

## 6. Keseimbangan antar Fasa atau Spesies Kimia

Sistem yang sudah didiskusikan

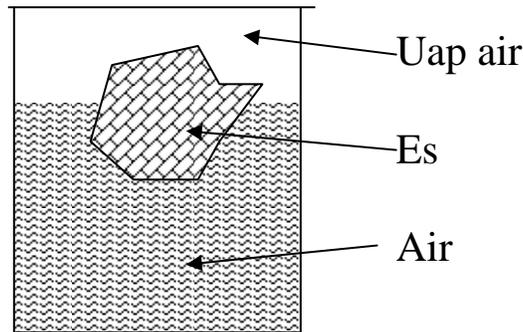
→ sistem komponen tunggal dan fasa tunggal

Namun situasi Fisika yang real tentu saja lebih kompleks dari itu.

→ Multifasa, multikomponen atau multikomponen multifasa.

Kesemuanya ini dapat dijabarkan dengan metode termodinamika statistik.

Contoh sistem tiga fasa:



### 6.1. Sistem Terisolasi

Dari hukum Termodinamika II

→ entropi cenderung naik. Kondisi ini dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\Delta S \geq 0 \quad (6.1)$$

ketika keseimbangan sudah tercapai, maka

$$S = \text{maksimum} \quad (6.2)$$

Hal ini berarti bahwa bila entropi berkisar jauh dari harga  $S=S_{\max}$  maka perubahan entropi dari posisi stabil:

$$\Delta_m S \equiv S - S_{\max} \leq 0$$

Dalam sistem yang terisolasi termal, hukum termodinamika pertama menjadi:

$$\begin{aligned} Q = 0 &= W + \Delta \bar{E} \\ W &= -\Delta \bar{E} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Jika parameter eksternal dibuat tetap (misal volume), maka tidak ada kerja, sehingga  $E$  menjadi konstan ketika  $S$  mendekati harga maksimum.

Kita pandang  $\Omega(y)$  sebagai jumlah keadaan yang aksesible antara  $y$  dan  $y + \delta y$

→  $S(y) = k \ln \Omega(y)$ .

Kemungkinan untuk menemukan sistem:

$$P_r(y) \propto \Omega(y) = e^{S(y)/k} \quad (6.4)$$

Persamaan ini secara eksplisit menunjukkan bahwa jika  $y$  diperkenankan untuk bervariasi, harganya akan menjadi  $\tilde{y}$  ketika  $P(y)$  maksimum, yaitu ketika  $S(y)$  maksimum. Dalam keadaan kesetimbangan, probabilitas relatif:

$$\frac{P_r(y)}{P_{\max}} = e^{\Delta_m S/k} \quad (6.5)$$

Dengan cara yang serupa dapat dibuktikan bahwa kondisi kesetimbangan untuk sistem yang kontak dengan reservoir pada suhu tetap adalah:

$$F = \text{minimum}$$

dengan  $F$  merupakan energi bebas

$$F = E - TS \quad (6.6)$$

Adapun untuk kesetimbangan pada sistem yang kontak dengan reservoir pada suhu tetap dan tekanan tetap:

$$G = \text{minimum}$$

dengan  $G$  merupakan energi bebas Gibbs

$$G = E - TS + pV \quad (6.7)$$

(Lihat dan baca kembali catatan Termodinamika).

Resumé:

Isolasi termal,  $E$  dan  $V$  konstan  $\rightarrow S = \text{maksimum}$

Kontak dengan reservoir,  $T$  tetap  $\rightarrow F = \text{minimum}$

Kontak dengan reservoir,  $T$  tetap,  $P$  tetap  $\rightarrow G = \text{minimum}$

## 6.2. Kondisi Keseimbangan pada Zat Homogen

Kondisi kesetimbangan yang sudah dibicarakan sebelum bagian ini terjadi pada sistem dengan temperatur dan tekanan tetap:

$$G_0 \equiv \bar{E} - T_0 S + p_0 V = \text{minimum} \quad (6.8)$$

Kalau  $V$  dibuat tetap dan  $T$  boleh bervariasi:

$$\Delta_m G_0 = G_0 - G_{\min} = \left( \frac{\partial G_0}{\partial T} \right)_V \Delta T + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2} \right)_V (\Delta T)^2 + \dots \quad (6.9)$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \geq 0 \quad (6.10)$$

atau

$$C_V \geq 0$$

→ Hal ini merupakan kondisi intrinsik untuk menjamin kestabilan pada setiap fasa.

