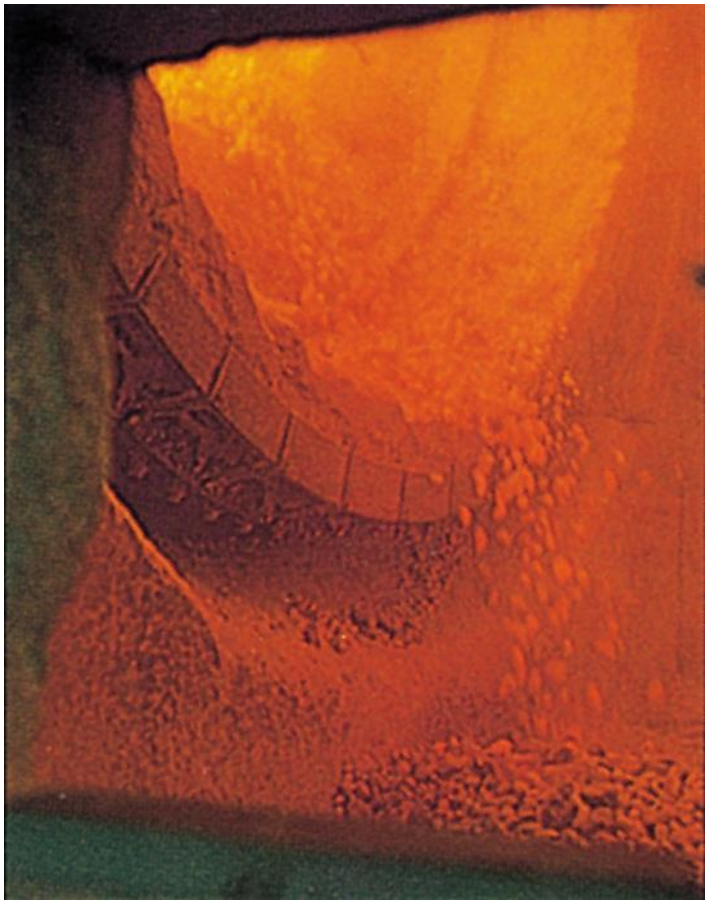
Entropi, Energi Bebas, dan Kesetimbangan (Termodinamika Kimia)

Bab 18



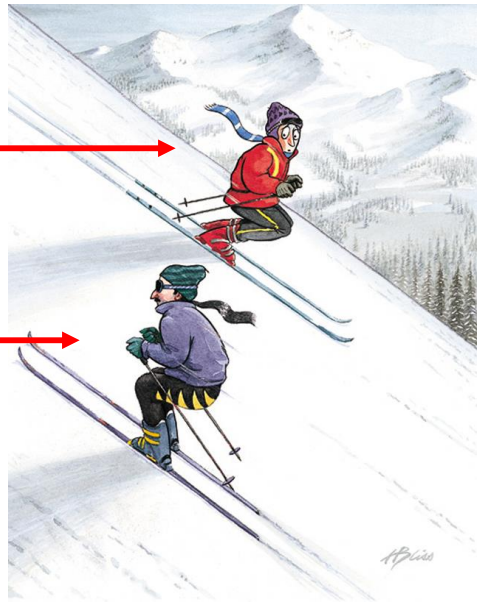
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Proses Kimia dan Fisika yang Spontan

- Air terjun mengalir menuruni bukit
- Gula larut dalam secangkir kopi
- Pada tekanan 1 atm, air membeku pada suhu di bawah 0 °C dan es mencair di atas 0 °C
- Kalor mengalir dari benda yang lebih panas ke benda yang lebih dingin
- Gas berekspansi/mengembang dalam lampu yang kosong
- Pembentukan karat pada besi yang terpapar oksigen dan air

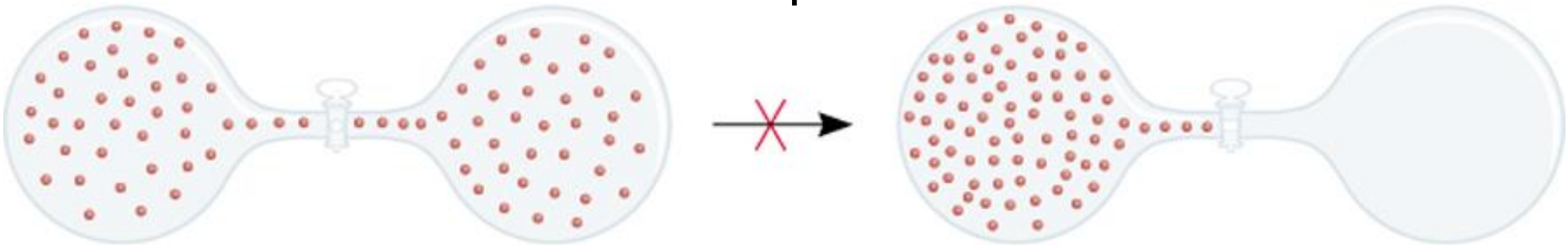
Spontan →

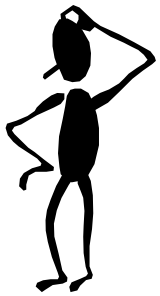
Tidak spontan →



Spontan

Tidak spontan





Apakah penurunan entalpi menunjukkan bahwa reaksi berlangsung secara spontan?

Reaksi spontan

$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (l) \quad \Delta H^0 = -890{,}4\ kJ$

$H^+\ (aq) + OH^-\ (aq) \longrightarrow H_2O\ (l) \quad \Delta H^0 = -56{,}2\ kJ$

$H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (l) \quad \Delta H^0 = 6{,}01\ kJ$

$NH_4NO_3\ (s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + NO_3^-\ (aq) \quad \Delta H^0 = 25\ kJ$

Entropi (S) adalah ukuran **keacakan** atau **ketidakteraturan** suatu sistem.

Teratur ↑ S ↓ Tidak teratur ↑ S ↑

$$\Delta S = S_f - S_i$$

Jika perubahan dari awal ke akhir menghasilkan peningkatan keacakan.

$$S_f > S_i \qquad \Delta S > 0$$

Pada zat apa pun, padatan lebih teratur dibandingkan cairan, dan cairan lebih teratur daripada gas.

