

SISTEM DAN PERSAMAAN KEADAANNYA

3.1

Keadaan seimbang mekanis : Sistem berada dalam keadaan seimbang mekanis, apabila resultan semua gaya (luar maupun dalam) adalah nol

Keadaan seimbang kimiawi : Sistem berada dalam keadaan seimbang kimiawi, apabila didalamnya tidak terjadi perpindahan zat dari bagian yang satu ke bagian yang lain (difusi) dan tidak terjadi reaksi-reaksi kimiawi yang dapat mengubah jumlah partikel semulanya ; tidak terjadi pelarutan atau kondensasi.
Sistem itu tetap komposisi maupun konsentrasinya.

Keadaan seimbang termal : sistem berada dalam keadaan seimbang termal dengan lingkungannya, apabila koordinat-koordinatnya tidak berubah, meskipun sistem berkontak dengan lingkungannya melalui dinding diatermik. Besar/nilai koordinat sistem tidak berubah dengan perubahan waktu.

Keadaan keseimbangan termodinamika : sistem berada dalam keadaan seimbang termodinamika, apabila ketiga syarat keseimbangan diatas terpenuhi. Dalam keadaan demikian keadaan koordinat sistem maupun lingkungan cenderung tidak berubah sepanjang massa. Termodinamika hanya mempelajari sistem-sistem dalam keadaan demikian.

Dalam keadaan seimbang termodinamika setiap sistem tertutup (yang mempunyai massa atau jumlah partikel tetap mis. N mole atau m kg) ternyata dapat digambarkan oleh tiga koordinat dan :

Semua eksperimen menunjukkan bahwa dalam keadaan seimbang termodinamika, antara ketiga koordinat itu terdapat hubungan tertentu :

$f(x,y,z)=0$ dengan kata lain :

Dalam keadaan seimbang termodinamis, hanya dua diantara ketiga koordinat sistem merupakan variabel bebas.

Contoh : sistem = penjumlahan gas dalam bejana. Perhatikan tiga koordinatnya P, V dan T (dari jumlah 8 yang ada). Kalau V dan T ditentukan terlebih dahulu secara bebas (misal gas dimasukkan dalam bejana tertentu, dan dipanasi sampai suhu tertentu), maka tekannya sudah memiliki nilai tertentu tidak dapat dapat kita tentukan secara bebas.

Berlaku : $f(P,V,T)=0$ disebut persamaan keadaan gas.

Beberapa sistem termodinamika (Jumlah partikel tetap) :

I. Sistem hidrostatik

Sistem hidrostatik = gas, cairan, padatan (atau campurannya) suatu zat kimiawi, tanpa memperhatikan sifat listrik dan sifat magnetiknya.

Disebut zat murni, apabila terdiri atas 1 senyawa kimiawi saja, misal H₂O

Disebut zat tak murni, apabila terdiri atas campuran atas beberapa zat murni, misalnya O₂ dan N₂.

Persamaan keadaanya : $f(P,V,T)=0$ misalnya

$PV=nRT$, disebut persamaan gas ideal

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \text{ persamaan keadaan gas van der waals}$$

$P(V - b) = RT$, persamaan keadaan gas clausius dll (lihat handb. D.Exp. Physik VIII, Vol 2 s.d 224)

II. Sistem paramagnetik

Sistem paramagnetik = gas, cairan, padatan (atau campurannya) dari zat yang bersifat paramagnetik, seperti Al, Ca, Cr, Mg dll

Atom-atom ini memiliki momen (atau dipol) magnetik $\vec{\mu}$ (atau Pm) tertentu dan karenanya merupakan magnet kecil disebut magnet elementer. Momen magnet ini bersumber pada elektron yang mengelilingi inti dalam kulit (atau subkulit) yang tidak penuh seluruhnya

