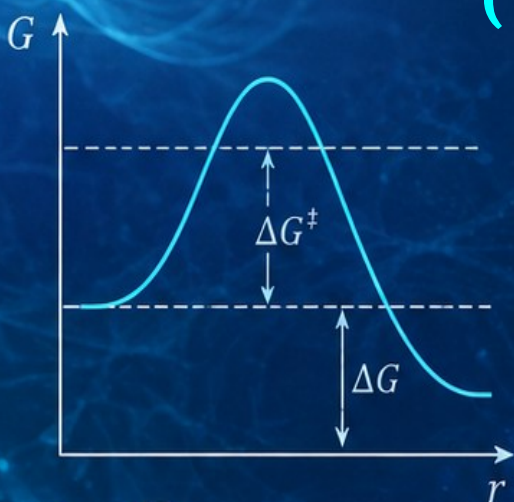


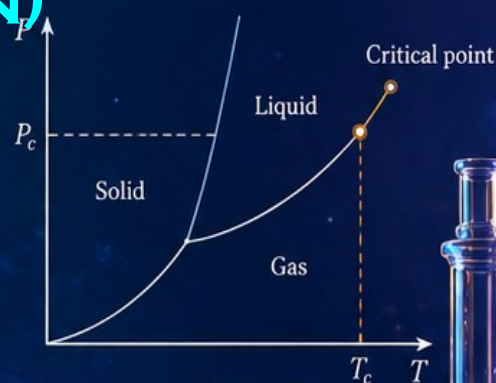
KIMIA FISIKA 1

(TERJEMAHAN)



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$PV = nRT$$



KASMUI

KIMIA FISIKA 1

*Konsep Dasar, Gas, Fase Terkondensasi, dan
Termodinamika*

KASMUI

Disusun dengan merujuk konseptual dokumen Physical Chemistry (Castellan)

CATATAN PENYUSUNAN

Buku ini merupakan penyusunan orisinal dalam bahasa Indonesia yang mengikuti cakupan konsep dan pola penyajian akademik dari dokumen sumber *Physical Chemistry* (Castellan). Uraian, contoh, gambar, tabel, latihan, dan pembahasan ditulis kembali secara mandiri untuk tujuan pembelajaran.

Struktur materi difokuskan pada bagian yang benar-benar tersedia dalam berkas sumber, yaitu konsep dasar kimia, sifat gas, gas riil, teori kinetik, fase cair dan padat, serta termodinamika sampai entropi dan hukum ketiga. Persamaan ilmiah ditulis sebagai notasi matematika standar dan semua ilustrasi dalam buku ini dibuat ulang sebagai diagram konseptual atau grafik baru.

KATA PENGANTAR

Kimia fisika menempati posisi penting karena mempertemukan bahasa kimia dengan prinsip-prinsip fisika dan matematika. Besaran seperti tekanan, temperatur, energi, entalpi, dan entropi bukan sekadar simbol dalam persamaan; semuanya merupakan cara kuantitatif untuk menjelaskan mengapa suatu sistem memiliki keadaan tertentu, bagaimana keadaan itu berubah, dan apa batas yang harus dipenuhi oleh perubahan tersebut. Buku ini disusun untuk membantu mahasiswa membangun cara berpikir tersebut secara bertahap dan konsisten.

Bagian awal buku mengingatkan kembali konsep-konsep dasar yang sering dianggap sederhana tetapi justru menentukan ketelitian analisis: klasifikasi materi, massa molar, jumlah zat, stoikiometri, serta Sistem Internasional. Selanjutnya pembahasan bergerak menuju hukum-hukum empiris gas, persamaan gas ideal, campuran gas, dan distribusi barometrik. Pada tahap ini mahasiswa dilatih untuk membaca persamaan sebagai hubungan antarvariabel keadaan dan selalu menyebutkan kondisi yang dipertahankan tetap.

Setelah model gas ideal dikuasai, buku beralih ke gas riil dan teori kinetik molekular. Penyimpangan dari idealitas dijelaskan melalui faktor kompresibilitas, persamaan van der Waals, keadaan kritis, dan prinsip keadaan bersesuaian. Teori kinetik kemudian memperlihatkan bagaimana tekanan dan temperatur dapat dihubungkan dengan gerak molekul, distribusi kecepatan Maxwell, energi translasi, ekipartisi, dan efek kuantisasi terhadap kapasitas kalor.

Pembahasan fase cair dan padat memberi konteks bagi gaya antarmolekul, perubahan fase, tekanan uap, pemuaian, kompresibilitas, serta perbedaan struktur antar fase. Kerangka ini menjadi landasan untuk memasuki termodinamika: hukum ke-nol, hukum pertama, kerja dan kalor, energi dalam, entalpi, kapasitas kalor, proses adiabatik, termokimia, hukum Hess, entalpi ikatan, dan kalorimetri.

Dua bab terakhir menempatkan hukum kedua, entropi, dan hukum ketiga dalam satu alur konseptual. Mesin Carnot digunakan untuk menunjukkan batas efisiensi yang tidak dapat dilampaui oleh mesin nyata. Entropi kemudian diperkenalkan sebagai fungsi keadaan dan diperluas melalui hubungan diferensial, perubahan pada gas ideal, entropi reaksi, interpretasi statistik $S = k \ln \Omega$, serta entropi pencampuran. Dengan pendekatan ini mahasiswa diharapkan memahami bahwa termodinamika merupakan disiplin tentang kendala dan kemungkinan, bukan hanya kumpulan rumus.

Setiap bab dilengkapi tujuan pembelajaran, tabel ringkas, gambar atau grafik yang dibuat ulang, contoh analisis, rangkuman, dua puluh soal latihan, jawaban dan pembahasan langkah demi langkah, serta soal pengembangan. Bagian latihan sengaja memadukan pertanyaan konseptual, interpretasi persamaan, analisis

eksperimen, dan perhitungan numerik agar kemampuan yang berkembang tidak berhenti pada hafalan.

Buku ini diharapkan menjadi bahan belajar yang dapat dibaca secara mandiri maupun digunakan dalam perkuliahan. Pembaca dianjurkan tidak hanya mengikuti contoh hitungan, tetapi juga melakukan pemeriksaan satuan, menilai asumsi, membuat sketsa grafik, dan membandingkan prediksi model dengan perilaku sistem nyata. Kritik dan koreksi ilmiah selalu penting karena kualitas buku ajar ditentukan oleh ketepatan konsep sekaligus kemudahan pembaca membangun pemahaman yang dapat dipertanggungjawabkan.

Semarang, Agustus 2026

Penyusun,

Kasmui

PETUNJUK PENGGUNAAN BUKU

Gunakan urutan bab sebagai jalur belajar utama. Konsep pada bab gas dan teori kinetik menjadi prasyarat penting untuk memahami makna kerja, kalor, energi, dan entropi. Apabila suatu rumus digunakan, tuliskan terlebih dahulu sistem, kondisi proses, variabel yang diketahui, serta satuannya.

Setiap persamaan perlu dibaca secara fisis. Misalnya, $pV=nRT$ tidak hanya dipakai untuk mencari satu variabel yang hilang, tetapi juga menunjukkan bagaimana tekanan berubah terhadap volume pada T dan n tetap. Kebiasaan menyebutkan kendala proses akan mencegah penggunaan persamaan pada kondisi yang tidak sesuai.

Pada bagian latihan, kerjakan pertanyaan terlebih dahulu tanpa melihat pembahasan. Setelah itu bandingkan langkah penyelesaian, bukan hanya jawaban akhir. Pada soal numerik, pemeriksaan satuan, orde besaran, dan tanda merupakan bagian dari jawaban yang benar. Soal pengembangan dapat digunakan untuk diskusi, proyek kecil, atau tugas literatur.

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	4
PETUNJUK PENGGUNAAN BUKU	6
BAB 1 BEBERAPA KONSEP KIMIA FUNDAMENTAL.....	12
1.1 PENDAHULUAN.....	12
1.2 JENIS-JENIS MATERI.....	12
1.3 JENIS-JENIS ZAT	12
1.4 MASSA ATOM DAN MASSA MOLAR.....	13
1.5 SIMBOL DAN RUMUS	14
1.6 MOL	15
1.7 PERSAMAAN KIMIA	15
1.7.1 Stoikiometri	16
1.7.2 Kapasitas Kemajuan Reaksi.....	17
1.8 SISTEM SATUAN INTERNASIONAL, SI.....	18
BAB 2 SIFAT-SIFAT EMPIRIS GAS	20
2.1 HUKUM BOYLE; HUKUM CHARLES	20
2.2 MASSA MOLAR GAS. HUKUM AVOGADRO; HUKUM GAS IDEAL	23
2.2.1 Catatan tentang Satuan.....	24
2.3 PERSAMAAN KEADAAN; SIFAT EKSTENSIF DAN INTENSIF	25
2.4 SIFAT-SIFAT GAS IDEAL.....	27
2.5 PENENTUAN MASSA MOLAR GAS DAN ZAT MUDAH MENGUAP.....	30
2.6 CAMPURAN; VARIABEL KOMPOSISI.....	32
2.7 PERSAMAAN KEADAAN CAMPURAN GAS; HUKUM DALTON.....	33
2.8 KONSEP TEKANAN PARSIAL.....	35
2.9 HUKUM DISTRIBUSI BAROMETRIK.....	37
2.9.1 Distribusi Partikel dalam Larutan Koloid	41
PERTANYAAN	42
SOAL.....	42
BAB 3 GAS NYATA	50
3.1 PENYIMPANGAN DARI PERILAKU IDEAL.....	50
3.2 MODIFIKASI PERSAMAAN GAS IDEAL; PERSAMAAN VAN DER WAALS	51
3.3 IMPLIKASI PERSAMAAN VAN DER WAALS	54
3.3.1 Suatu Trik Matematis.....	57
3.4 ISOTERM GAS NYATA.....	57
3.5 KONTINUITAS KEADAAN	58
3.6 ISOTERM PERSAMAAN VAN DER WAALS	60
3.7 KEADAAN KRITIS	62
3.8 HUKUM KEADAAN-KEADAAN YANG BERSESUAIAN	63
3.9 PERSAMAAN KEADAAN LAIN	65
PERTANYAAN	66
SOAL.....	67
BAB 4 STRUKTUR GAS	69
4.1 PENDAHULUAN.....	69

