

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

TERMODINAMIKA KIMIA (KIMIA FISIKA 1)

Enthalpi dan Hukum Termodinamika Pertama

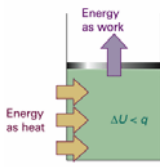
Drs. Iqmal Tahir, M.Si.

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>

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

Secara matematis :
 $H = U + pV$
p : tekanan sistem

Enthalpi (H) - Panas yang terkandung dalam suatu senyawa pada tekanan konstan.

Enthalpi cukup berperan dalam bidang kimia karena pada banyak perubahan energi yang terjadi pada reaksi kimia dilaksanakan menggunakan wadah terbuka, sehingga tekanan bersifat konstan.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Enthalpi

Perubahan Enthalpi (ΔH) 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 :

$$dH = dU + d(p.V) = dU + p.dV + V.dp$$

Jika : $dU = dq + dw_e - p_{eks}.dV$
 dw_e = kerja lain
 $p_{eks}.dV$ = kerja pemuaiian
Maka :

$$dH = dq + dw_e - p_{eks}.dV + p.dV + V.dp$$

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

$$dH = dq + dw_e + V.dp$$


Pada kondisi tidak adanya kerja tambahan ($dw_e = 0$) dan kondisi pemanasan pada tekanan tetap ($dp = 0$). Maka :

$$dH = dq \text{ pada tekanan tetap, tidak ada kerja tambahan.}$$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Enthalpi


- Perubahan Enthalpi (ΔH) adalah apa yang menjadi perhatian orang kimia dan sesuatu yang biasa diukur di laboratorium.
- Deskripsi : Panas yang dibutuhkan (+) atau dilepaskan (-) pada sistem tertutup (tekanan konstan)
 $\Delta H = H_{(akhir)} - H_{(awal)}$
- Suatu fungsi keadaan : hanya tergantung dari keadaan sistem yang ada, tidak tergantung dari bagaimana langkah asalnya.



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Pengukuran perubahan enthalpi

Perubahan Enthalpi (ΔH) dapat diukur dengan kalorimeter adiabatik dan mengukur nilai ΔT pada saat sejumlah sampel terbakar air dengan oksigen yang diberikan. ΔH dapat ditentukan dengan menggunakan nilai kapasitas kalor sebagai faktor konversi.




Cara lain dengan mengukur perubahan energi dalam dengan kalorimeter bom dan kemudian mengubah nilai ΔU menjadi ΔH . Mengingat padatan dan cairan mempunyai volume molar yang sangat kecil, maka pV menjadi sangat kecil. Nilai ΔU dan ΔH hampir sama untuk reaksi yang tidak melibatkan gas.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

- Harga ΔH yang positif mengindikasikan bahwa energi ditransfer dari lingkungan ke sistem. Hal ini disebut proses endothermic.
- Air yang mendidih adalah contoh proses endothermic.

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \quad \Delta H_{vap} = + 44.0 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2O(l) + 44.0 \text{ kJ} \rightarrow H_2O(g)$$


- Harga ΔH yang negatif mengindikasikan bahwa energi ditransfer dari sistem ke lingkungan. Hal ini disebut proses eksothermic.
- Air yang mengembun adalah contoh proses exothermic.

$$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta H_{cond} = - 44.0 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l) + 44.0 \text{ kJ}$$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Hubungan ΔH dan ΔU

Perubahan energi dalam pada konversi 1,0 mol gas CaCO_3 bentuk kalsit menjadi bentuk aragonit adalah + 0,21 kJ. Hitunglah perubahan entalpi jika tekanannya 1,0 bar. Rapatannya kalsit dan aragonit adalah 2,71 g.cm⁻³ dan 2,93 g.cm⁻³.

