

Bab X

10.1

Zat murni adalah zat yang terdiri atas suatu senyawa kimia tertentu, misalnya CO_2 dalam bentuk gas, cairan atau padatan, atau campuran daripadanya, tetapi tidak merupakan campuran dengan zat murni lain misalnya : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. sistem yang dibicarakan selalu dianggap berupa zat murni.

Dalam keadaan keseimbangan termodinamika, sistem, misalnya suatu gas, digambarkan oleh tiga koordinat P, V dan T, yang tidak berubah dengan berubahnya waktu. Antara ketiga koordinat itu ternyata (terbukti dari eksperimen-eksperimen) ada hubungan tertentu, yang dinamakan persamaan keadaan sistem, dalam hal ini : $f(P, V, T) = 0$

CONTOH :

$$PV = nRT$$

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

$$V - b = \frac{RT}{P} - \frac{a}{T^n}$$

$$P = \frac{RT(1 - \varepsilon)V^2}{(v + b)} - \frac{A}{v^2}$$

dengan,

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right)$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right)$$

$$\varepsilon = \frac{c}{vT^3}, \text{ dll}$$

Gas yang memenuhi persamaan (10.1a) disebut gas ideal, selanjutnya gas van der Waals, gas Callender, dan gas Beattie-Bridgeman. Ada puluhan persamaan pernah diajukan untuk menggambarkan gas dalam keadaan tertentu.

Dalam ruang P, V, T (Dengan sumbu-sumbu saling tegak lurus), persamaan keadaan berupa permukaan, yang pada umumnya tidak sederhana bentuknya. Lihat gambar pada halaman 113, Gambar (a) dan (b).

Perlu diingat, bahwa setiap titik pada permukaan tersebut melukiskan suatu keadaan keseimbangan sistem, karena titik itu menentukan P, V dan T yang bersangkutan. Karena itu, suatu kurva dalam ruang P, V dan T pada permukaan tersebut melukiskan suatu proses kuasistatik tertentu, sebab suatu kurva adalah garis penghubung titik-titik dari titik awal I sampai titik akhir f, sedangkan setiap titik menggambarkan keadaan keseimbangan.

Gambar

Keadaan agregasi dan fase zat murni

Seperti telah diketahui setiap zat mempunyai tiga keadaan agregasi atau fase, asal P dan T sesuai. (dalam hal ini V tidak berperan, karena berupa besaran ekstensif). Fase gas kita dapatkan pada P rendah dan T tinggi, sedangkan fase cair pada P yang lebih tinggi dan suhu lebih rendah.

Gambar c menunjukkan diagram P, V dan T suatu zat murni dengan fase-fasenya. Apabila gambar (a) dan (b) dibandingkan dengan gambar (c), maka terlihat bahwa gambar (a) bagian tertentu dari gambar (c), yakni bagian pada T tinggi, sedangkan gambar (b) adalah bagian gambar (c) untuk T yang lebih rendah.

Agar diperoleh gambaran jelas tentang sikap zat murni terhadap perubahan koordinat, digunakan diagram berdimensi dua saja, yakni perubahan irisan permukaan $f(P, V, T) = 0$ dengan bidang datar tegak lurus suatu sumbu. Misalnya : Irisan dengan bidang datar $T = T_1$ (=Tegak lurus sumbu T di

titik T_1) menghasilkan kurva yang dikenal sebagai kurva isoterm T_1 dalam diagram P-V. irisan dengan bidang $T=T_2$ menghasilkan isoterm T_2 , dan seterusnya.

Gambar

Biasanya isoterm-isoterm ini dikumpulkan pada satu diagram P-V sana, dengan kata lain, irisan-irisan permukaan $f(P,V,T) = 0$ diproyeksikan pada bidang P-V untuk harga-harga T tertentu. Hasilnya adalah suatu jaringan isoterm. Lihat gambar (e)

Begitu pula irisan permukaan $f(P,V,T) = 0$ dengan berbagai V tertentu dapat diproyeksikan pada bidang P-T. Ini menghasilkan jaringan Isokhor, yang dikenal sebagai diagram fase. Lihat gambar (d). Dan jika diproyeksikan pada bidang V-T, irisan permukaan $f(P,V,T) = 0$ dengan bidang $P=\text{nilai tertentu}$, menghasilkan jaringan isobar dalam diagram V-T. namun diagram ini tidak begitu dipakai. Kita akan membicarakan lebih lanjut diagram P-V untuk zat CO_2

Gambar pada halaman 115 adalah jaringan isoterm pada diagram P-V untuk zat murni CO_2 .

- a : Zat dalam fase uap tak jenuh
- b : Kompresi Isotermik, uap menjadi semakin jenuh.
- b : Uap jenuh mulai mengembun
- bc : Pengembunan semakin terjadi. Proses ini selain bersifat isotermik, juga bersifat isobarik. Inilah ciri khas perubahan fase. Sepanjang garis bc, uap jenuh dan cairan berkoeksistensi, fraksi uap jenuh semakin kecil
- c : semua uap telah mengembun
- cd : Kompresi isoterm pada cairan. Diperlukan tekanan besar sekali untuk memperkecil volum cairan.

