

# ASPEK TERMODINAMIKA UNTUK KESETIMBANGAN HETEROGEN

## **Kompetensi Dasar:**

Mahasiswa dapat mendeskripsikan aspek termodinamika untuk kesetimbangan heterogen

Kstbg adalah kondisi yang ada bila sifat-sifat makroskopis suatu sistem tidak berubah dengan waktu.

Misal: Ekstraksi cair-cair.

Kstbg tercapai bila pengocokan lebih lanjut dari corong pisah tidak menghasilkan penambahan %E.

Kstbg tercapai bila tidak ada perubahan lebih lanjut dari energi bebas  $G$  dari sistem pada P&T tetap.

# ASPEK TERMODINAMIKA:

$$(\Delta G)_{P,T}=0 \dots\dots\dots(2.1)$$

Jika  $G=H-TS$ , perubahan energi bebas untuk proses isothermal:

$$\Delta G= \Delta H-T\Delta S \dots\dots\dots(2.2)$$

H adalah enthalpi, S adalah entropi  
Energi bebas Gibbs G dari suatu kstbg dapat dijelaskan dengan potensial kimia

$\mu$  adalah laju perubahan kuantitas ekstensif tertentu suatu sistem, bila komponen tertentu ditambahkan.  
Potensial kimia  $i$ ,  $\mu_i$

▣  $\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{T,P,N_j} \dots \dots \dots (2.3)$

▣ Potensial kimia juga merupakan energi bebas molal parsial,  $G$ .

$$\Delta G = \sum_i G \Delta N_i \dots \dots \dots (2.4)$$

Dalam hal ini kstbg didefinisikan sebagai kondisi dimana potensial kimia dari suatu komponen adalah sama di setiap fasa.

# Jika A terpartisi di antara fasa 1 & 2 maka:

- ▣  $(\mu_A)_1 = (\mu_A)_2 \dots \dots \dots (2.5)$
- ▣ Nilai mutlak  $\mu$  dan  $G$  tidak dapat diukur, keadaan standar (simbol nol di atas) didefinisikan menurut pers:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p / p^\circ \dots \dots \dots (2.6)$$

R: tetapan gas;  $p$  &  $p^\circ$  tekanan uap. Pada keadaan standar nilai  $p^\circ = 1$  atm, maka:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p \dots \dots \dots (2.7)$$

- ▣ Spesifikasi keadaan standar **dilakukan dg hati-hati**, seperti pada Kromatografi Gas.

# Perubahan energi bebas standar pada tekanan tetap:

▣  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \dots\dots\dots(2.8)$

▣  $dP/dT = \Delta H / T\Delta V \dots\dots\dots(2.9)$

▣ Pers. (2.9) — Pers. Clapeyron:

Perubahan P terjadi seiring dg perubahan T pada berbagai perubahan fasa:

- proses meleleh
- proses menguap

- ▣  $\Delta V$ :perbedaan volum molar antara 2 fasa
- ▣  $\Delta H$ :perubahan enthalpi
- ▣ Proses penguapan:
  - Perubahan fasa cair → fasa gas
  - Nilai  $\Delta V$ =nilai volum molar parsial uap
  - Hk. Gas ideal volum 1 mol gas= $RT/P$ , sehingga pers.2.9 menjadi:

$$d(\ln P)/dT = \Delta H/RT^2 \dots \dots \dots (2.10)$$

“Pers. Clausius-Clapeyron”



$$\square \log p^\circ = -\Delta H/2,3 RT + \text{konst...}(2.11a)$$

$$\square \text{Log} \frac{(p^\circ)_a}{(p^\circ)_b} = - \frac{\Delta H}{2,3R} \left[ \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right]$$

$$= - \frac{\Delta H}{2,3R} \left[ \frac{T_b - T_a}{T_a T_b} \right] \dots\dots(2.11b)$$

# Pers. Clausius-Clapeyron:

Sbg dasar kelayakan proses destilasi & kromatografi gas-cair

- ▣ Perubahan fasa
- ▣ Sec.empirik, Hk. Trouton's:

$$\Delta H_{\text{vap}} = 21 T_{\text{boil}} \dots\dots\dots(2.12)$$

$T_{\text{boil}}$ : titik didih cairan ( $^{\circ}\text{K}$ )

Jika  $T_{\text{boil}}$  cairan diketahui maka  $\Delta H_{\text{vap}}$  dapat diduga.