Jawab :

Perubahan entalpi pada transformasi :

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(\text{aragonite}) - H(\text{calcite}) \\ &= [U(a) + pV(a)] - [U(c) + pV(c)] \\ &= \Delta U + p[V(a) - V(c)] = \Delta U + p\Delta V\end{aligned}$$

The volume of 1.0 mol CaCO_3 (100 g) as aragonite is 34 cm³, and that of 1.0 mol CaCO_3 as calcite is 37 cm³. Therefore,

$$p\Delta V = (1.0 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (34 - 37) \times 10^{-6} \text{ m}^3 = -0.3 \text{ J}$$

(because 1 Pa m³ = 1 J). Hence,

$$\Delta H - \Delta U = -0.3 \text{ J}$$

which is only 0.1 per cent of the value of ΔU . We see that it is usually justifiable to ignore the difference between the enthalpy and internal energy of condensed phases, except at very high pressures, when pV is no longer negligible.

Hubungan ΔH dan ΔU

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

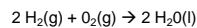
$$H = U + pV = U + n.R.T$$

Perubahan entalpi reaksi menjadi :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g.R.T$$

Dengan Δn_g adalah perubahan jumlah molekul fase gas dalam reaksi.

Untuk reaksi :



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

Hubungan ΔH dan ΔU

Perubahan entalpi yang menyertai pembentukan 1,00 mol NH_3 (g) dari unsur-unsurnya pada suhu 298 K adalah -46,1 kJ. Perkirakan besar perubahan energi dalamnya !

Jawab :

Persamaan kimia : $3/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$

Perubahan jumlah molekul fase gas :

$$\Delta n_g = (1,00 - 1,50 - 0,50) \text{ mol} = -1,00 \text{ mol}$$

Karena $RT = 2,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pada suhu 298 K, maka :

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

Enthalpi standar

Perubahan entalpi standar yaitu perubahan entalpi untuk proses yang zat awal dan zat akhirnya berada dalam keadaan standar.

Keadaan standar - Bentuk paling stabil dari suatu senyawa yang berada pada kondisi tekanan 1 bar.

$$\Delta H^\circ \leftarrow \text{Keadaan Standar (1 bar)}$$

Contoh :

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

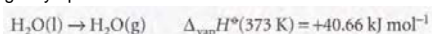
Enthalpi perubahan fisik

Perubahan enthalpi standar yang menyertai perubahan keadaan fisik disebut sebagai enthalpi transisi standar ($\Delta H_{\text{trs}}^\circ$)

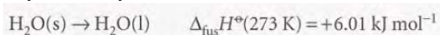
Contoh :

- **Enthalpi standar penguapan :**

Perubahan enthalpi ketiga 1 mol cairan pada 1 bar berubah menjadi fase gasnya pada kondisi 1 bar.



-**Enthalpi standar peleburan**



-**Enthalpi standar sublimasi**

Enthalpi perubahan fisik

Synoptic Table 2.3* Standard enthalpies of fusion and vaporization at the transition temperature, $\Delta_{\text{trs}}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$

	T_f/K	Fusion	T_v/K	Vaporization
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C_6H_6	278.61	10.59	353.2	30.8
H_2O	273.15	6.008	373.15	40.656 (44.016 at 298 K)
He	3.5	0.021	4.22	0.084

Enthalpi perubahan fisik

Table 2.4 Enthalpies of transition

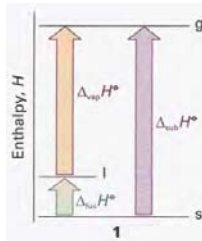
Transition	Process	Symbol*
Transition	Phase $\alpha \rightarrow$ phase β	$\Delta_{\alpha\beta}H$
Fusion	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Vaporization	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimation	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Mixing	Pure \rightarrow mixture	$\Delta_{\text{mix}}H$
Solution	Solute \rightarrow solution	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hydration	$X^-(g) \rightarrow X^-(aq)$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Atomization	Species(s, l, g) \rightarrow atoms(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionization	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Electron gain	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Reaction	Reactants \rightarrow products	Δ_rH
Combustion	Compounds(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	Δ_cH
Formation	Elements \rightarrow compound	Δ_fH
Activation	Reactants \rightarrow activated complex	$\Delta^\ddagger H$

* IUPAC recommendations. In common usage, the transition subscript is often attached to ΔH , as in ΔH_{fus} .

