

BAB 10

SPONTANITAS DAN KESETIMBANGAN

10.1 Kondisi Umum untuk Keesetimbangan dan untuk Spontanitas

Fokus kita sekarang adalah untuk mencari tahu karakteristik apa yang dapat membedakan transformasi irreversibel (riil) dan transformasi reversibel (ideal). Kita awali dengan pertanyaan hubungan apa yang terjadi antara perubahan entropi dalam suatu transformasi dengan aliran panas irreversibel yang menyertainya. Pada setiap tahapan transformasi reversibel, sistem meninggalkan kondisi keesetimbangan secara infinitesimal (sangat kecil). Sistem lalu berubah, namun sesungguhnya tetap dalam keesetimbangan melalui perubahan keadaan yang reversibel. Kondisi untuk reversibility adalah kondisi untuk keesetimbangan; dari persamaan yang mendefinisikan dS , kondisi reversibility adalah:

$$T dS = dQ_{\text{rev}} \quad (10.1)$$

Persamaan (10.1) adalah persamaan untuk kondisi keesetimbangan. Kondisi untuk perubahan keadaan yang irreversibel dinyatakan dengan pertidaksamaan Clausius (8.44) yang bisa ditulis dalam bentuk :

$$T dS > dQ \quad (10.2)$$

Perubahan irreversibel adalah perubahan riil (sesungguhnya) atau perubahan alamiah atau perubahan spontan. Kita akan merujuk perubahan dalam arah alami sebagai perubahan spontan dan pertidaksamaan (10.2) adalah kondisi spontanitas. Kedua hubungan diatas (10.1) dan (10.2) dapat digabung menjadi

$$T dS \geq dQ \quad (10.3)$$

Dimana tanda sama dengan menunjukkan nilai reversibel dQ . Dengan menggunakan hukum pertama Termodinamika dalam bentuk $dQ = dU + dW$ persamaan (10.3) dapat ditulis menjadi:

$$T dS \geq dU + dW$$

atau

$$-dU - dW + T dS \geq 0 \quad (10.4)$$

Kerja pada persamaan ini mencakup semua jenis; $dW = P_{\text{op}}dV + dW_a$ nilai dW ini menjadi kan persamaan (10.4) dalam bentuk :

$$-dU - P_{\text{op}}dV - dW_a + T dS \geq 0 \quad (10.5)$$

Baik persamaan (10.4) maupun (10.5) menunjukkan kondisi keesetimbangan (tanda =) dan spontanitas (tanda >) untuk transformasi dalam term perubahan sifat-sifat sistem dU , dV , dS dan jumlah kerja dW atau dW_a yang terlibat dalam perubahan.

10.2 Kondisi untuk Keseimbangan dan Spontanitas dalam suasana Tertentu

Dalam kombinasi kondisi tertentu (terkendali) biasanya dalam laboratorium, hubungan (10.4) dan (10.5) dapat ditulis dalam bentuk lebih sederhana. Berikut beberapa kondisi khusus/tertentu tersebut

10.2.1 Transformasi dalam Sistem Terisolasi

Untuk sistem terisolasi, $dU = 0$, $dW = 0$, $dQ = 0$, sehingga persamaan (10.4) menjadi :

$$dS \geq 0 \quad (10.6)$$

Persyaratan untuk sistem terisolasi telah dibahas pada bab 8.14 dimana telah ditunjukkan bahwa dalam suatu sistem terisolasi, entropi hanya dapat meningkat dan mencapai maksimum pada keseimbangan

Berdasarkan persamaan (10.6) dapat dilihat bahwa suatu sistem terisolasi pada keseimbangan haruslah memiliki temperatur yang sama pada semua bagiannya. Jika sistem terisolasi diasumsikan terdiri dari dua bagian α dan β . Jika suatu kuantitas panas dQ_{rev} dilewatkan secara reversibel dari daerah α ke daerah β , maka

$$dS_{\alpha} = \frac{-dQ_{rev}}{T_{\alpha}} \quad \text{dan} \quad dS_{\beta} = \frac{dQ_{rev}}{T_{\beta}}$$

Perubahan total entropi adalah

$$dS = dS_{\alpha} + dS_{\beta} = \left(\frac{1}{T_{\beta}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right) dQ_{rev}$$

Aliran panas terjadi secara spontan dari daerah temperatur lebih tinggi α ke daerah temperatur lebih rendah β . Pada keseimbangan $dS = 0$ ini mensyaratkan

$$T_{\alpha} = T_{\beta}$$

Ini adalah kondisi keseimbangan termal; suatu sistem haruslah memiliki temperatur yang sama pada semua bagiannya.

