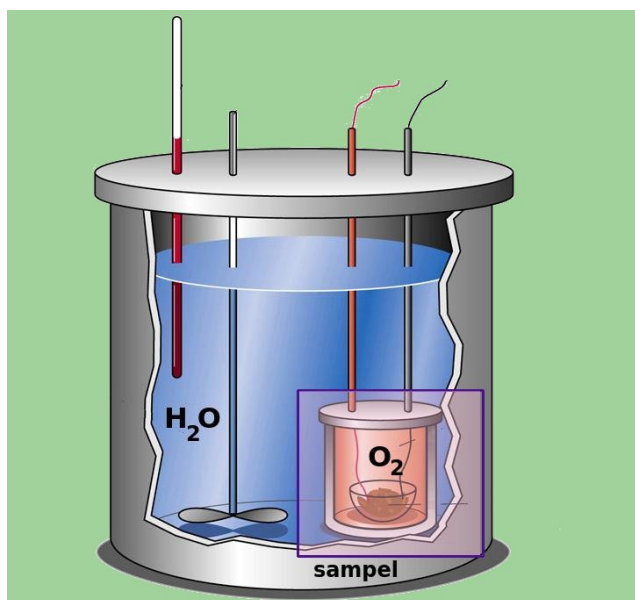


RAHMAT GUNAWAN

# ENERGETIKA KIMIA



MULAWARMAN UNIVERSITY PRESS

Copyright © 2023 Rahmat Gunawan

PUBLISHED BY MULAWARMAN UNIVERSITY PRESS

[HTTP://WWW.UNMUL.AC.ID](http://www.unmul.ac.id)

Licensed under the Mulawarman University Press: you may not use this file except in compliance with the License. You may obtain a copy of the License at <http://www.unmul.ac.id>. Unless required by applicable law or agreed to in writing, either express or implied. See the License for the specific language governing permissions and limitations under the License.

*Samarinda, East Kalimantan, October 2023*

*Buku ini untuk mahasiswaku di Bumi Etam....*



# Daftar Isi

1	<i>Pendahuluan</i>	13
1.1	<i>Hukum Termodinamika Kimia</i>	13
1.1.1	<i>Empat hukum termodinamika kimia</i>	13
1.1.2	<i>Keadaan hukum termodinamika kimia</i>	14
1.2	<i>Sistem</i>	14
1.2.1	<i>Jenis sistem</i>	14
1.2.2	<i>Sifat sistem</i>	15
1.3	<i>Identitas Termodinamika</i>	15
1.3.1	<i>Keadaan sistem pada keseimbangan</i>	15
2	<i>Hukum ke-Nol Termodinamika Kimia</i>	17
2.1	<i>Konsep Keseimbangan Temperatur</i>	17
2.1.1	<i>Keseimbangan Tiga Sistem</i>	17
2.1.2	<i>Konsep termometer</i>	18
2.1.3	<i>Pengembang Termometer</i>	19
2.1.4	<i>Konversi antar Temperatur</i>	20
2.1.5	<i>Jenis Termometer</i>	21
3	<i>Hukum Pertama Termodinamika</i>	23
3.1	<i>Konsep Dasar Kerja</i>	23
3.1.1	<i>Hubungan kerja dan kalor sistem</i>	23
3.1.2	<i>Terapan dalam bidang kimia</i>	25

3.2	<i>Konsep Dasar Kalor</i>	25
3.2.1	<i>Transfer kalor</i>	25
3.2.2	<i>Tinjauan kalor berdasarkan sifat sistem</i>	26
3.2.3	<i>Terapan dalam bidang kimia</i>	26
3.3	<i>Hukum Energi Dalam</i>	26
3.3.1	<i>Pengertian energi dalam</i>	26
3.3.2	<i>Sifat energi dalam</i>	27
3.3.3	<i>Sifat energi dalam terhadap lingkungan</i>	28
3.3.4	<i>Persamaan energi dalam</i>	28
3.4	<i>Pendefinisian tanda arah</i>	29
3.4.1	<i>Pertanyaan formal hukum pertama termodinamika</i>	30
3.4.2	<i>Definisi kalor</i>	30
3.4.3	<i>Difinisi kerja</i>	31
3.4.4	<i>Ekspansi kerja</i>	31
3.4.5	<i>Bebagai jenis kerja</i>	32
3.4.6	<i>Kerja ekspansi gas ideal</i>	32
3.5	<i>Kalor dan energi</i>	33
3.6	<i>Kalorimetri</i>	34
3.6.1	<i>Bomb kalorimeter</i>	34
4	<i>Termokimia</i>	35
4.1	<i>Konsen enthalpi</i>	35
4.1.1	<i>Perubahan enthalpi</i>	36
4.1.2	<i>Hal penting tentang enthalpi</i>	36
4.1.3	<i>Pengukuran perubahan enthalpi</i>	37
4.2	<i>Hubungan <math>\Delta U</math> dan <math>\Delta H</math></i>	37
4.3	<i>Enthalpi standar</i>	38
4.3.1	<i>Entalpi perubahan fisik</i>	40
4.3.2	<i>Beberapa notasi dan proses entalpi perubahan</i>	41

4.4	<i>Enthalpi perubahan</i>	41
4.4.1	<i>Enthalpi standar pembentukan</i>	42
4.4.2	<i>Enthalpi pembentukan standar</i>	42
4.4.3	<i>Enthalpi pembentukan hidrogen halida</i>	43
4.4.4	<i>Enthalpi pembentukan senyawa sederhana</i>	43
4.4.5	<i>Enthalpi pembentukan beberapa gas</i>	44
4.5	<i>Perubahan enthalpi dari reaksi kimia</i>	44
4.6	<i>Hukum Hess</i>	45
4.6.1	<i>Rumus Umum Hukum Hess</i>	45
4.6.2	<i>Perhitungan <math>\Delta H_f^\circ</math> reaksi</i>	46
5	<i>Hukum Kedua Termodinamika</i>	49
5.1	<i>Konsep Siklus</i>	49
5.2	<i>Entropi</i>	49
5.2.1	<i>Jenis Entropi</i>	50
5.3	<i>Proses-proses Termodinamika</i>	50
5.3.1	<i>Isobarik</i>	51
5.3.2	<i>Isokhorik</i>	52
5.3.3	<i>Isotermik</i>	52
5.3.4	<i>Adiabatik</i>	52
5.4	<i>Siklus Termodinamika</i>	53
5.4.1	<i>Siklus Carnot</i>	53
5.4.2	<i>Titik-titik Siklus Carnot</i>	55
	<i>Bibliografi</i>	57
	<i>Riwayat Akademik Penulis</i>	59





# Daftar Gambar

- 1.1 Skema sebuah sistem yang merupakan bagian dari alam semesta, dengan harga  $U, H, S$  tertentu 13
- 1.2 Sistem terbuka, tertutup dan terisolasi 14
- 1.3 Sistem awal yang memiliki harga  $P, V, T, n$ , tertentu 15
- 1.4 Skema Identitas Termodinamika. 15
  
- 2.1 Skema keseimbangan temperatur antara dua sistem A dan sistem B dengan temperatur yang berbeda. 17
- 2.2 Skema keseimbangan temperatur antara dua sistem setelah tidak ada aliran panas. 17
- 2.3 Skema keseimbangan temperatur antara tiga sistem. 18
- 2.4 Skema keseimbangan temperatur antara dua sistem dan termometer. 19
- 2.5 Perbandingan antar lima model termometer. 20
- 2.6 Air Raksa/Mercury Hg. 21
- 2.7 Termokopel dengan kerja berdasarkan perbedaan tegangan. 22
  
- 3.1 James Prescott Joule (1818-1878) 23
- 3.2 Sistem kerja dan kalor terhadap lingkungn. 24
- 3.3 Sistem kerja pada piston tertekan dan terlepas. 24
- 3.4 Model proses penguapan secara molekular. 26
- 3.5 Model proses sistem terisolasi tidak menghasilkan energi dalam. 28
- 3.6 Model proses endotermis dan eksotermis. 29
- 3.7 Model sistem kerja. 31
- 3.8 Model proses kurva PV. 32
- 3.9 Model Bomb kalorimeter sederhana atau *coffee-cup calorimeter*. 34
- 3.10 Model Bomb kalorimeter. 34
  
- 4.1 Konsep enthalpi pada sistem. 35
- 4.2 Konsep enthalpi pada sistem penyulingan  $O_2$ . 37
- 4.3 Konsep enthalpi pada sistem  $H_2O$ . 41
- 4.4 Konsep enthalpi pada sistem suatu reaksi. 42
- 4.5 Germain Henri Hess <https://www.britannica.com/biography/Germain-Henri-Hess>. 45

- 5.1 Skema Kalor menjadi Usaha 49
- 5.2 Skema Siklus dari Tekanan ( $P$ ) versus Volume ( $V$ ) 49
- 5.3 Skema umum sebuah siklus ( $P$  vs  $V$ ). 50
- 5.4 Skema siklus isobarik. 51
- 5.5 Skema siklus isokhorik. 52
- 5.6 Skema siklus isokhorik. 52
- 5.7 Skema siklus adiabatik. 52
- 5.8 Nicolas Léonard Sadi Carnot (Sumber: <https://www.napoleon.org/en/history-of-the-two-empires/biographies/carnot-the-great-lazare-nicolas-marguerite/>). 5
- 5.9 Skema siklus Carnot. 54
- 5.10 Model Siklus Carnot: Hubungan antara Tekanan ( $P$ ) dan Volume ( $V$ ). 55

# Daftar Tabel

2.1	Perbandingan temperatur beberapa komponen.	20
2.2	Rumus-rumus konversi antar termometer.	21
3.1	Perbandingan temperatur beberapa komponen.	32
4.1	Entalpi standar peleburan dan penguapan pada keadaan transisi temperatur, $\Delta H_{trans}^{\circ} / (kJ mol^{-1})$ .	40
4.2	Entalpi standar transisi.	41
4.3	Entalpi standar transisi beberapa senyawa hidrogen halida (HX).	43
4.4	Entalpi standar transisi beberapa senyawa-senyawa sederhana.	43
4.5	Entalpi standar transisi beberapa gas.	44



# 1

## Pendahuluan

TERMODINAMIKA KIMIA adalah ilmu yang mempelajari dinamika dari sifat makroskopis dari keseimbangan sistem kimia, yang mana sifat tersebut didapat secara eksperimental dan dijelaskan berdasarkan empat hukum termodinamika kimia dengan penjelasan matematis.

### 1.1 Hukum Termodinamika Kimia

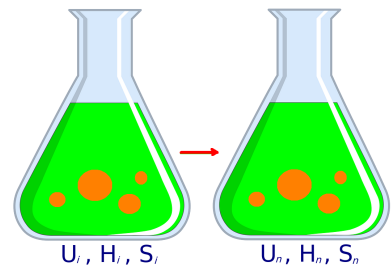
#### 1.1.1 Empat hukum termodinamika kimia

Hukum termodinamika ini sudah sangat teruji dan berlaku secara universal. Karena hukum-hukumnya diturunkan secara matematis berdasarkan data eksperimen.

Keempat hukum Termodinamika tersebut adalah:

1. **Hukum ke-nol** yang mendefinisikan tentang suhu, ( $T$ ), yang juga mempelajari proses keseimbangan suhu.
2. **Hukum pertama** mendefinisikan tentang energi dalam ( $U$ ) dan entalpi, ( $H$ ), yang mana dapat diungkapkan bahwa energi adalah kekal dan energi itu tidak dapat dimusnahkan dan diciptakan namun hanya diubah dari satu bentuk energi ke bentuk lain energi.
3. **Hukum kedua** mendefinisikan entropi, ( $S$ ), yang mana menunjukkan bahwa energi itu dapat dialirkan dan dapat menyeimbangkan dalam berbagai bentuk.
4. **Hukum ketiga** memberikan harga secara numerik tentang Entropi dan menjadi kekuatan yang mampu mendorong terjadinya keseimbangan suatu sistem.

Untuk memahami setiap definisi hukum-hukum termodinamika di atas, maka terlebih dahulu harus memahami definisi-definisi dalam termodinamika untuk mempelajari sistem suatu keadaan.



Gambar 1.1: Skema sebuah sistem yang merupakan bagian dari alam semesta, dengan harga  $U, H, S$  tertentu

### 1.1.2 Keadaan hukum termodinamika kimia

Definisi-definisi keadaan tersebut terdiri dari tiga keadaan yaitu:

1. **Sistem** yang merupakan bagian dari alam semesta yang kita pilih untuk diteliti atau dipelajari.
2. **Lingkungan** yang merupakan sesuatu yang berada di luar sistem tersebut.
3. **Batasan** yang merupakan permukaan yang memisahkan antara sistem dan lingkungan tersebut, batasan permukaan ini akan menentukan jenis sistem di atas.

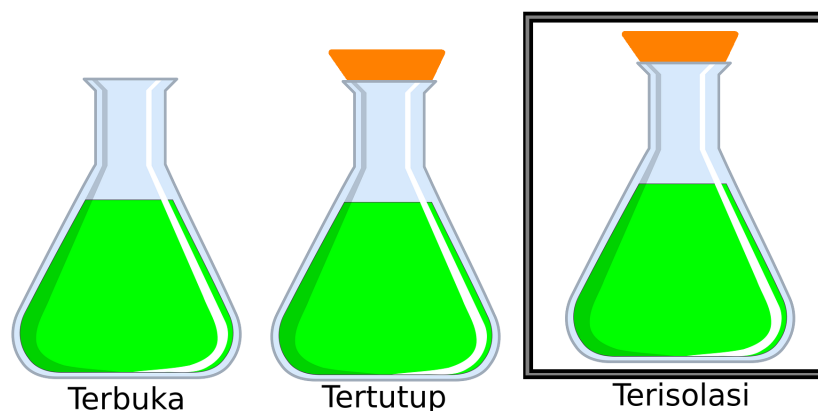
## 1.2 Sistem

### 1.2.1 Jenis sistem

Sistem termodinamika dapat terungkap dengan tiga sistem, yaitu:

1. **Sistem terbuka** dimana massa dan energi dapat ditransfer antara sistem dengan lingkungan.
2. **Sistem Tertutup** dimana energi dapat ditransfer di antara sistem dan lingkungan tanpa tranfer massa, dan
3. **Sistem Terisolasi** dimana baik massa maupun energi tidak dapat ditransfer di antara sistem dan lingkungan

Gambar 1.2: Sistem terbuka, tertutup dan terisolasi



Sistem suatu keadaan memiliki sifat dan harga tekanan,  $P$ , volume,  $V$ , suhu,  $T$ , dan jumlah mol,  $n$ , tertentu. Sistem ini biasa dalam keadaan homogen, heterogen, keseimbangan keadaan.

