

 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA
Universitas Gadjah Mada (UGM)

TERMODINAMIKA KIMIA (KIMIA FISIKA 1) Hukum Termodinamika Pertama

Drs. Iqmal Tahir, M.Si.

Laboratorium Kimia Fisika., Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 55281

Tel : 087 838 565 047; Fax : 0274-545188
Email :
iqmal@ugm.ac.id atau iqmal.tahir@yahoo.com

Website :
http://iqmal.staff.ugm.ac.id
http://iqmaltahir.wordpress.com

James Prescott Joule



James Prescott Joule (1818-1878) 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.

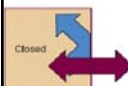
Konsep dasar : Sistem terbuka dan tertutup



Berdasarkan jenis pertukaran materi dan energi yang terjadi antara sistem dan lingkungan:



1. **Sistem terisolasi:** tak terjadi pertukaran panas, benda atau kerja dengan lingkungan. Contoh dari sistem terisolasi adalah wadah terisolasi, seperti tabung gas terisolasi.



2. **Sistem tertutup:** terjadi pertukaran energi (panas dan kerja) tetapi tidak terjadi pertukaran benda dengan lingkungan. Rumah hijau adalah contoh dari sistem tertutup di mana terjadi pertukaran panas tetapi tidak terjadi pertukaran kerja dengan lingkungan.



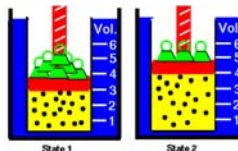
3. **Sistem terbuka:** terjadi pertukaran energi (panas dan kerja) dan benda dengan lingkungannya. Sebuah pembatas memperbolehkan pertukaran benda disebut permeabel. Samudra merupakan contoh dari sistem terbuka.

Konsep dasar : Kerja

Kerja : adalah proses transfer energi yang menghasilkan perubahan ketinggian sebuah beban pada suatu tempat di lingkungannya.

Contoh :

- Gas yang mendorong keluar pengisap silinder.
- Meregangkan seutas karet
- Memutar pegas
- Mengalirkan arus listrik pada sebuah tahanan



Konsep dasar : Kerja

Perhitungan kerja :

- Kerja (w) = gaya (f) . Jarak (L)

$$f = m \cdot a = \text{kg} \cdot \text{m/s}^2 = \text{Newton (N)}$$

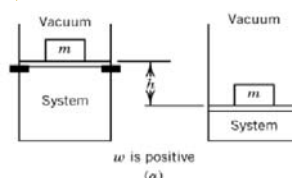
$$w = f \cdot L = |f| |L| \cos \theta = \text{N m} = (\text{kg m/s}^2) (\text{m}) = \text{kg m}^2/\text{s}^2 = \text{Joule (J)}$$



W positif jika kerja diberikan ke dalam sistem

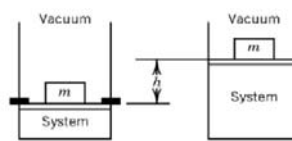
W negatif jika kerja dilakukan oleh sistem

Kerja



w is positive
(a)

(a) Kerja positif.
Kerja yang dilakukan pada sistem oleh lingkungan. Pada gambar terlihat jika penahan dilepas maka sistem akan terkompresi menghasilkan keadaan kesetimbangan baru.



w is negative
(b)

(b) Kerja negatif
Kerja dilakukan pada lingkungan oleh sistem. Jika penahan dilepas maka sistem mengembang sampai keadaan kesetimbangan baru.

Konsep dasar : Energi dan Kalor

Energi : Kapasitas sistem untuk melakukan kerja.

Jika kita melakukan kerja pada sistem yang terisolasi, artinya kita menambah kapasitasnya untuk melakukan kerja, sehingga menambah energinya.

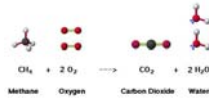
Jika sistem melakukan kerja, energinya berkurang karena sistem itu dapat melakukan kerja lebih sedikit dari sebelumnya.