10.2.2 Transformasi pada Temperatur Konstan

Jika sistem mengalami perubahan keadaan isothermal, maka $TdS = d(TS)$ dan persamaan (10.4) dapat ditulis

$$\begin{aligned} -dU + d(TS) &\geq dW, \\ -d(U - TS) &\geq dW \end{aligned} \quad (10.7)$$

Kombinasi variabel $U - TS$ akan muncul sering sehingga diberikan simbol khusus A , sehingga memiliki definisi

$$A \equiv U - TS \quad (10.8)$$

Sebagai kombinasi dari fungsi keadaan lainnya, A adalah fungsi keadaan suatu sistem; A dinamakan energi Helmholtz dari sistem, persamaan (10.7) berubah menjadi

$$-dA \geq dW, \quad (10.9)$$

Atau dengan mengintegrasikan

$$-\Delta A \geq W \quad (10.10)$$

Signifikansi A diberikan oleh hubungan (10.10); kerja yang dihasilkan dalam perubahan isothermal lebih kecil sama dengan penurunan energi Helmholtz. Tanda sama dengan menunjukkan transformasi reversibel, sehingga kerja maksimum yang dapat diperoleh dalam suatu perubahan keadaan isothermal sama dengan penurunan energi Helmholtz. Kerja maksimum ini mencakup semua jenis kerja yang dihasilkan selama perubahan.

10.2.3 Transformasi pada Temperatur Konstan dan Tekanan Konstan

Jika sistem ditahan pada tekanan konstan, $P_{op} = p$, tekanan kesetimbangan sistem. Karena p konstan, $pdV = d(pV)$. Temperatur dibuat konstan sehingga $TdS = d(TS)$ dan hubungan (10.5) menjadi

$$\begin{aligned} -[dU + d(pV) - d(TS)] &\geq dW_a, \\ -d(U + pV - TS) &\geq dW_a \end{aligned} \quad (10.11)$$

Kombinasi variable $U + pV - TS$ akan sering dijumpai dan diberikan simbol khusus G sehingga definisi G

$$G \equiv U + pV - TS = H - TS = A + pV \quad (10.12)$$

Karena terbentuk atas sifat-sifat keadaan sistem, G adalah suatu sifat sistem; G dinamakan energi Gibbs dari sistem, lebih umum lagi G dinamakan energi bebas suatu sistem.

Dengan menggunakan persamaan (10.12, hubungan (10.11) menjadi

$$-dG \geq dW_a, \quad (10.13)$$

Jika diintegrasikan

$$-\Delta G \geq W_a, \quad (10.14)$$

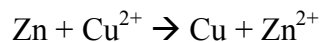
Jika digunakan tanda sama dengan pada (10.14) maka

$$-\Delta G = W_{a,rev} \quad (10.15)$$

Yang menunjukkan satu sifat penting dari energi Gibbs; penurunan energi Gibbs ($-\Delta G$) yang terkait dengan perubahan keadaan pada T dan p konstan adalah sama dengan kerja maksimum $W_{a,rev}$ melewati dan diatas kerja ekspansi yang dapat diperoleh pada

perubahan tsb. Dengan persamaan (10.14) pada setiap perubahan riil kerja yang dihasilkan melampaui dan diatas kerja ekspansi adalah lebih kecil dari penurunan energi Gibbs yang menyertai perubahan keadaan pada T dan p konstan.

Jika kerja W_a ingin dilihat di laboratorium, perubahan harus dilakukan pada suatu alat yang memungkinkan dihasilkan kerja; contoh umum adalah alat sel elektrokimia. Jika butiran zinc dijatuhkan dalam larutan tembaga sulfat, logam tembaga akan terendapkan dan zinc akan larut menurut reaksi :



Kerja yang dihasilkan dengan cara reaksi diatas hanyalah kerja ekspansi dan kecil sekali. Disisi lain jika reaksi kimia dilakukan sedemikian sehingga dihasilkan sejumlah kerja listrik $W_a = W_{el}$. Dalam sel Daniel (gambar 17.1) elektroda zinc dicelupkan dalam larutan zinc sulfat dan elektroda tembaga dicelupkan dalam larutan tembaga sulfat, kedua larutan dikontak secara elektrik melewati partisi berpori yang mencegah keduanya bercampur. Sel Daniel dapat menghasilkan kerja listrik W_{el} yang berhubungan dengan penurunan energi Gibbs $-\Delta G$ dari reaksi kimia menurut (10.14). Jika sel beroperasi secara reversibel maka kerja listrik yang dihasilkan sama dengan penurunan energi Gibbs.