1.2.2 Sifat sistem

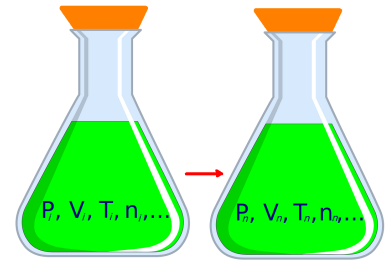
Pada setiap sistem keadaan terdapat dua kelompok sifat yang tergantung pada besaran-besaran termodinamika, diantaranya adalah

1. **Sifat Extensif** dimana sifat ini tergantung pada ukuran sistem

$$(n_i, m_i, V_i, \dots) \rightarrow (n_n, m_n, V_n, \dots) \tag{1.1}$$

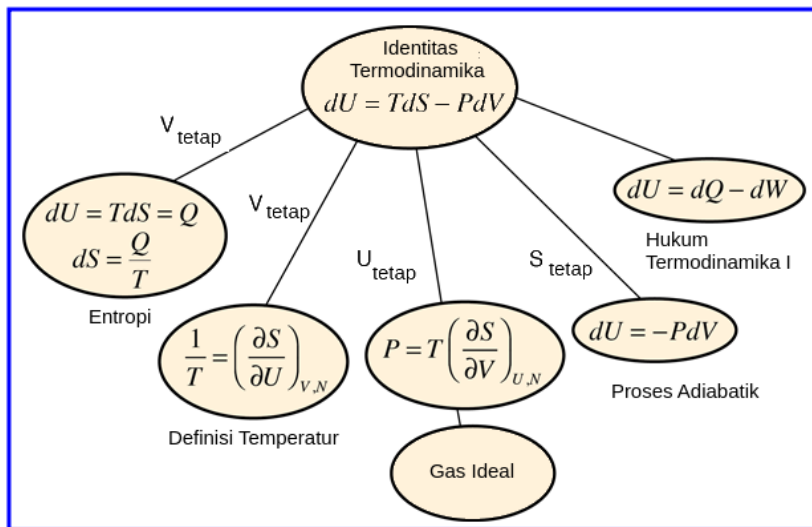
2. **Sifat Intensif** dimana sifat ini tidak bergantung pada ukuran sistem

$$(T_i, P_i, \frac{V_i}{n_i}, \dots) \rightarrow (T_n, P_n, \frac{V_n}{n_n}, \dots) \tag{1.2}$$



Gambar 1.3: Sistem awal yang memiliki harga P, V, T, n, tertentu

1.3 Identitas Termodinamika



Gambar 1.4: Skema Identitas Termodinamika.

1.3.1 Keadaan sistem pada keseimbangan



Contoh Soal 1.1: Contoh Soal, tentang sistem dan lingkungan.





# 2

## Hukum ke-Nol Termodinamika Kimia

### 2.1 Konsep Keseimbangan Temperatur

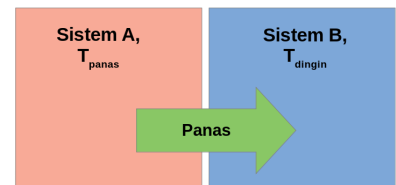
Dari pemahaman hukum pertama termodinamika yang menunjukkan adanya kekekalan energi, yang dengan kata lain bahwa energi tidak dapat dimusnahkan dan hanya dapat dikonversi dari bentuk energi yang satu menjadi bentuk energi yang lain.

Konsep keseimbangan temperatur terjadi bila:

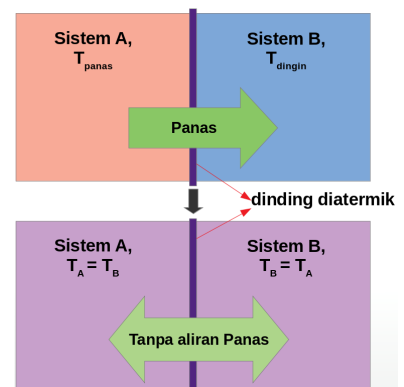
1. Hal ini menunjukkan bahwa energi dapat mengalir dari satu sistem ke sistem lain jika sistem-sistem tersebut saling berinteraksi.
2. Istilah temperatur adalah istilah sifat yang menunjukkan arah aliran energi tersebut di atas.
3. Bila terjadi keseimbangan panas, maka tidak ada perubahan keadaan yang terjadi ketika dua obyek kontak melalui dinding diatermik, yakni saat sistem A dan sistem B sudah memiliki keadaan temperatur yang sama.
4. Proses menuju keseimbangan temperatur di atas membutuhkan waktu beberapa saat sehingga proses aliran panas dari sistem A ke sistem B menjadi berhenti tanpa aliran panas lagi.

#### 2.1.1 Keseimbangan Tiga Sistem

Jika sistem A berada dalam keseimbangan termik dengan sistem B dan sistem B berada dalam keseimbangan dengan sistem C maka sistem C akan berkesetimbangan termik dengan sistem A.



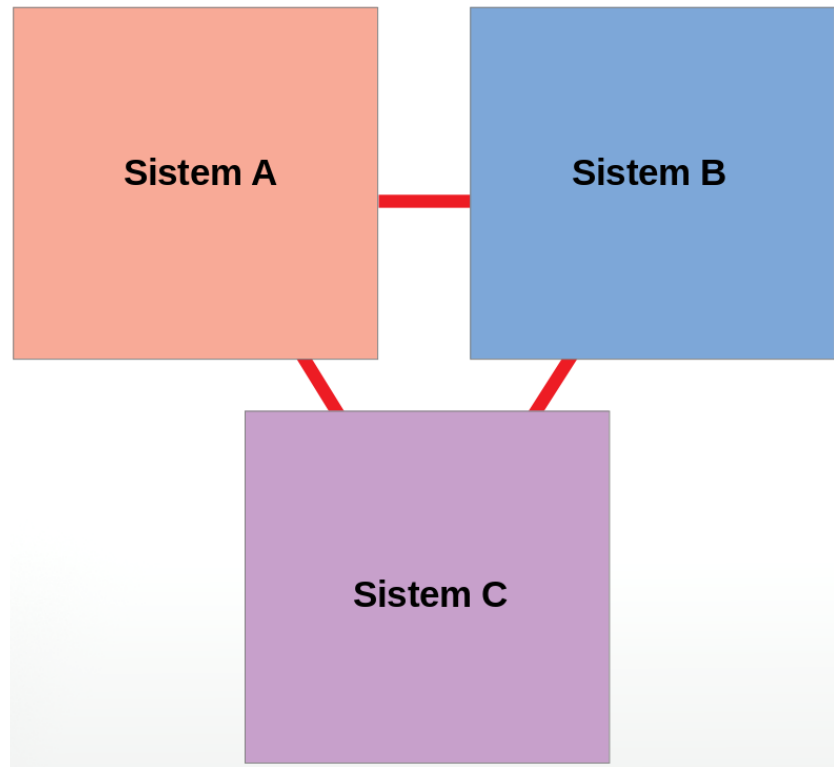
Gambar 2.1: Skema keseimbangan temperatur antara dua sistem A dan sistem B dengan temperatur yang berbeda.



Gambar 2.2: Skema keseimbangan temperatur antara dua sistem setelah tidak ada aliran panas.

Konsep ini memunculkan sistem C yang secara teoritik dapat diartikan sebagai sistem yang bisa diganti dengan sesuatu yang cukup sensitip terhadap sistem A dan sistem B.

Gambar 2.3: Skema keseimbangan temperatur antara tiga sistem.



Secara umum keseimbangan tiga sistem akan memenuhi hubungan sebagai berikut:

1. Bila panas sistem A lebih besar dari panas sistem B dan panas sistem B lebih besar dari panas sistem C, maka panas sistem A akan lebih besar dari panas sistem C.

$$T_A > T_B, T_B > T_C, \Rightarrow T_A > T_C \quad (2.1)$$

2. Bila panas sistem A sama dengan panas sistem B dan panas sistem B sama dengan panas sistem C, maka panas sistem A akan sama dengan panas sistem C.

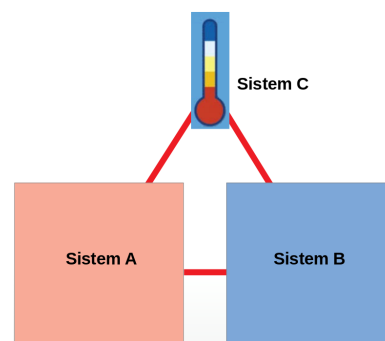
$$T_A = T_B, T_B = T_C, \Rightarrow T_A = T_C \quad (2.2)$$

### 2.1.2 Konsep termometer

Dari konsep keseimbangan 3 sistem di atas, maka dapat memungkinkan untuk merekayasa konsep yaitu dengan mengganti sistem ketiga

(sistem C) dengan suatu termometer (sistem pengukur panas), yang mana sistem ketiga ini merupakan alat yang menunjukkan perubahan temperatur dengan perubahan sifat fisik (seperti panjang kolom raksa).

1. Sistem A berinteraksi dengan sistem B dan terjadi keseimbangan.
2. Sistem B juga berinteraksi dengan Termometer (Sistem C) yang mengandung senyawa yang sensitif terhadap panas, dan terjadi keseimbangan.
3. Bila Termometer berinteraksi dengan sistem A maka akan terjadi keseimbangan panas pada keduanya.



Gambar 2.4: Skema keseimbangan temperatur antara dua sistem dan termometer.

### 2.1.3 Pengembang Termometer

Kajian hukum Ke-nol Termodinamika ini menghasilkan penemu-penemu termometer khususnya dari kalangan fisikawan eksperimen, diantaranya:

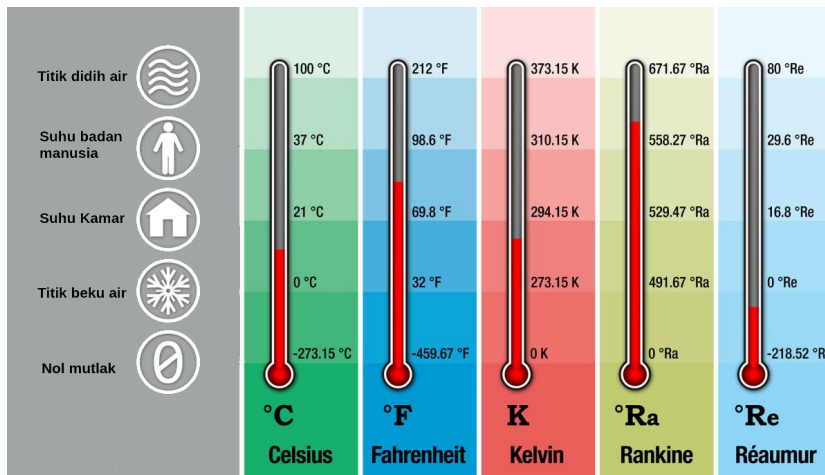
1. Anders Celsius, sebagai pengembang Termometer Celsius.
2. Daniel Gabriel Fahrenheit, sebagai pengembang Termometer Fahrenheit.
3. William Thomson, 1st Baron Kelvin, sebagai pengembang Termometer Kelvin.
4. William John Macquorn Rankine, sebagai pengembang Termometer Rankine.
5. Joseph-Nicolas Delisle, sebagai pengembang Termometer Delisle.
6. Issac Newton, sebagai pengembang Termometer Newton.
7. René-Antoine Ferchault de Røaumur, sebagai pengembang Termometer Røaumur.
8. Ole Christensen Rømer, sebagai pengembang Termometer Rømer.

Lima dari delapan model termometer di atas (Celsius, Fahrenheit, Kelvin, Rankine, dan Røaumur) dapat dibandingkan satu dengan yang lainnya dan dapat dilihat pada Gambar 2.5 ini.

Kelima termometer tersebut dibandingkan berdasarkan temperatur senyawa air ( $\text{H}_2\text{O}$ ):

1. Titik didih senyawa air ( $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ) menjadi uap air ( $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ).
2. Badan manusia pada kondisi normal atau sehat, dengan mendeteksi panas air yang merupakan senyawa terbanyak dalam badan manusia ( $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ).

Gambar 2.5: Perbandingan antar lima model termometer.



3. Ruang (kamar/laboratorium) normal dengan mendeteksi kelembaban uap air ( $H_2O_{(g)}$ ).
4. Titik leleh senyawa es ( $H_2O_{(s)}$ ) menjadi senyawa air ( $H_2O_{(l)}$ ).
5. Titik mutlak (*absolute point*) pada senyawa es ( $H_2O_{(s)}$ ).

Perbedaan harga termometer juga terjadi pada beberapa senyawa yaitu:

Tabel 2.1: Perbandingan temperatur beberapa komponen.

Komponen	Kelvin	Celsius	Fahrenheit
Flame gas $O_2$	1773	1500	2732
Titi didih Titanium (Ti)	1941	1668	3034
Permukaan Matahari (H & He)	5800	5526	9980

Terjadinya perbedaan harga temperatur dari setiap model temperatur itu dapat dirumuskan dalam suatu konversi temperatur ke dalam harga standar Celsius, seperti yang tampak pada Tabel 2.2. Hal ini karena model Celsius adalah model yang paling banyak digunakan di seluruh dunia.

