

## Bab 10 Termodinamika

*Jacqueline Bennett • SUNY Oneonta*

[www.cengage.com/chemistry/brown](http://www.cengage.com/chemistry/brown)

## Tujuan (*outcomes*) bab 10:

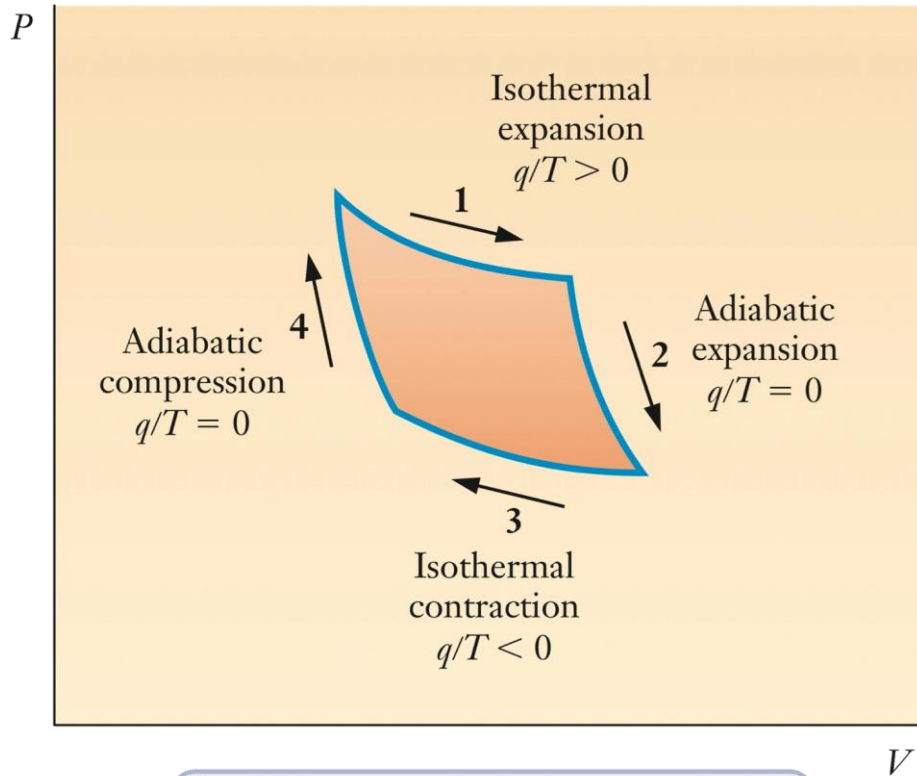
**mampu menguasai pokok bahasan:**

- Definisi spontanitas, hubungan entalpi dan spontanitas
- Definisi entropi dan prediksi perubahan entropi di berbagai proses
- Hukum kedua termodinamika
- Energi bebas Gibbs dan hubungan  $\Delta G$  dengan proses spontan
- Penentuan  $\Delta G^\circ$  dan  $\Delta G$  reaksi kimia
- Hukum ketiga termodinamika

# Kespontanan reaksi

- Bahan bakar bereaksi secara spontan dengan oksigen membentuk  $\text{CO}_2$  dan air, tetapi reaksi sebaliknya tidak berlangsung spontan.
- Proses yang berlangsung spontan **tidak harus** berlangsung cepat
- Reaksi eksoterm tidak hanya ditentukan oleh kespontanan 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.