4.2 TEORI KINETIK GAS; ASUMSI-ASUMSI DASAR	69
4.3 PERHITUNGAN TEKANAN GAS	70
4.4 HUKUM TEKANAN PARSIAL DALTON.....	75
4.5 DISTRIBUSI DAN FUNGSI DISTRIBUSI	76
4.6 DISTRIBUSI MAXWELL.....	77
4.7 SELINGAN MATEMATIS	81
4.7.1 Fungsi Galat	83
4.8 PENENTUAN α DAN β	83
4.9 PERHITUNGAN NILAI RATA-RATA DENGAN DISTRIBUSI MAXWELL	85
4.9.1 Contoh Perhitungan Nilai Rata-Rata.....	86
4.10 DISTRIBUSI MAXWELL SEBAGAI DISTRIBUSI ENERGI.....	86
4.11 NILAI RATA-RATA KOMPONEN INDIVIDUAL; EKUIPARTISI ENERGI	88
4.12 EKUIPARTISI ENERGI DAN KUANTISASI	90
4.13 PERHITUNGAN KAPASITAS KALOR VIBRASI.....	93
4.14 HUKUM DISTRIBUSI MAXWELL-BOLTZMANN	95
4.15 VERIFIKASI EKSPERIMENTAL HUKUM DISTRIBUSI MAXWELL.....	96
PERTANYAAN.....	97
SOAL.....	98
BAB 5 BEBERAPA SIFAT CAIRAN DAN PADATAN	101
5.1 FASE TERKONDENSASI	101
5.2 KOEFISIEN MUAI TERMAL DAN KOMPRESIBILITAS	102
5.3 KALOR PELEBURAN; PENGUAPAN; SUBLIMASI.....	104
5.4 TEKANAN UAP.....	104
5.5 SIFAT-SIFAT LAIN CAIRAN.....	106
5.6 TINJAUAN PERBEDAAN STRUKTURAL ANTARA PADATAN, CAIRAN, DAN GAS	107
PERTANYAAN.....	108
SOAL.....	108
BAB 6 HUKUM-HUKUM TERMODINAMIKA: TINJAUAN UMUM DAN HUKUM NOL	110
6.1 JENIS-JENIS ENERGI DAN HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA.....	110
6.2 PEMBATASAN KONVERSI ENERGI DARI SATU BENTUK KE BENTUK LAIN	111
6.3 HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA	111
6.4 HUKUM NOL TERMODINAMIKA	113
6.5 TERMOMETRI.....	115
6.5.1 Persamaan Termometrik	115
6.5.2 Skala Temperatur Termodinamik	116
6.5.3 Definisi Skala Temperatur yang Digunakan Saat Ini.....	117
PERTANYAAN.....	118
SOAL.....	118
BAB 7 ENERGI DAN HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA; TERMOKIMIA.....	120
7.1 ISTILAH-ISTILAH TERMODINAMIKA: DEFINISI	120
7.2 KERJA DAN KALOR	121

7.3 KERJA EKSPANSI	122
7.3.1 Ekspansi Dua Tahap	123
7.3.2 Ekspansi Bertahap Banyak	124
7.4 KERJA KOMPRESI	124
7.5 JUMLAH KERJA MAKSIMUM DAN MINIMUM.....	125
7.6 TRANSFORMASI REVERSIBEL DAN IRREVERSIBEL	126
7.7 ENERGI DAN HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA	127
7.8 SIFAT-SIFAT ENERGI.....	128
7.9 SELINGAN MATEMATIS: DIFERENSIAL EKSAK DAN TAK EKSAK	128
7.10 PERUBAHAN ENERGI DALAM KAITANNYA DENGAN PERUBAHAN SIFAT SISTEM.....	128
7.11 PERUBAHAN KEADAAN PADA VOLUME KONSTAN	129
7.12 PENGUKURAN $(\partial U/\partial V)_T$: EKSPERIMEN JOULE	130
7.13 PERUBAHAN KEADAAN PADA TEKANAN KONSTAN.....	131
7.14 HUBUNGAN ANTARA C_p DAN C_v	132
7.15 PENGUKURAN $(\partial H/\partial p)_T$: EKSPERIMEN JOULE-THOMSON	132
7.16 PERUBAHAN KEADAAN ADIABATIK.....	134
7.16.1 Kasus Khusus: Perubahan Keadaan Adiabatik Gas Ideal	134
7.17 CATATAN TENTANG Pengerjaan Soal	135
7.18 PENERAPAN HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA PADA REAKSI KIMIA	135
7.19 REAKSI PEMBENTUKAN	136
7.20 NILAI KONVENSIONAL ENTALPI MOLAR.....	136
7.21 PENENTUAN KALOR PEMBENTUKAN	136
7.22 URUTAN REAKSI: HUKUM HESS	137
7.23 KALOR PELARUTAN DAN PENGECERAN.....	137
7.24 KALOR REAKSI PADA VOLUME KONSTAN	137
7.25 KETERGANTUNGAN KALOR REAKSI PADA TEMPERATUR	138
7.26 ENTALPI IKATAN	140
7.26.1 Energi Ikatan.....	140
7.27 PENGUKURAN KALORIMETRIS	141
PERTANYAAN	141
SOAL.....	142
BAB 8 PENGANTAR HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA.....	149
8.1 CATATAN UMUM	149
8.2 SIKLUS CARNOT.....	149
8.3 HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA	150
8.4 KARAKTERISTIK SIKLUS REVERSIBEL	150
8.5 MESIN GERAK ABADI JENIS KEDUA.....	151
8.6 EFISIENSI MESIN KALOR	152
8.7 MESIN MUSTAHIL LAINNYA.....	152
8.8 SKALA TEMPERATUR TERMODINAMIKA.....	153
8.9 TINJAUAN KEMBALI	154
8.10 SIKLUS CARNOT DENGAN GAS IDEAL.....	154
8.11 REFRIGERATOR CARNOT	155
8.12 POMPA KALOR	155

8.13 DEFINISI ENTROPI.....	156
8.14 PEMBUKTIAN UMUM.....	156
8.15 KETAKSAMAAN CLAUSIUS.....	157
8.16 KESIMPULAN	157
PERTANYAAN	158
SOAL.....	158
BAB 9 SIFAT-SIFAT ENTROPI DAN HUKUM KETIGA TERMODINAMIKA	
.....	161
9.1 SIFAT-SIFAT ENTROPI.....	161
9.2 SYARAT KESTABILAN TERMAL DAN MEKANIK SISTEM	161
9.3 PERUBAHAN ENTROPI DALAM TRANSFORMASI ISOTERMAL.....	162
9.3.1 Aturan Trouton.....	162
9.4 SELINGAN MATEMATIS: SIFAT LANJUT DIFERENSIAL EKSAK	163
9.4.1 Aturan Siklik.....	163
9.4.2 Penerapan Aturan Siklik	163
9.5 PERUBAHAN ENTROPI DALAM KAITANNYA DENGAN PERUBAHAN VARIABEL KEADAAN	164
9.6 ENTROPI SEBAGAI FUNGSI TEMPERATUR DAN VOLUME	164
9.7 ENTROPI SEBAGAI FUNGSI TEMPERATUR DAN TEKANAN	165
9.7.1 Perubahan Entropi Cairan terhadap Tekanan.....	165
9.8 KETERGANTUNGAN ENTROPI PADA TEMPERATUR	165
9.9 PERUBAHAN ENTROPI GAS IDEAL	166
9.9.1 Keadaan Standar Entropi Gas Ideal	166
9.10 HUKUM KETIGA TERMODINAMIKA.....	167
9.11 PERUBAHAN ENTROPI DALAM REAKSI KIMIA.....	169
9.12 ENTROPI DAN PROBABILITAS	169
9.13 BENTUK UMUM Ω	170
9.14 DISTRIBUSI ENERGI	170
9.15 ENTROPI PENCAAMPURAN DAN PENGECUALIAN TERHADAP HUKUM KETIGA TERMODINAMIKA.....	171
PERTANYAAN	171
SOAL.....	172
BAB 10 SPONTANITAS DAN KESETIMBANGAN	176
10.1 SYARAT UMUM KESETIMBANGAN DAN SPONTANITAS	176
10.2 SYARAT KESETIMBANGAN DAN SPONTANITAS DI BAWAH KENDALA	176
10.2.1 Transformasi dalam Sistem Terisolasi	176
10.2.2 Transformasi pada Temperatur Konstan.....	177
10.2.3 Transformasi pada Temperatur dan Tekanan Konstan	177
10.3 TINJAUAN KEMBALI	177
10.4 GAYA PENDORONG PERUBAHAN ALAMIAH.....	178
10.5 PERSAMAAN-PERSAMAAN FUNDAMENTAL TERMODINAMIKA.....	178
10.6 PERSAMAAN KEADAAN TERMODINAMIKA	179
10.6.1 Penerapan Persamaan Keadaan Termodinamika	179
10.7 SIFAT-SIFAT A.....	180
10.7.1 Syarat Kesetimbangan Mekanik	180