$$S_{solid} < S_{liquid} << S_{gas}$$

$$H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta S > 0$$

Entropi

W = Jumlah *microstates*

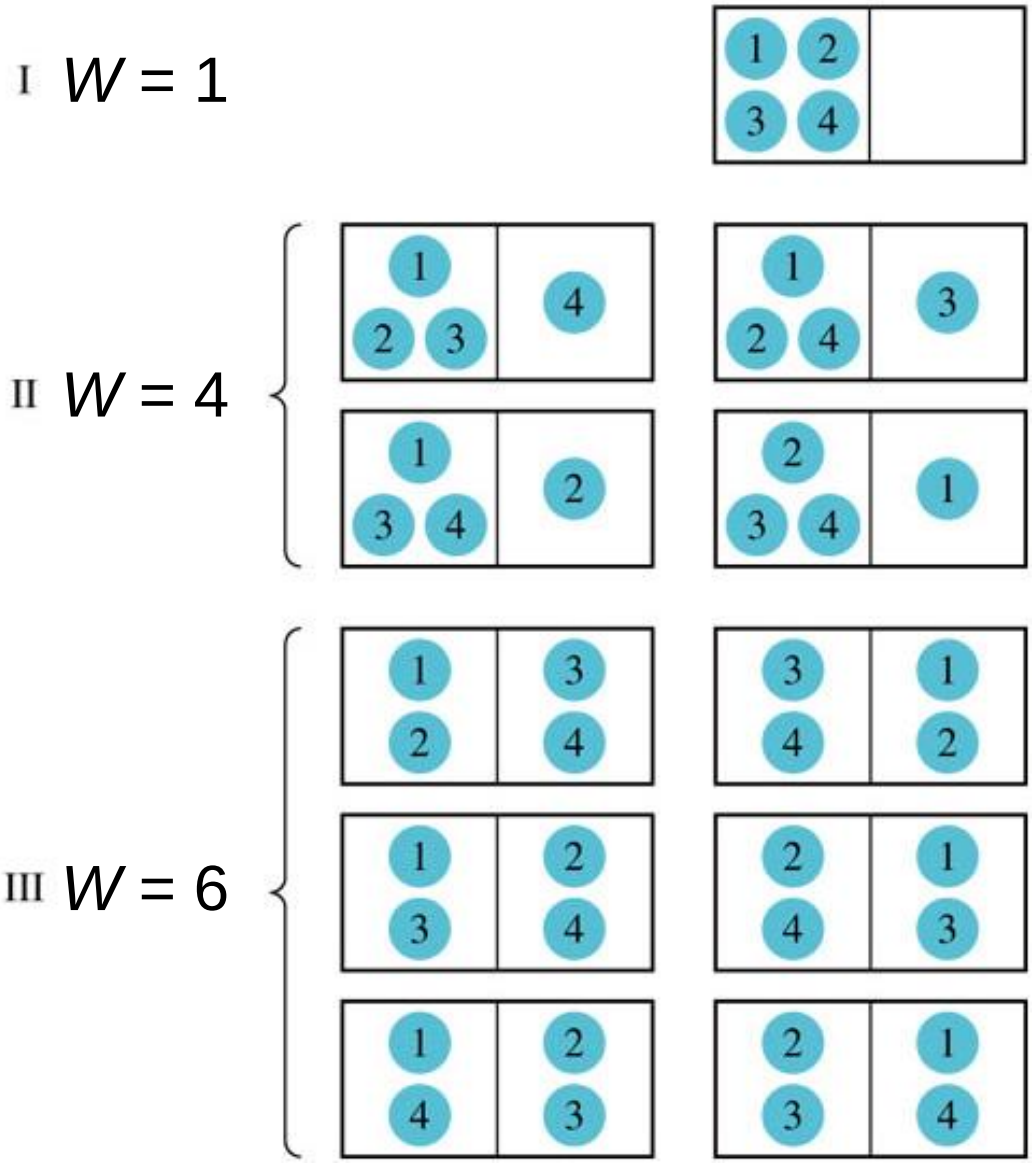
$$S = k \ln W$$

$$\Delta S = S_f - S_i$$

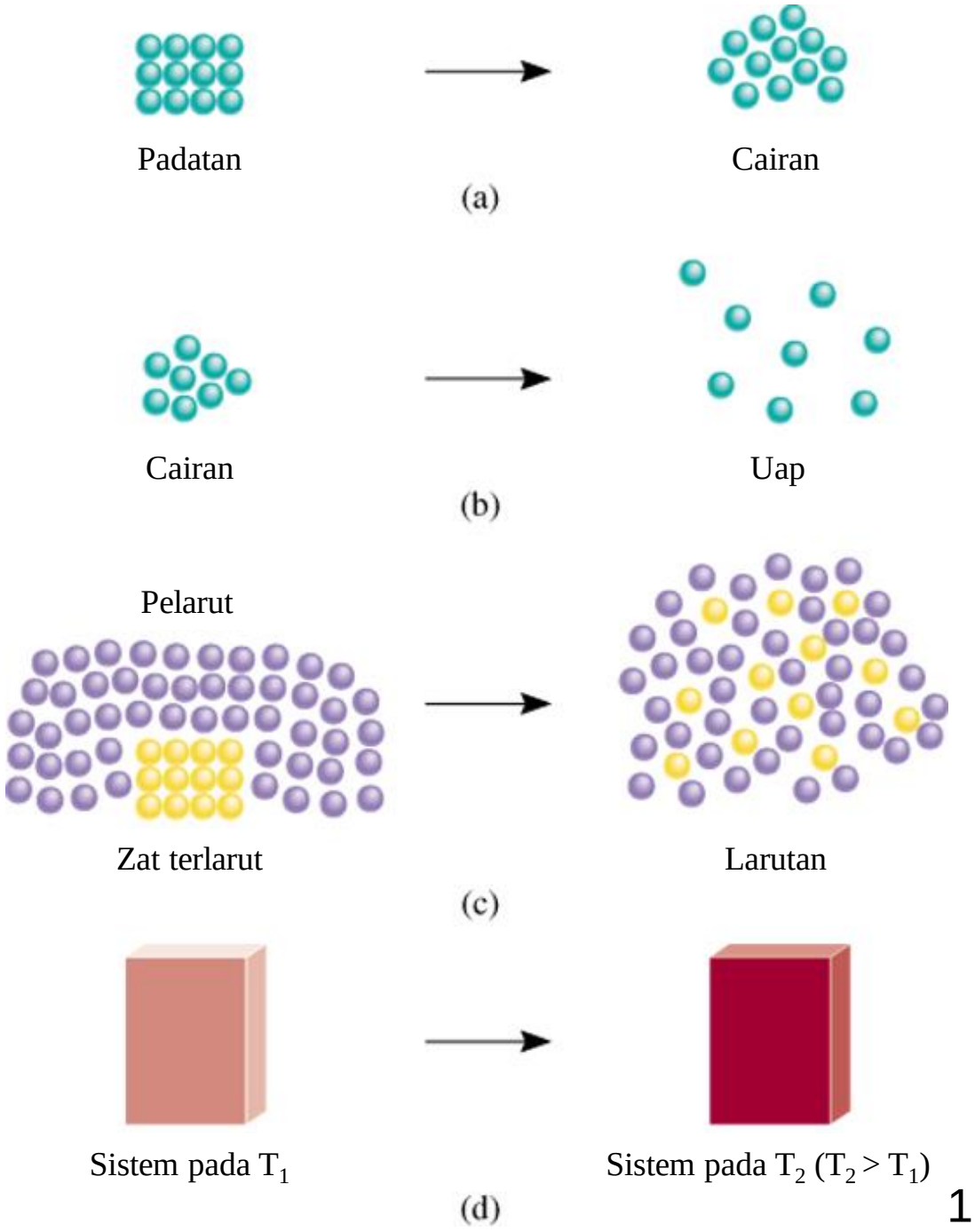
$$\Delta S = k \ln \frac{W_f}{W_i}$$

$W_f > W_i$ maka $\Delta S > 0$

$W_f < W_i$ maka $\Delta S < 0$



Proses yang mendorong kenaikan entropi ($\Delta S > 0$)



Bagaimana perubahan entropi sistem untuk setiap proses berikut ini?

