

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Rumusan Termodinamika

#### 2.1.1 Hukum kesatu termodinamika

Tiga komponen alam semesta termodinamika dari suatu sistem adalah sistem itu sendiri, lingkungan termal dan lingkungan mekanik.

Hukum kesatu termodinamika menyatakan prinsip kekekalan energi untuk suatu proses di alam semesta, prinsip tersebut dinyatakan sebagai:

$$\Delta U_{alam} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

Dalam suatu sistem reaksi kimia yang menyebabkan terjadinya perubahan dari keadaan a ke keadaan b, prinsip kekekalan energi dapat digunakan untuk menyimpulkan perubahan energi yang terjadi dalam sistem sebesar  $\Delta U_{a \rightarrow b}$  dengan persamaan:

$$\Delta U_{term} + \Delta U_{mek} + \Delta U_{a \rightarrow b} = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

Atau secara umum energi dalam sistem adalah:

$$\Delta U = -\Delta U_{term} - \Delta U_{mek} \quad \dots\dots\dots (3)$$

dengan,  $\Delta U_{term}$  = energi dalam lingkungan termal

$\Delta U_{mek}$  = energi dalam lingkungan mekanik

$\Delta U_{alam}$  = energi dalam alam semesta.

Untuk proses dengan perubahan yang sangat kecil persamaan

(3) dapat ditulis sebagai:

$$dU = -dU_{mek} - dU_{term} \dots \dots \dots (4)$$

Perubahan energi dapat dinyatakan dalam bentuk kalor dan kerja. Kalor yang diperoleh sistem dinyatakan dalam  $q$  sedangkan kerja yang dilakukan pada sistem dinyatakan dalam  $w$ , sehingga dapat didefinisikan:

$$q = -\Delta U_{term} \dots \dots \dots (5)$$

$$w = -\Delta U_{mek} \dots \dots \dots (6)$$

Hukum kesatu termodinamika dapat diubah dalam bentuk:

$$\Delta U = q + w \dots \dots \dots (7)$$

Jika perubahan yang terjadi sangat kecil, dapat ditulis sebagai<sup>(2)</sup>:

$$dU = \delta q + \delta w \dots \dots \dots (8)$$

#### A. Proses volume tetap

Jika proses terjadi dalam volume tetap maka tidak ada kerja ekspansi yang menggantikan energi antara sistem dan lingkungan mekanik,  $\Delta U_{mek} = 0$ , dan persamaan (3) menjadi:

$$\Delta U = -\Delta U_{term} \dots \dots \dots (9)$$

## B. Proses tekanan tetap

Jika hanya kerja volume,  $P\Delta V$  yang dilakukan sementara tekanannya tetap, maka persamaan (3) menjadi:

$$\Delta U = -\Delta U_{term} - P\Delta V \quad \dots \dots \dots (10)$$

atau

$$q = \Delta U + P\Delta V \quad \dots \dots \dots (11)$$

Karena kalor yang diadsorpsi diberikan oleh perbedaan antara  $\Delta U$  dan  $P\Delta V$  yang merupakan fungsi keadaan, maka lebih mudah untuk memasukkan fungsi keadaan baru, entalpi  $H$ , yang didefinisikan sebagai:

$$H = U + PV \quad \dots \dots \dots (12)$$

sehingga,

$$q = \Delta H \quad \dots \dots \dots (13)$$

### 2.1.2 Hukum kedua dan ketiga termodinamika

Hukum kedua termodinamika memperhatikan masalah arah alamiah proses dan menetapkan kriteria untuk meramalkan kespontanan proses. Kuantitas yang dapat menerangkan spontanitas reaksi kimia atau perubahan fisik dalam sistem terisolasi adalah entropi,  $S$ .

Clausius mendefinisikan entropi,  $S$  sebagai berikut:

$$dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T} \quad \dots \dots \dots (14)$$

dengan  $dq_{rev}$  kalor dalam jumlah teramat kecil yang diserap sistem dalam proses reversibel pada suhu  $T$  <sup>(1)</sup>. Karena tekanan konstan maka kalor reversibel sama dengan perubahan entalpi,  $\Delta H$ , sehingga:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \dots\dots\dots (15)$$

Perubahan entropi dari suatu proses dapat dihitung dan dapat digunakan untuk menentukan kespontanan dari suatu reaksi. Jika  $\Delta S$  positif maka reaksi cenderung terjadi secara spontan. Sebaliknya, jika  $\Delta S$  negatif maka reaksi tidak spontan. Sedangkan bila  $\Delta S$  sama dengan nol maka sistem berada dalam kesetimbangan dan tidak akan terjadi proses spontan <sup>(2)</sup>.