Energi sistem dapat diubah dengan cara berbeda dengan kerja itu sendiri. Jika energi sistem berubah sebagai hasil perbedaan antara temperatur sistem dan temperatur lingkungannya, dikatakan bahwa energi sudah dipindahkan sebagai **Kalor**.

Konsep dasar : Transfer kalor

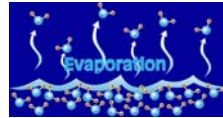
Proses eksotermis: proses pelepasan energi sebagai kalor.

Contoh : Reaksi pembakaran

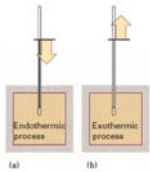


Proses endotermis: proses yang menyerap energi sebagai kalor.

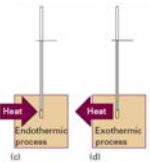
Contoh : Penguapan air



Konsep dasar : Transfer kalor



Dalam **wadah adiabatik** :
 Proses endotermis akan menghasilkan penurunan temperatur sistem.
 Proses eksotermis akan menghasilkan kenaikan temperatur sistem.

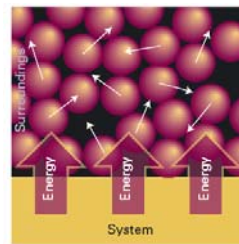


Dalam **wadah diatermis pada kondisi isoterm**:
 Proses endotermis akan menghasilkan aliran energi ke dalam sistem sebagai kalor.
 Proses eksotermis akan menghasilkan pembebasan energi sebagai kalor ke dalam lingkungannya.

Konsep dasar : Kalor

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

Gerakan termal : gerakan molekul acak yang terjadi antara sistem dan lingkungannya.

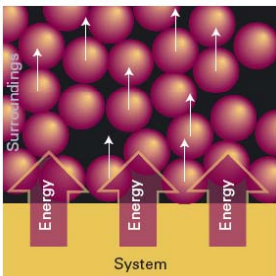


Ketika energi ditransfer ke lingkungan sebagai panas, maka transfer akan menstimulasi gerakan atom-atom secara acak.
 Transfer energi dari lingkungan ke sistem terjadi dengan menggunakan gerakan acak dalam lingkungan tersebut.

Konsep dasar : Kerja

Pada konteks molekuler, kerja adalah pemindahan energi yang menggunakan gerakan teratur.

Jika sebuah bejana 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.

Energi Dalam

Energi dalam, U : Energi total dari suatu sistem.

Istilah lain : energi dakhil, energi internal.

Nilai mutlak energi dalam (U) suatu sistem tidak mungkin diketahui, yang diketahui adalah ukuran perubahan pada energi dalam (ΔU).

Nilai ΔU 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 adalah :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Energi dalam adalah sifat keadaan :

Artinya nilai energi dalam bergantung hanya pada keadaan akhir sistem dan tidak bergantung pada cara pencapaian keadaan itu.

Contoh : 1 L sampel hidrogen pada 500 K dan 10 atm, mempunyai energi dalam yang sama, bagaimanapun cara mengadakan hidrogen itu.

Energi Dalam

Energi dalam, U, termasuk **sifat ekstensif** :

Yaitu sifat yang tergantung pada kuantitas (ukuran, luas) dari sistem).

Contoh :

2 kg air akan memiliki energi dalam sebesar dua kali energi dalam 1 kg air.

Tambahan :

Sifat intensif : Yaitu sifat yang tidak tergantung pada kuantitas (ukuran, luas) dari sistem).

Contoh :

Temperatur, rapatan, tekanan, volume molar, energi molar (energi dalam untuk setiap satu mol-nya)

Energi Dalam

Energi dalam, U, kalor, kerja semua diukur dalam satuan **Joule (J)**

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg.m}^2.\text{det}^{-2}$$

Contoh : sebuah massa 2 kg yang bergerak dengan laju 1 m.det⁻¹ akan mempunyai energi kinetik :

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \cdot 2 \text{ kg} \cdot (1 \text{ m.det}^{-1})^2 = 1 \text{ kg.m}^2.\text{det}^{-2} = 1 \text{ J}$$

Dalam kebanyakan kasus sering digunakan order ribuan J atau kilojoule :

$$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ J}$$

Perubahan pada energi dalam molar ditulis dalam satuan kJ.mol⁻¹ dan untuk perubahan kimia umumnya berada pada order sekitar 100 kJ.mol⁻¹.