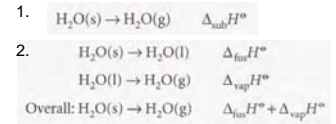
Enthalpi perubahan

Perubahan enthalpi tidak tergantung pada jalan antara dua keadaan. Oleh karena itu nilai ΔH° yang sama akan diperoleh bagaimanapun perubahan yang dihasilkan (selama keadaan awal dan akhirnya sama).

Contoh :

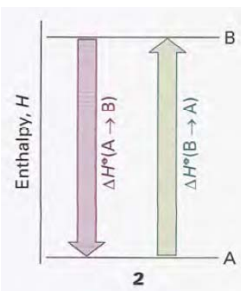


Nilai perubahan 1 sama dengan perubahan 2, Yaitu :



Enthalpi perubahan

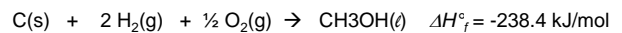
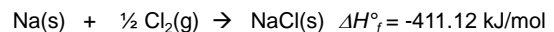
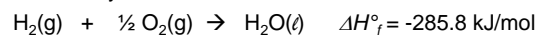
Mengingat entalpi adalah fungsi keadaan, maka nilai entalpi standar proses maju nilainya sama, tetapi berkebalikan tanda dengan entalpi standar proses sebaliknya.



$$\Delta H^\circ(A \rightarrow B) = -\Delta H^\circ(B \rightarrow A)$$

Enthalpi standar pembentukan

Entalpi pembentukan standard molar (ΔH_f°) - ΔH untuk pembentukan 1 mol senyawa dalam keadaan standar dari unsur-unsurnya.



Enthalpi standar pembentukan

Table 6.2 • Selected Standard Molar Enthalpies of Formation at 298 K

Substance	Name	Standard Molar Enthalpy of Formation (kJ/mol)
$H_2O(l)$	liquid water	-285.83
$H_2O(g)$	water vapor	-241.83
$N_2(g)$	nitrogen	0
$NH_3(g)$	ammonia	-45.90
$NH_4Cl(s)$	ammonium chloride	-314.55
$NO(g)$	nitric oxide	+90.29
$NO_2(g)$	nitrogen dioxide	+33.10
$NaCl(s)$	sodium chloride	-411.12
$NaCl(aq)^*$	sodium chloride (1 M)	-407.3
$NaOH(s)$	sodium hydroxide	-425.93
$NaOH(aq)^*$	sodium hydroxide (1 M)	-470.1
$S_8(s)$	sulfur	0
$SO_2(g)$	sulfur dioxide	-296.84
$SO_3(g)$	sulfur trioxide	-395.77

© 2003 Thomson - Brooks/Cole

Enthalpi standar pembentukan

Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Oxygen			
$O(g)$	249.2		
$O_2(g)$	0		
$O_3(g)$	143		
$OH^-(aq)$	§ 229.9		
$H_2O(g)$	§ 241.8		
$H_2O(l)$	§ 285.8		
Sulfur			
$S(g)$	279		
S_8 rhombic	129		
Nitrogen			
$N(g)$	473		
$N_2(g)$	0		
$NH_3(g)$	§ 45.9		
$NH_4^+(aq)$	§ 132.8		
$NO(g)$	90.3		
$NO_2(g)$	33.2		
$HNO_3(aq)$	§ 206.6		

Enthalpi standar pembentukan

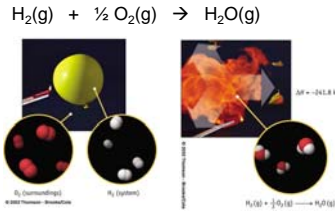
- Enthalpi standar untuk unsur dalam keadaan standar adalah nol.
- Harga enthalpi standar pembentukan dari senyawa dalam bentuk larutan merujuk pada larutan dengan konsentrasi 1 M dari unsur-unsurnya menjadi senyawa dan ditambah enthalpi pelarutan dalam air.
- Harga ΔH_f° dari kebanyakan senyawa adalah negatif yang mengindikasikan pembentukan senyawa dari unsur-unsurnya adalah eksotermis.
- Harga ΔH_f° digunakan untuk membandingkan kestabilan relatif dari beberapa senyawa.