(a) Kondensasi uap air

Penurunan ketidakteraturan Penurunan entropi ($\Delta S < 0$)

(b) Pembentukan kristal sukrosa dari larutan jenuh

Penurunan ketidak teraturan Penurunan entropi ($\Delta S < 0$)

(c) Pemanasan gas hidrogen dari suhu 60 ˚C hingga 80 ˚C

Peningkatan ketidakteraturan Kenaikan entropi ($\Delta S > 0$)

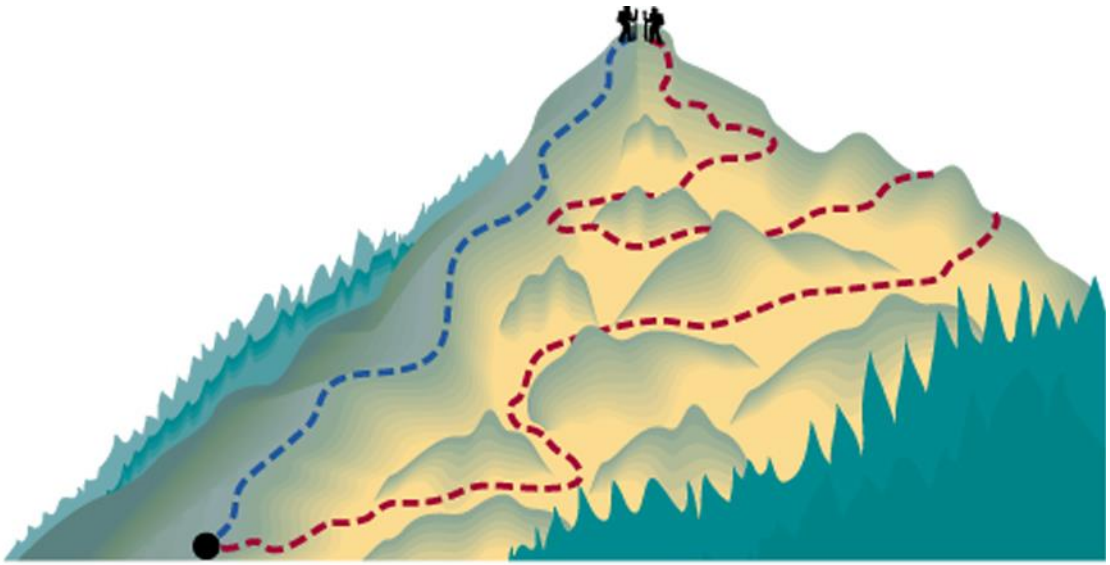
(d) Sublimasi *dry ice*

Peningkatan ketidakteraturan Kenaikan entropi ($\Delta S > 0$)

Entropi

Fungsi keadaan adalah sifat yang ditentukan oleh kondisi sistem, terlepas dari bagaimana kondisi itu dicapai.

energi, entalpi, tekanan, volume, temperature, entropi



Energi potensial pendaki 1 dan pendaki 2 bernilai sama meskipun jalur yang diambil berbeda.

TABEL 18.1

Nilai entropi standar ($S°$) untuk beberapa zat pada 25 °C

Zat	$S°$ (J/K · mol)
$H_2O(l)$	69.9
$H_2O(g)$	188.7
$Br_2(l)$	152.3
$Br_2(g)$	245.3
$I_2(s)$	116.7
$I_2(g)$	260.6
C (diamond)	2.4
C (graphite)	5.69
CH_4 (methane)	186.2
C_2H_6 (ethane)	229.5
$He(g)$	126.1
$Ne(g)$	146.2

Hukum Pertama Termodinamika

Energi dapat diubah dari satu bentuk ke bentuk lainnya, tetapi tidak dapat diciptakan atau dihancurkan

Hukum Kedua Termodinamika

Entropi dari **alam semesta** meningkat secara spontan dan tidak berubah dalam proses kesetimbangan.

Proses spontan : $\Delta S_{\text{alam semesta}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{lingkungan}} > 0$

Proses kesetimbangan: $\Delta S_{\text{alam semesta}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{lingkungan}} = 0$

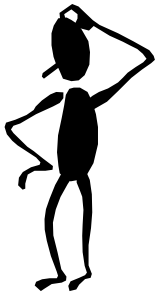
Perubahan Entropi Sistem (ΔS_{sistem})

Entropi standar reaksi (ΔS°_{rxn}) adalah perubahan entropi suatu reaksi yang dilakukan pada 1 atm dan 25 $^\circ$C.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

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

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



Berapa perubahan entropi standar untuk reaksi berikut pada suhu 25 $^\circ$C? $2CO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2CO_2\,(g)$

$S^\circ(CO) = 197{,}9$ J/K•mol $\quad S^\circ(CO_2) = 213{,}6$ J/K•mol

$S^\circ(O_2) = 205{,}0$ J/K•mol

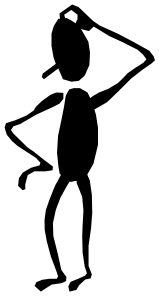
$$\Delta S^\circ_{rxn} = 2 \times S^\circ(CO_2) - [2 \times S^\circ(CO) + S^\circ(O_2)]$$

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

Perubahan Entropi Sistem (ΔS_{sistem})

Ketika gas diproduksi (atau dikonsumsi)

- Jika reaksi menghasilkan lebih banyak molekul gas dibandingkan dengan yang dikonsumsi, $\Delta S^\circ > 0$.
- Jika jumlah total molekul gas berkurang, $\Delta S^\circ < 0$.
- Jika tidak ada perubahan dalam jumlah total molekul gas, maka ΔS° dapat bernilai positif atau negative TETAPI ΔS° akan bernilai kecil.

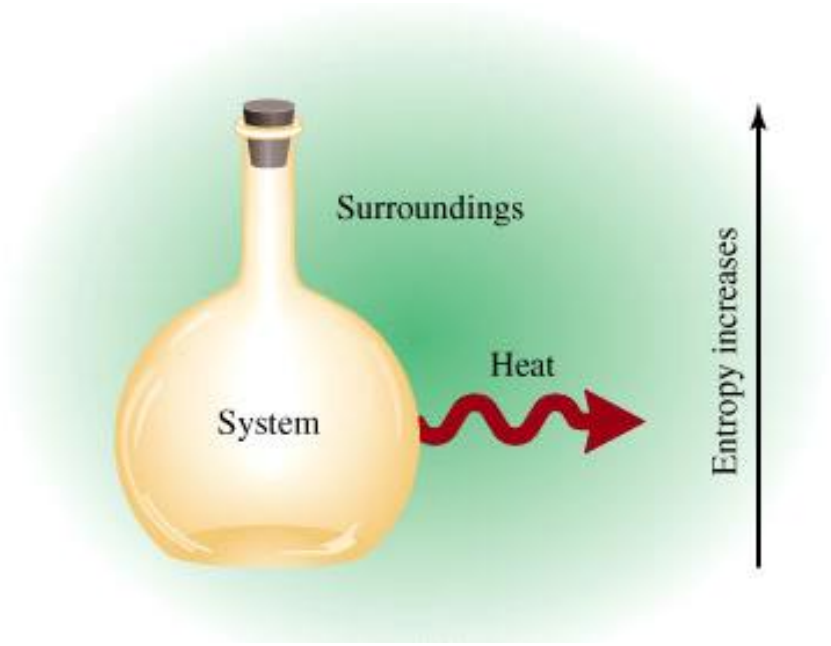


Bagaimana perubahan entropi untuk reaksi berikut ini?