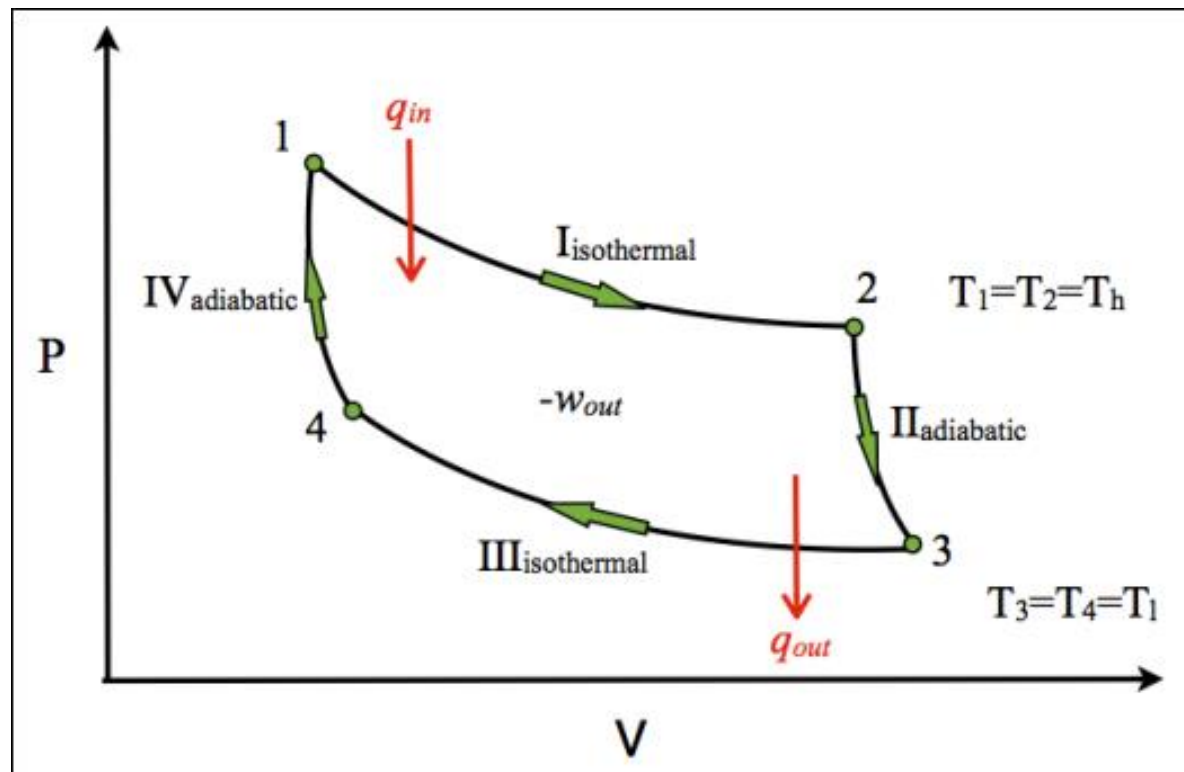
- Lingkar CARNOT:
  - Kombinasi proses **adiabatik** (tidak ada kalor yang dipertukarkan) dan proses **isothermal**

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

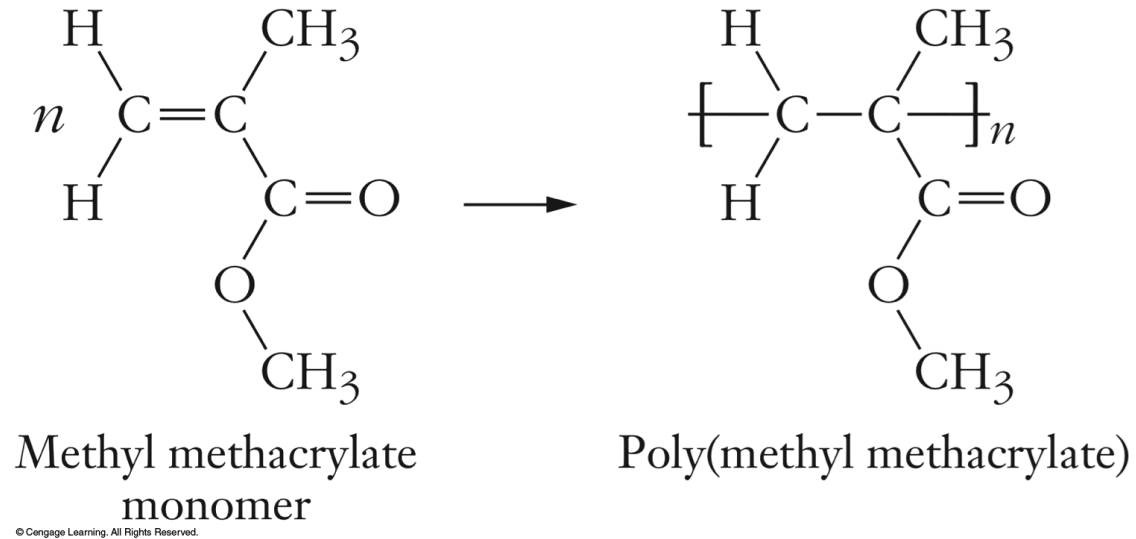
$W$  = jumlah “keadaan mikro”

