

# **KIMIA FISIKA I**

**NANIK DWI NURHAYATI,S.SI, M.SI**

**nanikdn.staff.uns.ac.id**

**nanikdn.staff.fkip.uns.ac.id**

**(0271) 821585**

## Hukum I dan II Termodinamika:

$$U = q + W \quad (2.1)$$

$$dU \leq T dS - P dV \quad (2.2)$$

Untuk proses reversibel:

$$dU = T dS - P dV \quad (2.3)$$

Dengan  $T dS = dQ_{rev}$  : panas yang diserap sistem

$P dV = dW_{rev}$  : usaha yang dilakukan sistem

Jika interaksi berlangsung secara irreversibel:

$$dU < T dS - P dV \quad (2.4)$$

# **ENERGI BEBAS HELMHOLTZ (A)**

Energi bebas Helmholtz (A) adalah energi termodinamik dari suatu sistem yang dapat diubah menjadi kerja pada T dan V konstan.

$$A = U - TS$$

Diferensial:

$$\begin{aligned} dA &= dU - d(TS) = dQ + dW - T dS - S dT \\ &= \cancel{T dS} - P dV - \cancel{T dS} - S dT \end{aligned}$$

Energi Bebas Helmholtz pada T dan V konstan :

$$dA = - S dT - P dV \quad (2.8)$$

Untuk sistem tertutup pada T dan V konstan:

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (2.9)$$

# ENERGI BEBAS GIBBS

Energi bebas Gibbs (G) adalah energi termodinamik dari suatu sistem yang dapat diubah menjadi usaha/kerja pada T dan P konstan.

$$G = A + PV \quad (2.10)$$

Energi bebas Gibbs mencapai nilai maksimum jika prosesnya berupa reversible process.

$$G = A + PV$$

Diferensial:

$$dG = dA + d(PV)$$

$$= -S dT - \cancel{P dV} + \cancel{P dV} + V dP$$

$$dG = -S dT + V dP \quad (2.11)$$

Untuk sistem tertutup pada T dan P konstan:

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (2.12)$$

$$dG = dH - T dS \quad G = H - TS \quad (2.13)$$

# ENTHALPY

Definisi:

$$H = U + PV$$

(2.14)

Pers. (2.3) dideferensialkan:

$$dU = T dS - P dV$$

$$dH = dU + V dP + P dV$$

Jika digabung dengan pers. (2.10):

$$dH = (T dS - P dV) + V dP + P dV$$

$$dH = T dS + V dP$$

(2.15)

Untuk sistem tertutup pada S dan P konstan:

$$dS_{H,P} \geq 0 \quad dH_{P,S} \leq 0 \quad (2.16)$$

## **SIFAT ENERGI BEBAS**

Energi bebas Helmholtz (A)

Energi bebas Gibbs (G)

# SIFAT ENERGI BEBAS

Energi bebas Helmholtz (A)

$$dA = dU - T dS$$

Persamaan 2.8

$$dA = - S dT - P dV$$

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

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

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

## SIFAT ENERGI BEBAS

Energi bebas Gibbs (G)

$$dG = dH - T dS$$

$$dG = -S dT + V dP$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

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

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

## Fungsi Gibbs terhadap Temperatur

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - T dS$$

$$S = \frac{H - G}{T}$$

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

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

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

## Fungsi Helmholtz terhadap Temperatur

$$dA = dU - T dS$$

$$dA = - S dT - P dV$$

$$S = \frac{U - A}{T}$$

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

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \frac{A - U}{T}$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T^2} \right)_V = \frac{-U}{T^2}$$

## Kerja Maksimum

$$dU \leq T dS + dW$$

$$-dW \leq -dU + T dS$$

$$| -dW | \leq -dU + T dS$$

$$|W_{maks}| = |U - TS| = |A|$$

$$dA = dU - T dS$$

# KESPONTANAN, DAN KESETIMBANGAN

---

Hukum termodinamika kedua, entropi semesta (sistem + lingkungan) selalu naik pada proses spontan dan tidak berubah pada proses kesetimbangan.

$$S_{\text{semesta}} = S_{\text{sis}} + S_{\text{ling}} > 0 \quad \text{proses spontan}$$

$$S_{\text{semesta}} = S_{\text{sis}} + S_{\text{ling}} = 0 \quad \text{proses kesetimbangan}$$

$$S_{\text{universe}} = S_{\text{sistem}} + S_{\text{lingkungan}}$$

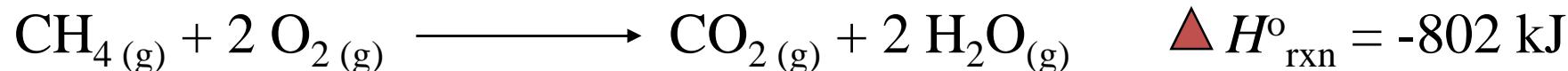
$$\text{Kesetimbangan } \Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{lingkungan}} = 0$$

$$S_{\text{sistem}} = - S_{\text{lingkungan}}$$

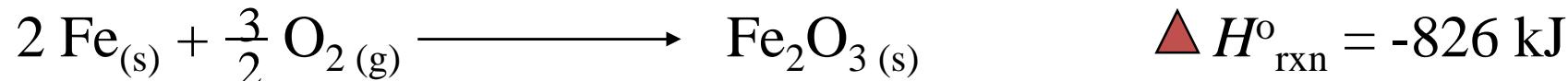
---

# Tanda dari $\Delta H$ dan Kespontanan

Semua reaksi pembakaran adalah spontan dan eksotermik:



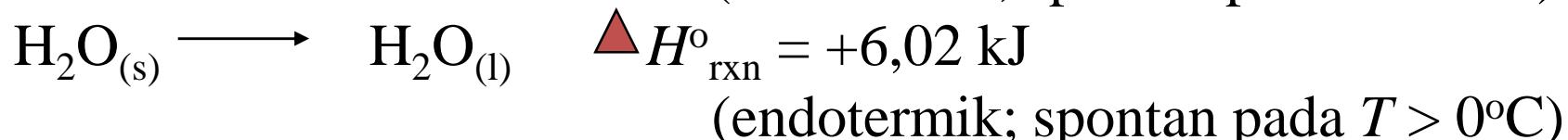
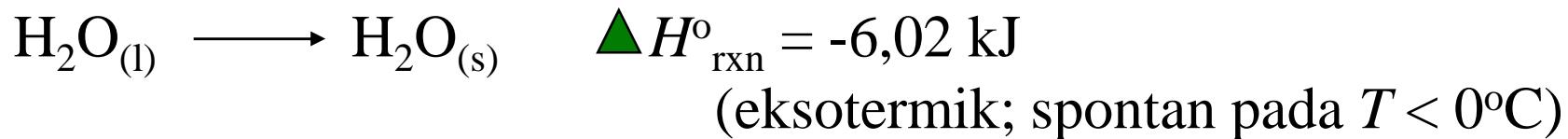
Besi berkarat secara spontan and eksotermik:



Senyawa ion secara spontan membentuk unsurnya dgn melepas kalor:



Pd tekanan normal, air membeku di bawah  $0^\circ\text{C}$  dan mencair di atas  $0^\circ\text{C}$ .  
keduanya adalah proses spontan, namun yang pertama termasuk eksotermik  
sedangkan yang kedua termasuk endotermik.



# TERIMA KASIH





mATuR  
sUwUN