Untuk kondisi dimana perubahan tidak dikondisikan melakukan kerja sehingga $dW_a = 0$ dan kondisi kesetimbangan dan spontanitas untuk perubahan pada T dan p konstan, hubungan (10.14) menjadi

$$-dG \geq 0, \quad (10.16)$$

Atau untuk perubahan finit

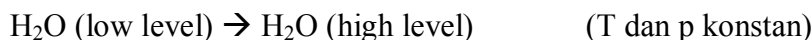
$$-\Delta G \geq 0, \quad (10.17)$$

Baik (10.6) maupun (10.7) mensyaratkan energi Gibbs mengalami penurunan untuk sembarang perubahan spontan pada T dan p konstan; jika energi Gibbs negatif dan $-\Delta G$ bernilai positif. Perubahan spontan dapat terus terjadi pada sistem demikian selama energi Gibbs sistem dapat terus turun, hingga energi Gibbs mencapai nilai minimum. Sistem dalam kesetimbangan memiliki nilai minimum energi Gibbs; kondisi kesetimbangan ini diekspresikan dengan tanda sama dengan pada (10.16): $dG = 0$.

Dari beberapa kriteria untuk kesetimbangan dan spontanitas, kita akan lebih banyak menggunakan kriteria yang melibatkan dG atau ΔG karena sebagian besar reaksi kimia dan perubahan fasa mensyaratkan kondisi T dan p konstan. Jika kita mengetahui cara menghitung perubahan energi Gibbs untuk sembarang perubahan, tanda aljabar ΔG menunjukkan pada kita apakah perubahan tsb dapat terjadi dalam arah yang kita bayangkan. Ada 3 kemungkinan :

1. $\Delta G < 0$; perubahan terjadi secara spontan atau alami
2. $\Delta G = 0$, sistem berada dalam kesetimbangan atau
3. $\Delta G > 0$; arah perubahan alami berlawanan dengan arah perubahan yang diinginkan (perubahan terjadi secara tidak spontan)

Kemungkinan ketiga dapat diilustrasikan sebagai berikut, misalkan kita ditanya apakah air dapat mengalir keatas bukit, perubahan kita tulis :



Nilai ΔG untuk perubahan ini dihitung dan ditemukan positif, kita dapat simpulkan bahwa arah perubahan seperti yang tertulis bukanlah arah perubahan alami/spontan dan dialam perubahan spontan terjadi dalam arah kebalikan dari reaksi diatas. Tanpa adanya kondisi artifisial (menggunakan pompa), air pada high level akan mengalir ke low level; ΔG untuk air mengalir turun bukit sama tetapi berbeda tanda dengan ΔG air mengalir naik bukit.

10.3. Rekoleksi

Dengan membandingkan transformasi riil dan transformasi reversibel, kita akan sampai ke pertidaksamaan Clausius, $dS > dQ/T$ yang memberikan kita kriteria untuk transformasi riil atau spontan. Dengan menggunakan manipulasi aljabar, kriteria ini memberikan persamaan sederhana dalam terminologi perubahan entropi atau perubahan nilai 2 fungsi baru A dan G. Dengan melihat tanda dari ΔS , ΔA atau ΔG dari transformasi yang diamati, kita dapat memutuskan apakah perubahan terjadi secara spontan atau tidak. Pada saat yang sama kita memperoleh kondisi kesetimbangan dari proses perubahan. Kondisi spontanitas dan kesetimbangan ini disatukan dalam tabel 10.1. Kita akan banyak menggunakan kondisi baris terakhir karena batasan $W_a = 0$ dan T, p konstan adalah kondisi yang banyak digunakan di laboratorium.

Tabel 10.1

Batasan	Kondisi spontanitas		Kondisi Kesetimbangan	
Tidak ada	$-(dU + pdV - TdS) - dW_a = +$			$-(dU + pdV - TdS) - dW_a = 0$
	Perubahan infinitesimal	Perubahan finit	Perubahan infinitesimal	Perubahan finit
Sistem terisolasi	$dS = +$	$\Delta S = +$	$dS = 0$	$\Delta S = 0$
T konstan	$dA + dW = -$	$\Delta A + W = -$	$dA + dW = 0$	$\Delta A + W = 0$
T,p konstan	$dG + dW_a = -$	$\Delta G + W_a = -$	$dG + dW_a = 0$	$\Delta G + W_a = 0$
$W_a = 0$, T, V konstan	$dA = -$	$\Delta A = -$	$dA = 0$	$\Delta A = 0$
$W_a = 0$, T, p konstan	$dG = -$	$\Delta G = -$	$dG = 0$	$\Delta G = 0$