Sementara itu hukum ketiga termodinamika menyatakan bahwa entropi kristal sempurna adalah nol pada suhu nol absolut ( $0^\circ\text{K}$ ).

### 2.1.3 Energi bebas Gibbs

Pada umumnya reaksi kimia terjadi pada tempertur dan tekanan konstan. Perubahan entropi dalam lingkungan termal dapat dihitung dari perubahan energi di lingkungannya. Diasumsikan dalam reaksi kimia tidak ada energi yang terlibat kecuali energi  $PdV$ , sehingga energi lingkungan termal sama dengan  $-\Delta H$ . dan perubahan

entropinya adalah

$$\frac{\Delta U_{term}}{T} = - \frac{\Delta H}{T} \dots\dots\dots (16)$$

Sehingga perubahan entropi sistem adalah:

$$\Delta S_{alam} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \dots\dots\dots (17)$$

Persamaan (17) dapat ditulis sebagai:

$$T \Delta S_{alam} = T \Delta S - \Delta H \dots\dots\dots (18)$$

Dengan  $T \Delta S_{alam}$  adalah pernyataan yang melibatkan sifat-sifat sistem, sehingga dikenal sebagai bentuk sifat sistem baru, energi bebas dengan simbol G. Perubahan energi bebas untuk proses temperatur konstan adalah:

$$- \Delta G = T \Delta S - \Delta H \dots\dots\dots (19)$$

Sehingga energi bebas dapat didefinisikan sebagai:

$$G = H - TS \dots\dots\dots (20)$$

Dari persamaan (12) dan (20) maka dapat diperoleh:

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT \dots\dots\dots (21)$$

Berdasarkan hukum kesatu maka persamaan (21) dapat disederhanakan menjadi:

$$dG = VdP - S dT \dots\dots\dots (22)$$

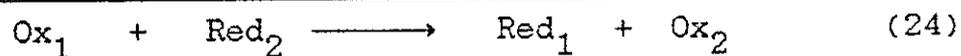
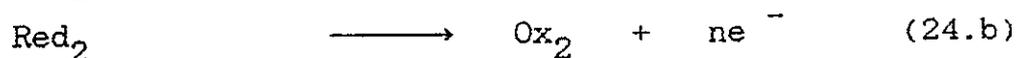
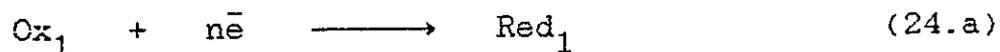
Karena  $G$  adalah sifat sistem yang tergantung pada keadaan sistem maka jika keadaan ditentukan oleh temperatur dan tekanan, persamaan diferensial totalnya dapat ditulis:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \dots\dots\dots (23)$$

Untuk cairan dan padatan karena mempunyai volume molar yang kecil dibandingkan dengan gas maka ketergantungan energi bebas terhadap tekanan dapat diabaikan.

## 2.2 Tinjauan Umum Sistem Sel Elektrokimia

Sel elektrokimia adalah suatu sistem tempat terjadinya reaksi reduksi-oksidasi (redoks). Peristiwa pokok yang terjadi dalam reaksi redoks adalah perpindahan satu atau lebih elektron antara dua spesies:



Elektroda yang mengalami reaksi oksidasi (persamaan 24.b) disebut anoda dan elektroda yang mengalami reaksi reduksi (persamaan 24.a) disebut katoda<sup>(5)</sup>.

Besarnya potensial sel galvanik tergantung pada aktivitas berbagai zat dalam sel yang mengalami reaksi. Hubungan antara potensial elektroda logam-ion logam dan konsentrasi ion logam dalam larutan dinyatakan dalam persamaan Nernst<sup>(6)</sup>.

Dengan konsentrasi menggantikan aktivitas, bentuk umum dari persamaan Nernst adalah:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,3 RT}{n F} \log \frac{[\text{Produk}]}{[\text{Reaktan}]} \dots (25)$$

dengan,

$E$  = potensial yang dihasilkan pada reaksi dalam keadaan tidak setimbang (Volt)

$E^{\circ}$  = potensial dalam keadaan standar (Volt)

$T$  = temperatur absolut ( $^{\circ}\text{K}$ )