Table 6.3 • Standard Molar Enthalpies of Formation of the Hydrogen Halides (kJ/mol, at 298 K)

Compound	ΔH_f° (kJ/mol)
HF(g)	-273.3
HCl(g)	-92.3
HBr(g)	-36.3
HI(g)	+26.5

Perubahan enthalpi dari reaksi kimia

- Perubahan enthalpi merujuk pada seluruh reaksi kimia.
- Dekomposisi uap air menjadi unsur-unsurnya adalah proses endothermic.
 $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \quad \Delta H = +241.8 \text{ kJ}$
- Pembentukan uap air dari unsur-unsurnya adalah proses exothermic.



- Harga ΔH secara numerik adalah sama, tetapi berlawanan tanda, untuk reaksi kimia yang berlawanan.

Perubahan enthalpi dari reaksi kimia

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

Contoh 1: Berapa kuantitas panas yang dibutuhkan untuk pembentukan 1 mol uap air dari unsur-unsurnya?
 $2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(g) \quad \Delta H = 2(-241.8 \text{ kJ}) = -483.6 \text{ kJ}$

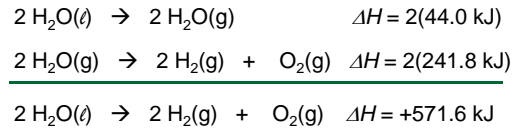
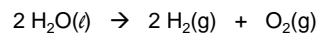
Contoh 2: Berapa kuantitas panas yang dibutuhkan untuk dekomposisi 28.3 g uap air menjadi unsur-unsurnya?

Contoh 3: Pembakaran etana, C_2H_6 , memiliki perubahan enthalpi sebesar -2857.3 kJ untuk reaksi di bawah ini. Hitung ΔH dari 15.0 g C_2H_6 yang dibakar.
 $2 C_2H_6(g) + 7 O_2(g) \rightarrow 4 CO_2(g) + 6 H_2O(g) \quad \Delta H = -2857.3 \text{ kJ}$

Hukum Hess

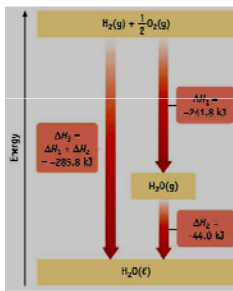
- Jika suatu reaksi merupakan jumlah dari dua atau lebih reaksi, ΔH untuk reaksi keseluruhan adalah jumlah ΔH dari masing-masing reaksi

Berapa harga ΔH untuk reaksi berikut?



Hukum Hess

- Jika suatu reaksi merupakan jumlah dari dua atau lebih reaksi, ΔH untuk reaksi keseluruhan adalah jumlah ΔH dari masing-masing reaksi

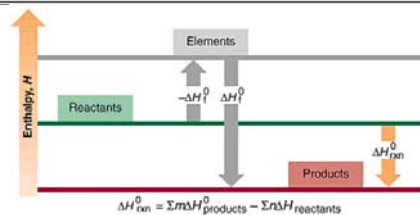


Fungsi keadaan - Perubahan energi untuk suatu perubahan kimia atau perubahan fisika adalah tidak tergantung dari laju yang diikuti, hanya tergantung dari keadaan awal dan akhir saja.

