

V. Potensial Termodinamika

5.1. Fungsi Helmholtz dan Gibbs

Selain energi dalam (U) dan entropi (S) cukup banyak besaran yang dapat didefinisikan berdasarkan kombinasi U , S serta variabel keadaan lainnya.

Sudah didefinisikan entalpi, H :

$$H = U + PV$$

Ada dua fungsi penting lainnya yakni fungsi Helmholtz, F , dan fungsi Gibbs, G .



Hermann Lud-wig Ferdinand von Helmholtz

b. Aug. 31, 1821, d. Sept. 8, 1894

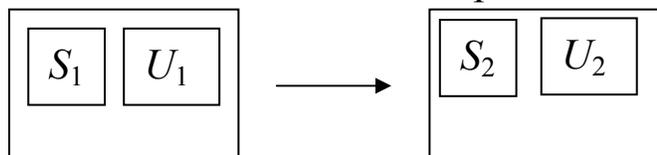
Sekarang kita lihat beberapa keadaan fisis untuk mendefinisikan kedua fungsi tersebut:

Dari hukum termodinamika I ketika sistem berproses reversibel atau irreversibel, kerja proses:

$$W = (U_1 - U_2) + Q$$

Katakanlah panas mengalir dari satu reservoir dan selama proses bersuhu sama T , maka:

$$(S_2 - S_1) + \Delta S_R \geq 0$$



Perubahan entropi reservoir:

$$\Delta S_R = - \frac{Q}{T}$$

sehingga $(S_2 - S_1) - \frac{Q}{T} \geq 0$ atau $T(S_2 - S_1) \geq Q$

Hukum termodinamika pertama $W = (U_1 - U_2) + Q$ menjadi:

$$W_T \leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2)$$

Dari hal ini dapat didefinisikan fungsi Helmholtz, F

$$F \equiv U - TS$$

Sehingga dua keadaan keseimbangan pada suhu sama:

$$(F_1 - F_2) = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2)$$

seterusnya:

$$W_T \leq (F_1 - F_2)$$

Apa arti fisisnya?

Penurunan nilai fungsi Helmholtz, F , suatu sistem merupakan *batas atas* kerja antara dua keadaan keseimbangan pada suhu yang sama. Kalau prosesnya reversibel, maka kerja menjadi maksimum.

Karena penurunan nilai F sama dengan maksimum energi yang dapat “dibebaskan” dan menjadi kerja, maka besaran F sering disebut dengan *energi bebas* sistem.

(Namun ada “energi bebas” yang lain, maka lebih baik sebut saja F sebagai fungsi Helmholtz)

Secara umum kerja bisa berupa $-\varepsilon dZ$ atau $-H dM$ etc. selain dari PdV .

Sehingga kerja total merupakan sumasi kerja PdV dan kerja YdX .

Sebut saja kerja $PdV \rightarrow W'$

kerja $YdX \rightarrow A$

Maka:

$$W'_T + A \leq (F_1 - F_2)$$

Dalam kasus volume konstan $W' = 0$, maka

$$A_{T,V} \leq (F_1 - F_2) \quad \rightarrow \text{fisis? (leave to the readers!)}$$

Bila kedua V dan X konstan maka:

$$0 \leq (F_1 - F_2)$$

atau

$$F_2 \leq F_1$$

Hal ini berarti fungsi Helmholtz hanya dapat berkurang atau konstan.

Tinjau sekarang proses dengan tekanan P konstan. Kerja W' proses ini menjadi $P(V_2 - V_1)$, sehingga:

$$A_{T,P} \leq (F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2)$$

atau

$$A_{T,P} \leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2)$$

Sekarang kita definisikan fungsi Gibbs:

$$G \equiv F + PV \equiv U - TS + PV \equiv H - TS$$

Seterusnya:

$$A_{T,P} \leq G_1 - G_2$$

Makna fisis?

Penurunan nilai fungsi Gibbs, G , suatu sistem merupakan *batas atas* kerja non “ PdV ” antara dua keadaan keseimbangan pada suhu dan tekanan yang sama.

Seperti F , fungsi Gibbs juga merupakan energi “bebas”.