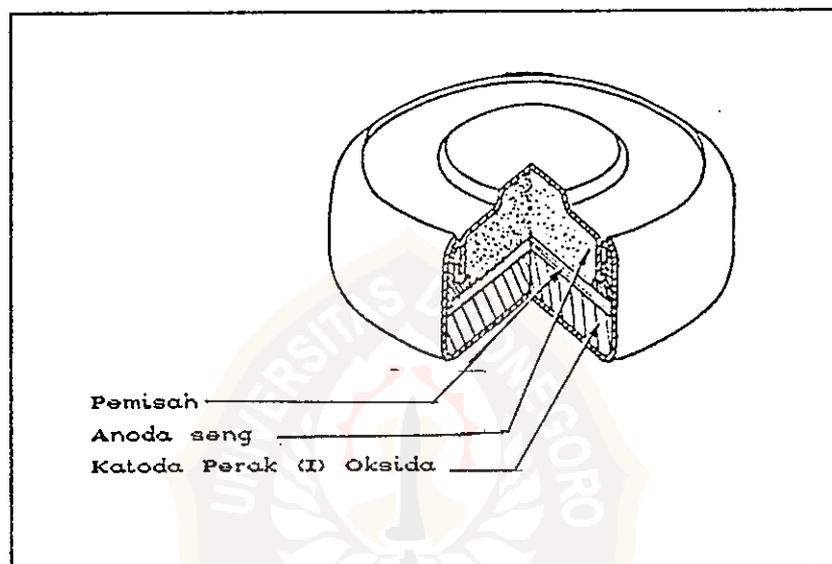
$R$  = Tetapan gas,  $8,314 \text{ Joule mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$F$  = Tetapan Faraday,  $96485 \text{ Coulomb mol}^{-1}$

## 2.3 Model Eksperimental

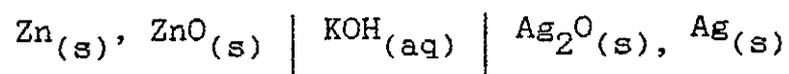
### 2.3.1 Sel Zn-Ag<sub>2</sub>O

Sel mini seng perak oksida banyak digunakan untuk jam tangan, kalkulator, alat bantu dengar dan kamera<sup>(7)</sup>. Bentuk baterai ini dapat dilihat dalam gambar 1<sup>(8)</sup>.



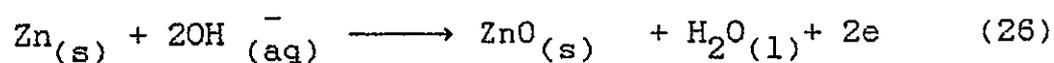
Gambar II.1. Sel Seng-Perak Oksida

Baterai atau sel elektrokimia seng-perak oksida termasuk sel alkali<sup>(4)</sup>. Diagram selnya dapat ditulis sebagai:

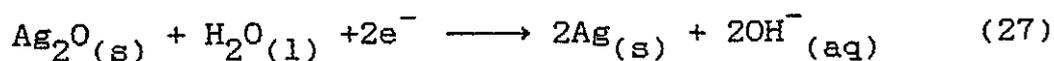


Proses katodik dan anodiknya dapat diasumsikan sebagai berikut:<sup>(4,7)</sup>

- Oksidasi:



- Reduksi:



Sehingga reaksi keseluruhannya adalah:



### 2.3.2 Termodinamika sel elektrokimia

Ketika terjadi reaksi dalam sel elektrokimia, sel melakukan kerja berupa kerja listrik yang besarnya<sup>(4)</sup>:

$$W_{list} = z F E_{sel} \dots \dots \dots (29)$$

Persamaan (28) hanya dapat digunakan untuk sel yang beroperasi secara reversibel. Kerja listrik yang reversibel pada suhu dan tekanan tetap atau energi bebas Gibbs adalah hasil kali voltase dan kuantitas listrik. Kuantitas muatan listrik yang sesuai dengan kuantitas molar yang dinyatakan dalam persamaan kimia yang disetarakan adalah  $zF$ ,  $z$  adalah jumlah muatan untuk reaksi sel dan  $F$  adalah tetapan Faraday. Sedangkan perubahan energi Gibbs

dinyatakan sebagai:

$$\Delta G = -z F E \dots\dots\dots (30)$$

Dan dalam keadaan standar:

$$\Delta G^\circ = -z F E^\circ \dots\dots\dots (31)$$

Dari hubungan termodinamik:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S^\circ \dots\dots\dots (32)$$

maka dengan mensubstitusi persamaan (31) ke persamaan (32), diperoleh:

$$\Delta S^\circ = z F \left(\frac{\partial(\Delta E^\circ)}{\partial T}\right)_P \dots\dots\dots (33)$$

Dan perubahan entalpinya dapat dinyatakan dalam:

$$\Delta H = -z F E^\circ + z F T \left(\frac{\partial(\Delta E^\circ)}{\partial T}\right)_P \dots\dots (34)$$

Selanjutnya berdasarkan pengukuran gaya gerak listrik ( $E$ ) dari sel elektrokimia maka besarnya harga  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  dan  $\Delta H^\circ$  dapat ditentukan<sup>(2)</sup>.