Gambar

Pertanyaan : Bagaimanakah mendapatkan kompreibilitas k dari diagram ?

I : daerah uap (tak jenuh)

II : Daerah cairan

III : Daerah koeksistensi uap jenuh dan cairan

IV : Daerah gas

Daerah padatan tidak tampak pada gambar ini ; terdapat jauh di bagian bawah

Kr : titik kritis, yang menggambarkan keadaan kritis gas ; P_{kr} , V_{kr} , T_{kr} . Titik (atau lebih tepat keadaan) kritis memiliki arti fisis sebagai berikut :

“ Apabila gas dikompresi secara isotermik pada suhu T_2 , seluruh uap dengan serempak akan menjadi cairan pada tekanan tertentu yakni P_{kr} ; sedangkan apabila di kompresi isotermik pada suhu diatas T_{kr} , uap tidak mungkin dicairkan”

Perhatikan bahwa P_{kr} dan T_{kr} , volum cairan (Permol) dan volum uap yang sama, sehingga

kerapatan juga sama : $\rho_{kr, U} = \rho_{kr, C}$.

$$f(P_{kr}, T_{kr}, V_{kr}) = 0 \rightarrow P = \frac{RT_{kr}}{V_{kr}} - \frac{a}{V_{kr}^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{kr} = 0 \rightarrow -\frac{RT_{kr}}{(V_{kr} - b)^2} + \frac{2a}{V_{kr}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{kr} = 0 \rightarrow -\frac{2RT_{kr}}{(V_{kr} - b)^3} + \frac{6a}{V_{kr}^4} = 0$$

$$\text{Maka nisbah } \frac{RT_{kr}}{P_{kr} V_{kr}} = \frac{8}{3} = 2,76 \text{ adlah ciri suatu gas van der waals}$$

Persamaan ini yang disebut persamaan karakteristik sistem dapat dipakai untuk menentukan sifat gas tersebut.

Buktikan untuk gas ideal, nisbah diatas adalah 1

Diagram P-T atau diagram fase murni

Selain diagram P-V (yang juga disebut diagram kerja), digram P-T cukup penting artinya. Lihat gambar sebelah.

Gambar

I : Daerah uap (Tidak jenuh)

II : Daerah Cairan

III : Daerah koeksistensi uap –cairan disebut kurva kondensasi (Embun)

IV : Daerah gas

V : Daerah padatan

VI : Daerah koeksistensi padat-uap, disebut kurva sublimasi

Kr : Titik kritis

Tr ; titik tripel

Arti fisis titik tripel : Pada P_{tr} dan T_{tr} (atau T_3) ketiga fase berkoeksistensi

Untuk zat H_2O murni :

T_3 : 273,16 K

P_3 : 4,58 mmHg

10.2

Sudah diketahui suatu sistem hidrostatis, misalnya gas, memiliki sejumlah koordinat, yakni besaran yang dapat memberi gambaran tentang keadaan makroskopiknya. Sudah diperkenalkan P, V, T dan S . sudah diketahui bahwa keadaan sistem dapat dituliskan dengan dua koordinat yang bebas dengan kata lain : setiap koordinat dapat dinyatakan sebagai fungsi dari dua koordinat yang lain. Untuk P, V dan T misalnya berlaku : $f(P, V, T) = 0$ disebut persamaan keadaan sistem

Adanya persamaan keadaan ini berarti, bahwa antara ketiga koordinat itu hanya dua diantaranya yang merupakan variabel bebas. Jadi persamaan 10/3 dapat dilihat sebagai : $P = P(V, T)$ atau $V = V(T, P)$ atau $T = T(P, V)$

Selain itu kita berkenalan dengan besaran fisis yang disebut entropi, yang menurut definisinya ialah :

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Ternyata dS adalah diferensial eksak, jadi $\oint dS = 0$ dengan kata lain : Fungsi entropi adalah suatu fungsi keadaan (State Function), dapat dinyatakan sebagai fungsi dari dua koordinat sistem. Jadi dapat dianggap :

$S = S_1(T, V)$ atau $S = S_2(V, P)$ atau $S = S_3(P, T)$

Kalau dipikirkan sejenak, dapatlah disimpulkan bahwa : "Antara ke-4 besaran P, V, T dan S , setiap besaran dapat dinyatakan sebagai fungsi dari dua besaran lainnya".

Pertanyaan :

- Ada berapa fungsi yang mungkin
- Maka, ada berapa diferensial parsial yang dapat dibentuk
- Apa arti fisis masing-masing diferensial itu ?

Energi dalam U

Melalui hukum ke-1 telah diperkenalkan suatu besaran yakni energi dalam sistem U sebagai berikut :

$$\Delta U = +W_{ad}$$

ΔU adalah perubahan energi dalam sistem pada suatu kerja luar adiabatik. Karena semua eksperimen menunjukkan bahwa W ada tidak bergantung pada jalang yang ditempuh, maka ini berarti bahwa U adalah suatu state function

Jadi : U = fungsi dari dua koordinat (yang mana saja)

Meskipun demikian, U memiliki apa yang dinamakan koordinat alami. Yakni S dan V .