Bila X konstan dan hanya ada kerja PdV maka

$$G_2 \leq G_1$$

(I leave the physical meaning of this case to the readers)

5.2. Potensial Termodinamika

Diferensial fungsi Helmholtz dan Gibbs pada sistem PVT tertutup:

$$F = U - TS \quad \rightarrow dF = dU - TdS - SdT$$

$$G = U - TS + PV \quad \rightarrow dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

Karena $dU = TdS - PdV$, maka

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Dari entalpi:

$$dH = TdS + VdP$$

Dengan meninjau $U=U(S,V)$; $F=F(T,V)$; $G=G(T,P)$ dan $H=H(S,P)$ maka:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

Tampak seperti medan listrik \mathbf{E} yang berasal dari potensial listrik ϕ

$$E_x = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right); \quad E_y = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right); \quad E_z = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)$$

Dari sini ada analogi T, S, V, P sebagai “medan” dan U, F, G, H sebagai “potensial”.

Oleh karena itu ke empat besaran terakhir ini seringkali disebut sebagai “potensial termodinamika”, meskipun yang lebih sering disebut sebagai potensial termodinamika adalah F dan G .

Apabila fungsi Helmholtz F diketahui sebagai fungsi T dan V , maka:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

→ variabel lainya dapat diketahui.

Demikian juga jika G diketahui sebagai fungsi T dan P , maka

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

5.3. Relasi Maxwell

Dari:

$$dU = TdS - PdV;$$

$$dF = -SdT - PdV;$$

$$dG = -SdT + VdP;$$

$$dH = TdS + VdP$$

Karena semuanya merupakan diferensial eksak maka:

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

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

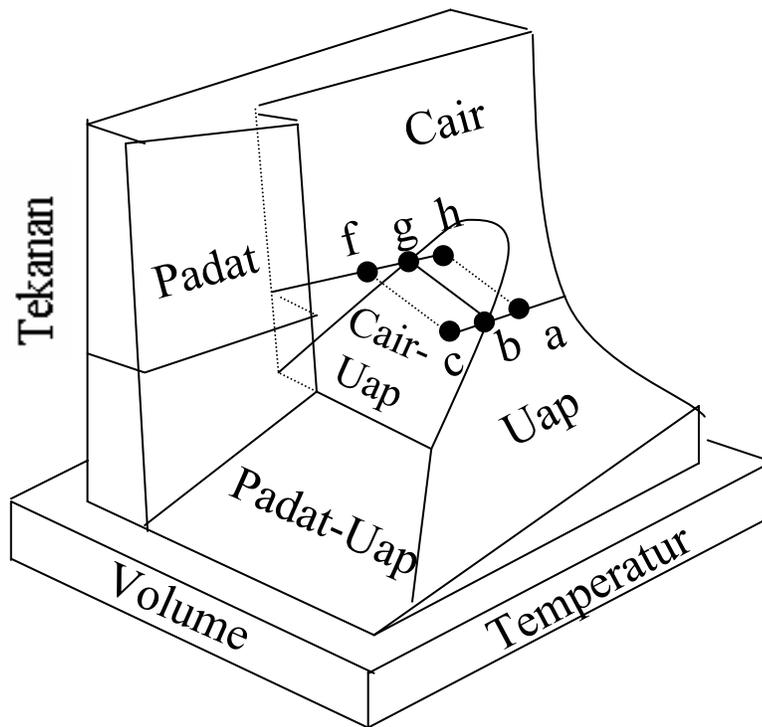
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

} Disebut relasi Maxwell

5.4. Keseimbangan Stabil dan Tak Stabil

Sejauh ini yang sudah kita diskusikan keadaan keseimbangan adalah “keseimbangan stabil”. Pada keadaan lain suatu sistem bisa dalam keadaan “metastabil” pada jangka waktu yang panjang dan kemudian menjadi stabil.

Contoh kasus:
(teks lengkap ada di Sears-Salinger)



c → f: supercooled

Latihan

Sears-Salinger

(1). 7-2 (2). 7-10 (3). 7-13 (4). 7-15

Tugas baca (*reading assignment*)

Transisi fasa, Persamaan Clausius-Clapeyron dan Hukum Termodinamika III.