10.8 SIFAT-SIFAT G.....	181
10.9 ENERGI GIBBS GAS NYATA.....	182
10.10 KETERGANTUNGAN ENERGI GIBBS PADA TEMPERATUR.....	182
PERTANYAAN.....	183
SOAL.....	183
DAFTAR PUSTAKA	186

BAB 1

BEBERAPA KONSEP KIMIA FUNDAMENTAL

1.1 PENDAHULUAN

Kita memulai kajian kimia fisika dengan pernyataan singkat mengenai beberapa gagasan fundamental dan penggunaan istilah yang lazim dalam kimia. Hal-hal ini tentu sudah sangat dikenal, tetapi tetap bermanfaat untuk mengingatkannya kembali.

1.2 JENIS-JENIS MATERI

Berbagai jenis materi dapat dipisahkan menjadi dua golongan besar: (1) zat dan (2) campuran zat.

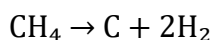
Di bawah seperangkat kondisi eksperimen yang ditentukan, suatu zat memperlihatkan seperangkat sifat fisika dan kimia tertentu yang tidak bergantung pada riwayat sebelumnya maupun metode pembuatannya. Sebagai contoh, setelah dimurnikan dengan semestinya, natrium klorida mempunyai sifat yang sama, baik diperoleh dari tambang garam maupun dibuat di laboratorium dengan mereaksikan natrium hidroksida dan asam klorida.

Sebaliknya, campuran dapat memiliki komposisi kimia yang sangat beragam. Akibatnya, sifat fisika dan kimianya berubah menurut komposisi dan dapat bergantung pada cara pembuatannya. Sebagian besar bahan yang terdapat di alam merupakan campuran zat. Larutan garam dalam air, segenggam tanah, dan serpihan kayu, misalnya, semuanya merupakan campuran.

1.3 JENIS-JENIS ZAT

Zat terdiri atas dua jenis, yaitu unsur dan senyawa. Unsur tidak dapat diuraikan menjadi zat yang lebih sederhana dengan metode kimia biasa, sedangkan senyawa dapat diuraikan. Metode kimia biasa adalah setiap metode yang melibatkan energi sekitar $1.000 \text{ kJ mol}^{-1}$ atau kurang.

Sebagai contoh, unsur raksa tidak dapat mengalami penguraian kimia bertipe $\text{Hg} \rightarrow \text{X} + \text{Y}$, dengan X dan Y masing-masing bermassa lebih kecil daripada massa raksa semula. Dalam definisi ini, X dan Y harus mempunyai massa setidaknya sebesar massa atom hidrogen karena reaksi $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ merupakan reaksi kimia yang melibatkan energi sekitar 500 kJ mol^{-1} . Sebaliknya, senyawa metana dapat diuraikan secara kimia menjadi zat-zat yang lebih sederhana dan masing-masing kurang masif daripada metana semula:



Seluruh bahan alami pada akhirnya dapat diuraikan secara kimia menjadi 89 unsur. Selain unsur-unsur tersebut, sekurang-kurangnya 18 unsur lain telah disintesis

dengan metode fisika nuklir, yaitu metode yang melibatkan energi sekitar 10^8 kJ mol⁻¹ atau lebih. Karena perbedaan energi yang sangat besar antara metode kimia dan metode nuklir, keduanya tidak mungkin tertukar. Inti atom tetap bertahan selama reaksi kimia; hanya elektron terluar atom, yaitu elektron valensi, yang terpengaruh.

Atom suatu unsur dapat bergabung secara kimia dengan atom unsur lain untuk membentuk bagian sangat kecil dari senyawa yang disebut molekul. Sebagai contoh, empat atom hidrogen dapat bergabung dengan satu atom karbon membentuk satu molekul metana, CH₄. Atom-atom dari unsur yang sama juga dapat bergabung sesamanya membentuk molekul unsur, seperti H₂, O₂, Cl₂, P₄, dan S₈.

1.4 MASSA ATOM DAN MASSA MOLAR

Setiap atom mempunyai inti yang sangat kecil, berdiameter sekitar 10^{-14} m, di pusat awan elektron yang relatif sangat besar, berdiameter sekitar 10^{-10} m. Muatan negatif awan elektron tepat mengimbangi muatan positif inti. Setiap atom atau nuklida dapat dijelaskan dengan dua bilangan, Z dan A. Z adalah nomor atom, yaitu jumlah proton di dalam inti, sedangkan A adalah nomor massa yang sama dengan Z + N; N ialah jumlah neutron di dalam inti.

$$A = Z + N$$

Atom dari unsur yang berbeda dibedakan oleh nilai Z yang berbeda. Semua atom dari satu unsur mempunyai nilai Z yang sama, tetapi dapat mempunyai nilai A yang berbeda. Atom-atom dengan Z sama dan A berbeda disebut isotop unsur tersebut. Nuklida dengan Z = 1 dan A = 1, 2, atau 3 merupakan tiga isotop hidrogen yang dilambangkan ¹H, ²H, dan ³H. Tiga isotop utama karbon ialah ¹²C, ¹³C, dan ¹⁴C.

Isotop karbon dengan nomor massa 12 dipilih sebagai unsur pendefinisi skala massa atom. Satuan massa atom, dengan lambang u, didefinisikan tepat sebagai 1/12 massa satu atom karbon-12.

$$1 \text{ u} = (1/12) \text{ massa satu atom } ^{12}\text{C} = 1,6605655 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Massa atom relatif suatu atom, A_r, didefinisikan sebagai nisbah massa atom m terhadap u.

$$A_r = m/u$$

Sebagai contoh, A_r(¹H) = 1,007825; A_r(¹²C) = 12 tepat; dan A_r(¹⁶O) = 15,99491. Dalam setiap sampel makroskopik suatu unsur, beberapa isotop yang berbeda dapat hadir sebagai campuran isotop alamiah. Nilai yang dicantumkan dalam tabel massa atom adalah rata-rata massa atom relatif semua atom dalam campuran alamiah itu. Jika x_i adalah fraksi atom isotop ke-i di dalam campuran, nilai rata-rata ⟨A_r⟩ adalah:

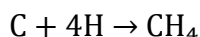
$$\langle A_r \rangle = x_1(A_r)_1 + x_2(A_r)_2 + \cdots = \sum_i x_i(A_r)_i \quad (1.1)$$

Contoh 1.1. Komposisi isotop nitrogen alamiah adalah 99,63% ^{14}N dengan $(A_r)_{14} = 14,00307$ dan 0,37% ^{15}N dengan $(A_r)_{15} = 15,00011$. Dengan demikian, massa atom relatif rata-ratanya adalah:

$$\langle A_r \rangle = 0,9963(14,00307) + 0,0037(15,00011) = 14,007$$

Variasi komposisi isotop pada sampel suatu unsur yang berasal dari sumber berbeda sering menjadi penyebab utama ketidakpastian massa atom relatif rata-rata unsur tersebut.

Massa molar relatif suatu molekul dapat dihitung dengan menjumlahkan massa atom relatif seluruh atom penyusunnya. Dengan menambahkan massa atom karbon, 12,011, kepada empat kali massa atom hidrogen, 4(1,008), diperoleh massa molar CH_4 atau metana sebesar 16,043. Cara ini mengasumsikan tidak ada perubahan massa ketika atom karbon bergabung dengan empat atom hidrogen membentuk metana. Dengan kata lain, dalam reaksi berikut, massa total di ruas kiri, 16,043 satuan, sama dengan massa total di ruas kanan, 16,043 satuan.



Pertanyaan apakah massa kekal dalam reaksi kimia telah menjadi objek penyelidikan eksperimen yang sangat luas dan sangat teliti. Tidak pernah ditemukan perubahan massa selama reaksi kimia. Hukum kekekalan massa berlaku secara akurat bagi reaksi kimia dalam batas ketelitian eksperimen sampai sekarang.