Sejalan dengan "prinsip le Châtelier": *Apabila suatu sistem dalam kondisi stabil, maka setiap perubahan parameter akan menghasilkan proses yang dapat mengembalikan ke kondisi kesetimbangan.*

Hal yang serupa pada peninjauan fluktuasi  $V$  dengan  $T$  tetap:

$$\Delta_m G_0 = G_0 - G_{\min} = \left( \frac{\partial G_0}{\partial V} \right)_T \Delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 G_0}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 + \dots \quad (6.11)$$

yang akan menghasilkan

$$-\left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial V} \right)_T \geq 0$$

apabila kita definisikan kompresibilitas

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (6.12)$$

kita dapatkan:

$$\kappa \geq 0 \quad (6.13)$$

Tinjauan dapat diteruskan pada fluktuasi kerapatan. Probabilitas volume terletak pada  $V$  dan  $V + dV$ :

$$P_r(V)dV \propto e^{-G_0(V)/kT} dV \quad (6.14)$$

dari ekspansi  $G$  dengan fluktuasi  $dV$  kecil, kita dapatkan:

$$P_r(V)dV = B \exp\left[-\frac{(V-\tilde{V})^2}{2kT_0\tilde{V}\kappa}\right] dV \quad (6.15)$$

Probabilitas berupa sebuah Gaussian, sehingga dispersi dapat dihitung:

$$\overline{(\Delta V)^2} \equiv \overline{(V - \tilde{V})^2} = kT_0 \tilde{V} \kappa \quad (6.16)$$

demikian pula, fluktuasi kerapatan  $n = N/V$  juga dapat diperoleh:

$$\overline{(\Delta n)^2} = \left(\frac{\tilde{n}}{\tilde{V}}\right)^2 \overline{(\Delta V)^2} = \tilde{n}^2 \left(\frac{kT_0}{\tilde{V}} \kappa\right) \quad (6.17)$$

Suatu hal yang menarik apabila:

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0 \quad (6.18)$$

maka  $\kappa \rightarrow \infty$  dan fluktuasi kerapatan menjadi sangat besar. Kejadian  $\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_T = 0$  disebut dengan "titik kritis".

### 6.3. Keseimbangan antar Fasa

Ada dua fasa (1 & 2) misal fasa cair dan gas.

Pada saat terjadi kesetimbangan, kita umpamakan suhu dan tekanan tetap  $\rightarrow$  energi bebas Gibbs akan minimum:

$$G = E - TS + pV = \text{minimum}$$

Dalam masing-masing komponen energi bebas Gibbs dapat ditulis

$$G = v_1 g_1 + v_2 g_2 \quad (6.19)$$

disini  $v_i$  merupakan jumlah mole pada fasa  $i$ . Karena jumlah mole zat konstant maka:

$$v_1 + v_2 = v = \text{konstan} \quad (6.20)$$

sehingga salah satu parameter jumlah mole dapat diambil sebagai variabel bebas.

Pada kesetimbangan,  $G$  tidak berubah sehingga:

$$dG = g_1 dv_1 + g_2 dv_2 = 0$$

atau

$$(g_1 - g_2) dv_1 = 0$$

Sehingga diperoleh kondisi

$$g_1 = g_2$$

atau transfer dalam mole satu satu fase ke fase yang lain tidak berubah.

Perubahan  $dg$  dapat dikaitkan dengan hukum dasar termodinamika:

$$dg \equiv d(\varepsilon - Ts + pv) = -sdT + vdp \quad (6.21)$$

sehingga

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP$$

atau

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (6.22)$$

Seterusnya kalau kita definikan "panas latent transformasi",  $L$ , sebagai panas yang diabsorbsi pada suatu perubahan fasa, maka:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L_{12}}{T} \quad (6.23)$$

Persamaan terakhir ini kita kenal dengan persamaan Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L_{12}}{T\Delta V} \quad (6.24)$$