#### 2.1.4 Konversi antar Temperatur

Semua temperatur dapat dikonversi menjadi temperatur lainnya, sehingga semua temperatur dapat dinilai satu terhadap lainnya. Persamaan konversi ini didasarkan atas membandingkan keseimbangan temperatur masing-masing termometer.

Termometer Celcius menjadi tolak ukur konversi termometer yang lain sehingga memudahkan perhitungan temperatur di berbagai tempat. Hal ini karena termometer Celcius adalah termometer yang paling banyak pemakiannya di dunia.

Konversi temperatur ini sangat penting dalam memahami proses kinerja suatu termometer.

Temperatur	Dari Celsius	Menjadi Celsius
Fahrenheit	$[^{\circ}F] = 9/5[^{\circ}C] + 32$	$[^{\circ}C] = 5/9([^{\circ}F] - 32)$
Kelvin	$[K] = [^{\circ}C] + 273,15$	$[^{\circ}C] = [K] - 273,15$
Rèaumur	$[^{\circ}Rè] = 4/5[^{\circ}C]$	$[^{\circ}C] = 5/4[^{\circ}Rè]$
Rankine	$[^{\circ}R] = 9/5([^{\circ}C] + 273,15)$	$[^{\circ}C] = 5/9([^{\circ}R] - 491,67)$
Delisle	$[^{\circ}De] = 3/2(100 - [^{\circ}C])$	$[^{\circ}C] = 100 - 2/3[^{\circ}De]$
Newton	$[^{\circ}N] = 33/100[^{\circ}C]$	$[^{\circ}C] = 100/33[^{\circ}N]$
Rømer	$[^{\circ}Ro] = 21/40[^{\circ}C] + 7,5$	$[^{\circ}C] = 40/22([^{\circ}Ro] - 7,5)$

Tabel 2.2: Rumus-rumus konversi antar termometer.

### 2.1.5 Jenis Termometer

Termometer membutuhkan suatu sensor untuk mendeteksi perubahan panas di sekitarnya. Ada banyak jenis-jenis termometer berdasarkan jenis sensor tersebut, diantaranya:

1. Logam cair yaitu air raksa atau Merkuri (*Mercury*) atau Hg (*Hydrargyrum*), air raksa ini lebih tepat digunakan sebagai pengisi termometer dibanding dengan zat cair lainnya karena memiliki sifat:
  - (a) Pemuaian teratur.
  - (b) Tidak membasahi dinding.
  - (c) Dapat digunakan untuk mengukur suhu tinggi atau rendah.
  - (d) Lamban mengambil kalor dari benda yang diukur.

Termometer Hg ini sangat cocok untuk mengukur kebutuhan makhluk hidup sehari-hari karena digunakan untuk temperatur rendah, misal untuk mengukur panas tubuh manusia, temperatur kamar, kegiatan di laboratorium, dan lainnya.

2. Perbedaan tegangan listrik sebagai sensor dalam mengukur perubahan temperatur. Termometer ini dikenal sebagai termokopel (*Thermocouple*), suatu sensor suhu yang banyak digunakan untuk mengubah perbedaan suhu dalam benda menjadi perubahan tegangan listrik (voltase).

Termokopel yang sederhana dapat dipasang, dan memiliki jenis konektor standar yang sama, serta dapat mengukur temperatur dalam jangkauan suhu yang cukup besar dengan batas kesalahan pengukuran kurang dari  $1^{\circ}C$ .



Gambar 2.6: Air Raksa/Mercury Hg.



Gambar 2.7: Termokopel dengan kerja berdasarkan perbedaan tegangan.

Ada beberapa jenis termokopel yang terbagi berdasarkan komponen dan kegunaan, diantaranya:

- (a) *Chromel* (Ni-Cr alloy)/*Alumel* (Ni-Al alloy) untuk rentang suhu  $-200^{\circ}\text{C}$  hingga  $1200^{\circ}\text{C}$ .
  - (b) *Chromel/Constantan* (Cu-Ni alloy) ( $68\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ ) digunakan pada temperatur rendah dan bersifat non-magnetik.
  - (c) *Nicrosil* (Ni-Cr-Si alloy)/*Nisil* (Ni-Si alloy) mengukur suhu di atas  $1200^{\circ}\text{C}$ .
3. Sinar infra merah sebagai sensor untuk termometer, dengan prinsip kerjanya menyerap gelombang panas dari objek dan untuk gelombang panas dari tubuh manusia setara dengan radiasi elektromagnetik pada panjang gelombang sinar inframerah.

# 3

## *Hukum Pertama Termodinamika*

HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA KIMIA adalah hukum yang sangat penting dalam menjelaskan konsep kekekalan energi. Yang mana energi tidak dapat diciptakan ataupun dimusnahkan, melainkan hanya bisa dikonversi menjadi bentuk energi lain.

### 3.1 Konsep Dasar Kerja

Salah satu pencetus konsep ini adalah James Prescott Joule (1818-1878), dan juga merupakan saintis yang pertama kali merumuskan hukum pertama termodinamika. Saat umur 14 tahun sudah belajar kimia dari John Dalton. Sejak tahun 1838, Joule telah menerbitkan paper pertamanya. Kerja keras dan perhatian pada prinsip kekekalan energi menjadikan pertimbangan untuk dipilih sebagai tokoh utama ilmu fisika abad 19.

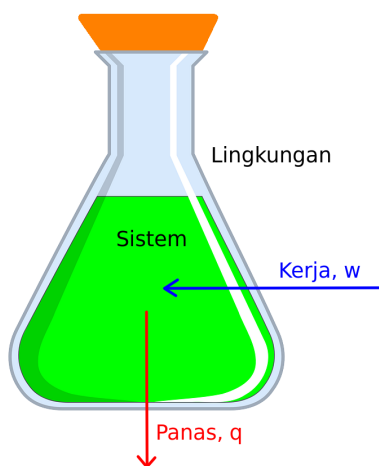
#### 3.1.1 Hubungan kerja dan kalor sistem

Kerja terhadap suatu sistem adalah proses transfer energi yang menghasilkan perubahan, misal ada suatu ketinggian sebuah beban pada suatu tempat di lingkungannya, sebagai contoh:

1. Gas yang mendorong keluar pengisap silinder.
2. Meregangkan seutas karet.
3. Memutar pegas.
4. Mengalirkan arus listrik pada sebuah tahanan arus listrik.
5. Memanaskan suatu cairan dalam tabung reaksi.
6. Proses makhluk hidup melakukan kerja, misal memakan sesuatu.



Gambar 3.1: James Prescott Joule (1818-1878)



Gambar 3.2: Sistem kerja dan kalor terhadap lingkungan.

### 7. Menghidupkan suatu reaktor, dan lain-lain.

Bila kita mengibaratkan ada suatu sistem dengan lingkungannya dan terhadap sistem dilakukan sebuah kerja ( $w$ ) dan terhadap lingkungannya dihasilkan sebuah kalor ( $q$ ) maka dapat diungkapkan pada Gambar 3.2.

Menurut Hukum Newton bahwa sebuah gaya ( $f$ ) pada suatu benda yang bermassa ( $m$ ) yang bergerak dengan percepatan ( $a$ ), dapat diungkapkan sebagai:

$$\begin{aligned} f &= m \cdot a \\ &= \left( \text{kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right) \\ &= N \end{aligned} \quad (3.1)$$

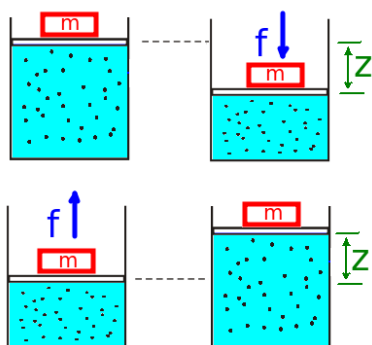
yang mana  $N$  adalah satuan Gaya.

Sedangkan menurut Joule, bahwa kerja ( $w$ ) yang diberikan kepada sebuah sistem adalah Gaya ( $f$ ) yang dilakukan dengan mempertimbangkan berapa jarak ( $z$ ) dari sistem tersebut, dan dapat diungkapkan sebagai:

$$\begin{aligned} w &= f \cdot z \\ &= \left( \text{kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot \text{m} \right) \\ &= \left( \text{kg} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right) \\ &= J \end{aligned} \quad (3.2)$$

yang mana  $J$  adalah satuan kerja.

Nilai dari suatu kerja dapat berharga positif dan juga dapat berharga negatif:



Gambar 3.3: Sistem kerja pada piston tertekan dan terlepas.

$$w = \begin{cases} +, & \text{endotermis} \\ -, & \text{eksotermis} \end{cases} \quad (3.3)$$

Persamaan 3.3 menjelaskan sebagai berikut, seperti yang tampak pada Gambar 3.3:

1. Untuk  $w = +$  bermakna jika kerja diberikan ke dalam sistem, atau kerja yang dilakukan pada sistem oleh lingkungan. Jika ada gaya tekan diberikan maka sistem akan terkompresi menghasilkan keadaan kesetimbangan baru.
2. Untuk  $w = -$  bermakna jika kerja dilakukan oleh sistem, atau kerja dilakukan pada lingkungan oleh sistem. Jika ada gaya yang dilepas maka sistem mengembang sampai keadaan kesetimbangan baru.



### 3.1.2 Terapan dalam bidang kimia

Pada penerapan dalam bidang kimia terutama pada konteks molekuler, kerja adalah pemindahan energi yang menggunakan gerakan teratur.

Jika sebuah beban dinaikkan atau diturunkan, maka atom-atomnya bergerak dengan teratur.

Ketika sistem melakukan kerja, maka sistem akan menstimulasi gerakan yang teratur pada partikel-partikel di lingkungan. Sebagai contoh pada gambar, sistem akan menggerakkan atom-atom atau elektron dalam lingkungan secara teratur.

## 3.2 Konsep Dasar Kalor

Kerja ( $w$ ) yang dilakukan oleh sistem akan menghasilkan kapasitas berupa energi ( $E$ ), sehingga energi adalah kapasitas sistem untuk melakukan kerja.

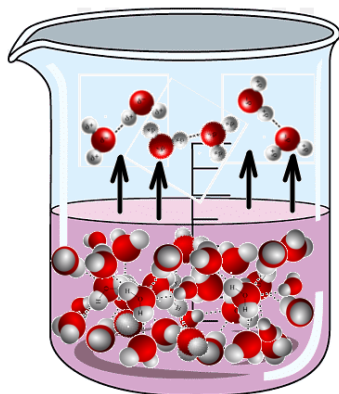
Hubungan antara kerja dan energi suatu sistem dapat dinyatakan sebagai berikut:

1. Jika kita melakukan kerja pada sistem yang terisolasi, artinya kita menambah kapasitasnya untuk melakukan kerja, sehingga menambah energinya.
2. Jika sistem melakukan kerja, energinya berkurang karena sistem dapat melakukan kerja lebih sedikit dari sebelumnya. Energi sistem dapat diubah dengan cara berbeda dengan kerja itu sendiri.
3. Jika energi sistem berubah sebagai hasil perbedaan antara temperatur sistem dan temperatur lingkungannya, dikatakan bahwa energi sudah dipindahkan sebagai kalor.

### 3.2.1 Transfer kalor

Peristiwa transfer kalor terjadi sangat bergantung pada dinding sistem terhadap lingkungannya, misal:

1. Dalam wadah adiabatik: Proses endotermis akan menghasilkan penurunan temperatur sistem. Proses eksotermis akan menghasilkan kenaikan temperatur sistem. Dalam wadah adiabatik: Proses endotermis akan menghasilkan penurunan temperatur sistem. Proses eksotermis akan menghasilkan kenaikan temperatur sistem.
2. Dalam wadah diatermis pada kondisi isoterm: Proses endotermis akan menghasilkan aliran energi ke dalam sistem sebagai kalor. Proses eksotermis akan menghasilkan pembebasan energi sebagai kalor

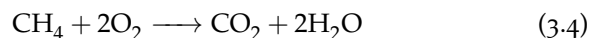


Gambar 3.4: Model proses penguapan secara molekular.

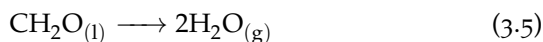
ke dalam lingkungannya. Dalam wadah diatermis pada kondisi isoterm: Proses endotermis akan menghasilkan aliran energi ke dalam sistem sebagai kalor. Proses eksotermis akan menghasilkan pembebasan energi sebagai kalor ke dalam lingkungannya.

### 3.2.2 Tinjauan kalor berdasarkan sifat sistem

1. Proses eksotermis: proses pelepasan energi sebagai kalor, sebagai contoh sederhana adalah reaksi pembakaran, yaitu dengan persamaan reaksi:



2. Proses endotermis: proses yang menyerap energi sebagai kalor, contoh proses penguapan air, seperti terungkap pada Gambar 3.4.



### 3.2.3 Terapan dalam bidang kimia

Pada konteks molekuler, proses pemanasan adalah pemindahan energi yang menggunakan perbedaan gerakan termal.

Gerakan termal : gerakan molekul acak yang terjadi antara sistem dan lingkungannya. Ketika energi ditransfer ke lingkungan sebagai panas, maka transfer akan menstimulasi gerakan atom-atom secara acak.

Transfer energi dari lingkungan ke sistem terjadi dengan menggunakan gerakan acak dalam lingkungan tersebut.

## 3.3 Hukum Energi Dalam

### 3.3.1 Pengertian energi dalam

Energi dalam, ( $\Delta U$ ) adalah emtitas energi total dari suatu sistem. Istilah lain pada penyebutan bisa juga dikenal dengan energi dakhil atau energi internal. Pengertian energi dalam secara umum dibagi menjadi dua, yaitu:

1. Nilai mutlak energi dalam ( $U$ ) dari suatu sistem tidak mungkin diketahui, dan yang diketahui adalah ukuran perubahan pada energi dalam ( $\Delta U$ ).