Perubahan massa yang diperkirakan menyertai suatu reaksi kimia dapat dihitung dari hukum kesetaraan massa-energi dalam teori relativitas. Jika ΔU adalah energi yang terlibat dalam reaksi kimia dan Δm adalah perubahan massa yang terkait, maka:

$$\Delta U = \Delta m c^2, \quad c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Perhitungan menunjukkan bahwa perubahan massa berorde 10^{-11} gram untuk setiap kilojoule energi yang terlibat dalam reaksi. Perubahan ini terlalu kecil untuk dideteksi dengan metode masa kini. Oleh karena itu, hukum kekekalan massa dapat dianggap eksak dalam seluruh situasi kimia. Istilah ‘massa atom’ dan ‘massa molar’ dapat dipertukarkan dengan istilah tradisional ‘bobot atom’ dan ‘bobot molekul’.

1.5 SIMBOL DAN RUMUS

Selama bertahun-tahun telah berkembang seperangkat simbol untuk unsur-unsur. Bergantung pada konteksnya, simbol suatu unsur dapat menyatakan beberapa hal: sekadar singkatan nama unsur, satu atom unsur, atau sering kali $6,022 \times 10^{23}$ atom unsur, yaitu satu mol.

Rumus senyawa ditafsirkan dengan beberapa cara, tetapi dalam setiap hal rumus menyatakan komposisi relatif senyawa. Pada zat seperti kuarsa dan garam, molekul-molekul diskret tidak terdapat. Karena itu, rumus SiO_2 dan NaCl hanya

diberi makna empiris; rumus-rumus tersebut menyatakan perbandingan jumlah atom unsur-unsur yang terdapat di dalam senyawa dan tidak lebih dari itu.

Untuk zat yang terdiri atas molekul-molekul diskret, rumus menyatakan jumlah relatif atom penyusun sekaligus jumlah total atom dalam satu molekul; contohnya asetilena C_2H_2 , benzena C_6H_6 , dan sulfur heksafluorida SF_6 .

Rumus struktur digunakan untuk menyatakan cara atom-atom saling terhubung di dalam molekul. Dalam keterbatasan diagram dua dimensi, rumus struktur menampilkan geometri molekul. Ikatan di dalam molekul digambarkan dengan lambang konvensional untuk ikatan tunggal dan rangkap, pasangan elektron, serta pusat muatan positif dan negatif. Rumus struktur paling berguna untuk menyatakan zat yang memiliki molekul diskret. Sampai sekarang belum ada cara singkat yang memuaskan untuk menyatakan kerumitan struktur zat seperti kuarsa dan garam. Ketika menggunakan rumus struktur apa pun, banyak informasi harus dilengkapi secara mental terhadap diagram itu.

1.6 MOL

Konsep jumlah zat merupakan pusat pengukuran kimia. Jumlah zat suatu sistem sebanding dengan jumlah entitas elementer zat tersebut yang terdapat di dalam sistem. Entitas elementer harus dijelaskan; entitas itu dapat berupa atom, molekul, ion, atau kelompok partikel tertentu. Entitas itu sendiri merupakan satuan alamiah untuk mengukur jumlah zat. Sebagai contoh, jumlah zat dalam sampel besi dapat dinyatakan dengan mengatakan bahwa sampel itu mengandung $2,0 \times 10^{24}$ atom Fe. Jumlah zat dalam kristal NaCl dapat dinyatakan dengan mengatakan bahwa kristal itu mengandung $8,0 \times 10^{20}$ pasangan ion Na^+Cl^- .

Karena setiap sampel materi yang dapat ditangani mengandung atom atau molekul dalam jumlah luar biasa besar, diperlukan satuan yang lebih besar daripada satu entitas untuk mengukur jumlah zat. Satuan SI untuk jumlah zat adalah mol. Mol didefinisikan sebagai jumlah zat dalam tepat 0,012 kg karbon-12. Satu mol zat apa pun mengandung jumlah entitas elementer yang sama dengan jumlah atom karbon dalam tepat 0,012 kg karbon-12. Jumlah tersebut adalah konstanta Avogadro:

$$N_a = 6,022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

1.7 PERSAMAAN KIMIA

Persamaan kimia merupakan cara singkat untuk menjelaskan suatu transformasi kimia. Zat-zat di ruas kiri persamaan disebut pereaksi, sedangkan zat-zat di ruas kanan disebut produk. Persamaan berikut menyatakan bahwa mangan dioksida bereaksi dengan hidrogen klorida membentuk mangan(II) klorida, air, dan klorin:



Sebagaimana ditulis di atas, persamaan itu hanya mencatat fakta terjadinya reaksi dan rumus yang benar bagi setiap zat. Setelah disetarakan, persamaannya menjadi:



Persamaan setara menyatakan bahwa jumlah atom dari setiap jenis harus sama pada kedua ruas. Yang paling penting, persamaan kimia setara merupakan pernyataan hukum kekekalan massa. Persamaan kimia menyediakan hubungan antara massa berbagai pereaksi dan produk, yang biasanya sangat penting dalam persoalan kimia.

1.7.1 Stoikiometri

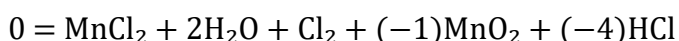
Tinjau suatu sistem dengan komposisi awal yang dinyatakan oleh sekumpulan jumlah mol $n_1^0, n_2^0, \dots, n_i^0$. Jika suatu reaksi berlangsung, jumlah mol itu berubah seiring kemajuan reaksi. Jumlah mol berbagai spesies tidak berubah secara bebas; perubahannya terkait oleh koefisien stoikiometri dalam persamaan kimia.

Jika reaksi mangan dioksida dan hidrogen klorida di atas berlangsung satu kali sebagaimana ditulis, dikatakan bahwa satu mol reaksi telah berlangsung. Artinya, 1 mol MnO_2 dan 4 mol HCl dikonsumsi, sedangkan 1 mol MnCl_2 , 2 mol H_2O , dan 1 mol Cl_2 dihasilkan. Setelah ξ mol reaksi berlangsung, jumlah mol zat-zat tersebut adalah:

$$\begin{aligned} n(\text{MnO}_2) &= n^0(\text{MnO}_2) - \xi; & n(\text{HCl}) &= n^0(\text{HCl}) - 4\xi \\ n(\text{MnCl}_2) &= n^0(\text{MnCl}_2) + \xi; & n(\text{H}_2\text{O}) &= n^0(\text{H}_2\text{O}) + 2\xi \\ n(\text{Cl}_2) &= n^0(\text{Cl}_2) + \xi \end{aligned} \quad (1.1)$$

Karena pereaksi dikonsumsi dan produk dihasilkan, tanda aljabarnya muncul seperti pada Persamaan (1.1). Variabel ξ mula-mula diperkenalkan oleh De Donder dengan nama derajat kemajuan reaksi. Di sini variabel itu disebut kemajuan reaksi. Persamaan (1.1) menunjukkan bahwa komposisi pada setiap tahap reaksi ditentukan oleh jumlah mol awal, koefisien stoikiometri, dan kemajuan reaksi.

Deskripsi itu dapat digeneralisasi dengan memindahkan pereaksi ke ruas kanan persamaan. Reaksinya menjadi:



Bentuk ini menunjukkan bahwa setiap reaksi kimia dapat ditulis sebagai:

$$0 = \sum_i v_i A_i \quad (1.2)$$

A_i menyatakan rumus kimia berbagai spesies dalam reaksi. Koefisien stoikiometri v_i diberi tanda negatif untuk pereaksi dan tanda positif untuk produk. Dengan konvensi ini, setiap jumlah mol pada Persamaan (1.1) mempunyai bentuk umum:

$$n_i = n_i^0 + v_i \xi \quad (1.3)$$

Persamaan (1.3) merupakan hubungan umum antara jumlah mol dan kemajuan setiap reaksi. Dengan mendiferensiasikannya diperoleh:

$$\begin{aligned}dn_i &= v_i d\xi \\ dn_i/v_i &= d\xi\end{aligned}\tag{1.4}$$

Persamaan ini menghubungkan perubahan seluruh jumlah mol dengan perubahan satu variabel, $d\xi$.

1.7.2 Kapasitas Kemajuan Reaksi

Nilai ξ meningkat ketika reaksi maju dan mencapai nilai batas saat satu atau lebih pereaksi habis. Nilai batas ξ ini disebut kapasitas kemajuan campuran reaksi, ξ^0 . Dengan membagi Persamaan (1.3) oleh $-v_i$ diperoleh:

$$n_i/(-v_i) = n_i^0/(-v_i) - \xi$$

Jika $\xi_i^0 = n_i^0/(-v_i)$, maka:

$$n_i = (-v_i)(\xi_i^0 - \xi)\tag{1.5}$$

Besaran $n_i^0/(-v_i) = \xi_i^0$ disebut kapasitas kemajuan zat ke- i . Jika zat itu merupakan pereaksi, $-v_i$ bernilai positif sehingga seluruh kapasitas kemajuan pereaksi juga positif. Jika semua nilai ξ_i^0 sama, nilai bersama itu merupakan kapasitas kemajuan campuran, ξ^0 . Jika nilai-nilainya tidak sama, setidaknya ada satu nilai paling kecil, ξ_j^0 . Nilai itu mengidentifikasi zat j sebagai pereaksi pembatas, dan $\xi_j^0 = \xi^0$. Nilai ξ tidak boleh melebihi ξ^0 karena hal itu akan membuat jumlah mol pereaksi j , dan mungkin pereaksi lain, bernilai negatif. Jadi, ξ^0 adalah nilai ξ terbesar.