Ungkapan "spontan" digunakan untuk perubahan keadaan dalam pengertian termodinamik jangan sampai diartikan terlalu luas. Itu hanya berarti perubahan keadaan dimungkinkan (possible). Termodinamika tidak dapat memberikan informasi apa pun tentang berapa lama waktu yang dibutuhkan untuk perubahan keadaan. Misalnya termodinamik memprediksi pada 25°C dan tekanan 1 atm reaksi antara hidrogen dan oksigen untuk membentuk air adalah reaksi spontan. Namun tanpa adanya katalis atau proses yang menginisiasi seperti percikan api/kilat keduanya tidak akan bereaksi membentuk air dalam waktu yang terukur. Waktu yang dibutuhkan untuk perubahan

spontan mencapai kesetimbangan adalah subyek ilmu kinetik, bukan termodinamik. Termodinamika memberi tahu kita apa yang *bisa* terjadi; kinetik yang akan mengatakan apakah akan berlangsung ratusan tahun atau jutaan detik. Sekali kita mengetahui suatu reaksi dapat terjadi, selanjutnya tinggal ditentukan katalis apa yang dapat mempercepat reaksi mencapai kesetimbangan. Akan menjadi sia-sia jika kita mencari katalis untuk reaksi yang secara termodinamik tidak dimungkinkan.

10.4. Gaya Dorong untuk Perubahan Alami

Pada perubahan di alam pada temperatur dan tekanan konstan, ΔG harus lah negatif, berdasarkan definisi $G = H - TS$, sehingga pada temperatur konstan

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10.18)$$

Dua kontribusi terhadap nilai ΔG dapat dibedakan di (10.18) kontribusi energetik ΔH dan kontribusi entropik $T\Delta S$. Dari persamaan diatas jelas bahwa untuk membuat ΔG negatif sebaiknya ΔH negatif (perubahan eksotermik) dan ΔS positif. Pada perubahan di alam sistem mencoba mencapai entalpi terendah (atau energi terendah) dan entropi tertinggi. Juga jelas dari (10.18) bahwa sistem dapat mentoleransi penurunan entropi dalam proses perubahan keadaan yang membuat suku kedua positif jika suku pertama cukup lebih negatif untuk melampaui suku kedua yang positif.

Hal yang sama juga, kenaikan entalpi ΔH dapat ditoleransi jika ΔS cukup positif sehingga suku kedua melampaui suku pertama. Mayoritas reaksi kimia yang umum bersifat eksotermik dalam arah alamiahnya, seringkali sangat eksotermik sehingga suku $T\Delta S$ hanya sedikit berpengaruh dalam menentukan posisi kesetimbangan.

10.5. Persamaan Fundamental Termodinamik

Selain sifat mekanis p dan V , sistem juga memiliki 3 sifat fundamental T , U dan S yang didefinisikan oleh Hukum Termodinamika dan 3 sifat komposit H , A dan G yang juga penting. Untuk saat ini kita membatasi diskusi untuk sistem yang menghasilkan hanya kerja ekspansi sehingga $dW_a = 0$. dengan kondisi ini persamaan umum kondisi kesetimbangan adalah

$$dU = T dS - p dV \quad (10.19)$$

Kombinasi hukum pertama dan kedua Termodinamika adalah fundamental persamaan termodinamika, dengan menggunakan definisi fungsi komposit

$$H = U + pV \quad A = U - TS \quad G = U + pV - TS$$

Dengan men-diferensiasikan akan diperoleh

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp, \\ dA &= dU - T dS - S dT, \end{aligned}$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT.$$

Pada masing-masing persamaan diatas, dU disubsitusi dengan persamaan 10.19 sehingga diperoleh :

$$dU = TdS - pdV \quad (10.19)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (10.20)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (10.21)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (10.22)$$

Keempat persamaan diatas sering disebut empat persamaan fundamental termodinamika, walaupun sebetulnya ini hanya 4 sudut pandang untuk melihat satu persamaan fundamental 10.19.

Persamaan 10.19 menghubungkan perubahan energi terhadap perubahan entropi dan volume, persamaan 10.20 menghubungkan perubahan entalpi terhadap perubahan entropi dan tekanan, persamaan 10.21 menghubungkan perubahan energi Helmholtz dA terhadap perubahan temperatur dan volume. Persamaan 10.22 menghubungkan perubahan energi Gibbs terhadap perubahan temperatur dan tekanan. S dan V disebut juga variabel alami untuk energi, S dan p adalah variabel alami untuk entalpi, T dan V adalah variabel alami untuk eneri Gibbs.