2. Nilai ( $\Delta U$ ) untuk perubahan energi dalam jika suatu sistem berubah dari keadaan awal  $i$  dengan energi dalam  $U_i$  menjadi keadaan akhir  $f$  dengan energi dalam  $U_f$  dengan ungkapan:

$$\Delta U = U_f - U_i \quad (3.6)$$

### 3.3.2 Sifat energi dalam

Sifat energi dalam yang berhubungan dengan keadaan dan proses adalah:

1. Energi dalam ( $\Delta U$ ) juga adalah sifat keadaan yang artinya nilai energi dalam bergantung hanya pada keadaan akhir.
2. sistem dan tidak bergantung pada cara pencapaian keadaan tersebut.
3. Energi dalam, ( $\Delta U$ ), termasuk sifat ekstensif yaitu sifat yang tergantung pada kuantitas (ukuran, luas) dari sistem).
4. Sifat intensif yaitu sifat yang tidak tergantung pada kuantitas (ukuran, luas) dari sistem).

Beberapa contoh yang bisa dipelajari adalah:

1. 1 liter sampel gas hidrogen pada temperatur 500 K dan tekanan 10 atm, mempunyai energi dalam yang sama.
2. 2 kg air akan memiliki energi dalam sebesar dua kali energi dalam 1 kg air.
3. Temperatur, rapatan, tekanan, volume molar, energi molar (energi dalam untuk setiap satu mol-nya).

Sebuah massa 2 kg yang bergerak dengan laju  $1m.s^{-1}$  akan mempunyai energi kinetik sebesar:

**Jawab:**

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2}mv^2 \\ &= \frac{1}{2} \cdot (2kg) \left(1ms^{-1}\right)^2 \\ &= 1kgm^2s^{-2} \\ &= 1J \end{aligned} \quad (3.7)$$

Contoh Soal 3.1: Contoh Soal, tentang energi dalam.

Energi dalam,  $U$ , kalor, kerja semua diukur dalam satuan Joule ( $J$ ), yaitu:

$$1J = 1kg.m^2.s^{-2} \quad (3.8)$$

Dalam kebanyakan kasus sering digunakan banyak order ribuan  $J$  atau kilo joule

$$1kJ = 10^3J \quad (3.9)$$

Perubahan pada energi dalam molar ditulis dalam satuan ( $kJ.mol^{-1}$ ) dan untuk perubahan kimia umumnya berada pada order sekitar ( $100 kJ.mol^{-1}$ ).

### 3.3.3 Sifat energi dalam terhadap lingkungan

Dua sifat energi dalam :

1. Energi dalam pada sistem yang terisolasi adalah tetap. (hukum hukum kekekalan energi) dengan Konsekuensi:
  - (a) Adalah mustahil untuk membuat mesin yang bergerak secara terus menerus tanpa bahan bakar.
  - (b) Adalah mustahil untuk menciptakan (atau memusnahkan) energi.
2. Bahwa oleh karena kita bisa tahu cara perpindahan energi maka sistemnya tutup mata terhadap cara yang dipakai. Energi sistem bisa diubah dalam bentuk kalor dan kerja yang setara.

### 3.3.4 Persamaan energi dalam

Energi dalam,  $U$ , dari suatu sistem besarnya tetap, kecuali jika diubah dengan melakukan kerja atau dengan pemanasan.

Secara matematik persamaan energi dalam adalah sebagai berikut:

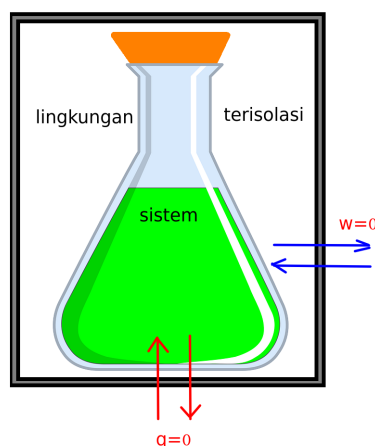
$$\Delta U = q + w \quad (3.10)$$

yang mana  $w$  adalah kerja yang dilakukan pada sebuah sistem, dan  $q$  untuk energi yang dipindahkan sebagai kalor pada sistem tersebut.

Untuk sistem terisolasi karena tidak ada energi yang dapat keluar maka nilai:

$$\Delta U = 0. \quad (3.11)$$

Energi yang keluar dari sistem dalam bentuk kerja ( $w$ ) atau panas ( $q$ ) yang dikeluarkan sistem maka tanda negatif. Sebagai akibatnya adalah menyumbang kepada pengurangan energi dalam.



Gambar 3.5: Model proses sistem terisolasi tidak menghasilkan energi dalam.

Satuan  $J$  adalah satuan internasional untuk energi atau usaha, yaitu *Joule*. Dari persamaan tersebut dapat diketahui bahwa seluruh kalor yang diterima atau dilepas oleh benda akan dijadikan usaha ditambahkan dengan perubahan energi.

### 3.4 Pendefinisian tanda arah

Penjelasan tentang notasi atau mendefinisikan tanda arah dari dan ke sistem dari lingkungan, dapat dinyatakan dengan notasi positif dan negatif, yaitu:

1. Tanda positif diberikan jika ( $w$ ) atau ( $q$ ) masuk ke dalam sistem.
2. Energi yang keluar dari sistem dalam bentuk kerja ( $w$ ) atau kalor ( $q$ ) yang dikeluarkan sistem maka memiliki tanda negatif.

Sebagai akibat adanya perbedaan notasi tersebut maka akan menyumbang kepada perubahan dalam ( $\Delta U$ ).

Sebuah motor listrik menghasilkan  $15kJ$  energi setiap detik sebagai kerja mekanik dan kehilangan  $2kJ$  sebagai panas pada lingkungannya. Berapa perubahan energi dalam motor dan persediaan dayanya setiap detik?

**Jawab:**

Karena energi hilang dari sistem maka  $w$  negatif:

$$w = -15kJ \quad (3.12)$$

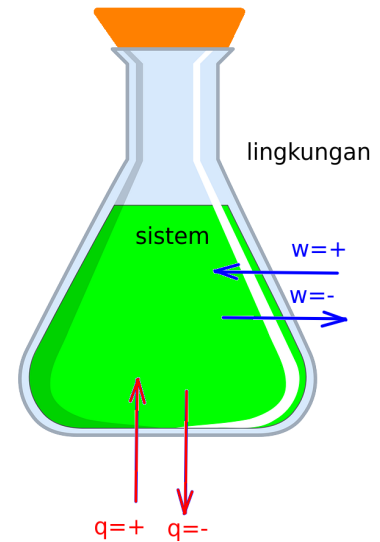
dan energi juga hilang sebagai kalor maka  $q$  jadi negatif:

$$q = -2kJ \quad (3.13)$$

sehingga didapat

$$\begin{aligned} \Delta U &= q + w \\ &= (-2kJ) + (-15kJ) \\ &= -17kJ \end{aligned} \quad (3.14)$$

Bayangkanlah jika sebuah pegas diputar, kerja  $100 J$  dilakukan terhadapnya, tetapi  $15 J$  terlepas ke lingkungannya sebagai kalor. Berapa perubahan energi dalam pegas tersebut?



Gambar 3.6: Model proses endotermis dan eksotermis.

Contoh Soal 3.2: Contoh Soal, tentang hubungan antara kerja dan kalor.

### 3.4.1 *Pertanyaan formal hukum pertama termodinamika*

Kerja yang diperlukan untuk mengubah suatu sistem adiabatik dari satu keadaan ke keadaan lain adalah sama, bagaimanapun kerja yang dilakukan.

Contoh: Dalam sistem adiabatik, kenaikan temperatur yang sama dihasilkan oleh sejumlah kerja yang sama, apapun jenisnya, yang dilakukan pada sebuah sistem.

Jika kita melakukan  $1kJ$  kerja mekanis (melalui pengadukan) atau  $1kJ$  kerja listrik (dengan aliran listrik pada pemanas) dan sebagainya, maka akan dihasilkan kenaikan temperatur yang sama.

Kerja pada dinding adiabatik ( $w_{ad}$ ) tidak tergantung pada proses, namun tergantung pada keadaan awal ( $i$ ) dan keadaan akhir ( $f$ ) sebagai fungsi keadaan. Dalam hubungan dengan energi dalam :

$$\begin{aligned} w_{ad} &= U_f - U_i \\ &= \Delta U \end{aligned} \quad (3.15)$$

Dari sini perubahan energi dalam dapat diukur sebagai kerja yang diperlukan untuk menghasilkan perubahan dalam suatu sistem adiabatik.

### 3.4.2 *Definisi kalor*

beberapa definisi yang penting dalam mempelajari konsep kalor yang berhubungan dengan perubahan energi dalam:

1. Dalam sistem diatermik (terdapat kontak termal dengan lingkungannya), ternyata terdapat perbedaan antara kerja yang dilakukan dibandingkan dengan pada sistem adiabatik. Perbedaan ini didefinisikan sebagai kalor yang diserap dalam proses:

$$q = w_{ad} - w \quad (3.16)$$

2. Mengingat  $\Delta U$  (secara definisi) sama dengan  $w_{ad}$ , maka ungkapan untuk energi yang dipindahkan ke sistem sebagai kalor adalah:

$$q = \Delta U - w \quad (3.17)$$

3. Pada level perubahan yang sangat kecil maka perubahan energi dalam dinyatakan sebagai  $dU$ , perubahan kecil dari kerja sebagai  $dw$ , dan energi yang diberikan padanya sebagai kalor  $dq$ , maka didapat:

$$dU = dq + dw \quad (3.18)$$

### 3.4.3 Definisi kerja

1. Didefinisikan sebagai kerja yang dilakukan untuk menggerakkan objek sepanjang jarak  $dz$  melawan gaya yang menentangnya  $F$ , maka kerja dapat diungkapkan sebagai:

$$dw = -F \cdot dz \quad (3.19)$$

dimana tanda negatif menunjukkan jika sistem menggerakkan obyek melawan gaya  $F$ .

2. Kerja total yang dilakukan sistem menggerakkan dari obyek  $z_1$  ke  $z_2$  adalah jumlah semua sumbangan sangat kecil di sepanjang jalan tersebut.

$$w = - \int_{z_1}^{z_2} F dz \quad (3.20)$$

3. Jika gaya tersebut tidak tergantung pada posisinya dan mempunyai nilai konstan di manapun pada jalan itu, maka diperoleh:

$$w = -(z_2 - z_1)F \quad (3.21)$$

4. Pada kasus medah gravitasi, untuk massa  $m$  pada permukaan bumi, gaya yang menentang pengangkatan sama dengan berat  $m \cdot g$ :

$$F = m \cdot g \quad (3.22)$$

(dengan  $g$  percepatan jatuh bebas, yaitu sebesar  $9.81 \text{ m} \cdot \text{det}^{-2}$ ) dan  $(z_2 - z_1)$  sebagai ketinggian  $h$ , maka didapat ungkapan:

$$\begin{aligned} w &= -F \cdot h \\ &= -m \cdot g \cdot h \end{aligned} \quad (3.23)$$

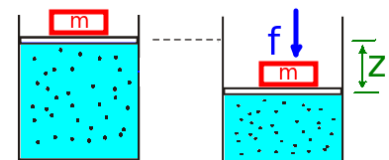
### 3.4.4 Ekspansi kerja

Salah satu ungkapan yang dapat diterapkan dalam ilmu kimia adalah ungkapan gaya ( $F$ ) dapat ditulis sebagai berikut:

1. Faya pada sistem kimia dapat diungkapkan sebagai:

$$F = P \cdot A \quad (3.24)$$

Dimana  $P$  adalah tekanan yang diterima oleh sistem dan  $A$  adalah luas permukaan pada bagian terjadinya tekanan.



Gambar 3.7: Model sistem kerja.

2. Jika terjadi pemuaian melalui perubahan jarak  $dz$ , maka sistem akan mengalami kenaikan beban atau tekanan  $P_{eks} \cdot A$  melalui perubahan jarak  $dz$ , sehingga kerja yang dilakukan sebesar:

$$dw = -P_{eks} \cdot A \cdot dz \quad (3.25)$$

Dimana nilai  $A \cdot dz$  adalah volume yang ditinggalkan selama pemuaian dan dituliskan sebagai  $dV$ .

$$V = A \cdot dz \quad (3.26)$$

3. Dengan demikian kerja yang dilakukan jika sistem memuai melalui  $dV$  melawan tekanan tetap  $P_{eks}$  adalah:

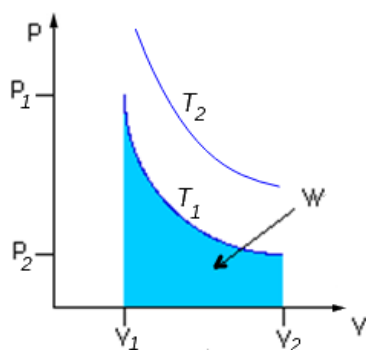
$$dw = -P_{eks} \cdot dV \quad (3.27)$$

### 3.4.5 Berbagai jenis kerja

Ada beberapa jenis kerja yang terkait pada beberapa bidang, misal: Kedua pertama pada contoh di atas adalah jenis kerja yang paling

Tabel 3.1: Perbandingan temperatur beberapa komponen.