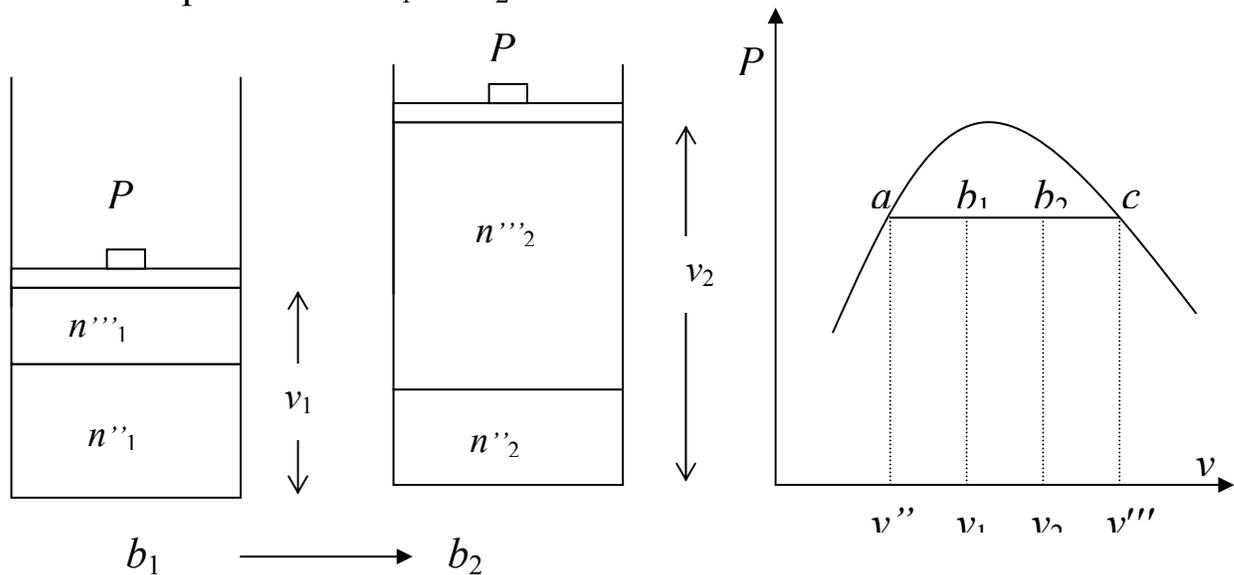
5.5. Transisi Fasa

Anggap kita mempunyai sistem dalam keseimbangan cair-uap, pada suhu T , tekanan P dan volume spesifik total v_1 .

$n''_1 \rightarrow$ jumlah mole fase cair

$n'''_1 \rightarrow$ jumlah mole fase uap

Sistem berproses dari b_1 ke b_2 .



$g'' \rightarrow$ fungsi Gibbs spesifik pada fase cair

$g''' \rightarrow$ fungsi Gibbs spesifik pada fase uap

Fungsi Gibbs untuk dua keadaan:

$$G_1 = n''_1 g'' + n'''_1 g'''$$

$$G_2 = n''_2 g'' + n'''_2 g'''$$

Karena jumlah mole total adalah konstan, maka

$$n''_1 + n'''_1 = n''_2 + n'''_2$$

Karena kedua keadaan tersebut stabil, maka:

$$G_1 = G_2$$

sehingga

$$g'' = g'''$$

Jadi fungsi Gibbs spesifik memiliki nilai yang sama pada kedua fasa. Dapat diteruskan pada titik triple, fungsi Gibbs spesifik dari ketiga fasa berharga sama.

5.6. Persamaan Clausius-Clapeyron

Persamaan Clausius-Clapeyron mendeskripsikan variasi tekanan terhadap temperatur pada sistem yang terdiri dari dua fase dalam keseimbangan.

$$dg = -s dT + v dP$$

Untuk dua fasa (misal cair: '' dan uap: ''') $\rightarrow dg'' = dg'''$

Perubahan temperatur dan tekanan adalah sama untuk kedua kasus tersebut, sehingga:

$$-s'' dT + v'' dP = -s''' dT + v''' dP$$

atau

$$(s''' - s'') dT = (v''' - v'') dP$$

Perubahan entropi ($s''' - s''$) merupakan panas vaporisasi, l_{23} , per-temperatur, maka:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{23} = \frac{l_{23}}{T(v''' - v'')}$$

yang merupakan persamaan Clausius-Clapeyron.