#### 6.4. Transformasi Fasa dan Persamaan Keadaan

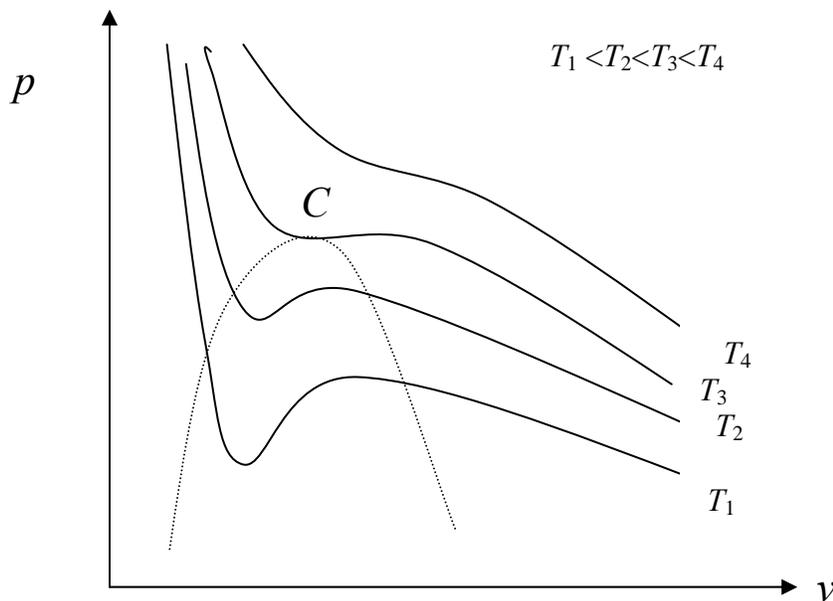
Sekarang kita lihat sistem dengan komponen tunggal. Andaikata persamaan keadaan dapat diketahui (secara teori atau eksperimen):

$$p = p(v, T) \quad (6.25)$$

Contoh persamaan gas Van der Waals:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

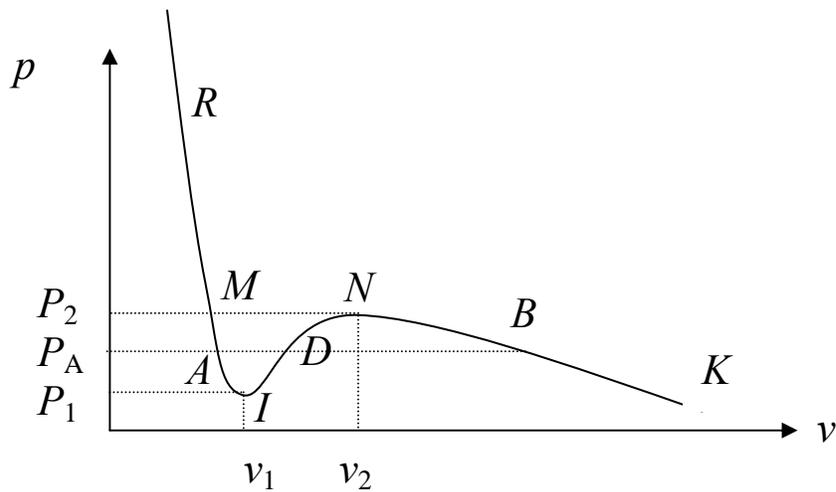
Persamaan (6.25) dapat diilustrasikan seperti pada gambar berikut:



Gbr.: Diagram  $PV$  gas Vander Wals

Garis-garis yang ada di atas merupakan garis isothermal.

Kita tinjau, misalnya, kurva isoterml yang paling bawah, kurva ini cukup banyak mengandung informasi.



Pada tekanan rendah ( $p < p_1$ ) kita lihat satu harga  $p$  berkorespondensi dengan satu harga  $v$ , jelas kita lihat adanya fasa tunggal. Kondisi kestabilan  $\partial p / \partial v \leq 0$  jelas dipenuhi.

Hal yang sama kita pada tekanan sangat tinggi,  $p > p_2$ .

Namun pada kondisi intermediare  $p_1 < p < p_2$  ada tiga kemungkinan harga  $v$  untuk  $p$  yang sama. Kita jumpai pada segmen kurva IN harga slope positif, ini jelas bertentangan dengan kondisi kestabilan.