Karena persamaan pada sisi kanan persamaan diatas adalah persamaan differensial eksak sehingga turunan-silangnya sama sehingga diperoleh lah hubungan Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (10.23)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (10.24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (10.25)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (10.26)$$

Dua persamaan pertama diatas menghubungkan perubahan keadaan pada entropi konstan atau perubahan keadaan adiabatik dan reversibel. Turunan $(\partial T/\partial V)_S$ mewakili laju perubahan temperatur terhadap perubahan volume pada perubahan adiabatik reversibel. Persamaan 10.25 dan 10.26 sangat penting karena keduanya menghubungkan ketergantungan entropi pada volume isothermal dan ketergantungan entropi terhadap tekanan isothermal terhadap kuantitas yang mudah diukur.

10.6. Persamaan Keadaan Termodinamika

Persamaan keadaan yang sudah dibahas sejauh ini, persamaan gas ideal, persamaan van der Waals dan lainnya merupakan hubungan antara p, V dan T yang didapat dari data

empirik perilaku gas – gas atau dari spekulasi terhadap pengaruh ukuran molekul dan gaya tarik pada perilaku gas. Persamaan keadaan untuk liquid atau solid secara sederhana diekspresikan berdasarkan koefisien ekspansi termal dan koefisien kompresibilitas yang ditentukan secara eksperimen. Hubungan – hubungan diatas dapat diaplikasikan pada sistem dalam kesetimbangan, namun ada kondisi kesetimbangan yang lebih umum yang bisa digunakan. Hukum kedua Termodinamika mensyaratkan hubungan (10.19)

$$dU = T dS - p dV$$

sebagai kondisi kesetimbangan. Dari sini kita bisa menurunkan suatu persamaan keadaan untuk sembarang sistem. Misalkan perubahan U, S dan V pada (10.19) dilakukan pada T konstan :

$$(\partial U)_T = T(\partial S)_T - p(\partial V)_T.$$

Jika persamaan ini dibagi dengan $(\partial V)_T$, maka diperoleh

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (10.27)$$

Dimana berdasarkan penulisan turunan tsb, U dan S dianggap sebagai fungsi dari T dan V, sehingga turunan parsial persamaan (10.27) adalah fungsi dari T dan V. persamaan ini menghubungkan tekanan terhadap fungsi dari T dan V – ini adalah persamaan keadaan. Dengan menggunakan nilai untuk $(\partial S/\partial V)_T$ dari persamaan (10.25) dan menata ulang persamaan (10.27) akan menjadi :

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (10.28)$$

Yang mungkin terlihat persamaan yang lebih sederhana
Dengan membatasi persamaan fundamental kedua, persamaan (10.20) pada temperature konstan dan dibagi dengan $(\partial p)_T$ akan diperoleh:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (10.29)$$

Menggunakan persamaan (10.26) dan menata ulang persamaan akan menjadi

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (10.30)$$

Persamaan diatas adalah persamaan keadaan umum yang mengekspresikan volume sebagai fungsi dari temperature dan tekanan. Persamaan keadaan termodinamika ini dapat diaplikasikan pada zat apa pun.

10.6.1. Aplikasi Persamaan Keadaan Termodinamika

Jika kita mengetahui nilai dari baik $(\partial U/\partial V)_T$ atau $(\partial H/\partial p)_T$ untuk suatu zat, maka kita akan segera mengetahui persamaan keadaannya dari (10.28) atau (10.30). Namun umumnya kita tidak mengetahui nilai dari turunan ini sehingga kita perlu menata persamaan (10.28) dalam bentuk

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (10.31)$$

Berdasarkan sifat empiric persamaan keadaan, sisi kanan (10.31) bisa dievaluasi untuk menghasilkan nilai dari turunan $(\partial U/\partial V)_T$. Sebagai contoh untuk gas ideal $p = nRT/V$, sehingga $(\partial p/\partial T)_V = nR/V$. dengan menggunakan nilai ini ke (10.31) didapat $(\partial U/\partial V)_T = nRT/V - p = p - p = 0$. Contoh ini membuktikan validitas persamaan gas ideal.

Dari persamaan (9.23) $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\kappa$. Persamaan (10.31) sering ditulis dalam bentuk

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{\alpha}{\kappa} - p = \frac{\alpha T - \kappa p}{\kappa} \quad (10.32)$$

Dan persamaan (10.30) ditulis dalam bentuk

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V(1 - \alpha T) \quad (10.33)$$

Sekarang kita dimungkinkan menggunakan persamaan (10.32) dan (10.33) untuk menuliskan diferensial total dari U dan H dalam bentuk yang mengandung hanya kuantitas yang mudah diukur

$$dU = C_v dT + \frac{(\alpha T - \kappa p)}{\kappa} dV \quad (10.34)$$

$$dH = C_p dT + V(1 - \alpha T) dp \quad (10.35)$$

Persamaan diatas bersama dengan 2 persamaan dS di (9.33) dan (9.42) akan sangat membantu dalam menurunkan persamaan lainnya.