$2Zn\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow 2ZnO\,(s)$

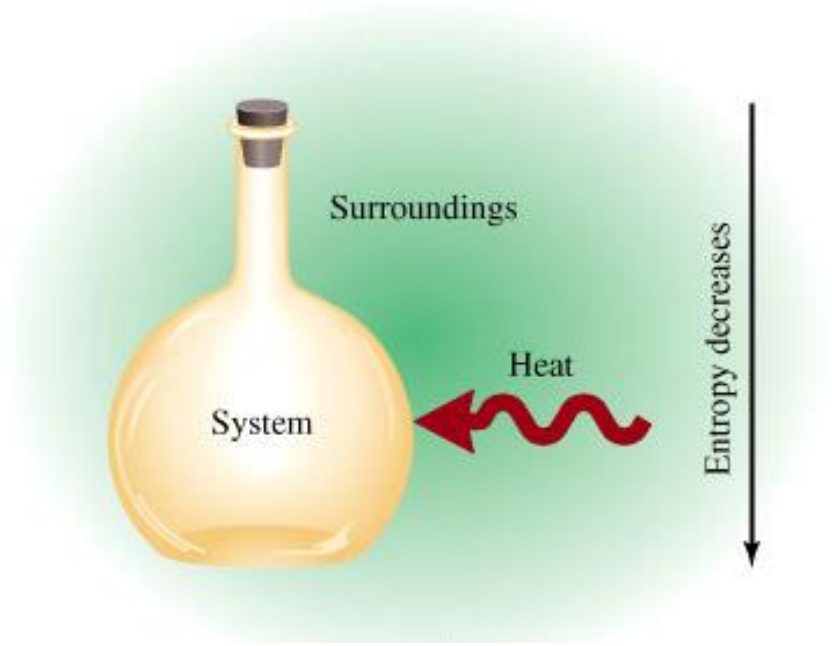
Jumlah molekul gas menurun, ΔS bernilai negatif.

Perubahan Entropi Lingkungan ($\Delta S_{lingkungan}$)



Proses eksotermik

$\Delta S_{lingkungan} > 0$

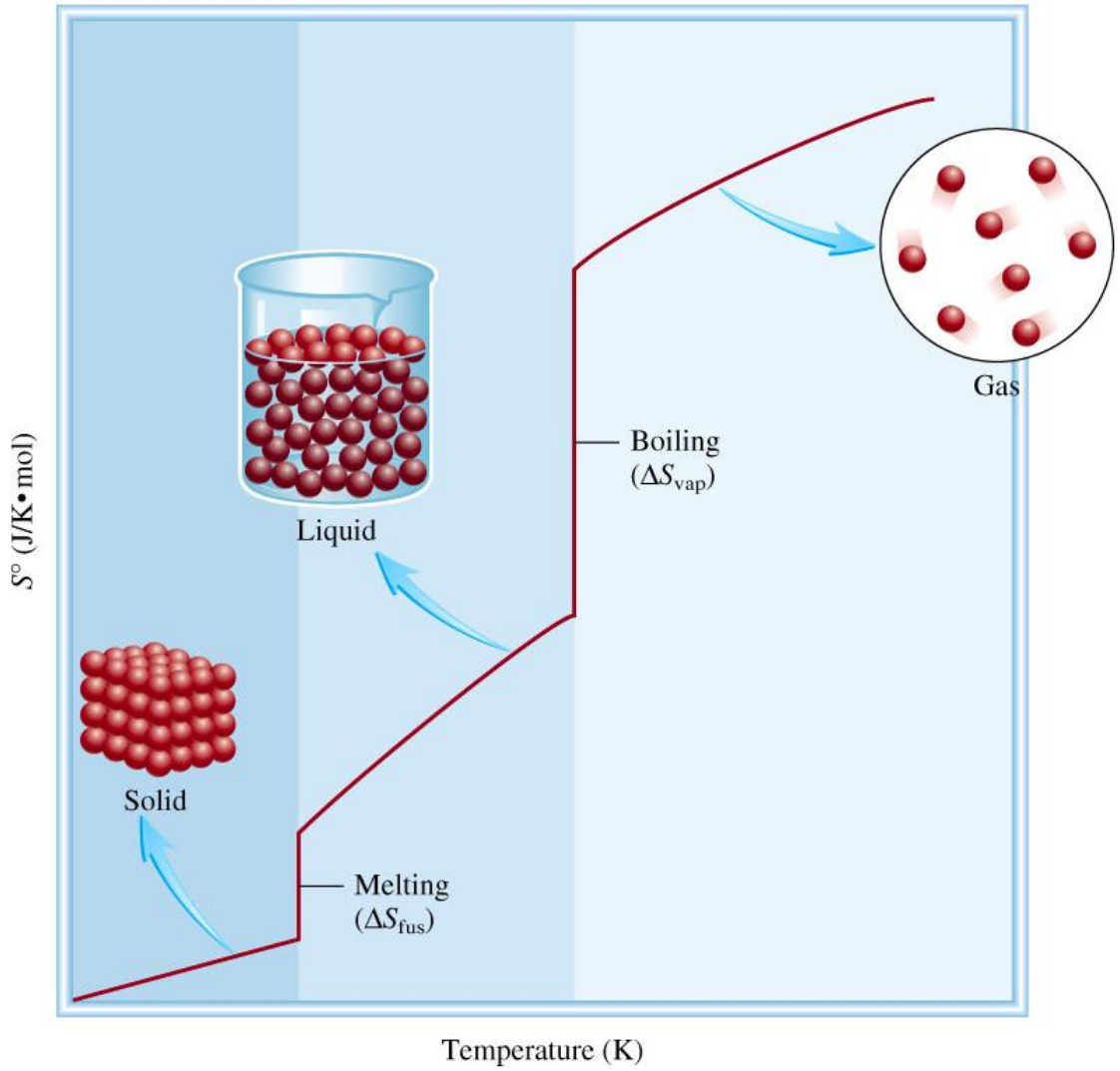


Proses endotermik

$\Delta S_{lingkungan} < 0$

Hukum Ketiga Termodinamika

Entropi zat kristal yang sempurna adalah nol pada suhu nol absolut.



$$S = k \ln W$$

$$W = 1$$

$$S = 0$$

Energi Bebas Gibbs

Proses spontan : $\Delta S_{\text{alam semesta}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{lingkungan}} > 0$

Proses kesetimbangan: $\Delta S_{\text{alam semesta}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{lingkungan}} = 0$

<u>Proses dengan suhu konstan:</u>

Energi bebas Gibbs (G) $\Delta G = \Delta H_{\text{sistem}} - T\Delta S_{\text{sistem}}$

$\Delta G < 0$ Reaksi spontan ke arah produk.

$\Delta G > 0$ Reaksi tidak spontan. Reaksi spontan ke arah sebaliknya.

$\Delta G = 0$ Reaksi berada pada kesetimbangan.