→ Jadi kurva yang masih mungkin diikuti adalah MI atau NK.

Untuk melihat kestabilan, kita lihat fungsi Gibbs. Dari persamaan dasar

$$Tds = d\varepsilon + pdv$$

kita dapatkan:

$$dg = d(\varepsilon - Ts + pv) = vdp \tag{6.26}$$

Perbedaan  $g$  untuk sembarang titik:

$$g - g_0 = \int_{p_0}^p v dp$$

### 6.5. Sistem dengan Berbagai Komponen

Kita pandang sistem homogen dengan energi  $E$  dan volume  $V$  yang terdiri dari molekul tipe  $k$ . Ambil  $N_i$  sebagai jumlah molekul tipe ke- $i$ , maka entropi merupakan fungsi sbb:

$$S = S(E, V, N_1, N_2, N_3, \dots, N_k) \quad (6.27)$$

$$\rightarrow dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E,V,N} dN_i \quad (6.28)$$

Persamaan di atas adalah pernyataan matematik murni, tetapi pada kasus sederhana ketika semua jumlah  $N_i$  dibuat tetap, hukum termodinamika dasar mengharuskan:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + pdV}{T}$$

Pada kondisi ini kita lihat:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} &= \frac{1}{T} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} &= \frac{p}{T} \end{aligned} \quad (6.29)$$

Sekarang kita definisikan:

$$\mu_j \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{E,V,N} \quad (6.30)$$

besaran ini disebut dengan 'potensial kimia per-mole' dari tipe jenis kimia ke  $j$ .

Dari hal ini:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (6.31)$$

atau

$$dE = TdS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (6.32)$$

Hal ini merupakan perluasan hubungan  $dE = TdS - pdV$  dengan mengikutsertakan kemungkinan perubahan jumlah partikel.

Potensial kimia dapat dinyatakan dalam berbagai bentuk:

- dalam energi

$$\mu_j = \left( \frac{\partial E}{\partial N_j} \right)_{S,V,N} \quad (6.33)$$

- dalam energi bebas  $F = E - TS$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,N} \quad (6.34)$$

- dalam energi bebas Gibbs  $G = E - TS + pV$

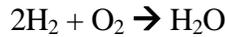
$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p,N} \quad (6.35)$$

## 6.6. Keseimbangan Kimia

Kita tinjau suatu sistem homogen (terdiri dari satu fasa) yang berisi  $m$  macam molekul.

Misalkan simbol kimia molekul-molekul ini  $B_1, B_2, B_3, \dots, B_m$  (dengan koefisien reaksi  $b_1, b_2, b_3, \dots, b_m$ ), dan reaksi kimia dimungkinkan. Transformasi kimia ini harus konsisten dengan konservasi jumlah atom tiap jenis.

Contoh reaksi semacam ini:



yang dapat ditulis sebagai:

$$- 2\text{H}_2 - \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 0$$

Secara umum persamaan reaksi kimia dapat ditulis:

$$\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0 \quad (6.36)$$

Apabila  $N_i$  merupakan jumlah molekul  $B_i$  dalam sistem, maka perubahan jumlah molekul berbanding lurus dengan koefisien reaksi:

$$dN_i = \lambda b_i \text{ untuk semua } i \quad (6.37)$$

Dalam keseimbangan, molekul-molekul terisolasi pada volume  $V$  dapat bereaksi secara kimia satu sama lain sesuai dengan persamaan (6.36). Kita ambil  $E$  sebagai energi total sistem, kondisi keseimbangan:

$$S = S(E, V, N_1, N_2, N_3, \dots, N_m) = \text{maksimum} \quad (6.38)$$

atau

$$dS = 0$$

Dengan anggapan bahwa  $V$  dan  $E$  konstant, kondisi ini menjadi:

$$\sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0 \quad (6.39)$$

dari (6.37) kita dapatkan:

$$\sum_{i=1}^m b_i \mu_i = 0 \quad (6.40)$$

yang merupakan kondisi umum pada kesetimbangan kimia.