Menggunakan (10.32) kita bisa memperoleh persamaan sederhana untuk $C_p - C_v$ dengan bantuan persamaan (7.39) akan didapat

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] V \alpha$$

Dengan menggunakan nilai $(\partial U / \partial V)_T$ dari (10.32) akan diperoleh

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa} \quad (10.36)$$

Persamaan ini memungkinkan evaluasi $C_p - C_v$ dari kuantitas yang dapat diukur untuk sembarang zat. Karena T , V , κ dan α^2 semuanya harus positif, maka C_p selalu lebih besar dari C_v .

Untuk koefisien Joule – Thomson kita dapatkan dari persamaan (7.50)

$$C_p \mu_{JT} = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

Dengan menggunakan persamaan (10.33) diperoleh untuk μ_{JT} ,

$$C_p \mu_{JT} = V(\alpha T - 1), \quad (10.37)$$

Sehingga jika kita mengetahui C_p , V dan α untuk gas maka kita dapat menghitung μ_{JT} . Kuantitas diatas jauh lebih mudah diukur daripada μ_{JT} itu sendiri. Pada temperatur inversi Joule – Thompson, μ_{JT} akan berubah tanda, yakni $\mu_{JT} = 0$, dengan menggunakan kondisi ini pada (10.37) kita temukan pada temperatur inversi $T_{inv} \alpha - 1 = 0$

10.7. Sifat-sifat A

Sifat – sifat energi Helmholtz A diekspresikan oleh persamaan fundamental (10.21)

$$dA = - SdT - pdV$$

Persamaan ini menunjukkan A sebagai fungsi dari T dan V dan hal ini identik dengan

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$$

Jika kita bandingkan maka terlihat

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (10.38)$$

Dan

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p \quad (10.39)$$

Karena entropi untuk zat apa saja nilainya positif, persamaan (10.38) menunjukkan bahwa Energi Helmholtz untuk zat apa saja akan turun (tanda minus) dengan penurunan temperature. Laju penurunan ini akan semakin besar jika entropi zat juga besar. Untuk gas yang relative memiliki entropi besar, laju penurunan A terhadap temperature lebih besar dibandingkan liquid dan solid yang relatif memiliki entropi lebih kecil. Demikian juga kita dapat lihat tanda negatif pada (10.39) menunjukkan bahwa peningkatan volume akan menurunkan energy Helmholtz, laju penurunan akan lebih besar jika tekanan juga besar.

10.7.1 Kondisi untuk Kestimbangan Mekanik

Misalkan suatu sistem pada temperature konstan dan volume total konstan dibagi menjadi 2 daerah α dan β . Andaikan daerah α meluas (expand) secara reversible sebesar dV_α , sedangkan daerah β menyusut (contracts) seluas yang sama $dV_\beta = -dV_\alpha$, karena volume total harus tetap konstan. Berdasarkan persamaan (10.39) kita memiliki

$$dA_\alpha = -p_\alpha dV_\alpha \quad \text{dan} \quad dA_\beta = -p_\beta dV_\beta.$$

Total perubahan A adalah

$$dA = dA_\alpha + dA_\beta = -p_\alpha dV_\alpha - p_\beta dV_\beta = (p_\beta = p_\alpha) dV_\alpha$$

Karena tidak ada kerja yang dihasilkan, $dW = 0$ dan persamaan (10.9) mensyaratkan $dA < 0$ jika transformasi diinginkan spontan. Karena dV_α positif, ini berarti $p_\alpha > p_\beta$. Tekanan yang lebih tinggi akan meluas yang dikompensasi oleh daerah tekanan rendah. Persyaratan kondisi kestimbangan $dA = 0$, sehingga : $p_\alpha = p_\beta$.

Ini adalah kondisi untuk kestimbangan mekanis yaitu tekanan memiliki nilai yang sama disemua bagian sistem.