Hukum kekekalan energi

Dua sifat energi dalam :

1. Energi dalam pada sistem yang terisolasi adalah tetap.

→ hukum kekekalan energi

Konsekuensi :

- Adalah mustahil untuk membuat mesin yang bergerak secara terus menerus tanpa bahan bakar.
- 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.

Hukum Pertama Termodinamika

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

Secara matematik

$$\Delta U = q + w$$

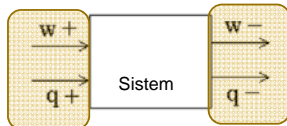
Dengan :

w : kerja yang dilakukan pada sebuah sistem

q : untuk energi yang dipindahkan sebagai kalor pada sistem tersebut.

Untuk sistem terisolasi karena tidak ada energi yang dapat keluar maka nilai $\Delta U = 0$.

Pendefinisian tanda arah



Tanda positif diberikan jika w atau q masuk ke dalam sistem.

Menyumbang kepada energi dalam ($dU = dw + dq$)

Energi yang keluar dari sistem dalam bentuk kerja (w) atau panas (q) yang dikeluarkan sistem maka memiliki tanda negatif.

Sebagai akibatnya adalah menyumbang kepada pengurangan energi dalam.

Contoh :

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

Jawab :

Karena energi hilang dari sistem maka w negatif ($w = -15 \text{ kJ}$) dan energi juga hilang sebagai kalor maka q jadi negatif ($q = -2 \text{ kJ}$), sehingga :

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

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

Intermezzo:

Mesin gerakan perpetual (*perpetual motion machine*)



Tidak mungkin terbentuk !!!
 $\Delta U = q + w$

Pernyataan formal hukum pertama

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

Kerja (w_{ad}) tidak tergantung jalan \rightarrow fungsi keadaan.

Dalam hubungan dengan energi dalam :

$$w_{ad} = U_f - U_i = \Delta U$$

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

Definisi mekanik dari kalor

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 :

$$q = w_{ad} - w$$

Mengingat ΔU (secara definisi) sama dengan w_{ad} , maka ungkapan untuk energi yang dipindahkan ke sistem sebagai kalor adalah :

$$q = \Delta U - w$$

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 :

$$dU = dq + dw$$

Kerja Mekanis

Didefinisikan sebagai kerja yang dilakukan untuk menggerakkan obyek sepanjang jarak dz melawan gaya yang menentanginya F .

Kerja mekanis :

$$dw = - F \cdot dz$$

Tanda negatif menunjukkan jika sistem menggerakkan obyek melawan gaya F .

Kerja mekanis total yang dilakukan sistem menggerakkan dari obyek z_1 ke z_2 adalah jumlah semua sumbu sangat kecil di sepanjang jalannya:

$$w = - \int_{z_1}^{z_2} F \cdot dz$$

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

$$w = - (z_2 - z_1) F$$

Pada kasus medan gravitasi, untuk massa m pada permukaan bumi, gaya yang menentang pengangkatan sama dengan berat $m \cdot g$, (dengan g percepatan jatuh bebas, $9.81 \text{ m} \cdot \text{det}^{-2}$) dan $(z_2 - z_1)$ sebagai ketinggian h , maka

$$w = - m \cdot g \cdot h$$

Kerja Ekspansi

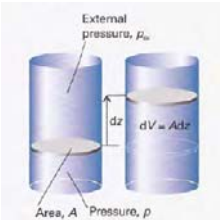


Fig. 2.6 When a piston of area A moves out through a distance dz , it sweeps out a volume $dV = Adz$. The external pressure p_{ex} is equivalent to a weight pressing on the piston, and the force opposing expansion is $F = p_{ex}A$.