# Contoh Soal:

- Titik didih n-dekana adalah  $174^{\circ}\text{C}$ . Berapa titik didih dalam destilasi vakum yang dilakukan pada tekanan 10 torr?

Jawab:

- Menetapkan nilai  $\Delta H_{\text{vap}} = 21 T_{\text{boil}}$   
 $= 21 \times 447 \text{K} \times 1 \text{cal/K}$   
 $= 9,4 \times 10^3 \text{cal}$

Menetapkan  $T_a$ :

- $$\text{Log} \frac{(p^{\circ})_a}{(p^{\circ})_b} = - \frac{\Delta H}{2,3R} \left[ \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right]$$

- $$\log 10 - \log 760 = - \frac{9,4 \times 10^3}{2,3 \times 1,97} \left[ \frac{1}{T_a} - \frac{1}{447} \right] = 318 \text{K} = 45^{\circ}\text{C}$$

Jika 2 zat memiliki  $\Delta H_{\text{vap}}$  sama maka

$$\square \text{Log} \frac{p^{\circ}_A}{p^{\circ}_B} = \frac{\Delta H}{2,3R} \left[ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] \dots\dots(2.13)$$

**Menurut ROSE, dg penggabungan pers. Troutons & Clausius-Clapeyron:**

$$\square \text{Log} \frac{p^{\circ}_A}{p^{\circ}_B} = 8,9 \frac{T_B - T_A}{T_A + T_B} \dots\dots(2.14)$$

▣ Bila  $T_b > T_a$  maka:

Komponen A lebih mudah menguap daripada komponen B

$$P_A^o / P_B^o = \alpha$$

$$\text{Log } \alpha = 8,9 \frac{T_B - T_A}{\overline{T_A - T_B}} \dots\dots\dots (2.15)$$

# HUKUM FASA

- ▣ Hk. Fasa Gibbs:

$$g=c-b+2 \dots\dots\dots(2.18)$$

- ▣  $b$ =jumlah fasa,  $c$ =jumlah komponen,  $g$ =jumlah derajat kebebasan
- ▣ Jumlah fasa menggambarkan fasa yang ada dalam sistem
- ▣ Jumlah komponen adalah jumlah minimum yang dibutuhkan untuk menyatakan komposisi sistem

# Dari Hk.Fasa Gibbs, maka:

- Dapat dicari variabel-variabel eksperimen
- Diagram fasa campuran biner banyak digunakan dalam proses destilasi. Bila berkelakuan sbg lar. ideal → berlaku Hk.

Raoult:

$$P_A = X_A P_A^\circ \dots \dots \dots (2.19)$$

$P_A$  = tekanan uap parsial zat A

$P_A^\circ$  = tekanan uap murni zat A

$X_A$  = fraksi mol zat A

- ▣ Bila kondisinya tidak ideal diperlukan faktor koreksi terhadap Hk. Raoult
- ▣ Larutan –larutan tak ideal antara lain adalah larutan yang dapat mencapai keadaan **azeotrop**.
- ▣ Bila larutan azeotrop dididihkan uapnya akan memiliki **konsentrasi yang sama seperti pada cairannya** dan **tidak terjadi proses pemisahan**.

# SOAL-SOAL LATIHAN

- ▣ Berikan contoh proses pemisahan yang mendasarkan atas proses kesetimbangan.
- ▣ Apa arti rumusan  $(\Delta G)_{P,T}=0$ , bagaimana hubungannya dengan proses kesetimbangan?
- ▣ Diketahui titik didih normal dari n-dekana 174oC. Berapakah titik didihnya jika dilakukan dengan destilasi vakum pada tekanan 15 torr? Apa keuntungan penggunaan destilasi vakum ini berdasarkan hasil perhitungan tersebut?