10.8. Sifat – sifat G

Persamaan fundamental (10.22)

$$dG = -S dT + V dp,$$

Memperlihatkan energi Gibbs sebagai fungsi dari temperatur dan tekanan, persamaan identiknya adalah:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (10.40)$$

Membandingkan dua persamaan diatas terlihat bahwa:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (10.41)$$

dan

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (10.42)$$

Persamaan (10.41) dan (10.42) mengandung 2 informasi penting dalam termodinamika. Karena entropi zat selalu positif, tanda minus pada (10.41) menunjukkan bahwa kenaikan temperature akan menurunkan energy Gibbs jika tekanan konstan. Laju penurunan lebih besar untuk gas karena entropinya yang besar dibanding liquid dan solid. Karena V juga selalu positif, kenaikan tekanan akan meningkatkan energy Gibbs pada temperature konstan sebagaimana ditunjukkan (10.42). Semakin besar volume sistem, semakin besar kenaikan energi Gibbs sesuai peningkatan tekanan. Besarnya volume gas secara komparatif mengimplikasikan energi Gibbs gas akan meningkat jauh lebih cepat sejalan dengan kenaikan tekanan dibanding liquid dan solid.

Energi Gibbs untuk material murni apa saja dapat diekspresikan dengan mengintegrasikan (10.42) pada temperature konstan dari tekanan standar $p^0 = 1 \text{ atm}$ ke tekanan lainnya p :

$$\int_{p^0}^p dG = \int_{p^0}^p V dp, \quad G - G^0 = \int_{p^0}^p V dp$$

atau

$$G = G^0(T) + \int_{p^0}^p V dp \quad (10.43)$$

Dimana $G^0(T)$ adalah energi Gibbs zat pada tekanan 1 atm atau energi Gibbs *standar* yang merupakan fungsi dari temperatur.

Jika zat yang diobservasi adalah liquid atau solid, volumenya hampir tidak tergantung pada tekanan dan dapat dihilangkan dari tanda integral sehingga

$$G(T,p) = G^0(T) + V(p - p^0) \quad (\text{liquid dan solid}) \quad (10.44)$$

Karena volume liquid dan solid kecil kecuali tekanan sangat besar, suku kedua pada persamaan (10.44) dapat diabaikan, sehingga umumnya untuk fasa terkondensasi kita cukup menuliskan :

$$G = G^0(T) \quad (10.45)$$

Dan mengabaikan ketergantungan G terhadap tekanan.

Volume gas jauh lebih besar dibandingkan liquid dan solid dan juga sangat tergantung pada tekanan, jika persamaan (10.43) diaplikasikan ke gas ideal akan menjadi:

$$G = G^{\circ}(T) + \int_{p^{\circ}}^p \frac{nRT}{p} dp,$$

$$\frac{G}{n} = \frac{G^{\circ}(T)}{n} + RT \ln \left(\frac{p}{1 \text{ atm}} \right),$$

Adalah hal yang lazim menggunakan symbol μ untuk energi Gibbs per mol, sehingga

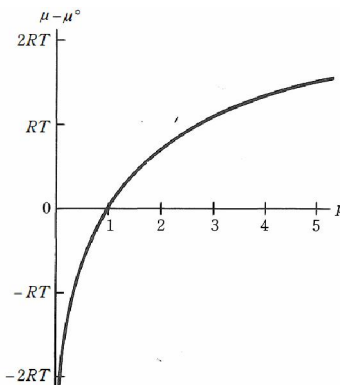
$$\mu = \frac{G}{n} \quad (10.46)$$

Sehingga untuk energi Gibbs molar gas ideal, kita memperoleh :

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln p \quad (10.47)$$

sebagaimana halnya di subbab 9.11, symbol p pada (10.47) mewakili bilangan murni, bilangan yang akan dikalikan dengan 1 atm untuk menghasilkan nilai tekanan dalam atmosfer.

Suku logaritma di (10.47) dalam beberapa kondisi cukup besar sehingga sulit untuk diabaikan. Dari persamaan ini cukup terlihat jelas bahwa pada temperature tertentu, tekanan akan menentukan energi Gibbs gas ideal, semakin besar tekanan, semakin besar energi Gibbs (lihat gambar 10.1)



Gambar 10.1 Energi Gibbs gas ideal sebagai fungsi dari temperature

10.9 Energi Gibbs Gas Riil

Energi Gibbs untuk gas riil dapat dituliskan dalam bentuk persamaan berikut:

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln f \quad (10.48)$$

fungsi f disebut fugasitas dari gas. Fugasitas mengukur energi Gibbs gas riil dalam cara yang sama dengan tekanan mengukur energi Gibbs gas ideal.