Energi bebas standar reaksi (ΔG°_{rxn}) adalah perubahan energi bebas suatu reaksi ketika reaksi tersebut terjadi pada keadaan standar.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [c\Delta G^\circ_f(C) + d\Delta G^\circ_f(D)] - [a\Delta G^\circ_f(A) + b\Delta G^\circ_f(B)]$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \Sigma n\Delta G^\circ_f(\text{produk}) - \Sigma m\Delta G^\circ_f(\text{reaktan})$$

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

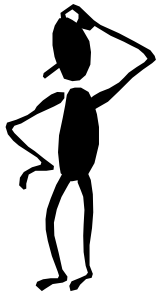
ΔG°_f untuk unsur dalam bentuk stabilnya adalah nol.

TABEL 18.2

Konvensi untuk Keadaan Standar

Wujud Zat	Keadaan Standar
Gas	Tekanan 1 atm
Cairan	Cairan murni
Padatan	Padatan murni
Unsur*	$\Delta G^\circ_f = 0$
Larutan	Konsentrasi 1 molar

*Bentuk alotropi paling stabil pada 25 °C dan 1 atm



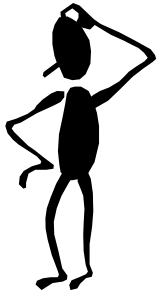
Berapa perubahan energi bebas standar untuk reaksi berikut pada 25 °C?

$$2C_6H_6\,(l) + 15O_2\,(g) \longrightarrow 12CO_2\,(g) + 6H_2O\,(l)$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \Sigma n \Delta G^\circ_f\,(\text{produk}) - \Sigma m \Delta G^\circ_f\,(\text{reaktan})$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [\,12\Delta G^\circ_f\,(CO_2) + 6\Delta G^\circ_f\,(H_2O)\,] - [\,2\Delta G^\circ_f\,(C_6H_6)\,]$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [\,12x{-}394{,}4 + 6x{-}237{,}2\,] - [\,2x124{,}5\,] = -6405\ \text{kJ}$$



Apakah reaksi tersebut spontan pada 25 °C?

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

Spontan

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

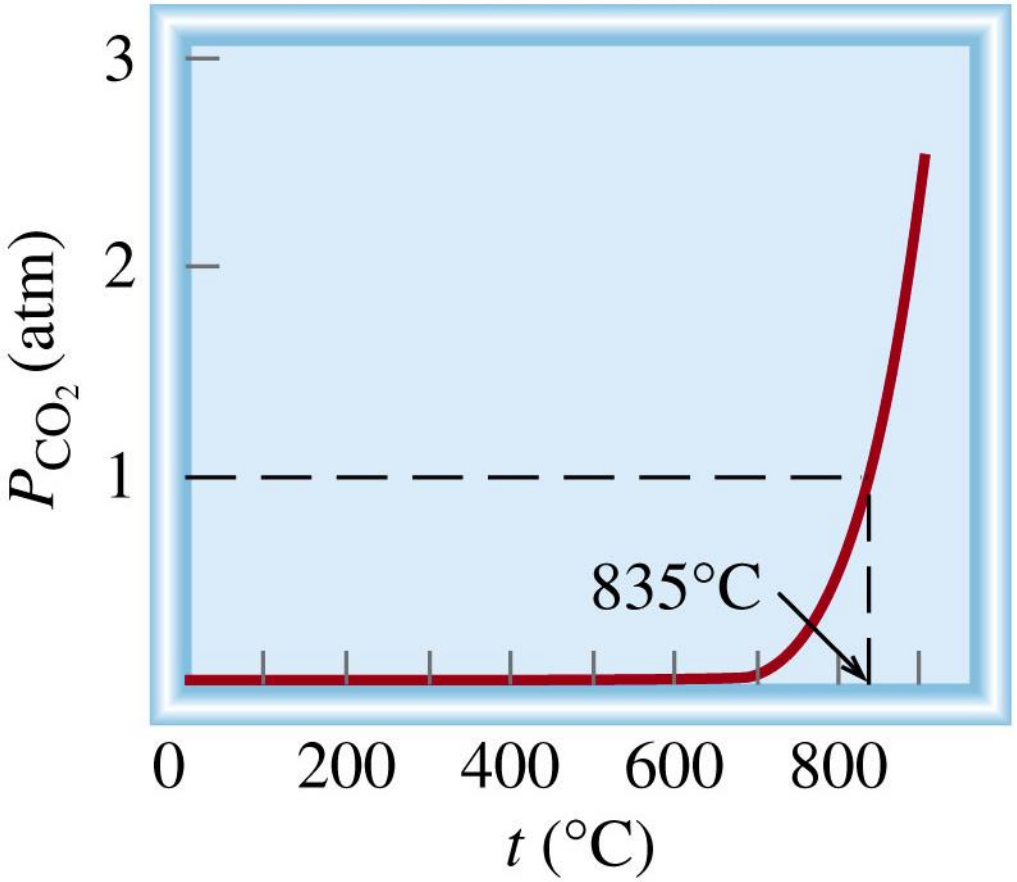
Tabel 18.3 **Faktor yang Memengaruhi Simbol dari ΔG pada hubungan $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**

ΔH	ΔS	ΔG	Contoh
+	+	Reaksi terjadi secara spontan pada suhu tinggi. Pada suhu rendah, reaksi terjadi secara spontan dengan arah balik (*reverse*).	$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$
+	−	ΔG selalu bernilai positif. Reaksi terjadi secara spontan dengan arah balik pada suhu berapa pun.	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
−	+	ΔG selalu bernilai negatif. Reaksi terjadi secara spontan pada suhu berapa pun.	$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
−	−	Reaksi terjadi secara spontan pada suhu rendah. Pada suhu tinggi, reaksi balik terjadi secara spontan.	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

