-56 \text{ kJ}}{-0.117 \text{ kJ K}^{-1}} = 480 \text{ K}$$