

6. Keseimbangan antar Fasa atau Spesies Kimia

Sistem yang sudah didiskusikan

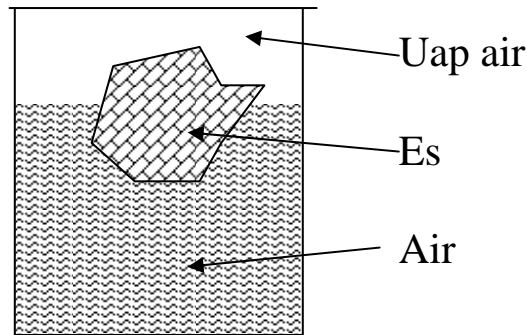
→ sistem komponen tunggal dan fasa tunggal

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

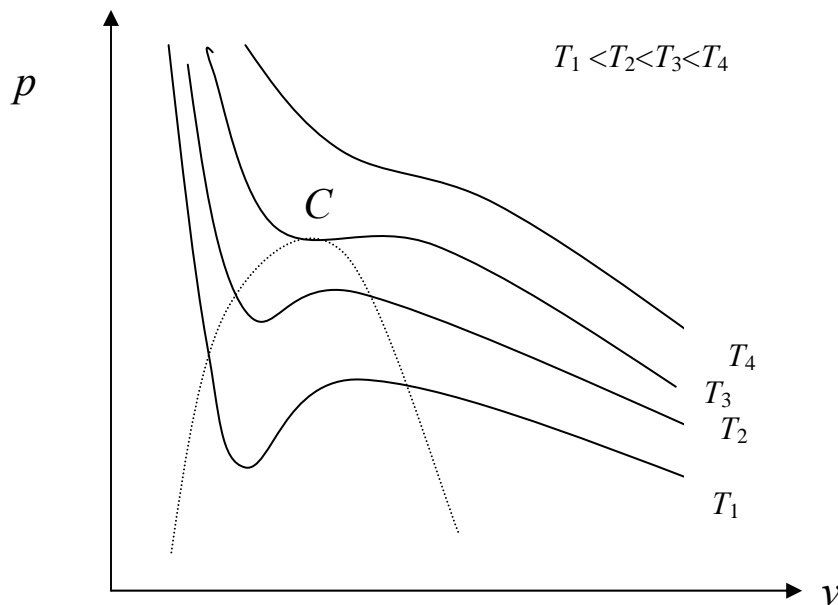
Sekarang kita lihat sistem dengan komponen tunggal. Andaikata persamaan keadaan dapat diketahui (secara teori atau eksperimen):

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

Contoh persamaan gas Van der Waals:

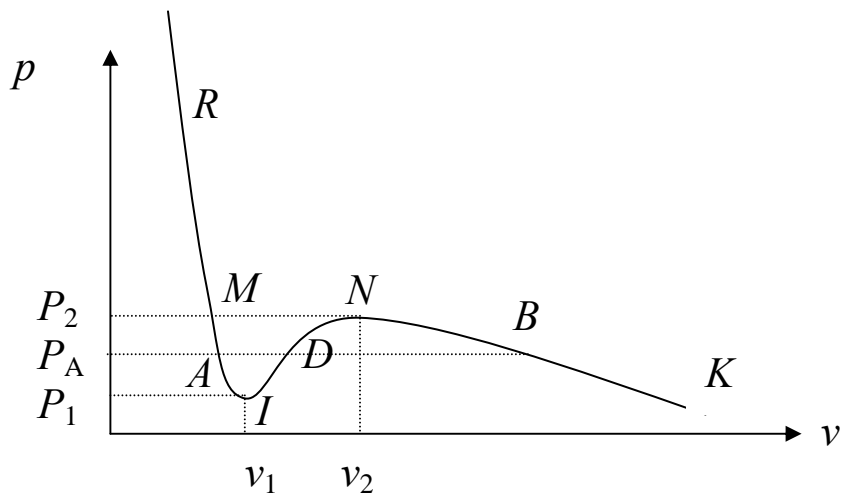
$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

Persamaan (6.25) dapat diilustrasikan seperti pada gambar berikut:



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:

$$dg = d(\varepsilon - Ts + pv) = vdp \quad (6.26)$$

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 $G = E - TS + pV$

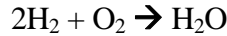
$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p,N} \quad (6.35)$$

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°C . Carilah nilai perubahan temperatur penguapan terhadap ketinggian di atas level laut dalam $^\circ\text{C/km}$. Anggap temperatur udara 300 K , kerapatan udara pada suhu 0°C dan tekanan 1 atm adalah $1,29 \text{ kg/m}^3$ dan kerapatan air 1000 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:

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