Suhu dan Spontanitas Reaksi Kimia

$$CaCO_3\,(s) \rightleftharpoons CaO\,(s) + CO_2\,(g)$$

Tekanan Kesetimbangan CO_2



$\Delta H^\circ = 177{,}8$ kJ

$\Delta S^\circ = 160{,}5$ J/K

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

pada 25 °C, $\Delta G^\circ = 130{,}0$ kJ

$\Delta G^\circ = 0$ at 835 °C

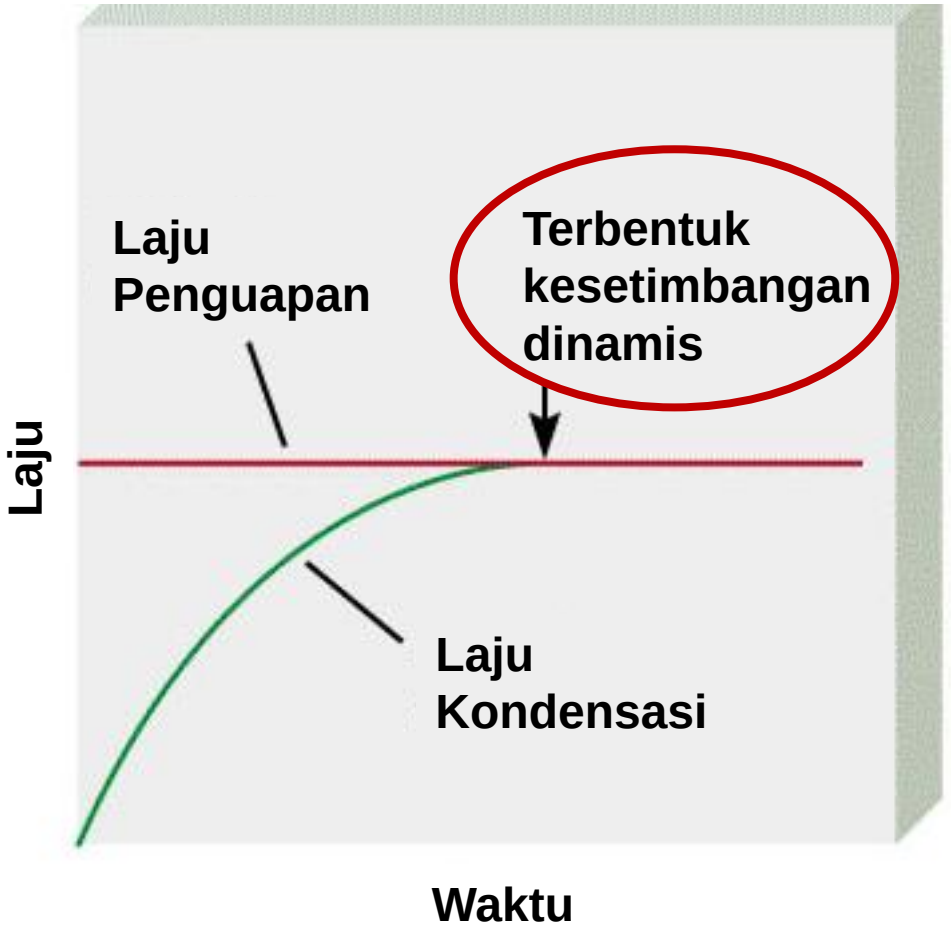
Energi Bebas Gibbs dan Transisi Fasa

$$\Delta G^\circ = 0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_2O\ (g)$$

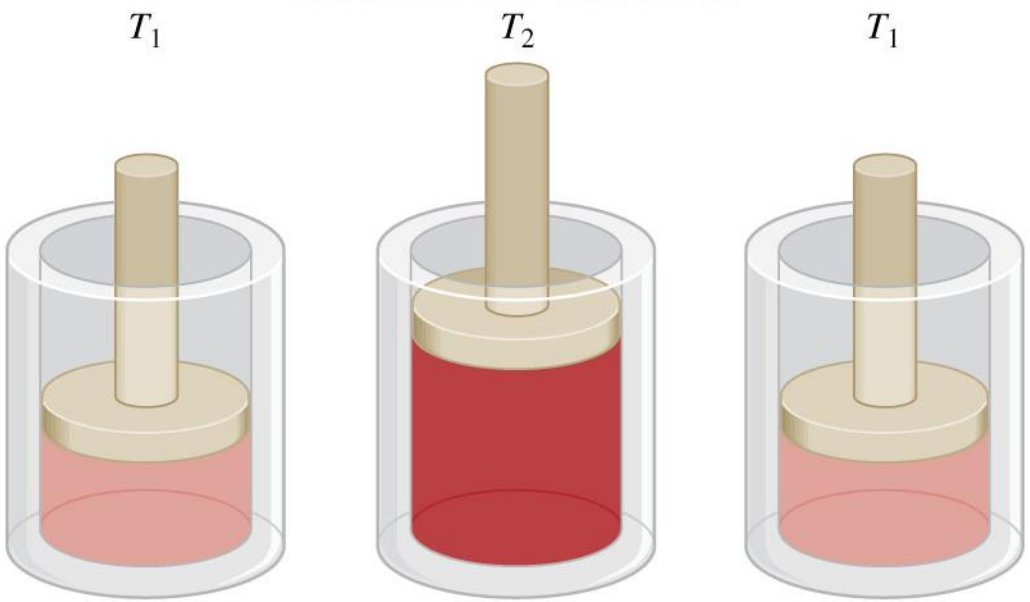
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40{,}79\ \text{kJ}}{373\ K}$$

$$= 109\ \text{J/K}$$



Chemistry in Action: Efisiensi Mesin Pemanas

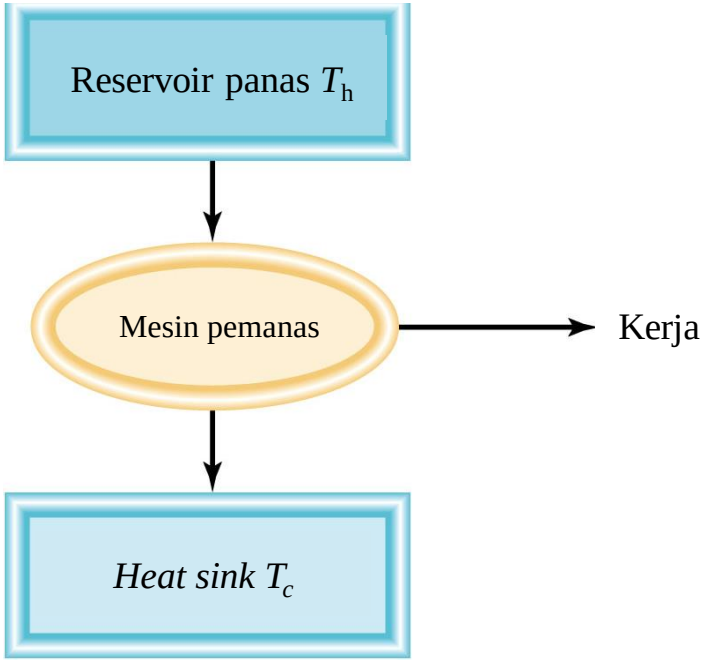
Mesin Pemanas Sederhana



$$\text{Efisiensi} = \frac{\text{keluaran kerja yang berguna}}{\text{energi yang masuk}} \times 100\%$$

$$\text{Efisiensi} = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) \times 100\%$$

$$= \frac{T_h - T_c}{T_h} \times 100\%$$



Di pembangkit listrik, uap super panas pada sekitar 560°C (833 K) digunakan untuk menggerakkan turbin untuk pembangkit listrik. Suhu penampung panas sekitar 38°C (atau 311 K). Efisiensinya diberikan oleh

$$\text{efisiensi} = \frac{833\,K - 311\,K}{833\,K} \times 100\%$$

$$= 63\%$$

Dalam praktiknya, karena gesekan, kehilangan panas, dan faktor lainnya, efisiensi maksimum turbin uap hanya sekitar 40 persen. Oleh karena itu, untuk setiap ton batubara yang digunakan di pembangkit listrik, 0,40 ton menghasilkan listrik sementara sisanya dihasilkan sebagai panas yang menghangatkan lingkungan!