Momen magnet atom dinyatakan dalam satuan (nol) SI yang disebut magneton Bohr

$$\vec{\mu} \approx 9 \times 10^{-24}$$

Pertama-tama sistem paramagnetik mamiliki suatu koordinat yakni besaran-besaran yang menyatakan kuat medan magnet luar, disebut induksi magnet \vec{B}



Tanpa \vec{B}

$$\vec{M} = \sum \frac{\vec{M}_i}{V} = 0$$



dengan \vec{B}

$$\vec{M} \neq 0$$

Tanpa \vec{B} , sepotong kristal paramagnetik tidak memiliki apa yang dinamai kemagnetan atau magnetisasi \vec{M} , karena masing-masing $\vec{\mu}$ berorientasi acak :

$$\sum \vec{\mu}_i = 0 \text{ dan } \vec{M} \cong \frac{\sum \vec{\mu}_i}{V} = 0$$

$$[\vec{M}] \cong \frac{\mu}{V} = \frac{Am^2}{m^3} = \frac{A}{m}$$

Dengan medan luar, $\sum \vec{\mu}_i \neq 0$, karena setiap magnet elementer sedapat mungkin akan berusaha menjajarkan diri dengan medan magnet luar, hingga $\vec{M} \neq 0$.

Magnetisasi \vec{M} merupakan koordinat ke-2 sistem paramagnetik

Catatan :

Pada posisi $\vec{M} // \vec{B}$, sistem memiliki energi yang minimum (sekesil-kecilnya), maka berupa susunan yang stabil diantara susunan atau orientasi lain.

Karena itu energi yang menggambarkan interaksi antara medan magnet \vec{B} dan sebuah magnet $\vec{\mu}$ adalah :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos \theta$$

$$\vec{\mu} // \vec{B} = E_{\text{pan}} = -\mu B \cos 0^\circ = -\mu B$$

$$\vec{\mu} \perp \vec{B} = E_{\perp} = -\mu B \cos 90^\circ = 0$$

$$\vec{\mu} // \vec{B} = E_{\text{a.p}} = -\mu B \cos 180^\circ = +\mu B$$

Koordinat ke-3 adalah suhu T

Penjajaran μ oleh \vec{B} ditentang oleh suhu T, karena atom-atom dalam suatu kristal senantiasa bergetar sedangkan kenaikan suhu menyebabkan getaran semakin terjadi : semakin tinggi T, makin acak orientasi $\vec{\mu}$, semakin kecil \vec{M} .

Berikut ini dibicarakan beberapa persamaan keadaan zat paramagnetik.

Teori langevin

Menghasilkan persamaan keadaan :

$$M = n \mu L(x)$$

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}, \text{ dan } \dots\dots$$

$$x = \frac{\mu B}{k T}; n = \frac{N}{V}$$

Persamaan keadaan langevin ini tidak begitu sesuai dengan keadaan.

Teori brilouin

Brilouin dengan menggunakan teori kuantum dan fisika statistik mendapatkan persamaan keadaan :

$$M = n \mu g B(x)$$

$$B(x) = \frac{2J+1}{1} \coth \frac{g(2J+1)}{2} x - \frac{1}{2} \coth \frac{gx}{2}$$

$$x = \frac{\mu B}{k T}; g \text{ dan } J \text{ adalah konstanta fisika atom tertentu.}$$

n seperti dalam rumus langevin adalah jumlah magnet elementer persatuan volum

Untuk keadaan fisis dengan $x = \frac{\mu B}{k T} \ll 1$, maka kedua fungsi L(x) maupun B(x)

menghasilkan :

$$M = n \mu \frac{x}{3} = \frac{n \mu^2 B}{3k T} \text{ disebut persamaan Currie } M = c \frac{R}{T}$$

III. Sistem dielektrik

Apabila zat dielektrik dimasukkan dalam medan magnet \vec{E} , terjadilah polarisasi atom (atau molekul) didalamnya, yakni karena imbas medan listrik luar itu, pusat muatan positif inti dan elektron atom tidak lagi berimpit,



Melainkan agak tegeser, hingga atom (molekul) menyerupai dipol listrik kecil.