Jenis kerja	Perubahan kerja $dw$	Keterangan	Satuan
Ekspansi	$-P_{eks}dV$	$P_{eks}$ adalah tekanan eksternal $dV$ adalah perubahan volume	$atm$ $m^3$
Ekspansi Permukaan	$\gamma d\sigma$	$\gamma$ adalah tensi permukaan $d\sigma$ adalah perubahan area	$Nm^{-1}$ $m^2$
Ekstensi	$Fdz$	$F$ adalah gaya/tensi $dz$ adalah perubahan jarak	$N$ $m$
Elektrikal	$\phi dQ$	$\phi$ adalah potensial listrik $dQ$ adalah perubahan muatan	$Volt(V)$ $C$



Gambar 3.8: Model proses kurva PV.

banyak digunakan dalam ilmu kimia terutama kimia fisik material.

### 3.4.6 Kerja ekspansi gas ideal

Untuk jumlah gas ideal jumlah kerja maksimum yang dihasilkan pada ekspansi atau kerja minimum yang hilang pada kompresi akan sama besarnya yaitu pada daerah yang diarsir pada gambar.

Kerja maksimum atau kerja minimum dalam isoterm dapat ditentukan dengan harga

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (3.28)$$



dengan memakai persamaan berikut

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (3.29)$$

Maka didapat

$$\begin{aligned} w &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (3.30)$$

### 3.5 Kalor dan energi

Perubahan energi dalam sistem adalah:

$$dU = dq + dw_e + dw_{eksp} \quad (3.31)$$

Dengan  $dw_e$  sebagai kerja lain di samping kerja pemuaian  $dw_{eksp}$ . Pada keadaan  $dw_e = 0$  dan  $dw_{eksp} = 0$  :

$$dU = dq \quad (3.32)$$

Pengukuran besarnya energi yang diberikan kepada sistem bervolume tetap sebagai kalor ( $q > 0$ ) atau energi yang diperoleh dari sistem tersebut ( $q < 0$ ), pada saat sistem mengalami perubahan keadaan, keadaan kenyataannya adalah pengukuran perubahan energi dalam yaitu :

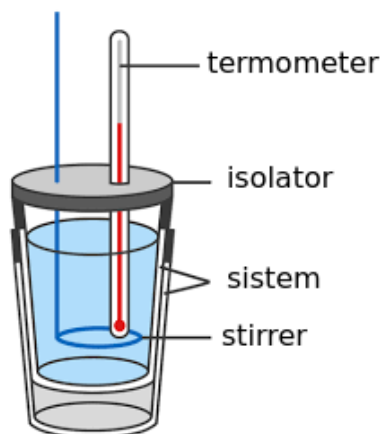
$$\Delta U = q_v \quad (3.33)$$

Inilah yang digunakan pada prinsip kalorimeter, melalui konversi nilai perubahan temperatur dan nilai kalornya :

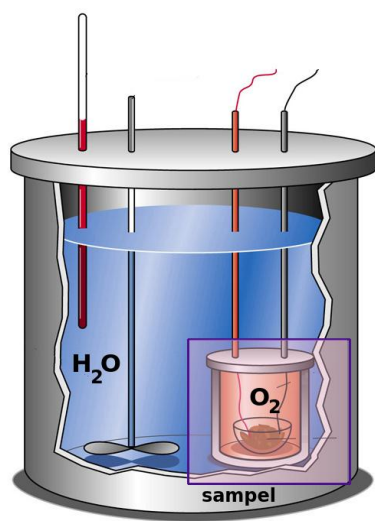
$$q = C \cdot \Delta T \quad (3.34)$$

Persamaan-persamaan ini sangat penting dalam penerapan dalam bidang ilmu kimia khususnya kimis fisik material. Persamaan-persamaan ini juga menjadi dasar dalam hukum-hukum dari konsep:

1. kalorimetri, bomb kalorimeter,
2. termokimia dari berbagai reaksi kimia.



Gambar 3.9: Model Bomb kalorimeter sederhana atau *coffee-cup calorimeter*.



Gambar 3.10: Model Bomb kalorimeter.

## 3.6 Kalorimetri

Kalorimetri adalah metoda yang digunakan dalam laboratorium adalah untuk mengukur panas/kalor/kalori yang dilepaskan dari suatu reaksi kimia. Bentuk (*coffee-cup calorimeter*) adalah suatu kalorimeter sederhana yang sering digunakan di laboratorium kimia.

$$q_{\text{larutan}} + q_{\text{reaksi}} = 0 \quad (3.35)$$

Contoh soal: Campurkan senyawa HCl dengan volume 200mL dan konsentrasi sebesar 0.400M dengan senyawa NaOH dengan volume 200.mL ke dalam *coffee-cup calorimeter*. Temperatur masing-masing larutan sebelum dicampur adalah 25,10°C dan setelah pencampuran temperatur menjadi 27.78°C. Maka berapakah enthalpi molar reaksi netralisasi tersebut? (Bila diketahui  $d_{\text{larutan}} = 1.00\text{g/mL}$  dan  $C_{\text{larutan}} = 4.20\text{Jg}^{-1}\text{K}$ )

### 3.6.1 Bomb kalorimeter

kalorimeter bom adalah peralatan yang biasa digunakan untuk penentuan panas pembakaran atau kalori suatu bahan pangan, dengan dasar persamaan:

$$q_{\text{reks'n}} + q_{\text{bomb}} + q_{\text{air}} = 0 \quad (3.36)$$

Contoh soal: Sampel sukrosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) dengan berat 1.00g dibakar dalam bomb-kalorimeter. Temperatur dari senyawa  $\text{H}_2\text{O}$  dengan berat 1.50x103g meningkat dari 25.00°C menjadi 27.32°C. Sedangkan kapasitas panas bomb-kalorimeter tersebut adalah  $837\text{JK}^{-1}$ . Hitunglah:

1. Panas/kalor yang dilepaskan per gram sukrosa? dan
2. Panas/kalor yang dilepaskan per mol sukrosa?

# 4

## Termokimia

Bagian penting dari hukum pertama termodinamika kimia adalah konsep termokimia yang didalamnya sangat membutuhkan pemahaman tentang konsep energi enthalpi ( $\Delta H$ ).

### 4.1 Konsen enthalpi

Jika sebuah sistem bebas untuk mengubah volumenya terhadap tekanan luar yang tetap, perubahan energi dalamnya tidak lagi sama dengan energi yang diberikan sebagai kalor.

Energi yang diberikan sebagai kalor diubah menjadi kerja untuk memberikan tekanan balik terhadap lingkungannya, sehingga

$$dU < dq \quad (4.1)$$

Pada tekanan tetap, kalor yang diberikan sama dengan perubahan dalam sifat termodinamika yang dari sistem, yaitu entalpi,  $H$ .

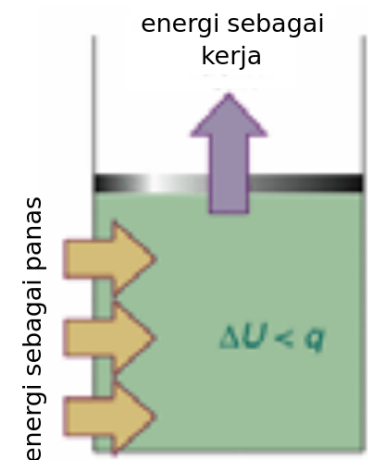
Secara matematis dapat diungkapkan sebagai:

$$H = U + pV \quad (4.2)$$

dimana  $p$  adalah tekanan pada sistem.

Sehingga Enthalpi ( $H$ ) adalah Panas/kalor yang terkandung dalam suatu senyawa pada tekanan konstan.

Entalpi cukup berperan dalam bidang kimia karena pada banyak perubahan energi yang terjadi pada reaksi kimia dilangsungkan menggunakan wadah/tempat/reaktor terbuka, sehingga tekanan bersifat konstan.



Gambar 4.1: Konsep enthalpi pada sistem.

#### 4.1.1 Perubahan enthalpi

Perubahan Enthalpi ( $\Delta H$ ) sama dengan energi yang diberikan sebagai kalor pada tekanan tetap kepada sistem yang tidak dapat melakukan kerja tambahan.

Untuk perubahan keadaan umum sistem,  $U$  berubah sebesar  $dU$ , dan hasil kali  $pV$  berubah sebesar  $d(pV)$  sehingga  $H$  berubah sebesar:

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(p.V) \\ &= dU + (p.dV + V.dp) \\ &= dU + pdV + Vdp \end{aligned} \quad (4.3)$$

Jika diungkapkan bahwa besaran  $dU$  adalah:

$$dU = dq + dw_e - p_{eks}.dV \quad (4.4)$$

dan  $dw_e$  adalah kerja lain dan  $p_{eks}.dV$  adalah kerja pemuai pada sistem, maka harga enthalpi menjadi:

$$\begin{aligned} dH &= (dq + dw_e - p_{eks}.dV) + (p.dV + V.dp) \\ &= dq + dw_e - p_{eks}.dV + p.dV + V.dp \end{aligned} \quad (4.5)$$

Jika sistem dalam kesetimbangan mekanis dengan lingkungannya pada tekanan  $p$  (sehingga  $p_{eks} = p$ ), maka berlaku:

$$dH = dq + dw_e + V.dp \quad (4.6)$$

Pada kondisi tidak adanya kerja tambahan ( $dw_e = 0$ ) dan kondisi pemanasan pada tekanan tetap ( $dp = 0$ ), maka berlaku:

$$dH = dq \quad (4.7)$$

pada tekanan tetap, tidak ada kerja tambahan.

#### 4.1.2 Hal penting tentang enthalpi

1. Perubahan Enthalpi ( $\Delta H$ ) adalah apa yang menjadi perhatian orang kimia dan sesuatu yang biasa diukur di laboratorium.
2. Deskripsi enthalpi: Panas yang dibutuhkan (+) atau dilepaskan (-) pada sistem tertutup (tekanan konstan) dengan ungkapan:

$$\Delta H = H_{(akhir)} - H_{(awal)} \quad (4.8)$$

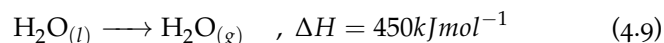
3. Suatu fungsi keadaan adalah hanya tergantung dari keadaan sistem yang ada, tidak tergantung dari bagaimana langkah asalnya (proses)

### 4.1.3 Pengukuran perubahan enthalpi

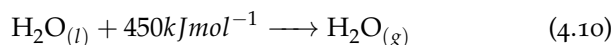
1. Perubahan Enthalpi ( $\Delta H$ ) dapat diukur dengan kalorimeter adiabatik dan mengukur nilai  $\Delta T$  pada saat sejumlah sampel penyulingan terbakar  $H_2O$  dengan  $O_2$  yang diberikan, sebagai contoh.
2. Perubahan enthalpi  $\Delta H$  dapat ditentukan dengan menggunakan nilai kapasitas kalor sebagai faktor konversi.
3. Cara lain dengan mengukur perubahan energi dalam dengan bomb kalorimeter dan kemudian mengubah nilai  $\Delta U$  menjadi  $\Delta H$ .
4. Mengingat padatan dan cairan mempunyai volume molar yang sangat kecil, maka  $pV$  menjadi sangat kecil. Sehingga nilai  $\Delta U$  dan  $\Delta H$  hampir sama untuk reaksi yang tidak melibatkan gas.

Beberapa contoh sederhana dapat dipelajari perhitungan terhadap perubahan enthalpi, antara lain:

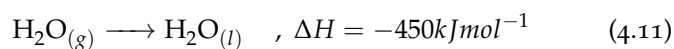
1. Harga  $\Delta H$  yang positif mengindikasikan bahwa energi ditransfer dari lingkungan ke sistem. Hal ini disebut proses endotermis, misal Air yang mendidih adalah contoh proses endotermik.



Dapat juga diungkapkan dengan persamaan berikut:



2. Harga  $\Delta H$  yang negatif mengindikasikan bahwa energi ditransfer dari sistem ke lingkungan. Hal ini disebut proses eksotermis, misal Air yang mengembun adalah contoh proses eksotermik.

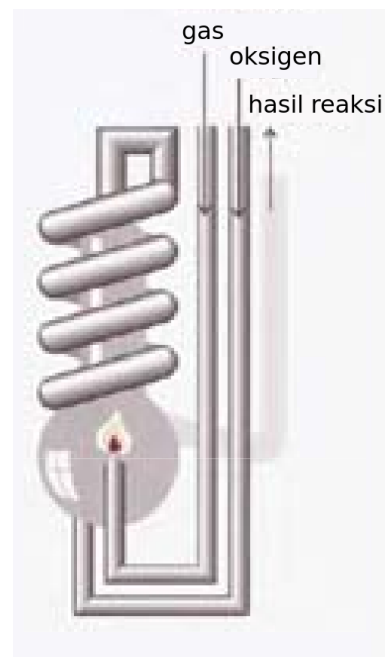


Dapat juga diungkapkan dengan persamaan berikut:



## 4.2 Hubungan $\Delta U$ dan $\Delta H$

Jika reaksi menghasilkan gas, maka kerja yang lain diabaikan dan dengan menganggap setiap gas bersifat gas sempurna, maka :



Gambar 4.2: Konsep enthalpi pada sistem penyulingan  $O_2$ .

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ &= U + n.R.T \end{aligned} \quad (4.13)$$

Perubahan entalpi reaksi menjadi:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g.R.T \quad (4.14)$$

Dengan  $\Delta n_g$  adalah perubahan jumlah molekul fase gas dalam reaksi.

Contoh Soal 4.1: Contoh Soal, tentang energi entalpi.

Perubahan entalpi yang menyertai pembentukan  $1,00 \text{ mol NH}_3(\text{g})$  dari unsur-unsurnya pada suhu  $298 \text{ K}$  adalah sebesar  $-46,1 \text{ kJ}$ . Maka perkirakanlah besar perubahan energi dalamnya?