Ini dapat dilihat dari hukum ke-1 : $dU = dQ - PdV$

Kalau prosesnya bersifat reversibel, maka hukum alam ini dapat ditulis :

$dU = TdS - PdV$, maka nyatalah $U = U(S, V)$

$$\text{juga diperoleh } \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \text{ dan } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$

Ternyata bahwa sifat-sifat zat murni selain dapat dilukiskan melalui fungsi U ini, dapat juga dilukiskan melalui tiga fungsi energi lain, yakni H Entalpi, F (atau A) yakni energi bebas Helmholtz dan G energi bebas Gibbs. Ketiga energi ini merupakan fungsi keadaan. Jadi merupakan fungsi dari dua koordinat, yang bersama fungsi U mereka disebut potensial termodinamika suatu sistem, masing-masing menonjolkan sifat tertentu suatu proses
 “Setiap diantara P,V,T,S,U,H,F dan G dapat dinyatakan sebagai fungsi dari dua besaran lain” (Ini semata-mata karena sistem kita adalah sistem dengan n yang tetap).

Pertanyaan :

- Ada berapa fungsi yang mungkin ?
- Ada berapa diferensial parsial ?
- Tidak semuanya mempunyai arti fisis yang penting, hanya beberapa saja yang demikian.

Walaupun 10.7 benar, namun, seperti halnya dengan U, potensial termodinamika lain juga memiliki koordinat alamnya, yakni :

S dan P untuk H, T dan V untuk F, P dan T untuk G, serta S dan V untuk U.

Entalpi H

Definisi : $H \equiv U + pV$ $dH = dU + pdV + Vdp$

Dari hukum ke-1, proses reversibel : $TdS = dU + pdV$, maka $dH = dU + Vdp$, nyata bahwa untuk H,

maka S dan p merupakan koordinat alamnya : $H = H(S,p)$, dan nyata pula : $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$ dan

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$; Lebih penting lagi dapat dibuktikan bahwa dH adalah diferensial eksak

H = Fungsi keadaan

Mengapa orang mendefinisikan besaran entalpi ini ? Sebab-sebabnya banyak terdapat di bidang kimia dan fisika. Dalam termodinamika entalpi diperlukan untuk menerangkan proses penting : ‘Throttling Process’.

Energi bebas Helmholtz F atau A

(Apa sebabnya disebut energi bebas dapat dibaca dalam buku sears p 178)

Definisi : $F \equiv U - TS$ $\rightarrow dF = dU - TdS - SdT$

Dari hukum ke-1 proses reversibel : $dU - TdS = -pdV$, maka $dF = -pdV - SdT$

Nyatalah $F = F(V,T)$ dengan $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ dan $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$

Energi bebas Helmholtz didefinisikan, karena banyaknya proses kimia berlangsung pada T dan V tetap (Isotermik-Isokhorik), maka energi bebas Helmholtz pada akhir proses demikian sama dengan nilai pada awal proses.

Perhatikan, bahwa apabila kita mengetahui p maupun S sebagai fungsi dari V dan T, maka kedua diferensial parsial F kita ketahui, hingga fungsi F sendiri dapat dicari dengan jalan integrasi.

Energi bebas Gibbs G

Definisi : $G \equiv H - TS$

Apabila proses bersifat reversibel, maka $dH - TdS = Vdp$, hingga diperoleh : $dG = Vdp - SdT$

Nyatalah bahwa $G = G(p,T)$, yakni p, dan T adalah koordinat alami G, dengan :

$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ dan $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

Pada perubahan fase, T tidak berubah dan mudah dibuat bahwa p juga tidak berubah (perubahan fase pada udara luar). Untuk proses-proses isotermik – isobarik demikian, energi bebas Gibbs tidak berubah. (*)

Bahwasanya dU, dH dan dG merupakan diferensial eksak, dapat dibuktikan dengan menerapkan syarat Euler, misalnya dalam hal gas ideal

(*) Jika energi bebas Gibbs per mole untuk fase gas dinyatakan sebagai g_{gas} , untuk fase cair sebagai g_{cair} , dan untuk padat sebagai g_{padat} , maka :

- Persamaan kurva sublimasi adalah $g_{\text{gas}} = g_{\text{padat}}$
- Persamaan kurva embun atau uap $g_{\text{gas}} = g_{\text{cair}}$, dan
- $g_{\text{cair}} = g_{\text{padat}}$ menggambarkan kurva leleh atau kurva pencairan

(**) Mengapa U, H, F dan G disebut potensial termodinamika ?

Ingat : $E = - \frac{d}{dx} V$; $F = - \frac{d}{dx} U$; dan Berat $= - \frac{d}{dr} U$

Gaya = - Gradien potensial

Disini juga dapat ditemukan hal yang serupa :

$\frac{d}{d(\text{koord})}$ Potensial = Besaran Termodinamika