Hal yang sama berlaku untuk solid dan uap (13) atau solid dan liquid (12).

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{13} = \frac{l_{13}}{T(v''' - v')} ; \left(\frac{dP}{dT}\right)_{12} = \frac{l_{12}}{T(v'' - v')}$$

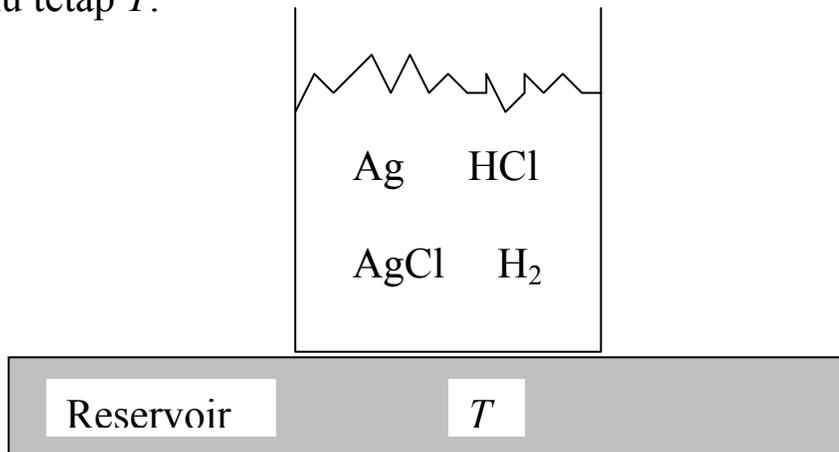
Pertanyaan:

Jelaskan mengapa titik triple untuk air sedikit lebih tinggi dibandingkan titik beku air (*ice-point*)?

5.7. Hukum Termodinamika III

Diskusi perilaku sistem ketika temperatur mendekati nol absolut.

Anggap suatu reaksi kimia terjadi pada sebuah bejana dengan tekanan tetap dan bejana tersebut berkontak dengan reservoir pada suhu tetap T .



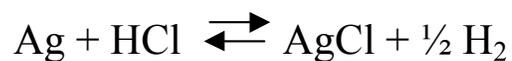
Bila suhu sistem naik akibat reaksi, maka panas akan mengalir dari sistem ke reservoir sampai suhu menjadi T .

Pada proses dengan tekanan sama, panas yang mengalir ke reservoir ini sama dengan perubahan entalpi:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = -Q$$

(1: sebelum, 2: sesudah)

Bila reaksi berupa:



Maka H_1 merupakan entalpi perak dan asam klorida, sedangkan H_2 adalah entalpi perak klorida dan hidrogen.

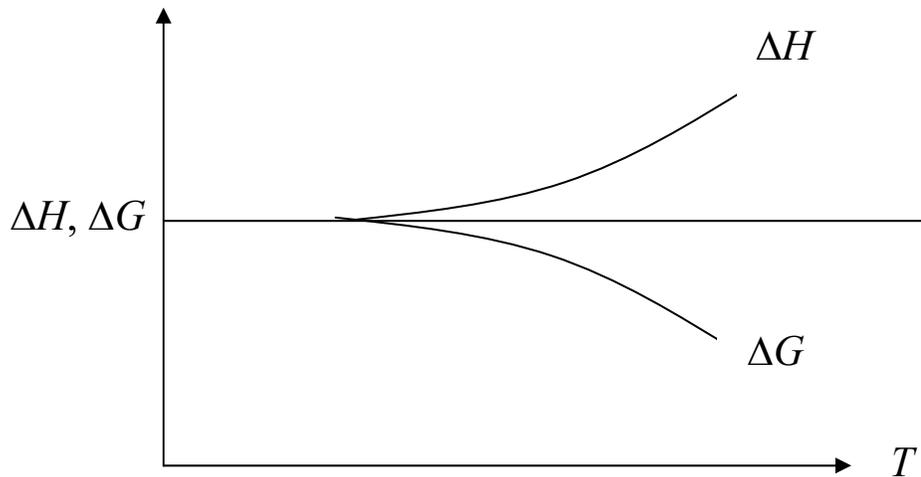
dari $H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ dapat ditulis

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T \left(\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T} \right)_P$$

atau

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P$$

Jadi perubahan entalpi serupa dengan perubahan fungsi Gibbs bila $T(\partial\Delta G/\partial T)_P$ mendekati nol.