**Jawab:**

Persamaan kimia di atas adalah:



Perubahan jumlah molekul fase gas adalah:

$$\begin{aligned} \Delta n_g &= \left(1,00 - \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right) \text{ mol} \\ &= -1,00 \text{ mol} \end{aligned} \quad (4.16)$$

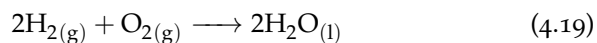
dan karena:

$$RT = 2,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.17)$$

dan proses berlangsung pada suhu  $298 \text{ K}$ , maka didapat:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n_g.R.T \\ &= -46,1 \text{ kJ} - \left( (-1,00 \text{ mol}) \cdot 2,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \right) \\ &= -43,6 \text{ kJ}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Contoh lain Untuk reaksi :



Setiap 3 mol molekul gas akan menjadi 2 mol cairan sehingga menjadi  $\Delta n_g = -3 \text{ mol}$

Contoh Soal 4.2: Contoh Soal, tentang energi perubahan entalpi.

Perubahan energi dalam pada konversi 1,0 mol gas  $\text{CaCO}_3$  bentuk kalsit menjadi bentuk aragonit adalah +0,21 kJ. Hitunglah perubahan entalpi jika tekanannya 1,0 bar. Volume padatan kalsit dan aragonit adalah  $37 \text{ cm}^3$  dan  $34 \text{ cm}^3$ .

**Jawab:**

Perubahan entalpi pada transformasi adalah:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_{(\text{aragonit})} - \Delta H_{(\text{kalsit})} \\ &= \left[ U_{(\text{aragonit})} + pV_{(\text{aragonit})} \right] - \left[ U_{(\text{kalsit})} + pV_{(\text{kalsit})} \right] \\ &= \Delta U + p \left[ V_{(\text{aragonit})} - V_{(\text{kalsit})} \right] \\ &= \Delta U + p\Delta V\end{aligned}\quad (4.20)$$

dari data di atas diketahui bahwa pada 1,0 mol  $\text{CaCO}_3$  sebagai aragonit mempunyai volume sebesar  $34 \text{ cm}^3$  dan sebagai kalsit sebesar  $37 \text{ cm}^3$  dan tekanan sebesar 1,0 bar menjadi:

$$1,0 \text{ bar} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (4.21)$$

dan juga bahwa:

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (4.22)$$

maka didapat:

$$\begin{aligned}p\Delta V &= \left( 1,0 \times 10^5 \text{ Pa} \right) \times \left( 34 - 37 \right) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \\ &= -0,3 \text{ J}\end{aligned}\quad (4.23)$$

Sehingga didapat harga perubahan enthalpi dari persamaan di atas:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 0,21 \text{ J} + \left( -0,3 \text{ J} \right) \\ &= -0,09 \text{ J}\end{aligned}\quad (4.24)$$

## 4.3 Enthalpi standar

Perubahan entalpi standar yaitu perubahan entalpi untuk proses yang zat awal dan zat akhirnya berada dalam keadaan standar. Keadaan standar adalah bentuk paling stabil dari suatu senyawa yang berada pada kondisi tekanan 1 bar, dengan notasi:  $\Delta H^\circ$  sebagai keadaan standar 1 bar.

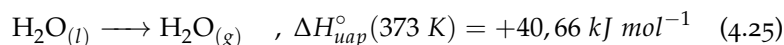
Beberapa contoh sederhana terkait perubahan enthalpi standar:

1. Keadaan standar cairan etanol pada temperatur 25°C adalah cairan etanol murni pada temperatur 25°C dan tekanan 1 bar.
2. Keadaan standar gas hidrogen pada temperatur 500K adalah gas hidrogen murni pada temperatur 500K dan tekanan 1 bar.

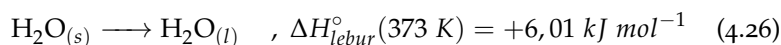
### 4.3.1 Entalpi perubahan fisik

Perubahan enthalpi standar yang menyertai perubahan keadaan fisik disebut sebagai enthalpi transisi standar ( $\Delta H_{transisi}^\circ$ ), beberapa contoh yaitu:

1. Enthalpi standar penguapan:  
Perubahan enthalpi ketiga 1 mol cairan pada 1 bar berubah menjadi fase gasnya pada kondisi 1 bar.



2. Enthalpi standar peleburan:



Berikut data Enthalpi standar fusi dan penguapan dari beberapa senyawa:

Tabel 4.1: Entalpi standar peleburan dan penguapan pada keadaan transisi temperatur,  $\Delta H_{trans}^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$ .

Senyawa	( $T_{fusi}/\text{K}$ )	Peleburan	( $T_{uap}/\text{K}$ )	Penguapan
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	278,61	10,59	353,2	30,8
H <sub>2</sub> O	273,16	6,008	373,15	40,636 (44,016 pada 298 K)
He	3,5	0,021	4,22	0,084



### 4.3.2 Beberapa notasi dan proses entalpi perubahan

Perubahan enthalpi diukur pada berbagai macam proses transisi yang mempengaruhi perubahan enthalpi fisik suatu sistem atau keadaan atau senyawa kimia. Berikut ini adalah contoh proses transisi pada senyawa dan notasinya:

Transisi	Proses	Notasi
Fasa	$fasa \alpha \longrightarrow fasa \beta$	$\Delta H_{trans}$
Peleburan	$s \longrightarrow l$	$\Delta H_{lebur}$
Penguapan	$l \longrightarrow g$	$\Delta H_{uap}$
Sublimasi	$s \longrightarrow g$	$\Delta H_{sublim}$
Pencampuran	$murni \longrightarrow campuran$	$\Delta H_{campur}$
Hidrasi	$X_{(g)}^+ \longrightarrow X_{(aq)}^+$	$\Delta H_{hidrasi}$
Atomisasi	$spesiasi(s, l, g) \longrightarrow atom(g)$	$\Delta H_{atom}$
Ionisasi	$X_{(g)} \longrightarrow X_{(g)}^+ + e_{(g)}^-$	$\Delta H_{ion}$
Afinitas	$X_{(g)} + e_{(g)}^- \longrightarrow X_{(g)}^-$	$\Delta H_{afinitas}$
Reaksi	$reaktan \longrightarrow produk$	$\Delta H_{formula}$
Pembakaran	$materi(s, l, g) + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}, H_2O_{(g,l)}$	$\Delta H_{bakar}$
Pembentukan	$unsur \longrightarrow molekul$	$\Delta H_{bentuk}$
Aktivasi	$reaktan \longrightarrow keadaan transisi$	$\Delta H_{aktif}$

Tabel 4.2: Entalpi standar transisi.

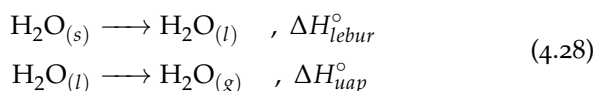
## 4.4 Enthalpi perubahan

Perubahan enthalpi tidak tergantung pada jalan antara dua keadaan. Oleh karena itu nilai  $\Delta H^\circ$  yang sama akan diperoleh bagaimanapun perubahan yang dihasilkan selama keadaan awal dan akhirnya sama, sebagai contoh pada perubahan-perubahan  $H_2O$  berikut:

1. Perubahan Sublimasi  $H_2O$ :



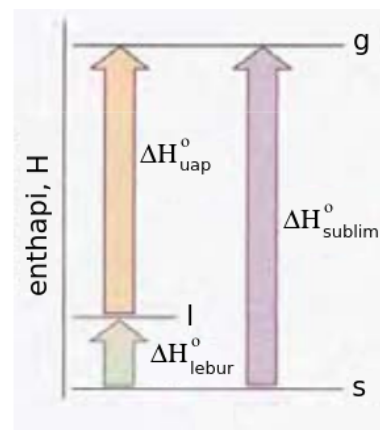
2. Perubahan peleburan dan penguapan  $H_2O$ :

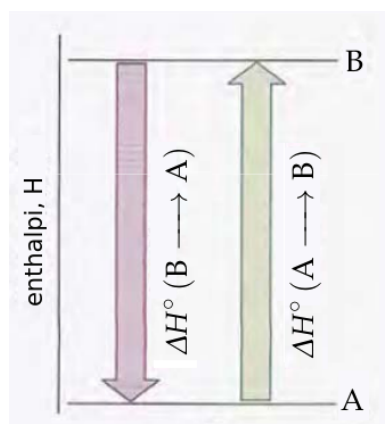


Total reaksi:



3. Nilai perubahan 1 akan sama dengan perubahan 2, sesuai pada Gambar 4.3.

Gambar 4.3: Konsep enthalpi pada sistem  $H_2O$ .



Gambar 4.4: Konsep enthalpi pada sistem suatu reaksi.

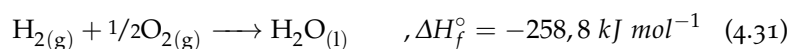
#### 4.4.1 Enthalpi standar pembentukan

Mengingat entalpi adalah fungsi keadaan, maka nilai entalpi standar proses maju/bereaksi nilainya sama, tetapi berkebalikan tanda dengan entalpi standar proses sebaliknya, sesuai dengan ungkapan berikut:

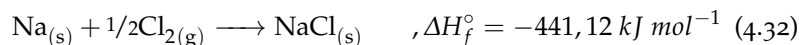
$$\Delta H^\circ (A \longrightarrow B) = -\Delta H^\circ (B \longrightarrow A) \quad (4.30)$$

Entalpi pembentukan standar molar ( $\Delta H_f^\circ$ ) dapat didefinisikan sebagai energi yang dibutuhkan untuk pembentukan 1 mol senyawa dalam keadaan standar dari unsur-unsurnya. Beberapa contoh reaksi pembentukan antara lain:

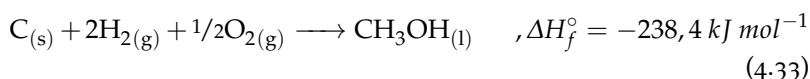
1. Enthalpi pembentukan senyawa  $H_2O$ :



2. Enthalpi pembentukan senyawa  $NaCl$ :



3. Enthalpi pembentukan senyawa  $CH_3OH$ :



#### 4.4.2 Enthalpi pembentukan standar

Entalpi standar untuk unsur dalam keadaan standar adalah nol dengan catatan:

1. Harga entalpi standar pembentukan dari senyawa dalam bentuk larutan merujuk pada larutan dengan konsentrasi 1 M dari unsur-unsurnya menjadi senyawa dan ditambah entalpi pelarutan dalam air.
2. Harga  $\Delta H_f^\circ$  dari kebanyakan senyawa adalah negatif yang mengindikasikan pembentukan senyawa dari unsur-unsurnya adalah eksotermis.
3. Harga  $\Delta H_f^\circ$  digunakan untuk membandingkan kestabilan relatif dari beberapa senyawa.

#### 4.4.3 Enthalpi pembentukan hidrogen halida

Enthalpi pembentukan hidrogen halida (HX, X=F, Cl, Br, I) yang semuanya dalam fasa gas, salah satu senyawa yang cukup penting dalam kehidupan sehari-hari, dapat diperoleh dari beberapa eksperimen, dan hanya HI yang memiliki harga perubahan enthalpi positif sedangkan yang lainnya berharga negatif. Hasilnya dapat dilihat dalam tabel sebagai berikut:

Senyawa	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
HF <sub>(g)</sub>	-273,3
HCl <sub>(g)</sub>	-93,3
HBr <sub>(g)</sub>	-36,3
HI <sub>(g)</sub>	+26,5

Tabel 4.3: Entalpi standar transisi beberapa senyawa hidrogen halida (HX).

#### 4.4.4 Enthalpi pembentukan senyawa sederhana

Enthalpi pembentukan senyawa-senyawa sederhana juga dapat diperoleh dari beberapa eksperimen, dan hasilnya dapat dilihat dalam tabel sebagai berikut:

Nama senyawa	Senyawa	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Air	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-285,83
Uap air	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-241,83
Nitrogen	N <sub>2(g)</sub>	0
Amonia	NH <sub>3(g)</sub>	-45,9
Amonium klorida	NH <sub>4</sub> Cl <sub>(s)</sub>	-314,55
Nitrat oksida	NO <sub>(g)</sub>	+90,29
Nitrogen dioksida	NO <sub>2(g)</sub>	+33,10
Natrium klorida	NaCl <sub>(s)</sub>	-411,10
Natrium klorida (1 M)	NaCl <sub>(aq)</sub> *	-411,10
Natrium hidroksida	NaOH <sub>(s)</sub>	-425,93
Natrium hidroksida (1 M)	NaOH <sub>(aq)</sub> *	-470,10
Sulfur	S <sub>8(s)</sub>	0
Sulfur dioksida	SO <sub>2(g)</sub>	-296,84
Sulfur trioksida	SO <sub>3(g)</sub>	-395,77

Tabel 4.4: Entalpi standar transisi beberapa senyawa-senyawa sederhana.

Dari data diatas terlihat bahwa pembentukan unsur utama adalah bernilai enthalpi nol, misal untuk pembentukan gas N<sub>2</sub> dan S<sub>8</sub>. hal ini menunjukkan bahwa tidak ada enthalpi pembentukan unsur-unsur utama.

#### 4.4.5 Entalpi pembentukan beberapa gas

Beberapa contoh pembentukan gas-gas nitrogen, oksigen dan sulfur dapat dilihat pada tabel berikut:

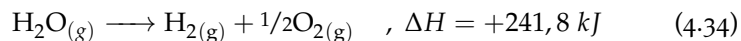
Tabel 4.5: Entalpi standar transisi beberapa gas.

	Senyawa	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Nitrogen	$N_{(g)}$	-473,0
	$NH_4^+_{(aq)}$	+132,8
	$HNO_{3(aq)}$	+206,6
Oksigen	$O_{(g)}$	-249,2
	$O_{3(g)}$	-143
	$OH^+_{(aq)}$	+229,9
sulfur	$S_{(s)}$	-279
	$S_{2(s)}$	-129

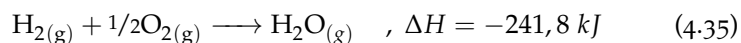
### 4.5 Perubahan enthalpi dari reaksi kimia

Perubahan enthalpi dari reaksi kimia untuk beberapa contoh reaksi kimia:

1. Perubahan enthalpi ( $\Delta H$ ) merujuk pada seluruh reaksi kimia
2. Dekomposisi uap air menjadi unsur-unsurnya adalah proses endotermik.