Benda dielektrik secara keseluruhan memiliki apa yang disebut polarisasi \vec{P} , yang secara termodinamis merupakan salah satu koordinat sistem dielektrik.

Koordinat yang lain tentunya medan listrik \vec{E} , karena mereka saling mempengaruhi.

IV. Dawai tegang

Dawai yang diberi tegangan juga dapat dilihat sebagai suatu sistem termodinamika. Adapun koordinat-koordinatnya (besaran yang ikut menentukan keadaannya) ialah

σ : Tegangan dalam kawat (N)

L : panjang kawat (m)

T : Suhu (K)

Persamaan keadaannya : misalnya : $\sigma = \text{konst.} (L - L_0) f(T)$

Yang tak lain adalah hukum hooke : $\frac{F}{A} = E \frac{L - L_0}{L_0}$

f(T) : fungsi suhu yang rumit

V. Selaput tipis (thin layer), misalnya minyak diatas air

Apabila dilihat sebagai sistem termodinamika, maka besaran yang ikut menentukan keadaannya ialah :

γ : Tegangan permukaan $\frac{N}{m} = \frac{J}{m^2}$

A : luas lapisan m^2

T : suhu K

VI. Sel listrik (aki)

Sebagai sistem termodinamika, koordinatnya ialah :

ε : ggl antara kedua kutub (V)

Z : Muatan pada kedua kutub ©

T : Suhu dengan persamaan (K)

$$\varepsilon - \varepsilon_{20} = \alpha(t - 20^{\circ}) + \beta(t - 20^{\circ})^2 + \gamma(t - 20^{\circ})^3$$

Definisi koordinat intensif adalah koordinat yang besarnya tidak bergantung pada ukuran sistem;

Koordinat ekstensif adalah koordinat yang besarnya ditentukan ukuran sistem

	Int	Ekst
Sistem hidrostatis	P, T	V
Sistem paramagnetik	\vec{B} , T	\vec{M}
Zat dielektrik	$\vec{\varepsilon}$, T	\vec{P}
Dawai tegang	σ , T	L
Selaput tipis	γ , T	A
Sel listrik	ε , T	Z

3.2

Perhatikan sistem hidrostatis dengan persamaan keadaan $f(P, V, T) = 0$. Apabila V di anggap variabel tak bebas (secara fisis ini lebih bermakna daripada beranggapan P ataupun T sebagai variabel tak bebas), persamaan diatas dapat ditulis :

$$V = V(T, P) \text{ sehingga } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$: Perubahan volum apabila suhu diubah sebanyak dT sedangkan P dijaga tetap

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$: Perubahan volum apabila suhu diubah sebanyak dP sedangkan T dijaga tetap

dV : Perubahan volum apabila suhu dan tekanan diubah = perubahan total volum
Maka dari itu, persamaan (3-8) sebenarnya menggambarkan suatu proses yang dialami sistem, yakni dimana keadaan sistem berubah dari keadaan semula (P, V, T) menjadi keadaan ($P+dP, V+dV, T+dT$). Karena perubahan yang dialami ini kecil-kecil saja, maka disebut proses infinit.

Perhatikan dua besaran fisis penting berikut ini :

$\beta_P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$: Perubahan relatif volume apabila suhu diubah sedangkan tekanan tidak.

: disebut koefisien muai kubik (Isobarik); bersatuan K^{-1} .

$k_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$: Perubahan relatif volum apabila tekanan diubah, sedangkan suhu

tidak.

: disebut kompreibilitas (Isotermik); satuan Pa^{-1} .

Perhatikan tanda 'minus' pada definisi. Mengapa tanda ini disisipkan ?