## Entropi naik bila:

- 1) Transisi fasa padat  $\rightarrow$  cair dan cair  $\rightarrow$  gas
- 2) Jumlah partikel naik
- 3) Temperatur naik

**$\rightarrow$  Entropi naik karena ketidakteraturan naik**

# Perubahan entropi pada sintesis polimer



- 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  $> 0$ 
  - $(\Delta S_u > 0)$ 
    - $\Delta S_{\text{alam semesta}} = \Delta S_u =$  entropi alam semesta
    - $\Delta S_{\text{sistem}} = \Delta S_{\text{sys}} =$  entropi **sistem**
    - $\Delta S_{\text{lingkungan}} = \Delta S_{\text{surr}} =$  entropi **lingkungan**

$$DS_u = DS_{\text{sys}} + DS_{\text{surr}}$$



# Perhitungan perubahan entropi

$$DS_{\text{surr}} = - \frac{DH}{T}$$

- \* 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  $\Delta S_{sistem}$

$$DS_u = DS + DS_{surr} > 0$$

- 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,  $S^\circ$
- Perubahan entropi reaksi =

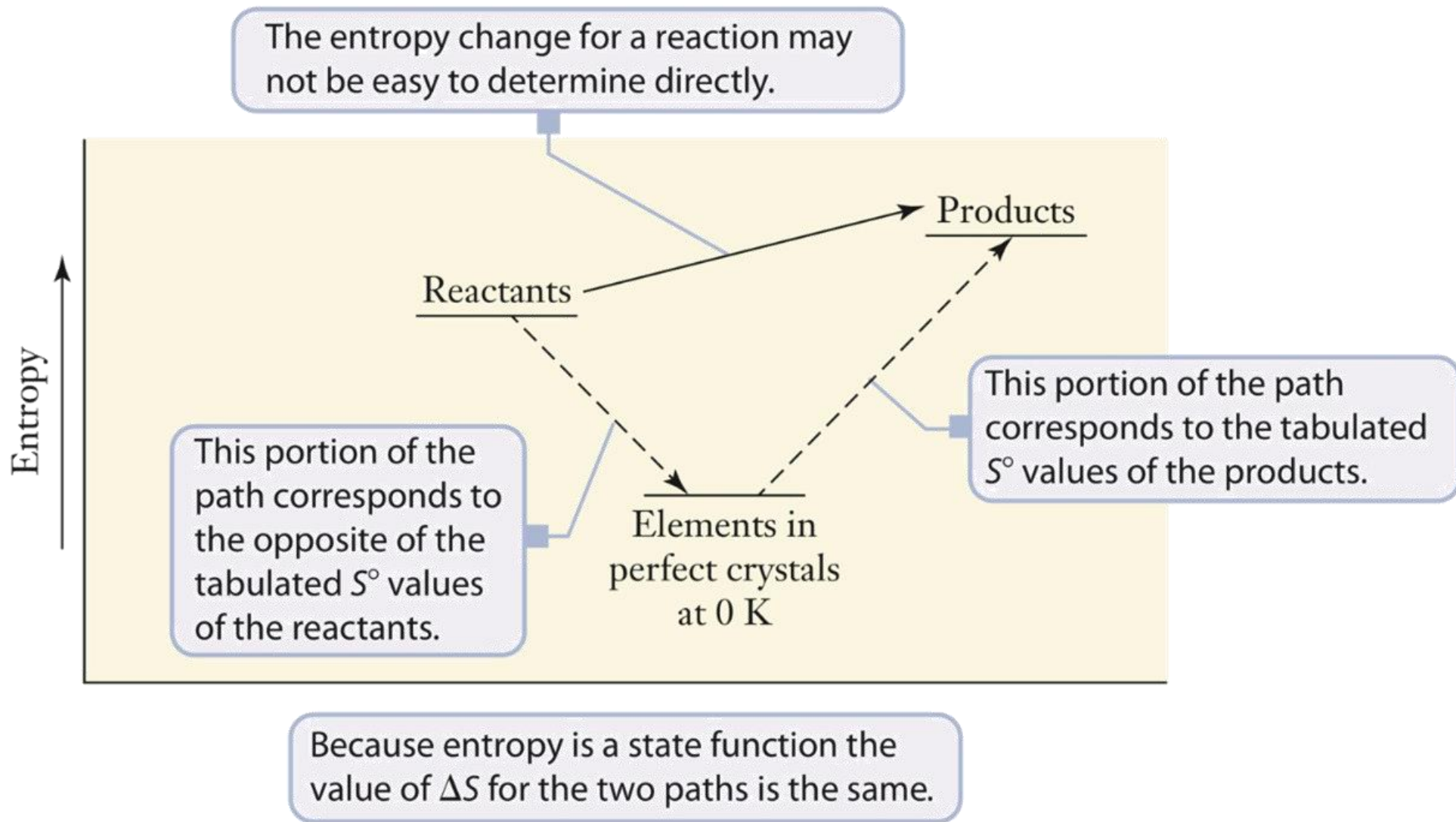
$$\Delta S^\circ = \sum_i \nu_i \Delta S^\circ (\text{products})_i - \sum_j \nu_j \Delta S^\circ (\text{reactants})_j$$