Untuk produk, $-v_i$ bernilai negatif sehingga $\xi_i^0 = n_i^0/(-v_i)$ juga negatif. Jika jumlah awal salah satu produk tidak nol, reaksi mungkin berlangsung ke arah balik sehingga ξ bernilai negatif. Dalam keadaan ini, nilai ξ_i^0 merupakan kapasitas kemajuan produk. Jika ξ_k^0 adalah nilai yang paling sedikit negatif di antara nilai-nilai itu, zat k menjadi pereaksi pembatas bagi reaksi balik dan ξ_k^0 merupakan kapasitas kemajuan campuran untuk reaksi balik. Nilai ξ tidak boleh lebih kecil daripada ξ_k^0 karena hal itu akan membuat jumlah mol produk k , dan mungkin produk lainnya, negatif.

Pada keadaan yang umum, tidak ada produk pada awal reaksi. Dengan demikian, $n_i^0 = 0$ untuk seluruh produk, kapasitas kemajuan reaksi balik sama dengan nol, dan ξ hanya dapat bernilai positif.

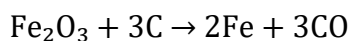
Jika reaksi berlangsung sampai selesai, $\xi = \xi^0$ dan jumlah mol akhir setiap spesies diberikan oleh:

$$n_i(\text{akhir}) = n_i^0 + v_i \xi^0\tag{1.6}$$

Jika pada awalnya tidak terdapat produk, untuk spesies produk berlaku $n_i(\text{akhir}) = v_i \xi^0$. Jadi, jumlah mol setiap produk sama dengan kapasitas kemajuan campuran dikalikan koefisien stoikiometrinya.

Kegunaan formulasi ini dalam perhitungan stoikiometri sederhana ditunjukkan oleh Contoh 1.2. Besaran yang sesuai untuk setiap spesies disusun di bawah rumus spesies tersebut dalam persamaan kimia. Kegunaannya dalam penerapan lain akan ditunjukkan pada bagian-bagian berikutnya.

Contoh 1.2. Misalkan 0,80 mol besi(III) oksida bereaksi dengan 1,20 mol karbon. Berapakah jumlah setiap zat ketika reaksi selesai?



Tabel Contoh 1.2 Perhitungan kapasitas kemajuan reaksi

Besaran	Fe_2O_3	3C	2Fe	3CO
v_i	-1	-3	+2	+3
n_i^0/mol	0,80	1,20	0	0
$\xi_i^0 = n_i^0/(-v_i)$	0,80	0,40	0	0
n_i pada ξ	$0,80 - \xi$	$3(0,40 - \xi)$	2ξ	3ξ
n_i akhir; $\xi = 0,40$	0,40	0	0,80	1,20

Kapasitas kemajuan pereaksi adalah 0,80 mol untuk Fe_2O_3 dan 0,40 mol untuk C. Karena 0,40 mol merupakan nilai terkecil, karbon adalah pereaksi pembatas dan $\xi^0 = 0,40$ mol. Pada akhir reaksi tersisa 0,40 mol Fe_2O_3 , karbon habis, serta terbentuk 0,80 mol Fe dan 1,20 mol CO.

1.8 SISTEM SATUAN INTERNASIONAL, SI

Pada masa lalu, beberapa sistem satuan metrik lazim digunakan oleh para ilmuwan dan masing-masing mempunyai kelebihan serta kekurangan. Kesepakatan internasional kemudian dicapai mengenai penggunaan satu perangkat satuan untuk berbagai besaran fisika, beserta perangkat simbol yang direkomendasikan bagi satuan dan besaran fisika itu sendiri.

Sistem SI digunakan dalam buku ini dengan sedikit tambahan. Karena penting untuk mendefinisikan keadaan standar tekanan, atmosfer tetap dipertahankan sebagai satuan tekanan di samping pascal, yaitu satuan SI untuk tekanan. Liter digunakan dengan pengertian bahwa:

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 \quad (\text{tepat})$$

Setiap sistem satuan bergantung pada pemilihan satuan dasar bagi seperangkat sifat fisika yang dipilih sebagai himpunan yang saling bebas secara dimensional.

Lampiran III memuat definisi satuan dasar, beberapa satuan turunan yang paling umum digunakan, serta daftar awalan untuk memodifikasi satuan. Satuan, simbol, dan awalan itu harus dipahami dengan baik karena akan digunakan di dalam teks tanpa penjelasan lebih lanjut.

BAB 2

SIFAT-SIFAT EMPIRIS GAS

2.1 HUKUM BOYLE; HUKUM CHARLES

Dari tiga keadaan agregasi, hanya keadaan gas yang memungkinkan deskripsi kuantitatif yang relatif sederhana. Untuk sementara, pembahasan dibatasi pada hubungan antara sifat-sifat seperti massa, tekanan, volume, dan temperatur. Diasumsikan bahwa sistem berada dalam kesetimbangan sehingga nilai sifat-sifat tersebut tidak berubah terhadap waktu selama kendala eksternal pada sistem tidak diubah.

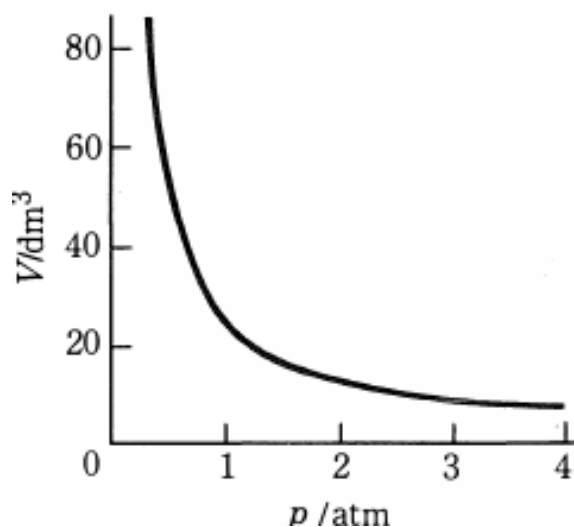
Suatu sistem berada dalam keadaan atau kondisi tertentu apabila semua sifat sistem mempunyai nilai tertentu yang ditentukan oleh keadaan sistem itu. Dengan demikian, keadaan sistem dapat dijelaskan dengan menyatakan nilai sebagian atau seluruh sifatnya. Pertanyaan pentingnya adalah apakah perlu memberikan nilai lima puluh sifat yang berbeda, atau dua puluh, atau lima, agar keadaan sistem terdeskripsikan secara lengkap. Jawabannya sampai taraf tertentu bergantung pada ketelitian deskripsi yang diperlukan. Jika nilai sifat-sifat biasa diukur sampai dua puluh angka penting, daftar sifat yang diperlukan akan sangat panjang. Untungnya, bahkan dalam eksperimen yang sangat teliti, biasanya hanya diperlukan empat sifat: massa, volume, temperatur, dan tekanan.

Persamaan keadaan (equation of state) suatu sistem merupakan hubungan matematis antara nilai keempat sifat tersebut. Hanya tiga di antaranya yang perlu ditetapkan untuk menggambarkan keadaan; sifat keempat dapat dihitung dari persamaan keadaan yang diperoleh berdasarkan pengetahuan mengenai perilaku eksperimen sistem.

Pengukuran kuantitatif pertama mengenai perilaku tekanan-volume gas dilakukan oleh Robert Boyle pada tahun 1662. Datanya menunjukkan bahwa volume berbanding terbalik dengan tekanan, $V = C/p$, dengan p adalah tekanan, V adalah volume, dan C merupakan konstanta. Gambar 2.1 memperlihatkan V sebagai fungsi p . Hukum Boyle dapat ditulis dalam bentuk

$$pV = C \quad (2.1)$$

dan berlaku hanya untuk massa gas tetap pada temperatur konstan.



Gambar 2.1. Volume sebagai fungsi tekanan, Hukum Boyle ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Label pada gambar sumber dipertahankan: V = volume dan p = tekanan.

Eksperimen selanjutnya oleh Charles menunjukkan bahwa konstanta C merupakan fungsi temperatur. Pernyataan ini merupakan bentuk kasar Hukum Charles.