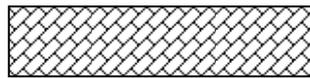
Ada besaran ke-3 yang penting

$K = \frac{1}{k} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$: Modulus volum/benda (dahulu berlambang B); bersatuan Pa

Catatan

- Besaran-besaran diatas jelas merupakan fungsi koordinat, tetapi dalam batas-batas perubahan yang tidak terlalu besar, mereka sering boleh dianggap konstanta
- Apa arti fisis apabila sesuatu perubahan zat memiliki besaran-besaran tersebut besar sekali ? kecil sekali ? nol ?
- Besaran-besaran ini dapat ditentukan lewat eksperimen
- Carilah β, k dan K untuk beberapa sistem dari buku

β dan k sebagai fungsi variabel



Secara umum

β naik dengan naiknya suhu, tetapi menurun terhadap tekanan.

K naik sedikit dengan naiknya suhu, tetapi menurun terhadap tekanan.

Dapatkah anda kemukakan sebab-sebab fisis perilaku β dan k ini ?

Soal : gas pada tekanan tetap P_0 dipanaskan dari T_1 ke T_2 . Berapakah perubahan volum yang terjadi ? Cari ungkapan matematikanya

Jawab

Karena ΔV yang dicari, persamaan keadaan gas kita tulis sebagai :

$V=V(P,T)$.

Maka : $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P dP$

Karena P tetap, maka $dP=0$ hingga :

$$dV_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \rightarrow V_{P=P_0} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

Integrasi ini dapat diselesaikan apabila :
 $V=V(P,T)$ diketahui (Persamaan keadaan)

Misalkan untuk gas ideal : $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_0} = \frac{nR}{P_0} (T_2 - T_1)$

Contoh : $\frac{1}{2,1}$ mol gas ideal pada tekanan tetap 1 atm mengalami kenaikan suhu sebesar

10 kelvin

Berapakah perubahan volumenya ?

Jawab

$n = \frac{1}{2,1}$ mol, dengan $R=8,4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ dan $P_0 = 1 \text{ atm} \cong 100 \text{ kpa}$ diperoleh

$$\Delta V = \frac{8,4}{(2,1)(100 \times 10^3)} (10) \approx 10^{-4} \text{ m}^3$$

3.3

Sudah kita pelajari bahwa dengan mengetahui persamaan keadaan, maka diferensiasi parsial dapat kita cari.

Sebaliknya, apakah persamaan keadaan dapat diperoleh dari pengetahuan tentang diferensial parsial ?

Dapat ! asal yang diketahui adalah 2 diferensial parsial yang merupakan pasangan

Contoh :

Dari sistem kimiawi diketahui $\beta = \frac{3aT^2}{V}$ dan $k = \frac{b}{V}$ dimana a dan b adalah tetapan. (apa satuannya ?)

Karena $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ dan $k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ lah yang diketahui, maka jelas variabel bebas

adalah T dan P, hingga persamaan keadaan yang kita peroleh dengan mengadakan integrasi parsial akan berbentuk :

$$V=V(T,P)$$

Solusi berjalan sebagai berikut

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{3aT^2}{V}, \text{ maka } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 3aT^2$$

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{b}{V}, \text{ maka } \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -b$$

Kita periksa dahulu apakah syarat euler terpenuhi ! Bila tidak, maka persamaan keadaan tidak ada, jadi tidak perlu kita cari.

Apabila syarat Euler terpenuhi, maka $V=V(T,P)$ harus dapat ditemukan

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T (3aT^2) = 0 \\ \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P (-b) = 0 \end{aligned} \right\} \text{ Sama}$$

Euler terpenuhi, maka persamaan keadaan $V=V(T,P)$ dapat dicari.

