

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Konsep Termodinamika

##### 2.1.1. Hukum pertama termodinamika

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

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

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:

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

Atau secara umum energi dalam sistem adalah:

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

dengan,

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

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

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

Untuk proses dengan perubahan yang sangat kecil persamaan (3) dapat ditulis sebagai:

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

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:

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

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

Hukum pertama termodinamika dapat diubah dalam bentuk:

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

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

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

### 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:

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

### Proses tekanan tetap

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

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

atau

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

Karena kalor yang diserap 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:

$$H = U + PV$$

(12)

sehingga,

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

### 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 kespontanan reaksi kimia atau perubahan fisik dalam sistem terisolasi adalah entropi,  $S$ .

Clausius mendefinisikan entropi,  $S$  sebagai berikut:

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

dengan  $dq_{rev}$  kalor dalam jumlah termal kecil yang diserap sistem dalam proses reversibel pada suhu  $T$  <sup>(3)</sup>. Karena tekanan konstan maka kalor reversibel sama dengan perubahan entalpi,  $\Delta H$ , sehingga:

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

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 K).

### 2.1.3. Energi bebas Gibbs

Pada umumnya reaksi kimia terjadi pada temperatur 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:

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

Sehingga perubahan entropi sistem adalah:

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

Persamaan (17) dapat ditulis sebagai:

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

Dengan  $T\Delta S_{\text{alam}}$  adalah pernyataan yang melibatkan sifat-sifat sistem, sehingga dikenal sebagai bentuk sifat sistem baru yaitu energi bebas dengan simbol G.

Perubahan energi bebas gibbs untuk proses temperatur konstan adalah:

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

Sehingga energi bebas dapat didefinisikan sebagai:

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

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

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (21)$$

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

$$dG = VdP - SdT \quad (22)$$

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

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

Untuk cairan dan padatan karena mempunyai volume molar yang kecil dibandingkan dengan gas maka ketergantungan energi bebas terhadap tekanan dapat diabaikan<sup>(3)</sup>.

## 2.2. Sel Volta

Dalam sel volta energi bebas dari reaksi kimia diubah menjadi energi listrik. Hubungan antara energi bebas dari reaksi kimia dengan potensial sel dinyatakan dengan persamaan:

$$\Delta G = -nFE \quad (24)$$

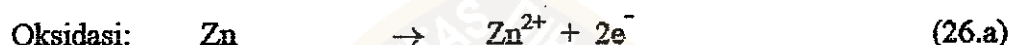
dimana  $F$  adalah tetapan Faraday,  $E$  adalah potensial sel (volt) dan  $n$  adalah jumlah mol elektron yang terlibat pada reaksi kesetimbangan<sup>(4)</sup>.

Dalam sel volta terjadi reaksi oksidasi dan reduksi (redoks). Peristiwa pokok yang terjadi dalam reaksi redoks adalah perpindahan satu atau lebih elektron antara dua spesies:



Elektroda yang mengalami reaksi oksidasi disebut anoda sedangkan elektroda yang mengalami reduksi disebut katoda<sup>(5)</sup>.

Untuk sel Daniell,  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ , reaksi selnya adalah sebagai berikut:



Dalam sel ini logam Zn bertindak sebagai anoda dan logam Cu sebagai katoda.

### 2.3. Hubungan antara Potensial Sel dengan $\Delta G^0$ , $\Delta H^0$ dan $\Delta S^0$

Potensial sel berhubungan langsung dengan energi bebas, seperti yang dinyatakan dalam persamaan (24). Bila reaktan dan produk reaksi berada dalam keadaan standar, maka persamaan (24) menjadi

$$\Delta G^0 = -n F E^0 \quad (27)$$

Dari persamaan Gibbs-Helmholtz didapatkan

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 - T \left( \frac{d(\Delta G^0)}{dT} \right)_p \quad (28)$$

sehingga dengan menggabungkan persamaan (27) dan (28) didapat

$$\Delta H^0 = -nFE^0 - T \left( \frac{d(-nFE^0)}{dT} \right)_p \quad (29)$$

atau

$$\Delta H^0 = -nF \left( E^0 - T \left( \frac{dE^0}{dT} \right)_p \right) \quad (30)$$

$(dE^0/dT)_p$  adalah koefisien temperatur pada tekanan konstan. Koefisien temperatur dapat ditentukan dengan mengukur perubahan potensial sel pada berbagai variasi suhu, dimana nilai koefisien temperatur adalah slope dari plot E vs T.

Jika nilai  $\Delta G^0$  dan  $\Delta H^0$  telah diketahui,  $\Delta S^0$  dapat dihitung dari persamaan<sup>(6)</sup>

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (31)$$

sehingga,

$$\Delta S^0 = \frac{(\Delta H^0 - \Delta G^0)}{T} \quad (32)$$

atau

$$\Delta S^0 = nF \left( \frac{dE^0}{dT} \right)_p \quad (33)$$

## 2.4. Ketergantungan Potensial Sel pada Suhu dan Konsentrasi

Nilai energi bebas gibbs suatu reaksi bergantung pada konsentrasi zat-zat yang terlibat dalam reaksi. Untuk reaksi umum



energi bebas Gibbnya adalah:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b} \quad (34)$$

dengan  $aA$ ,  $aB$ ,  $aC$  dan  $aD$  menyatakan aktivitas reaktan dan produk,  $R$  adalah tetapan gas yang besarnya  $8,314 \text{ Joule mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dan  $T$  adalah suhu absolut (K). Dengan menggabungkan persamaan (24) dan (27) ke dalam persamaan (34) akan diperoleh:

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b} \quad (35)$$

atau

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b} \quad (36)$$

Persamaan (36) dikenal dengan persamaan Nernst.  $E$  menyatakan potensial sel terukur, sedangkan  $E^0$  menyatakan potensial dalam keadaan standar.

Jika larutan cukup encer, aktivitas dapat diganti dengan konsentrasi, sehingga persamaan (36) dapat ditulis<sup>(1,4)</sup>



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C] [D]}{[A] [B]} \quad (37)$$

Untuk sel  $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$ , sesuai dengan persamaan reaksi (26) maka hubungan antara potensial sel dengan temperatur dan konsentrasi adalah:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad (38)$$