Eksperimen Thomsen-Berthelot menunjukkan bahwa pada umumnya nilai ΔG mendekati ΔH bila suhu diturunkan.

Dari hal itu Nernst menyimpulkan bahwa pada suhu sangat rendah:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = 0$$

(Lihat gambar di atas)

Seterusnya dapat ditulis

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P \right] = 0$$

Tetapi karena $(\partial G/\partial T)_P = -S$ maka

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_1 - S_2) = 0$$

Hal ini merupakan teorema panas Nernst yang menyatakan: Pada sekitar suhu absolut nol, semua reaksi dalam liquid dan padat dalam keseimbangan internal berlangsung tanpa perubahan entropi.

Planck, 1911, berhipotesa lebih lanjut bahwa: Entropi setiap zat padat atau cairan dalam keseimbangan internal pada suhu nol absolut adalah nol.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Hal ini dikenal sebagai hukum termodinamika ketiga.

Dari hal ini konstanta S_0 adalah nol pada $T_0 = 0$. Sehingga:

$$S(V, T) = \int_0^T C_V \frac{dT}{T} \quad ; \quad S(P, T) = \int_0^T C_P \frac{dT}{T}$$

Seterusnya karena entropi pada T harus finite, maka supaya integral tidak divergen:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$$

Perubahan entropi sekitar suhu nol juga nol:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = 0$$

gunakan relasi Maxwell, didapat:

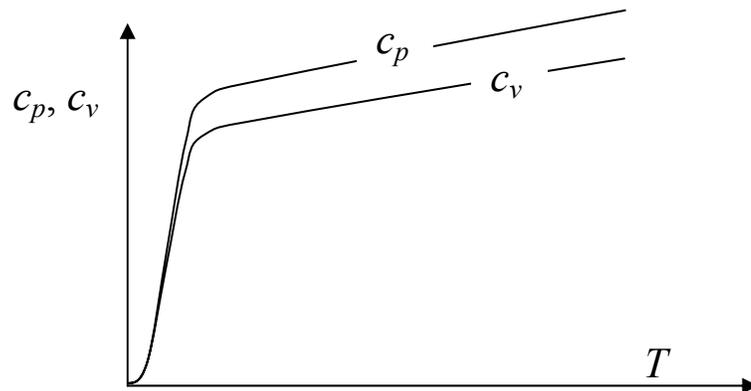
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0$$

Karena V tetap finite (bernilai tertentu) ketika $T \rightarrow 0$, maka

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0$$

Kembali ke data eksperimen:

Untuk tembaga:



Tampak bahwa C_p dan C_v akan mendekati nol bila suhu $\rightarrow 0$.

Hukum ketiga ini mempunyai implikasi bahwa tidak mungkin menurunkan suhu sistem sampai nol mutlak dengan sejumlah operasi tertentu. (Diskusi lengkap di hlm 199).

Suhu terendah yang pernah dicapai di laboratorium adalah 10^{-3} K. Sebenarnya suhu 10^{-6} K hampir dapat dicapai oleh inti tembaga yang didinginkan, namun karena kontak termal yang kurang baik (antara sistem spin inti dan kisi) sehingga seluruh sistem kisi tidak dapat mencapai suhu rendah tersebut.

Reading Assignment:

Aplikasi Termodinamika pada Sistem Sederhana
(Chapter 8, Sears-Salinger)

- Potensial Kimia
- Ketergantungan Tekanan Uap pada Tekanan Total
- Tegangan Permukaan
- Radiasi Benda Hitam
- Termodinamika Magnetik
- Penerapan Teknik