Gay-Lussac melakukan pengukuran volume suatu massa gas tetap pada tekanan tetap dan menemukan bahwa volume merupakan fungsi linear temperatur. Hubungan tersebut dinyatakan oleh persamaan

$$V = a + bt \quad (2.2)$$

dengan t adalah temperatur, sedangkan a dan b adalah konstanta. Grafik volume sebagai fungsi temperatur ditunjukkan pada Gambar 2.2. Intersep pada sumbu vertikal adalah $a = V_0$, yaitu volume pada $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kemiringan kurva adalah turunan $b = (\partial V / \partial t)_p$. Dengan demikian Persamaan (2.2) dapat ditulis dalam bentuk yang ekuivalen

$$V = V_0 + (\partial V / \partial t)_p t \quad (2.3)$$

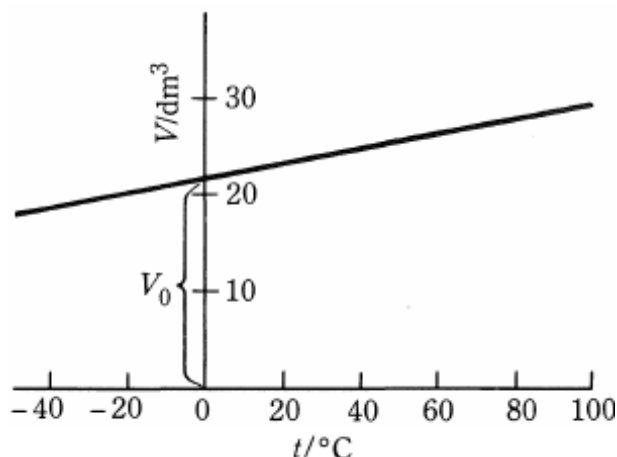
Eksperimen Charles menunjukkan bahwa untuk massa gas tetap pada tekanan konstan, kenaikan relatif volume per derajat kenaikan temperatur sama untuk semua gas yang diukurnya. Pada tekanan tetap, kenaikan volume per derajat adalah $(\partial V / \partial t)_p$; sehingga kenaikan relatif volume per derajat pada $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ adalah $(1/V_0)(\partial V / \partial t)_p$. Besaran ini disebut koefisien muai termal pada $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan diberi simbol α_0 :

$$\alpha_0 = (1/V_0)(\partial V / \partial t)_p \quad (2.4)$$

Persamaan (2.3) kemudian dapat ditulis dalam bentuk

$$V = V_0(1 + \alpha_0 t) = V_0 \alpha_0 (1/\alpha_0 + t) \quad (2.5)$$

Bentuk ini berguna karena menyatakan volume gas dalam besaran volume pada nol derajat dan suatu konstanta α_0 yang sama untuk semua gas dan, ternyata, hampir tidak bergantung pada tekanan tempat pengukuran dilakukan.



Gambar 2.2. Volume sebagai fungsi temperatur, Hukum Charles ($p = 1 \text{ atm}$).

Label pada gambar sumber dipertahankan: V = volume dan t = temperatur Celsius.

Catatan kaki sumber: Turunan parsial digunakan, bukan turunan biasa, karena volume bergantung pada tekanan; a dan b hanya merupakan konstanta jika tekanan konstan. Turunan parsial $(\partial V/\partial t)_p$ adalah laju perubahan volume terhadap temperatur pada tekanan konstan; nilai ini merupakan kemiringan garis pada kondisi eksperimen.

Jika α_0 diukur pada berbagai tekanan, untuk semua gas nilainya mendekati nilai batas yang sama ketika $p = 0$. Bentuk Persamaan (2.5) menyarankan transformasi koordinat yang berguna, yaitu mendefinisikan temperatur baru T dalam hubungannya dengan temperatur lama melalui persamaan

$$T = 1/\alpha_0 + t \quad (2.6)$$

Persamaan (2.6) mendefinisikan skala temperatur baru yang disebut skala temperatur gas, atau lebih tepatnya skala temperatur gas ideal. Pentingnya skala ini terletak pada kenyataan bahwa nilai batas α_0 , dan akibatnya $1/\alpha_0$, mempunyai nilai yang sama untuk semua gas. Sebaliknya, α_0 bergantung pada skala temperatur yang digunakan semula untuk t . Jika t dinyatakan dalam derajat Celsius ($^{\circ}\text{C}$), maka $1/\alpha_0 = 273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Skala T yang dihasilkan secara numerik identik dengan skala temperatur termodinamik yang dibahas lebih rinci dalam Bab 8. Satuan SI temperatur termodinamik adalah kelvin (K). Temperatur pada skala termodinamik sering disebut temperatur absolut atau temperatur kelvin. Menurut Persamaan (2.6),

$$T = 273,15 + t \quad (2.7)$$

Persamaan (2.5) dan (2.6) digabungkan sehingga diperoleh

$$V = \alpha_0 V_0 T \quad (2.8)$$

yang menyatakan bahwa volume gas pada tekanan tetap berbanding lurus dengan temperatur termodinamik.

2.2 MASSA MOLAR GAS. HUKUM AVOGADRO; HUKUM GAS IDEAL

Sampai tahap ini telah diperoleh dua hubungan di antara empat variabel: Hukum Boyle, Persamaan (2.1), untuk massa tetap dan temperatur konstan; serta Hukum Gay-Lussac atau Hukum Charles, Persamaan (2.8), untuk massa tetap dan tekanan konstan. Kedua persamaan tersebut dapat digabungkan menjadi satu persamaan umum dengan memperhatikan bahwa V_0 adalah volume pada 0°C dan karena itu berhubungan dengan tekanan melalui Hukum Boyle, $V_0 = C_0/p$, dengan C_0 adalah nilai konstanta pada $t = 0$. Dengan demikian Persamaan (2.8) menjadi

$$V = (C_0\alpha_0 T)/p \quad (\text{massa tetap}) \quad (2.9)$$

Pembatasan massa tetap dapat dihilangkan dengan menyadari bahwa jika temperatur dan tekanan dijaga konstan dan massa gas digandakan, volumenya juga akan menjadi dua kali. Artinya konstanta C_0 berbanding lurus dengan massa gas. Karena itu ditulis $C_0 = Bw$, dengan B suatu konstanta dan w massa gas. Dengan memasukkan hasil ini ke Persamaan (2.9), diperoleh

$$V = (B\alpha_0 w T)/p \quad (2.10)$$

yang merupakan hubungan umum antara empat variabel V , w , T , dan p . Setiap gas memiliki nilai konstanta B yang berbeda.

Agar Persamaan (2.10) berguna, secara langsung kita seolah-olah memerlukan tabel nilai B untuk semua gas. Untuk menghindari hal itu, B dinyatakan dalam suatu massa karakteristik untuk setiap gas. Misalkan M menyatakan massa gas yang berada dalam wadah pada suatu kondisi standar T_0 , p_0 , V_0 . Jika gas-gas berbeda ditempatkan dalam volume standar V_0 pada temperatur dan tekanan standar T_0 dan p_0 , maka menurut Persamaan (2.10), untuk setiap gas berlaku hubungan yang dapat ditulis sebagai

$$M = (1/(B\alpha_0))(p_0 V_0 / T_0) \quad (2.11)$$

Karena kondisi standar dipilih untuk kemudahan, perbandingan $R = p_0 V_0 / T_0$ mempunyai nilai numerik tetap untuk setiap pilihan tertentu dan tentu saja mempunyai nilai yang sama untuk semua gas. R disebut konstanta gas. Persamaan (2.11) kemudian dapat ditulis sebagai $M = R/(B\alpha_0)$, atau $B = R/(M\alpha_0)$. Dengan memasukkan nilai B ini ke Persamaan (2.10), diperoleh

$$V = (w/M)(RT/p) \quad (2.12)$$

Misalkan jumlah massa karakteristik gas yang terkandung dalam massa w adalah $n = w/M$. Maka $V = nRT/p$, atau

$$pV = nRT \quad (2.13)$$

Persamaan (2.13), Hukum Gas Ideal, sangat penting dalam kajian gas. Persamaan ini tidak memuat sesuatu yang khas bagi gas tertentu, melainkan merupakan generalisasi yang berlaku bagi semua gas ideal.

Selanjutnya dipertanyakan makna massa karakteristik M . Hukum Avogadro menyatakan bahwa volume yang sama dari gas-gas berbeda pada kondisi temperatur dan tekanan yang sama mengandung jumlah molekul yang sama; dengan kata lain, mengandung jumlah zat yang sama. Kita membandingkan volume yang sama, V_0 , pada temperatur dan tekanan yang sama, T_0 dan p_0 , untuk memperoleh massa karakteristik berbagai gas. Menurut Hukum Avogadro, massa-massa karakteristik tersebut harus mengandung jumlah molekul yang sama. Jika p_0 , T_0 , dan V_0 dipilih sedemikian rupa sehingga jumlah tersebut sama dengan $N_a = 6,022 \times 10^{23}$, maka jumlah zat dalam massa karakteristik adalah satu mol dan M merupakan massa molar. Selain itu, M adalah N_a kali massa satu molekul, m , atau

$$M = N_a m \quad (2.14)$$

Dalam Persamaan (2.13), n adalah jumlah mol gas yang ada. Karena nilai R berhubungan langsung dengan definisi massa molar, konstanta gas juga akan muncul dalam persamaan-persamaan yang mendeskripsikan sifat molar padatan dan cairan, bukan hanya gas.

Pada awalnya mol didefinisikan melalui jenis prosedur yang diuraikan di atas. Pertama, campuran isotop normal oksigen secara arbitrer diberi massa molar tepat 32 g/mol. Kemudian suatu labu dengan volume yang diketahui secara teliti diisi oksigen pada 0 °C dan 1 atm, lalu massa oksigen dalam labu diukur. Dari pengukuran tersebut dihitung volume yang diperlukan untuk menampung tepat 32 g oksigen pada 0 °C dan 1 atm. Volume itu adalah V_0 , volume molar standar. Dengan mengetahui V_0 , massa molar gas lain dapat dihitung dari pengukuran massa jenis gas.