Energi Bebas Gibbs dan Kesetimbangan Kimia

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

R adalah konstanta gas (8,314 J/K•mol)

T adalah suhu absolut (K)

Q adalah hasil bagi reaksi

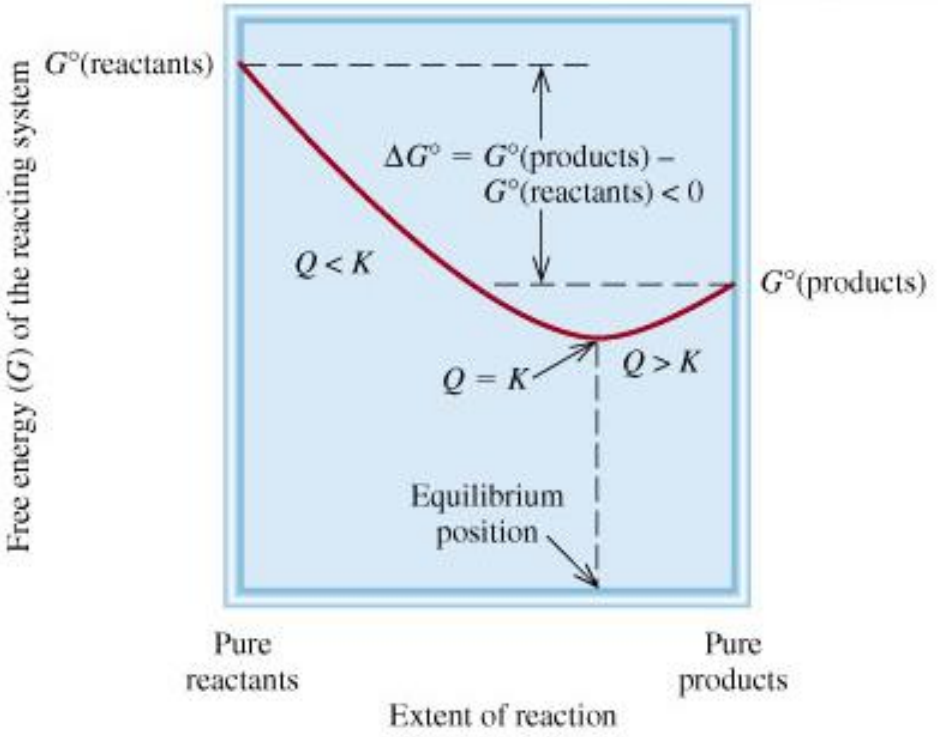
Pada kesetimbangan

$\Delta G = 0$ $\qquad$ $Q = K$

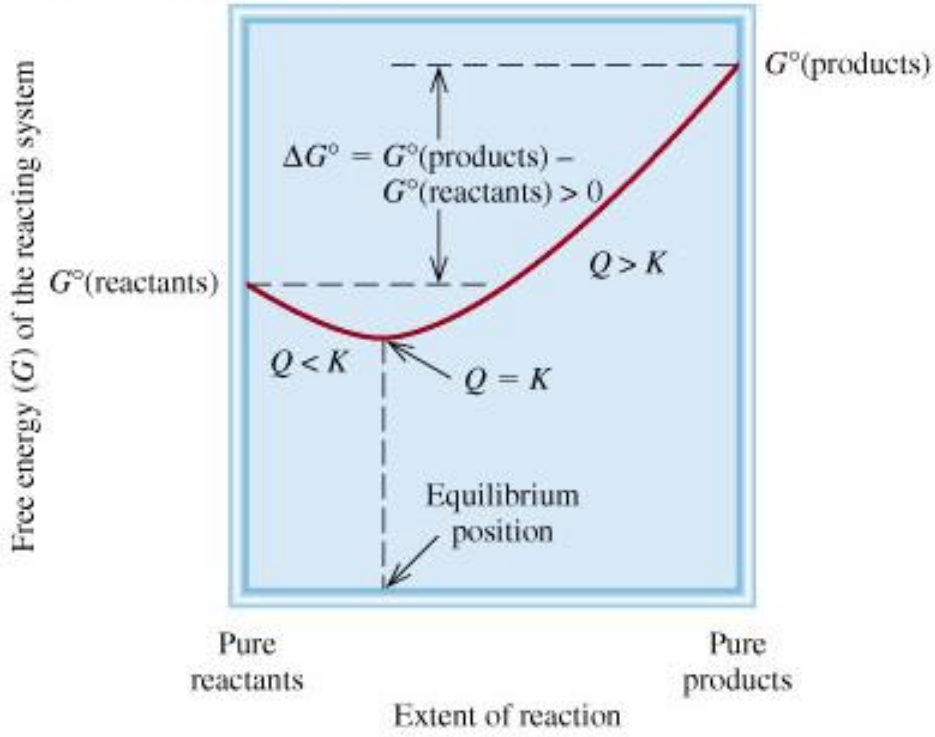
$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

Energi Bebas vs Tingkat Reaksi



$\Delta G^\circ < 0$



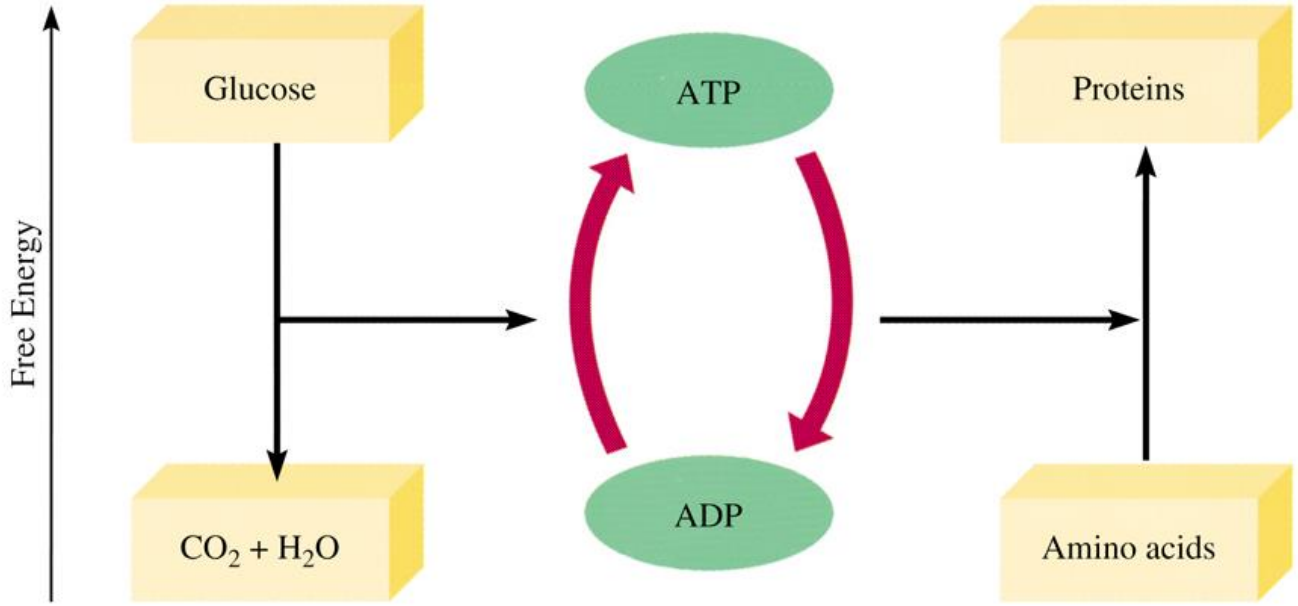
$\Delta G^\circ > 0$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Tabel 18.4 **Hubungan antara $\Delta G°$ dan K sebagaimana Prediksi Persamaan $\Delta G° = -RT \ln K$**

K	$\ln K$	$\Delta G°$	Keterangan
> 1	Positif	Negatif	Produk lebih disukai dibanding reaktan pada kesetimbangan.
$= 1$	0	0	Produk dan reaktan disukai secara sebanding pada kesetimbangan.
< 1	Negatif	Positif	Reaktan lebih disukai dibanding produk pada kesetimbangan.