Jika memuai melalui jarak dz , sistem menaikkan beban $p_{eks} \cdot A$ melalui jarak dz , sehingga kerja yang dilakukan

$$dw = - p_{eks} \cdot A \cdot dz$$

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

Dengan demikian kerja yang dilakukan jika sistem memuai melalui dV melawan tekanan tetap p_{eks} adalah :

$$dw = - p_{eks} \cdot dV$$

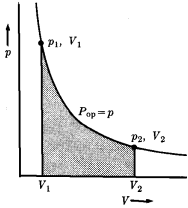
Berbagai jenis kerja lain

Type of work	dw	Comments	Units†
Expansion	$-p_{ex}dV$	p_{ex} is the external pressure dV is the change in volume	Pa m^3
Surface expansion	$\gamma d\sigma$	γ is the surface tension $d\sigma$ is the change in area	N m^{-1} m^2
Extension	$f dl$	f is the tension dl is the change in length	N m
Electrical	ϕdQ	ϕ is the electric potential dQ is the change in charge	V C

* In general, the work done on a system can be expressed in the form $dw = -Fdz$, where F is a 'generalized force' and dz is a 'generalized displacement'.

† For work in joules (J), Note that $1 \text{ N m} = 1 \text{ J}$ and $1 \text{ V C} = 1 \text{ J}$.

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 $P = nRT/V$, dengan memakai persamaan

$$W_m = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

maka :

$$W_{\max, \min} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Kalor dan energi

Perubahan energi dalam sistem adalah :

$$dU = dq + dw_e + dw_{\text{eksp}}$$

Dengan dw_e sebagai kerja lain di samping kerja pemuaian dw_{eksp} .

Pada keadaan $dw_e = 0$ dan $dw_{\text{eksp}} = 0$:

$$dU = dq$$

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, kenyataannya adalah pengukuran perubahan energi dalam yaitu :

$$\Delta U = q_v$$

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

$$q = C \cdot \Delta T$$

Kalorimetri

- Metoda yang digunakan dalam laboratorium adalah untuk mengukur panas yang dilepaskan dari suatu reaksi kimia.
- Bentuk "coffee-cup calorimeter" adalah suatu kalorimeter sederhana yang sering digunakan di laboratorium kimia.



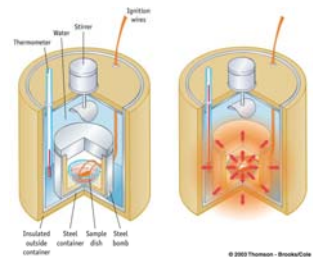
$$q_{\text{larutan}} + q_{\text{reaksi}} = 0$$

Contoh: Campurkan 200. mL 0.400 M HCl dengan 200. mL NaOH ke dalam coffee-cup calorimeter. Temperatur masing-masing larutan sebelum dicampur adalah 25.10 °C dan setelah pencampuran temperatur menjadi 27.78 °C. berapa enthalpi molar reaksi netralisasi tersebut ? ($d_{\text{larutan}} = 1.00 \text{ g/mL}$ dan $C_{\text{larutan}} = 4.20 \text{ J/g}\cdot\text{K}$)

Kalorimetri bom

- kalorimeter bom adalah peralatan yang biasa digunakan untuk penentuan panas pembakaran atau kalori suatu bahan pangan.

$$q_{\text{rex'n}} + q_{\text{bom}} + q_{\text{air}} = 0$$



Contoh: Sampel sukrosa 1.00 g ($C_{12}H_{22}O_{11}$) dibakar dalam bomb calorimeter. Temperatur 1.50 x 10³ g air meningkat dari 25.00 °C menjadi 27.32 °C. kapasitas panas bom adalah 837 J/K. Hitung (a) panas yang dilepaskan per gram sukrosa dan (b) panas yang dilepaskan per mol sukrosa.