Fungsi fugasitas yang dikenalkan ini akan tidak bermanfaat jika tidak kita hubungkan dengan sifat – sifat gas yang bisa diukur. Dengan membagi persamaan fundamental

(10.22) dengan n, jumlah mol gas pada temperature konstan $dT = 0$, kita akan peroleh untuk gas riil

$$d\mu = \bar{V} dp$$

Sementara untuk gas ideal

$$d\mu^{id} = \bar{V}^{id} dp$$

Dimana $\bar{V}$ dan $\bar{V}^{id}$ masing-masing adalah volume molar gas riil dan gas ideal. Dengan mengurangkan kedua persamaan ini akan didapat:

$$d(\mu - \mu^{id}) = (\bar{V} - \bar{V}^{id}) dp$$

Jika diintegalkan dalam batasan p^* dan p akan menghasilkan :

$$(\mu - \mu^{id}) - (\mu^* - \mu^{*id}) = \int_{p^*}^p (\bar{V} - \bar{V}^{id}) dp$$

Jika kita atur $p^* \rightarrow 0$, sifat – sifat gas ideal akan mendekati sifat gas ideal saat tekanan gas mendekati 0, oleh karena itu saat $p^* \rightarrow 0$, $\mu^* \rightarrow \mu^{*id}$ persamaan akan menjadi:

$$(\mu - \mu^{id}) = \int_0^p (\bar{V} - \bar{V}^{id}) dp \quad (10.49)$$

Namun berdasarkan persamaan (10.47) $\mu^{id} = \mu^0(T) + RT \ln p$ dan berdasarkan definisi f persamaan (10.48) $\mu = \mu^0(T) + RT \ln f$, jika μ dan μ^{id} disubstitusikan maka persamaan (10.49) akan menjadi :

$$RT(\ln f - \ln p) = \int_0^p (\bar{V} - \bar{V}^{id}) dp$$

$$\ln f = \ln p + \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{V} - \bar{V}^{id}) dp \quad (10.50)$$

Integral pada persamaan (10.50) dapat dievaluasi melalui grafik, dengan mengetahui bahwa $\bar{V}$ sebagai fungsi dari tekanan, kita bisa mem-plot $(\bar{V} - \bar{V}^{id})/RT$ sebagai fungsi dari tekanan. Daerah dibawah kurva $p = 0$ hingga p adalah nilai dari suku kedua pada sisi kanan persamaan (10.50) atau jika $\bar{V}$ dapat diekspresikan sebagai fungsi dari tekanan dengan persamaan keadaan, integralnya dapat dievaluasi secara analitis. Karena $\bar{V}^{id} = RT/p$ integral dapat dituliskan dalam term faktor kompresibilitas Z , menurut definisi $\bar{V} = Z \bar{V}^{id}$. Dengan menggunakan nilai – nilai ini, maka integral pada persamaan (10.50) menjadi :

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{(Z - 1)}{p} dp \quad (10.51)$$

Integral pada persamaan (10.51) dapat dievaluasi melalui grafik dengan plot $(Z - 1)/p$ vs p dan area dibawah kurva diukur luasnya. Untuk gas dibawah temperature Boyle $Z - 1$ akan negatif pada tekanan moderat, dan fugasitas menurut (10.51) akan lebih kecil dari tekanan. Untuk gas diatas temperature Boyle, fugasitas akan lebih besar dibandingkan tekanan.

Energi Gibbs untuk gas –gas biasanya dibahas dengan asumsi gas bersifat ideal sehingga digunakan persamaan (10.47). penurunan matematikanya akan sama persis dengan gas riil, kita hanya perlu mengganti tekanan pada persamaan akhir dengan fugasitas dengan tetap mencermati bahwa fugasitas dipengaruhi oleh temperature seperti halnya tekanan.

10.10 Ketergantungan Temperatur dari Energi Gibbs

Ketergantungan energi Gibbs terhadap temperatur dapat diekspresikan dalam beberapa cara tergantung permasalahannya. Dengan menulis ulang (10.41) kita dapatkan

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (10.52)$$

Dari definisi $G = H - TS$ kita dapatkan $-S = (G - H)/T$ sehingga persamaan diatas menjadi:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T} \quad (10.53)$$

Dengan menggunakan aturan umum differensial, kita bisa memodifikasi

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2} G$$

Substitusikan dengan persamaan (10.52) maka didapat

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{TS + G}{T^2}$$

Yang dapat direduksi menjadi

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (10.54)$$

Ini adalah persamaan Gibbs – Helmholtz yang akan cukup sering digunakan

Karena $d(1/T) = - (1/T^2) dT$, kita bisa mengganti ∂T pada turunan (10.54) dengan $-T^2 \partial(1/T)$ sehingga menjadi

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p = H \quad (10.55)$$

Persamaan yang juga akan sering dijumpai.

Persamaan – persamaan (10.52), (10.53), (10.54) dan (10.55) sesungguhnya bentuk lain dari persamaan fundamental (10.52) kita akan menyebutnya sebagai bentuk pertama, kedua, ketiga dan keempat dari persamaan Gibbs – Helmholtz.