### Keseimbangan Kimia antara Gas Ideal

Perhatikan reaksi kimia pada persamaan (6.36) dapat terjadi pada  $m$  tipe molekul yang berbeda. Oleh karena itu kita pandang fungsi energi bebas:

$$F = F(E, V, N_1, N_2, N_3, \dots, N_m)$$

Pada perubahan kecil:

$$\Delta F = \sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N} b_i = \sum_{i=1}^m \mu_i b_i \quad (6.41)$$

disini

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V,T,N} \quad (6.42)$$

Pada keseimbangan  $F$  minimum, sehingga:

$$\Delta F = \sum_{i=1}^m \mu_i b_i = 0$$

Berikutnya kita hitung potensial kimia.

$$E = \varepsilon_1(s_1) + \varepsilon_2(s_2) + \varepsilon_3(s_3) + \dots$$

Fungsi partisi (kalau partikel dapat dibedakan):

$$Z' = \sum_{s_1, s_2, s_3, \dots} e^{-\beta(\varepsilon_1(s_1) + \varepsilon_2(s_2) + \varepsilon_3(s_3) + \dots)}$$

dapat diungkap:

$$Z' = \left( \sum_{s_1} e^{-\beta\varepsilon_1(s_1)} \right) \left( \sum_{s_2} e^{-\beta\varepsilon_2(s_2)} \right) \left( \sum_{s_3} e^{-\beta\varepsilon_3(s_3)} \right) \dots$$

Untuk satu molekul tipe  $i$ :

$$\xi_i = \sum_s e^{-\beta\varepsilon(s)}$$

sehingga:

$$Z' = \xi_1^{N_1} \xi_2^{N_2} \xi_3^{N_3} \dots \xi_m^{N_m}$$

Sekarang kita koreksi bahwa molekul tidak dapat dibedakan (paradoks Gibbs):

$$Z = \frac{\xi_1^{N_1} \xi_2^{N_2} \xi_3^{N_3} \dots \xi_m^{N_m}}{N_1! N_2! N_3! \dots N_m!}$$

seterusnya:

$$F = -kT \ln Z = -kT \sum_i (N_i \ln \xi_i - \ln N_i!)$$

didapat:

$$\mu_j = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{V,T,N} = -kT (\ln \xi_j - \ln N_j)$$

atau

$$\mu_j = -kT \ln \frac{\xi_j}{N_j}$$

Contoh soal:

Panas laten penguapan air sekitar  $2,44 \times 10^6$  J/kg dan kerapan uap air adalah  $0,598 \text{ kg/m}^3$  pada  $100^\circ\text{C}$ . Carilah nilai perubahan temperatur penguapan terhadap ketinggian di atas level laut dalam  $^\circ\text{C/km}$ . Anggap temperatur udara  $300 \text{ K}$ , kerapatan udara pada suhu  $0^\circ\text{C}$  dan tekanan  $1 \text{ atm}$  adalah  $1,29 \text{ kg/m}^3$  dan kerapatan air  $1000 \text{ kg/m}^3$ . (Wisconsin)

Jawab:

Distribusi Boltzmann untuk tekanan  $p(z)$  terhadap ketinggian  $z$ :

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

(dapat diturunkan dengan mudah dengan distribusi mikrokanonik)

disini  $p(0)$  tekanan pada level laut.

Persamaan Claysiun Clapeyron dapat ditulis:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} = \frac{L}{TM\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right)} = \frac{\alpha}{T}$$

dengan  $\rho_1 = 1000 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_2 = 0,598 \text{ kg/m}^3$ , dan  $L/M = 2,44 \times 10^6 \text{ J/kg}$ , didapatkan:

$$\alpha = \frac{L\rho_1\rho_2}{M(\rho_1 - \rho_2)} = 1,40 \times 10^6 \text{ J/m}^3$$

Sehingga perubahan titik didih sebagai fungsi ketinggian:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dp} \frac{dp}{dz} = \frac{T}{\alpha} \left( \frac{-mg}{kT_0} \right) p(z)$$

Gunakan persamaan untuk gas ideal  $p = \frac{\rho k T_0}{m}$ , diperoleh pada level laut:

$$\frac{dT}{dz} = -\rho g T(0) / \alpha$$

dengan memasukkan kerapatan udara  $\rho = 1,29 \text{ kg/m}^3$ ,  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$  dan  $T(0) = 100^\circ\text{C}$ , didapat:

$$\frac{dT}{dz} = -0,87^\circ \text{C/km}$$