Nilai modern V_0 yang digunakan sumber, berdasarkan definisi mol karbon-12, adalah $V_0 = 22,41383 \text{ L/mol} = 22,41383 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. Karena $T_0 = 273,15 \text{ K}$ (tepat) dan $p_0 = 1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ (tepat), nilai R adalah

$$R = p_0 V_0 / T_0 = 8,31441 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Untuk sebagian besar perhitungan dalam bab ini, nilai pendekatan

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

sudah cukup teliti. Perhatikan bahwa R mempunyai dimensi energi per kelvin per mol.

2.2.1 Catatan tentang Satuan

Satuan SI untuk tekanan adalah pascal (Pa), yang didefinisikan oleh

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ J/m}^3 = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$$

Satuan praktis tekanan yang umum adalah atmosfer (atm), torr (Torr), dan milimeter raksa (mmHg). Atmosfer standar didefinisikan oleh

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \text{ (tepat)}$$

Torr didefinisikan oleh

$$760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm} \text{ (tepat)}$$

Milimeter raksa konvensional (mmHg) adalah tekanan yang diberikan oleh kolom setinggi tepat 1 mm dari fluida bermassa jenis tepat $13,5951 \text{ g/cm}^3$ di lokasi yang percepatan gravitasinya tepat $9,80665 \text{ m/s}^2$. Milimeter raksa lebih besar daripada torr sekitar 14 bagian dalam 10^8 . Untuk keperluan bab ini, $1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr}$.

Satuan SI untuk volume adalah meter kubik. Satuan praktis volume adalah sentimeter kubik dan liter, L. Hubungannya adalah

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ (semuanya tepat)}$$

Dalam menyelesaikan persoalan dengan Hukum Gas Ideal, temperatur dinyatakan dalam kelvin, tekanan dalam pascal, dan volume dalam meter kubik.

CONTOH 2.1

Satu mol gas ideal menempati 12 L pada 25°C . Berapakah tekanan gas tersebut?

Hubungan yang diperlukan antara data dan besaran yang dicari adalah Hukum Gas Ideal. Setelah diubah ke SI: $T = 273,15 + 25 = 298 \text{ K}$ dan $V = 12 \text{ L} = 0,012 \text{ m}^3$. Maka

$$p = nRT/V = [1 \text{ mol}(8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})]/(0,012 \text{ m}^3) = 2,06 \times 10^5 \text{ Pa} = 206 \text{ kPa}$$

Jika tekanan diperlukan dalam atm, $p = 206 \text{ kPa}(1 \text{ atm}/101 \text{ kPa}) = 2,04 \text{ atm}$.

CONTOH 2.2

Suatu gas berada dalam volume 50 L pada tekanan 8 atm dan temperatur 20°C . Berapa mol gas yang terdapat dalam wadah?

Dalam SI: $T = 273,15 + 20 = 293 \text{ K}$; $V = 50 \text{ L}(10^{-3} \text{ m}^3/\text{L}) = 0,050 \text{ m}^3$; dan $p = 8 \text{ atm}(1,013 \times 10^5 \text{ Pa/atm}) = 8(1,013 \times 10^5) \text{ Pa}$. Maka

$$n = pV/RT = [8(1,013 \times 10^5 \text{ Pa})(0,050 \text{ m}^3)]/[8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}(293 \text{ K})] = 16,6 \text{ mol}$$

2.3 PERSAMAAN KEADAAN; SIFAT EKSTENSIF DAN INTENSIF

Hukum Gas Ideal, $pV = nRT$, merupakan hubungan antara empat variabel yang menggambarkan keadaan setiap gas ideal. Karena itu, persamaan tersebut

merupakan persamaan keadaan. Variabel-variabel dalam persamaan ini terbagi menjadi dua kelas: n dan V adalah variabel ekstensif atau sifat ekstensif, sedangkan p dan T adalah variabel intensif atau sifat intensif.

Nilai setiap sifat ekstensif diperoleh dengan menjumlahkan nilai sifat tersebut pada setiap bagian sistem. Misalkan sistem dibagi menjadi banyak bagian kecil seperti pada Gambar 2.3. Volume total sistem diperoleh dengan menjumlahkan volume masing-masing bagian. Demikian pula, jumlah mol total atau massa total sistem diperoleh dengan menjumlahkan jumlah mol atau massa setiap bagian. Berdasarkan definisi, sifat-sifat demikian disebut ekstensif. Nilai yang diperoleh tidak bergantung pada cara sistem dibagi.

Sifat intensif tidak diperoleh melalui proses penjumlahan semacam itu, melainkan diukur pada titik mana pun dalam sistem dan mempunyai nilai seragam di seluruh sistem yang berada dalam kesetimbangan; contohnya T dan p .

Variabel ekstensif berbanding lurus dengan massa sistem. Untuk gas ideal, misalnya, $n = w/M$ dan $V = wRT/(Mp)$. Baik n maupun V berbanding lurus dengan massa sistem. Dengan membagi V oleh n , diperoleh $\bar{V}$, volume per mol:

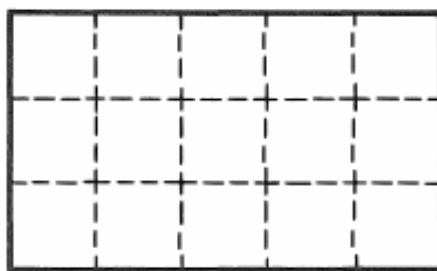
$$\bar{V} = V/n = RT/p \quad (2.15)$$

Perbandingan V terhadap n tidak berbanding lurus dengan massa karena massa saling menghilangkan dalam pembentukan perbandingan tersebut; dengan demikian $\bar{V}$ merupakan variabel intensif. Perbandingan dua variabel ekstensif selalu merupakan variabel intensif.

Jika Hukum Gas Ideal ditulis dalam bentuk

$$p\bar{V} = RT \quad (2.16)$$

maka persamaan tersebut merupakan hubungan antara tiga variabel intensif: tekanan, temperatur, dan volume molar. Hal ini penting karena sifat-sifat gas ideal dapat dibahas tanpa harus terus-menerus memperhatikan apakah sistem mengandung sepuluh mol atau sepuluh juta mol. Tidak ada sifat fundamental sistem yang bergantung pada pilihan kebetulan untuk mempelajari 20 g, bukan 100 g, bahan. Dalam proyek bom atom, jumlah mikro bahan digunakan dalam studi awal dan pabrik yang sangat besar dibangun berdasarkan sifat-sifat yang ditentukan pada skala sangat kecil tersebut. Jika sifat fundamental bergantung pada jumlah zat yang digunakan, penelitian sistem yang sangat besar akan menjadi keharusan. Untuk pembahasan prinsip, variabel intensif adalah yang paling bermakna. Dalam penerapan praktis, seperti desain peralatan dan rekayasa, sifat ekstensif juga penting karena menentukan ukuran peralatan, daya mesin, kapasitas produksi pabrik, dan sebagainya.



Gambar 2.3. Pembagian sistem menjadi bagian-bagian kecil.

2.4 SIFAT-SIFAT GAS IDEAL

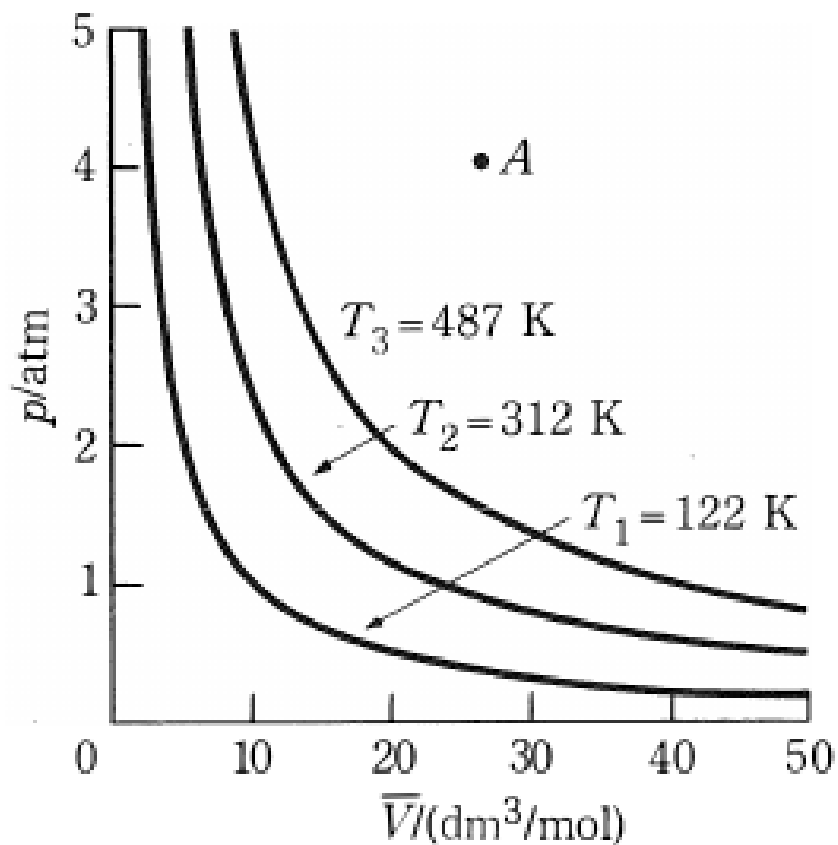
Jika nilai sebarang diberikan kepada dua dari tiga variabel p , $\bar{V}$, dan T , nilai variabel ketiga dapat dihitung dari Hukum Gas Ideal. Dengan demikian, setiap pasangan variabel dapat dipilih sebagai variabel bebas, sedangkan variabel yang tersisa menjadi variabel terikat. Fakta bahwa keadaan gas dideskripsikan secara lengkap dengan menetapkan nilai dua variabel intensif memungkinkan representasi geometrik yang sangat rapi terhadap keadaan sistem.