# Nilai entropi standar beberapa senyawa

**Table 10.1** Standard molar entropy values

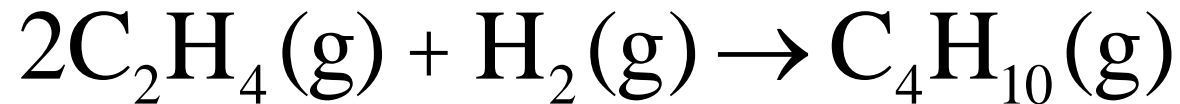
Standard molar entropies ( $S^\circ$ ) for selected substances. A much larger listing appears in Appendix E. Values for many compounds can also be found online in the NIST Chemistry WebBook at <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

Compound	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Compound	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> (g)	130.6	CO <sub>2</sub> (g)	213.6
O <sub>2</sub> (g)	205.0	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	310.03
H <sub>2</sub> O(l)	69.91	CH <sub>4</sub> (g)	186.2
H <sub>2</sub> O(g)	188.7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219.5
NH <sub>3</sub> (g)	192.3	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N(l)	178.91



# Perhitungan

- **Entropi adalah fungsi keadaan**
  - jadi nilai  $\Delta S$  **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  $\Delta G$  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  $\Delta H$  negatif yang menyebabkan nilai  $\Delta G$  negatif.
- Bila  $\Delta H < 0$  dan  $\Delta S < 0 \rightarrow$  nilai  $\Delta G$  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  $\Delta S$  positif dan temperatur mutlak yang menyebabkan nilai  $\Delta G$  negatif.

$\Delta H$	$\Delta S$	Kespontanan 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,  $\Delta G$ , dapat dihitung dari energi bebas Gibbs pembentukan standar,  $\Delta G_f^\circ$ .
  - $\Delta G_f^\circ = 0$  untuk unsur yang berada dalam keadaan standar

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

➔ Cara lain untuk menghitung  $\Delta G$  tanpa data entropi atau entalpi

**Table 10.3** Free energy changes of formation

Values of the free energy change of formation,  $\Delta G_f^\circ$ , for selected compounds. A much larger list appears in Appendix E.

Substance	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Substance	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> (g)	0	CO <sub>2</sub> (g)	-394.4
O <sub>2</sub> (g)	0	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-15.71
H <sub>2</sub> O(l)	-237.2	CH <sub>4</sub> (g)	-50.75
H <sub>2</sub> O(g)	-228.6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	68.12
NH <sub>3</sub> (g)	-16.5	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g)	62.75



## $\Delta G_{reaksi}^{\circ}$

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

$$T = \frac{DH}{DS} = \frac{-56 \text{ kJ}}{-0.117 \text{ kJ K}^{-1}} = 480 \text{ K}$$