Termodinamika dalam Sistem Hidup



Alanin + Glisin ⟶ Alanilglisin

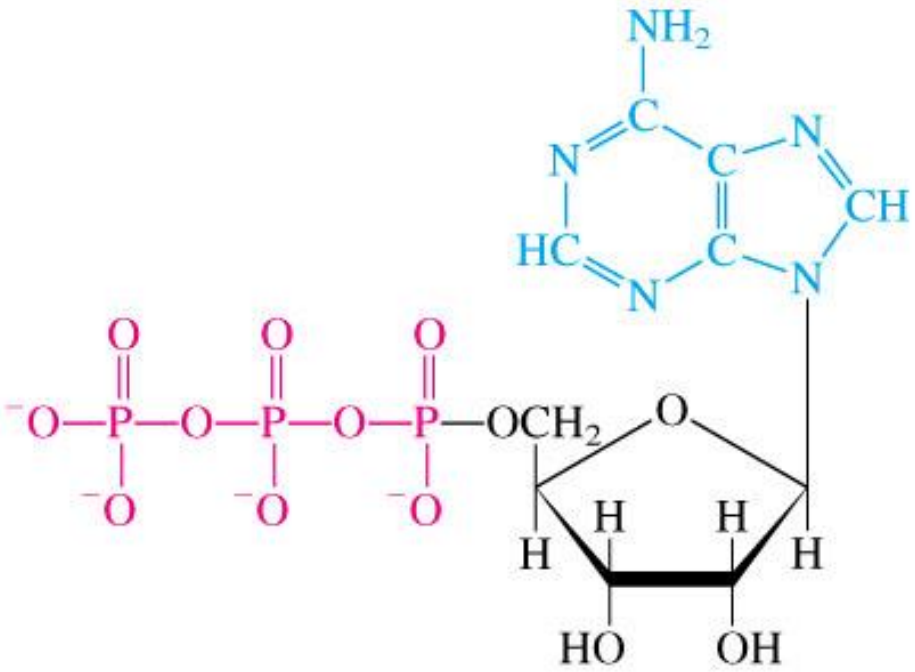
$\Delta G^\circ = +29$ kJ/mol $K < 1$

$ADP + H_3PO_4 \longrightarrow ATP + H_2O$ $\Delta G^\circ = +31$ kJ/mol

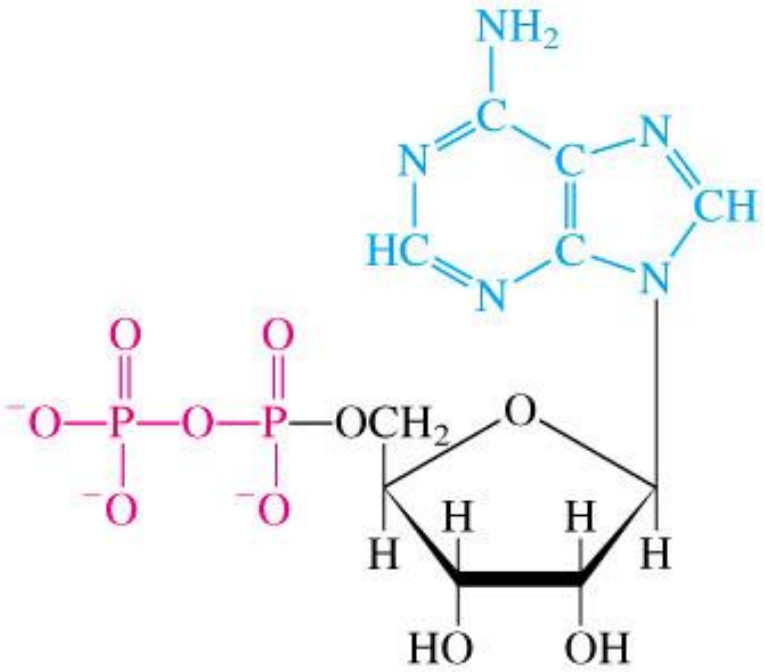
$ATP + H_2O$ + Alanin + Glisin ⟶ $ADP + H_3PO_4$ + Alanilglisin

$\Delta G^\circ = (-31 + 29)$ kJ/mol = **-2 kJ/mol** $K > 1$

Struktur ATP dan ADP pada Keadaan Terionisasi



Adenosine triphosphate
(ATP)

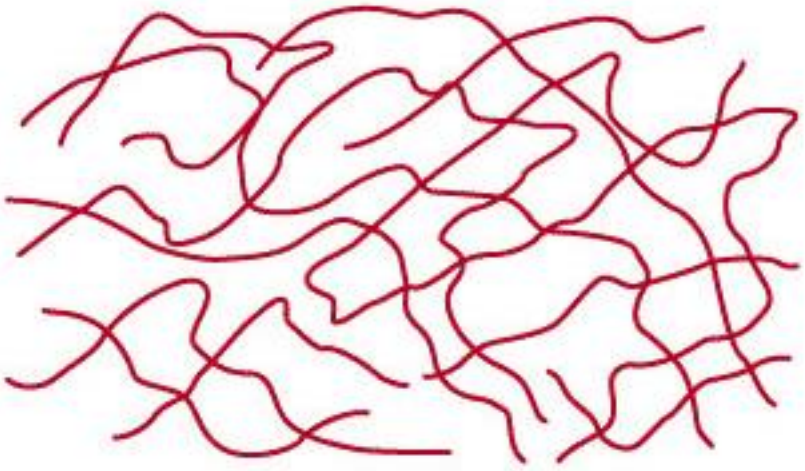
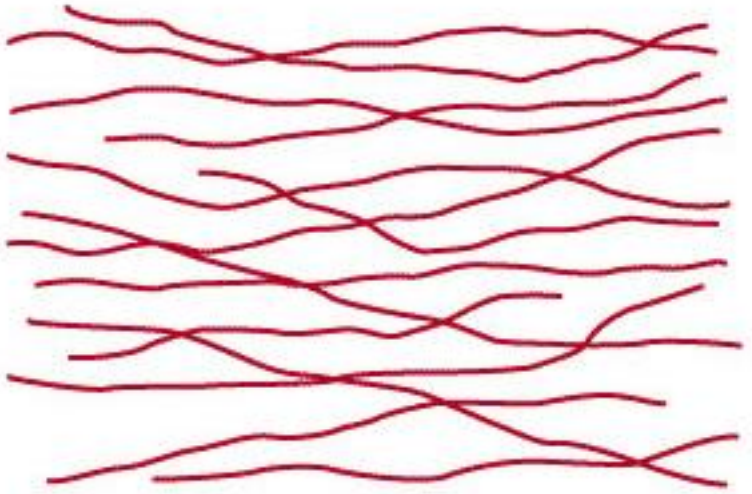


Adenosine diphosphate
(ADP)

Chemistry in Action: Termodinamika karet

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

Entropi tinggi



Entropi rendah