Perubahan enthalpi pada reaksi

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

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum [\Delta H_f^\circ (\text{products})] - \sum [\Delta H_f^\circ (\text{reactants})]$$

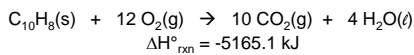


Perubahan enthalpi pada reaksi

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum [\Delta H_f^{\circ}(\text{products})] - \sum [\Delta H_f^{\circ}(\text{reactants})]$$

Contoh 1: Hitung entalpi standar reaksi pembakaran benzena, C_6H_6 .
 $C_6H_6(l) + 7\frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 3 H_2O(l)$
 $\Delta H_f^{\circ}[C_6H_6(l)] = +48.95 \text{ kJ/mol}$

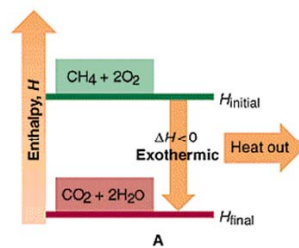
Contoh 2: Perubahan entalpi untuk reaksi oksidasi naphthalene, $C_{10}H_8$, dapat diukur secara kalorimetri.



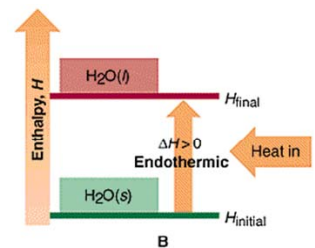
Hitung entalpi standar pembentukan untuk naphthalene, $C_{10}H_8$.

Perubahan enthalpi pada reaksi

Reaksi eksotermis



Reaksi endotermis



Perhitungan ΔH° Reaksi

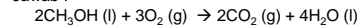
- $\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum n\Delta H_f^{\circ}(\text{prod}) - \sum m\Delta H_f^{\circ}(\text{react})$
- Ingat untuk mengubah tanda ΔH_f° jika reaksi dibalik.
- Jika reaksi pembentukan harus dikalikan dengan suatu bilangan maka ΔH_f° juga sama
- Unsur dalam keadaan standar tidak memberikan kontribusi ΔH° .

Contoh 1:

Methanol sering digunakan sebagai bahan bakar alternatif sebagai pengganti bensin pada mobil balap. Tentukan entalpi pembakaran methanol per gram dengan menggunakan data entalpi pembentukan berikut :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^{\circ} CH_3OH(l) &= -239 \text{ kJ/mole} \\ \Delta H_f^{\circ} C_6H_{18}(l) &= -269 \text{ kJ/mole} \\ \Delta H_f^{\circ} CO_2(g) &= -394 \text{ kJ/mole} \\ \Delta H_f^{\circ} H_2O(l) &= -286 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

Jawab :



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} &= \sum n\Delta H_f^{\circ}(\text{prod}) - \sum m\Delta H_f^{\circ}(\text{react}) \\ &= 2 \times \Delta H_f^{\circ}(CO_2) + 4 \times \Delta H_f^{\circ}(H_2O) - 2 \times \Delta H_f^{\circ}(CH_3OH) - 3 \times \Delta H_f^{\circ}(H_2O) \\ &= 2 \times (-394 \text{ kJ}) + 4 \times (-286 \text{ kJ}) - 2 \times (-239 \text{ kJ}) \\ &= -1454 \text{ kJ/ 2 moles } CH_3OH \end{aligned}$$

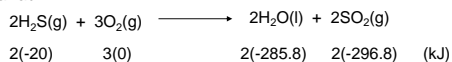
Contoh 2:

Gas hidrogen sulfida gas adalah gas yang beracun dan berbau telur busuk. Gas ini di udara terbakar dengan oksigen mengikuti reaksi :



Hitung perubahan enthalpi standar untuk reaksi tersebut !

Jawab :



$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= \sum n \Delta H^{\circ}(\text{produk}) - \sum m \Delta H^{\circ}(\text{reaktan}) \\ &= [2(-285.8) + 2(-296.8)] - [2(-20) + 3(0)] \text{ kJ} \\ &= -1125.2 = -1125 \text{ kJ} \end{aligned}$$