Ada tiga jalan mendapatkan persamaan keadaan :

Cara 1 : dengan mengintegrasikan salah satu diferensial parsial

Misalnya $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 3aT^2 \rightarrow [dV = 3aT^2 dT]_P \rightarrow \int dV_P = 3a \int T^2 dT$ Ini disebut diferensial parsial

$V = aT^3 + f(P \text{ saja}) + C_1$, dimana $f(P)$ adalah suatu fungsi dari P saja, yang masih harus kita tentukan dan C_1 adalah konstanta.

(Apa satuannya ?)

dari V ini dapat diperoleh $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{df}{dP}$, maka $=-b$ hingga $df=-b$ atau $f=-bP+C_2$. ini

diisikan dalam fungsi V diatas, maka :

$V=aT^3-bP+C_1+C_2=aT^3-bP+C_3$. Apa satuan C_3 ?

Catatan :

Hasil suatu pengintegrasian tanpa batas selalu dapat dicek kembali apakah betul atau tidak, dengan mendiferensiasi kembali. Kita dapat juga mulai dengan diferensial parsial yang lain :

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -b \rightarrow [dV = -b dP]_T$. Setelah diintegrasikan, dihasilkan $V=-bP+aT^3+C_6$ tepat sama

dengan tadi, kecuali mungkin nilai konstantanya. Apa satuan dari konstanta C_6 ?.

Cara 2 : mengintegrasikan kedua diferensial parsial dan membandingkan hasilnya untuk identifikasi

$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{3aT^2}{V}$, maka $[dV = 3aT^2 dT]_P$; setelah diintegrasikan diperoleh

$V = aT^3 + f(P) + C_7$. Dilain fihak :

$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{b}{V}$, maka $[dV = -b dP]_T$; pengintegrasian menghasilkan : $V=-$

$bP+g(T)+C_8$.

Kedua fungsi diatas haruslah sama, bahkan identik. Dapatlah disimpulkan bahwa $f(P)=-bP$ dan $g(T)=aT^3$ dan $C_7=C_8=C_9$ hingga persamaan keadaan yang dicari itu ialah :

$V=aT^3-bP+C_9$ seperti tadi.

Cara 3 : Mengintegrasikan dV antara titik (T_i, P_i) ke titik (T, P) melalui jalan yang menguntungkan, yang dapat dipilih sendiri. Hal ini diperkenankan, karena dV telah terbukti adalah diferensial eksak.

Misalkah dipilih jalan yang terdiri atas dua cabang :

$$(T_i, P_i) \xrightarrow{(1)} (T, P_i) \xrightarrow{(2)} (T, P)$$

Cabang pertama adalah proses isobarik, sedangkan cabang kedua menggambarkan proses isotermik.

$$\begin{aligned} \int_{T_i, P_i}^{T_P} dV &= \int_{T_i, P_i}^{T_P, P_i} dV + \int_{T_i, P_i}^{T_P} dV, \text{ isikan } dV = V(\beta dT - kdP) \\ &= \int_{T_i, P_i}^{T_P, P_i} V(\beta dT - KdP) + \int_{T_i, P_i}^{T_P} V(\beta dT - kdP) \\ &= \int_{T_i, P_i}^{T_P, P_i} 3aT^2 dT + - \int_{T_i, P_i}^{T_P} b dP = (aT^3 - aT_i^3) + (-bP + bP_i) \end{aligned}$$

atau $V(T, P) - V(T_i, P_i) = (aT^3 - bP) - (aT_i^3 - bP_i)$. Dapat disimpulkan $V(T, P) = aT^3 - bP + C$ seperti diatas.

Contoh diferensial tak eksak : fungsi tak dapat ditentukan

$$\underbrace{dP = ydx - xdy}_{\text{tidak memenuhi syarat Euler}}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_y = y \rightarrow dP_y + ydx \rightarrow P = yx + f(y) + C_1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_x = x \rightarrow dP_x = -xdy \rightarrow P = -yx + g(x) + C_2$$

identifikasi :

C_1 boleh dianggap adalah $C_2 f(y)$ dan $g(x)=0$, tetapi tak mungkin $xy=-xy$