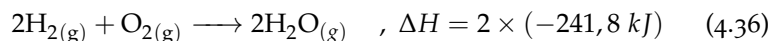
3. Pembentukan uap air dari unsur-unsurnya adalah proses eksotermik.



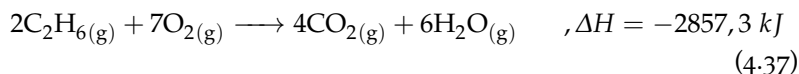
4. Harga  $\Delta H$  secara numerik adalah sama, tetapi berlawanan tanda, untuk reaksi kimia yang berlawanan.

Kuantitas panas yang ditransfer selama reaksi kimia tergantung dari jumlah reaktan yang digunakan atau produk yang terbentuk, beberapa contoh:

1. Kuantitas panas yang ditransfer selama reaksi kimia tergantung dari jumlah reaktan yang digunakan atau produk yang terbentuk.



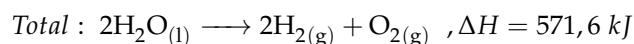
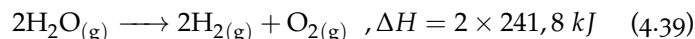
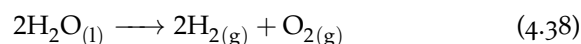
2. Berapa kuantitas panas yang dibutuhkan untuk dekomposisi 28.3 g uap air menjadi unsur-unsurnya?
3. Pembakaran etana,  $C_2H_6$ , memiliki perubahan enthalpi sebesar  $\Delta H = -2857.3 \text{ kJ}$  untuk reaksi di bawah ini. Hitung  $\Delta H$  dari 15.0 g senyawa  $C_2H_6$  yang dibakar.



## 4.6 Hukum Hess

Kimiawan fisika dari Swiss yaitu Germain Henri Hess adalah ahli kimia yang mempelajari kalor/panas dalam reaksi kimia sebagai konsep termokimia.

1. Hukum Hess dapat digunakan untuk menentukan perubahan enthalpi untuk suatu reaksi merupakan jumlah dari dua atau lebih reaksi, maka perubahan enthalpi,  $\Delta H$ , untuk reaksi keseluruhan adalah jumlah  $\Delta H$  dari masing-masing reaksi. Berapa harga  $\Delta H$  untuk reaksi berikut?



2. Jika suatu reaksi merupakan jumlah dari dua atau lebih reaksi,  $\Delta H$  untuk reaksi keseluruhan adalah jumlah  $\Delta H$  dari masing-masing reaksi
3. Fungsi keadaan: Perubahan energi untuk suatu perubahan kimia atau perubahan fisika adalah tidak tergantung dari laju yang diikuti, hanya tergantung dari keadaan awal dan akhir saja.

### 4.6.1 Rumus Umum Hukum Hess

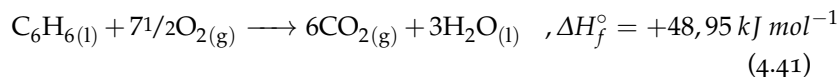
Perubahan enthalpi pada suatu reaksi pada kondisi standar dapat dihitung dari enthalpi molar standar untuk masing-masing reaktan dan produk :

$$\Delta H_{reaksi}^{\circ} = \sum \left[ \Delta H_f^{\circ}(\text{hasil}) \right] - \sum \left[ \Delta H_f^{\circ}(\text{reaktan}) \right] \quad (4.40)$$

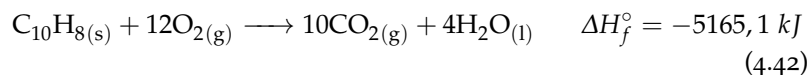


Gambar 4.5: Germain Henri Hess  
<https://www.britannica.com/biography/Germain-Henri-Hess>.

1. Perubahan entalpi standar reaksi pembakaran benzena,  $C_6H_6$ , yaitu:



2. Perubahan enthalpi untuk reaksi oksidasi naphthalene,  $C_{10}H_8$ , dapat diukur secara kalorimetri, dengan persamaan:



Perubahan enthalpi standar pembentukan untuk naphthalene,  $C_{10}H_8$  dapat diukur.

#### 4.6.2 Perhitungan $\Delta H_f^\circ$ reaksi

Perhitungan  $\Delta H_f^\circ$  reaksi dapat diperoleh dari Persamaan berikut:

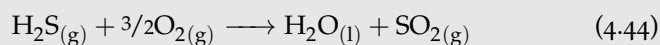
$$\Delta H_{reaksi}^\circ = \sum n \left[ \Delta H_f^\circ \left( \text{hasil} \right) \right] - \sum m \left[ \Delta H_f^\circ \left( \text{reaktan} \right) \right] \quad (4.43)$$

Sehingga kita dapat berasumsi bahwa:

1. Untuk diingatkan bahwa kita dapat mengubah tanda  $\Delta H_f^\circ$  jika reaksi dibalik.
2. Jika reaksi pembentukan harus dikalikan dengan suatu bilangan maka  $\Delta H_f^\circ$  juga sama.
3. Unsur dalam keadaan standar tidak memberikan kontribusi  $\Delta H_f^\circ$ .

Contoh Soal 4.3: Contoh Soal, Hukum Hess.

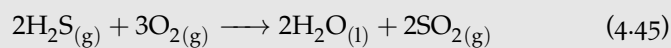
Gas hidrogen sulfida  $\text{H}_2\text{S}$  dimana gas ini adalah gas yang beracun dan berbau telur busuk. Gas ini di udara terbakar dengan oksigen mengikuti reaksi:



Maka hitunglah perubahan enthalpi standar untuk reaksi tersebut?

**Jawab:**

Persamaan kimia di atas adalah:



Dimana nilai perubahan enthalpinya adalah dihitung dari data tabel di atas, yaitu:

1.  $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{S}_{(g)} = -20 \text{ kJ}$
2.  $\Delta H_f^\circ \text{O}_{2(g)} = 0$
3.  $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}_{(l)} = -285,8 \text{ kJ}$
4.  $\Delta H_f^\circ \text{SO}_{2(s)} = -296,8 \text{ kJ}$

Maka didapat:

$$\begin{aligned} \Delta H_{reaksi}^\circ &= \sum n \left[ \Delta H_f^\circ (\text{hasil}) \right] - \sum m \left[ \Delta H_f^\circ (\text{reaktan}) \right] \\ &= \left[ 2(-285,8) + 2(-296,8) \right] - \left[ 2(-20) + 3(0) \right] \text{ kJ} \quad (4.46) \\ &= -1125,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Contoh Soal 4.4: Contoh soal lain tentang Hukum Hess.

Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sering digunakan sebagai bahan bakar alternatif sebagai pengganti bensin pada mobil balap. Tentukan enthalpi pembakaran methanol per gram dengan menggunakan data enthalpi pembentukan berikut :

1.  $\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} = -239,0 \text{ kJ}$
2.  $\Delta H_f^\circ \text{C}_8\text{H}_{18(l)} = -269,0 \text{ kJ}$
3.  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_{2(g)} = -394,0 \text{ kJ}$
4.  $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}_{(l)} = -286,0 \text{ kJ}$

Persamaan kimia di atas adalah:



Dimana nilai perubahan enthalpinya, maka didapat:

$$\begin{aligned} \Delta H_{reaksi}^\circ &= \sum n \left[ \Delta H_f^\circ (\text{hasil}) \right] - \sum m \left[ \Delta H_f^\circ (\text{reaktan}) \right] \\ &= \left[ 2\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 4\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) \right] - \left[ 2\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) + 3\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) \right] \\ &= \left[ 2(-394,0) + 4(-286,0) \right] - \left[ 2(-239,0) + 3(0) \right] \text{ kJ} \\ &= -1454,0 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Jadi Perubahan enthalpi untuk setiap 2 mol  $\text{CH}_3\text{OH}$  adalah  $1454,0 \text{ kJ}$



# 5

## Hukum Kedua Termodinamika

KALOR BISA MENGALIR secara alami dari benda yang memiliki suhu panas ( $T_h$ ) ke benda yang memiliki suhu lebih dingin ( $T_c$ ), kalor ( $Q$ ) tidak bisa mengalir secara spontan dari benda dingin ke benda panas tanpa dilakukan sebuah usaha ( $W$ ).

### 5.1 Konsep Siklus

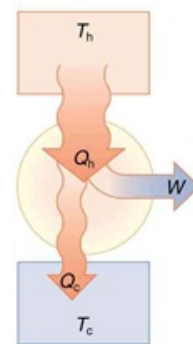
Hukum Kedua Termodinamika menghasilkan banyak konsep yang mendukung dan menggunakan kaidah dan besaran-besarnya, yaitu:

1. Tidak akan mungkin membuat mesin yang bisa bekerja di dalam satu siklus, menerima kalor ( $Q$ ) dari satu reservoir serta mengubah kalor seluruhnya menjadi usaha ( $W$ ), yang mana usaha dapat diungkapkan sebagai berikut:

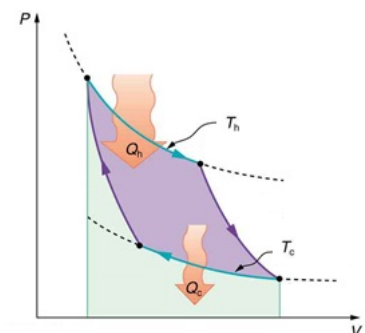
$$W = P\Delta V \quad (5.1)$$

2. Tidak akan mungkin membuat mesin yang dapat bekerja di dalam satu siklus dengan mengambil kalor dari reservoir yang memiliki suhu rendah ( $T_c$ ) dan memberikannya ke reservoir yang memiliki suhu lebih tinggi ( $T_h$ ) tanpa adanya usaha dari luar.
3. Siklus tersebut dapat diilustrasikan dari kurva Tekanan ( $P$ ) versus Volume ( $V$ ), pada suhu ( $T$ ) tetap.
4. Siklus yang bekerja di antara reservoir suhu tinggi  $T_h$  menuju reservoir suhu rendah ( $T_c$ ), adalah memiliki efisiensi yang maksimum.

$$T_h > T_c \quad (5.2)$$



Gambar 5.1: Skema Kalor menjadi Usaha



Gambar 5.2: Skema Siklus dari Tekanan ( $P$ ) versus Volume ( $V$ )

## 5.2 Entropi

Entropi bisa diartikan sebagai ukuran ketidak-beraturan, di dalam sistem yang tertutup peningkatan entropi oleh penurunan jumlah energi yang tersedia, semakin tinggi entropi maka akan semakin tinggi juga ketak-beraturannya.

### 5.2.1 Jenis Entropi

Jenis-jenis Entropi sangat bergantung pada temperatur, dan dalam hal ini ada dua jenis, yaitu:

1. Entropi pada proses temperatur konstan, yang mana apabila suatu sistem yang ada pada suhu mutlak ( $T$ ) mengalami proses *reversible* dengan menyerap sejumlah kalor ( $Q$ ) maka kenaikan entropi ( $\Delta S$ ). Besaran Entropi dapat diungkapkan sebagai berikut

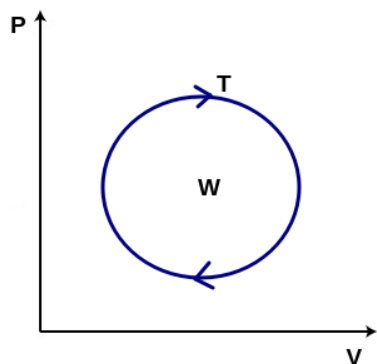
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (5.3)$$

Yang mana satuan untuk besaran Entropi ( $S$ ) adalah ( $JK^{-1}$ ), satuan untuk besaran kalor ( $Q$ ) adalah ( $J$ ) dan satuan untuk Temperatur ( $T$ ) adalah ( $K$ ).

2. Entropi pada proses temperatur berubah, yang dapat diungkapkan sebagai berikut:

$$\Delta S = m.c. \ln \left( \frac{T_h}{T_c} \right) \quad (5.4)$$

Yang mana  $m$  dengan masa senyawa dengan satuan  $kg$ ,  $c$  adalah kalor jenis dengan satuan ( $JK/kg$ )



Gambar 5.3: Skema umum sebuah siklus ( $P$  vs  $V$ ).

## 5.3 Proses-proses Termodinamika

Proses-proses yang penting dalam penjelasan tentang hukum kedua termodinamika, sangat tergantung pada:

1. Proses termodinamika terbagi menjadi empat macam, tergantung dari keadaan tekanan ( $P$ ), volume ( $V$ ), dan temperatur ( $T$ ) saat terjadinya proses siklus tersebut.
2. Proses-proses tersebut umumnya digambarkan dalam diagram ( $P$  vs  $V$ ), yaitu diagram yang menggambarkan tekanan ( $P$ ) dan volume ( $V$ ) saat proses terjadi.

3. Ada dua hal penting yang harus diingat dari berbagai jenis proses-proses termodinamika, yaitu variabel yang berubah dan usaha ( $W$ ) yang dilakukan.
4. Usaha yang terjadi pada suatu proses termodinamika dapat diketahui dengan menghitung luasan grafik ( $P$  vs  $V$ ).

Proses-proses yang terkait dengan hukum kedua termodinamika adalah

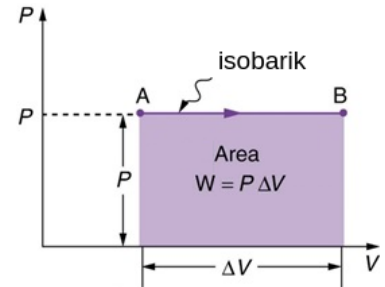
### 5.3.1 Isobarik

Proses isobarik adalah proses termodinamika yang tidak mengubah nilai tekanan sistem ( $P$ ) pada volume ( $V$ ) tetap, dengan prinsip:

$$\Delta P = 0 \quad (5.5)$$

Nilai usaha dapat dihitung dengan persamaan berikut, yaitu:

$$W = P\Delta V \quad (5.6)$$



Gambar 5.4: Skema siklus isobarik.

Suatu gas memiliki volume awal  $10 \text{ m}^3$  dipanaskan dengan kondisi isobarik hingga volume akhirnya menjadi  $25 \text{ m}^3$ . Jika tekanan gas adalah  $2 \text{ atm}$ , maka tentukan usaha luar ( $W$ ) gas tersebut! (diketahui  $1 \text{ atm} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$ )

Jawab:

Diketahui bahwa perubahan volume yang terjadi:

$$V_2 = 25 \text{ m}^3 \text{ dan } V_1 = 10 \text{ m}^3 \quad (5.7)$$

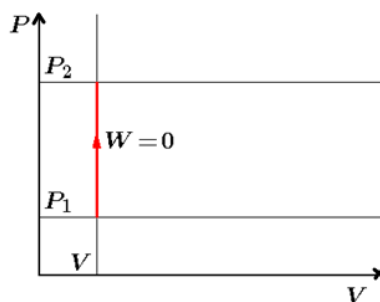
Sedangkan tekanannya adalah:

$$P = 2 \text{ atm} = 2,02 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (5.8)$$

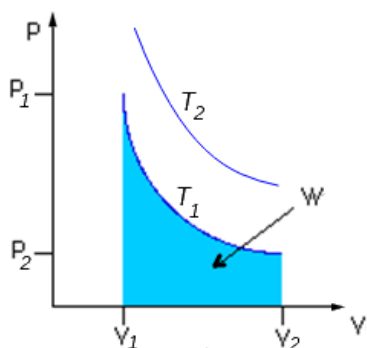
Sehingga harga usaha ( $W$ ) adalah:

$$\begin{aligned} W &= P\Delta V \\ &= P(V_2 - V_1) \\ &= 2,02 \times 10^5 \text{ Pa} (25 - 10) \text{ m}^3 \\ &= 3,03 \times 10^6 \text{ Pa.m}^3 \\ &= 3,03 \times 10^6 \text{ Joule} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Contoh Soal 5.1: Tentang proses isobarik.



Gambar 5.5: Skema siklus isokhorik.



Gambar 5.6: Skema siklus isokhorik.

Dari rumus tersebut, diketahui juga bahwa apabila volume membesar (terjadi pemuaian) maka usaha bernilai positif, dan bila volume mengecil (terjadi penyusutan) maka usaha bernilai negatif.

### 5.3.2 Isokhorik

Proses isokhorik adalah proses termodinamika yang tidak mengubah nilai volume sistem:

$$\Delta V = 0 \quad (5.10)$$

Pada proses ini, nilai usaha adalah

$$W = 0 \quad (5.11)$$

Hal ini karena tidak terdapat suatu luasan bangun yang terdapat pada gambar 5.5

### 5.3.3 Isotermik

Pada proses yang bekerja pada temperatur tetap dapat dibagi menjadi dua:

1. Proses isotermik adalah proses termodinamika yang tidak mengubah nilai suhu sistem, yaitu:

$$\Delta T = 0 \quad (5.12)$$

2. Proses isotermik pada volume yang mengalami perubahan dikenal sebagai proses ekspansi, dan dapat dilihat pada Gambar 5.6.

Nilai usaha ( $W$ ) pada proses isotermik dinyatakan dengan persamaan berikut:

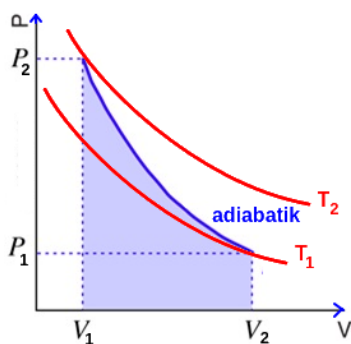
$$W = n.R.T \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.13)$$

Dimana  $n$  adalah jumlah zat yang dinyatakan dengan satuan mol,  $R$  adalah konstanta gas ideal, sedangkan  $T$  adalah temperatur sistem.

Persamaan 5.13 ini didapatkan dengan menggabungkan persamaan usaha di diagram P-V dengan persamaan gas ideal.

### 5.3.4 Adiabatik

Proses adiabatik adalah proses yang cukup penting dalam ilmu termodinamika, dengan batasan tertentu dan jika diperhatikan dengan seperti pada Gambar 5.7, maka proses adiabatik merupakan:



Gambar 5.7: Skema siklus adiabatik.

1. Pada proses adiabatik maka pada proses ini ada yang tidak mengubah nilai kalor sistem:

$$Q = 0 \quad (5.14)$$

2. Pada gas monoatomic, misal gas  $H_2$  atau gas  $O_2$  atau gas lainnya, maka usaha yang dilakukan pada proses adiabatik dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$W = -\frac{3}{2}.n.R.\Delta T \quad (5.15)$$

3. Proses adiabatik memiliki kemiringan yang lebih curam dibandingkan proses isotermik hal ini karena kemiringan kurvanya adalah karena ada perbedaan temperatur dari  $T_2$  menuju  $T_1$ .

Semua proses-proses tersebut di atas digambarkan menjadi suatu diagram P-V, maka patut diingat bahwa satuan-satuan yang digunakan dalam perhitungan adalah Satuan Internasional. Sebagai contoh, satuan untuk suhu yang digunakan adalah Kelvin ( $K$ ), satuan untuk volume adalah  $m^3$ , dan satuan untuk jumlah zat adalah  $mol$ .

## 5.4 Siklus Termodinamika

Siklus termodinamika kimia adalah hal yang sangat penting dalam menjelaskan suatu sistem yang berproses mulai dari proses isobarik, proses isokhorik, isotermik dan atau proses adiabatik.

Salah satu siklus yang cukup banyak digunakan dalam aplikasinya adalah siklus Carnot, siklus Diesel dan lain-lainnya.

### 5.4.1 Siklus Carnot

Siklus Carnot diusulkan oleh Nicolas Léonard Sadi Carnot dalam membuat sebuah mesin uap. Dengan prinsip sebagai berikut seperti yang tampak pada Gambar 5.9, sebagai berikut:

1. Siklus Carnot adalah suatu model siklus ideal yang memiliki efisiensi ( $\mu$ ) paling tinggi dari semua siklus untuk membuat mesin yang mungkin diciptakan.
2. Siklus Carnot bekerja berdasarkan suatu proses termodinamika yang membentuk siklus, disebut juga siklus Carnot.
3. Pada siklus Carnot, terdapat 4 proses, yaitu pemuaian isothermal dari  $A$  ke  $B$ , pemuaian adiabatik dari  $B$  ke  $C$ , pemampatan isotermik dari  $C$  ke  $D$ , dan pemampatan adiabatik dari  $D$  ke  $A$ .



Gambar 5.8: Nicolas Léonard Sadi Carnot (Sumber: <https://www.napoleon.org/en/history-of-the-two-empires/biographies/carnot-the-great-lazare-nicolas-marguerite/>).

4. Selama proses siklus Carnot sistem menerima kalor  $Q_h$  yang berasal dari sistem bersuhu tinggi  $T_h$  dan melepas kalor  $Q_c$  ke sistem bersuhu rendah  $T_c$

Usaha yang dilakukan oleh siklus Carnot dapat dinyatakan dengan ungkapan:

$$\Delta Q = \Delta U + W \quad (5.16)$$

Namun karena pada siklus Carnot tidak menghasilkan energi dalam ( $\Delta U$ ), maka:

$$\Delta U = 0 \quad (5.17)$$

Sehingga didapat:

$$W = \Delta Q \quad (5.18)$$

Atau bahwa:

$$W = Q_h - Q_c \quad (5.19)$$

Sedangkan, untuk mengukur efisiensi ( $\mu$ ) siklus dapat digunakan persamaan-persamaan berikut:

$$\mu = \left( \frac{W}{Q_h} \right) \cdot 100\% \quad (5.20)$$

Sedangkan  $Q_h$  ditentukan dengan ungkapan:

$$Q_h = \left( 1 - \left( \frac{Q_c}{Q_h} \right) \right) \cdot 100\% \quad (5.21)$$

Dalam siklus Carnot berlaku hubungan bahwa:

$$\left( \frac{Q_c}{Q_h} \right) = \left( \frac{T_c}{T_h} \right) \quad (5.22)$$

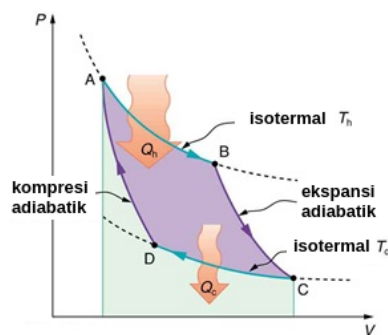
Maka harga efisiensi ( $\mu$ ) siklus Carnot juga dapat dinyatakan dengan:

$$\mu = \left( 1 - \left( \frac{T_c}{T_h} \right) \right) \cdot 100\% \quad (5.23)$$

Jika dilihat pada rumus efisiensi tersebut, nilai efisiensi 100% dapat diperoleh jika

$$T_c = 0 \quad (5.24)$$

Hal ini tidak mungkin terjadi di dunia nyata, sehingga dapat disimpulkan bahwa tidak ada sistem di dunia nyata yang mampu mencapai efisiensi 100%.

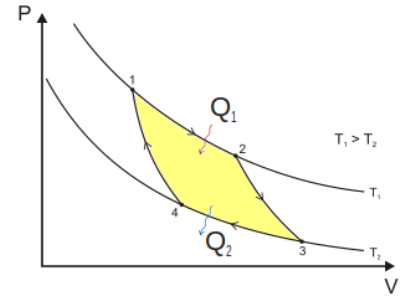


Gambar 5.9: Skema siklus Carnot.

5.4.2 Titik-titik Siklus Carnot

Sehingga model siklus Carnot pada umumnya meliputi:

1. Proses-proses kerja dari titik yang satu ke titik yang lainnya: 1-2 (proses ekspansi dari  $(P_1, V_1)$  ke  $(P_2, V_2)$  yang bekerja pada temperatur tetap,  $T_1$ ), 2-3 (proses ekspansi dari  $(P_2, V_2, T_1)$  ke  $(P_3, V_3, T_2)$ ), 3-4 (proses kompresi dari  $(P_3, V_3)$  ke  $(P_4, V_4)$  yang bekerja pada temperatur tetap,  $T_2$ ), 4-1 (proses ekspansi dari  $(P_4, V_4, T_2)$  ke  $(P_1, V_1, T_1)$ ).
2. Nama proses-proses tersebut adalah: 1-2 (proses isotermik), 2-3 (proses adiabatik), 3-4 (proses isotermik) dan 4-1 (proses adiabatik).
3. Proses dari titik 1 ke titik 2 membutuhkan kalori sebesar  $(Q_1)$ .
4. Proses dari titik 3 ke titik 4 menghasilkan kalori sebesar  $(Q_2)$ .
5. Proses dari titik 2 ke titik 3 serta dari titik 4 ke titik 1 tidak menghasilkan atau membutuhkan kalori  $(Q)$



Gambar 5.10: Model Siklus Carnot: Hubungan antara Tekanan (P) dan Volume (V).

Contoh Soal 5.2: Tentang siklus Carnot.

Mesin Carnot bekerja pada suhu tinggi 600 K, untuk menghasilkan kerja mekanik. Jika mesin menyerap kalor 600 J dengan suhu rendah 400 K, maka Usaha (W) yang dihasilkan adalah? Hitunglah harga efisiensi Usahanya ( $\mu$ )?

Jawab:

Diketahui bahwa temperatur awal adalah  $T_2 = 400\text{ K}$  sedangkan temperatur akhir adalah  $T_1 = 600\text{ K}$ . Sehingga usaha yang harus digunakan W adalah

$$\begin{aligned}
 W &= W_{\text{serap}} \\
 &= 600\text{ J}
 \end{aligned}
 \tag{5.25}$$

Sedangkan efisiensi ( $\mu$ ) adalah:

$$\begin{aligned}
 \mu &= \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \cdot 100\% \\
 &= \left(1 - \frac{400}{600}\right) \cdot 100\% \\
 &= \left(\frac{200}{600}\right) \cdot 100\% \\
 &= \frac{1}{3}
 \end{aligned}
 \tag{5.26}$$





## *Bibliografi*



# Riwayat Akademik Penulis

<https://fmipa.unmul.ac.id/dosen/RahmatGunawan>

Penulis lahir pada tanggal 3 Desember 1971 di Cirebon, Jawa Barat, menempuh pendidikan di SMAN 1 Cirebon, Jawa Barat, dan melanjutkan pendidikan Sarjana di Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, tahun 1990. Tahun 1999 penulis mendapat beasiswa DUE-Karya Siswa (*Development Undergraduate Education*) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan program Magister pada Jurusan Kimia Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat. Pada tahun 2001, Penulis menjadi staf pengajar pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Mulawarman. Penulis mendapat beasiswa BPPs (Beasiswa Program Pascasarjana) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan pendidikan Program Studi Doktor Kimia Sekolah Pascasarjana Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat, Tahun 2005. Dan untuk menyelesaikan riset doktor, pada tahun 2008, penulis menjadi *Researcher Visitor Sandwich Program* dan menyelesaikan perhitungan Kimia Komputasinya di Fasilitas Super Komputer Muscat dan Sakura System pada Kasai Laboratory, Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan. Pada tahun 2010, penulis kembali bertugas sebagai Staf Dosen Kimia Bidang Kimia Fisika di Jurusan Kimia FMIPA Universitas Mulawarman.