Pada Gambar 2.4, p dan $\bar{V}$ dipilih sebagai variabel bebas. Setiap titik, misalnya A, menentukan pasangan nilai p dan $\bar{V}$; pasangan ini cukup untuk menggambarkan keadaan sistem. Karena itu, setiap titik pada kuadran p - $\bar{V}$, dengan p dan $\bar{V}$ harus bernilai positif agar bermakna secara fisik, menggambarkan keadaan gas yang berbeda. Sebaliknya, setiap keadaan gas direpresentasikan oleh suatu titik pada diagram p - $\bar{V}$.

Sering kali berguna untuk memilih semua titik yang memenuhi pembatasan tertentu terhadap keadaan gas, misalnya titik-titik yang memiliki temperatur sama. Pada Gambar 2.4, kurva yang diberi label T_1 , T_2 , dan T_3 mengumpulkan semua titik yang merepresentasikan keadaan gas ideal pada temperatur T_1 , T_2 , dan T_3 . Kurva ini disebut isoterm. Isoterm gas ideal berupa hiperbola persegi panjang yang ditentukan oleh hubungan

$$p = RT/\bar{V} \quad (2.17)$$

Untuk setiap kurva, T mempunyai nilai konstan yang berbeda.



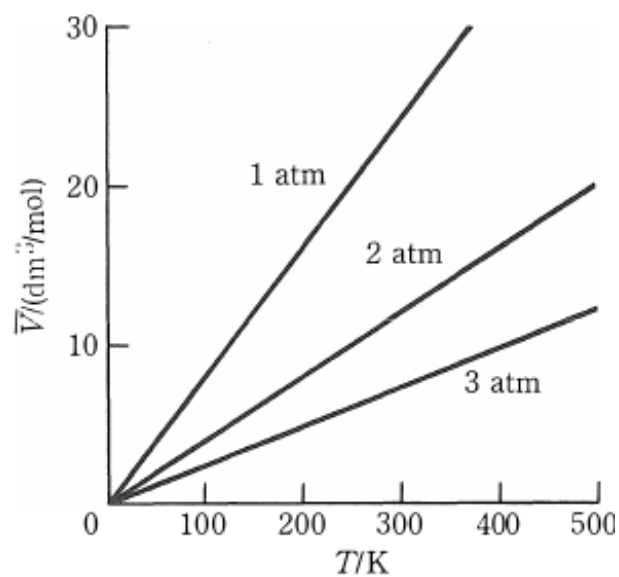
Gambar 2.4. Isoterm gas ideal.

Label pada gambar sumber dipertahankan; T_1 , T_2 , dan T_3 adalah temperatur konstan.

Pada Gambar 2.5, setiap titik bersesuaian dengan seperangkat nilai koordinat $\bar{V}$ dan T ; lagi-lagi setiap titik merepresentasikan suatu keadaan gas, sebagaimana pada Gambar 2.4. Titik-titik yang mempunyai tekanan sama dikumpulkan pada garis-garis yang disebut isobar. Isobar gas ideal dijelaskan oleh persamaan

$$\bar{V} = (R/p)T \quad (2.18)$$

dengan tekanan diberi berbagai nilai konstan.

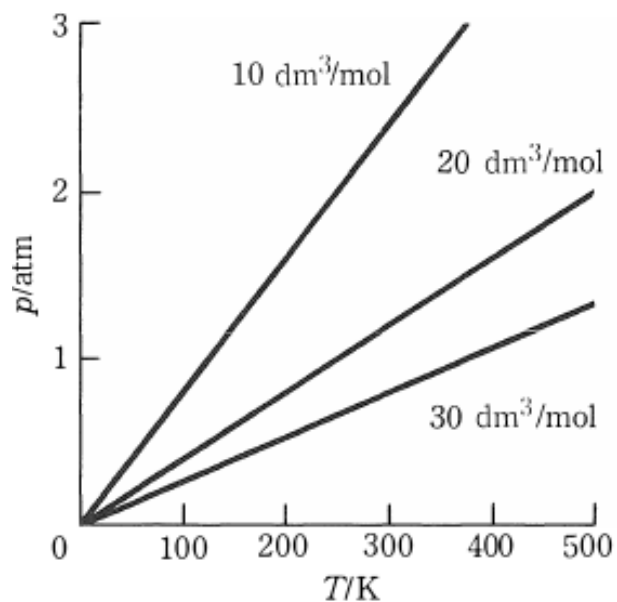


Gambar 2.5. Isobar gas ideal.

Seperti pada gambar sebelumnya, setiap titik dalam Gambar 2.6 merepresentasikan keadaan gas karena menentukan nilai p dan T . Garis-garis volume molar konstan, yang disebut isometrik, dijelaskan oleh persamaan

$$p = (R/\bar{V})T \quad (2.19)$$

dengan $\bar{V}$ diberi berbagai nilai konstan.



Gambar 2.6. Isometrik gas ideal.

Kegunaan besar diagram-diagram ini berasal dari kenyataan bahwa seluruh keadaan gas, cair, dan padat dari zat murni dapat direpresentasikan pada diagram yang sama. Gagasan ini akan digunakan secara luas, khususnya pada Bab 12.

Pemeriksaan teliti terhadap Gambar 2.4, 2.5, dan 2.6 serta Persamaan (2.17), (2.18), dan (2.19) menghasilkan beberapa kesimpulan yang tampak aneh mengenai gas ideal. Misalnya, Gambar 2.5 dan Persamaan (2.18) menyatakan bahwa volume gas ideal yang dibatasi pada tekanan konstan menjadi nol pada $T = 0$ K. Demikian pula, Gambar 2.4 dan Persamaan (2.17) menyatakan bahwa volume gas ideal pada temperatur konstan mendekati nol ketika tekanan meningkat tanpa batas. Prediksi ini tidak sesuai dengan perilaku gas nyata yang diamati pada temperatur rendah dan tekanan tinggi. Ketika gas nyata pada tekanan konstan didinginkan, volumenya memang berkurang, tetapi pada temperatur tertentu gas akan mencair; setelah pencairan, penurunan temperatur hanya menghasilkan sedikit penurunan volume. Demikian pula, kompresi isothermal gas nyata dapat menyebabkan pencairan, dan setelah itu peningkatan tekanan lebih lanjut hanya sedikit mengubah volume. Karena itu terdapat alasan yang baik untuk menyebut hubungan $p\bar{V} = RT$ sebagai Hukum Gas Ideal. Pembahasan ini menunjukkan bahwa Hukum Gas Ideal diperkirakan gagal memprediksi sifat gas nyata pada temperatur rendah dan tekanan tinggi. Eksperimen menunjukkan bahwa perilaku semua gas nyata mendekati perilaku gas ideal ketika tekanan mendekati nol.

Penyimpangan dari Hukum Gas Ideal dibahas secara rinci dalam Bab 3. Untuk saat ini, cukup diberikan beberapa pernyataan umum mengenai kondisi ketika Hukum Gas Ideal layak digunakan untuk memprediksi sifat gas nyata. Dalam praktik, jika hanya diperlukan pendekatan kasar, Hukum Gas Ideal digunakan tanpa ragu. Dalam banyak kasus pendekatan kasar ini cukup baik, mungkin dalam batas sekitar 5%. Untuk hukum dengan ruang lingkup begitu luas, Hukum Gas Ideal sangat akurat dalam banyak situasi praktis.

Hukum Gas Ideal semakin akurat ketika temperatur semakin tinggi di atas temperatur kritis zat dan tekanan semakin rendah di bawah tekanan kritis zat. Dalam pekerjaan yang menuntut ketelitian tinggi, Hukum Gas Ideal tidak digunakan.

Catatan kaki sumber: Di atas temperatur kritis dan di atas tekanan kritis, fase cair dan uap tidak dapat dibedakan sebagai entitas terpisah; lihat Bagian 3.5.

2.5 PENENTUAN MASSA MOLAR GAS DAN ZAT MUDAH MENGUAP

Hukum Gas Ideal berguna untuk menentukan massa molar zat yang mudah menguap. Untuk tujuan ini, sebuah bola atau labu dengan volume yang diketahui diisi gas pada tekanan dan temperatur yang diukur. Massa gas dalam wadah juga diukur. Pengukuran-pengukuran ini cukup untuk menentukan massa molar zat. Dari Persamaan (2.12), $pV = (w/M)RT$; sehingga

$$M = (w/V)(RT/p) = (\rho/p)RT \quad (2.20)$$

dengan $\rho = w/V$ adalah massa jenis. Semua besaran di ruas kanan Persamaan (2.20) diketahui dari pengukuran, sehingga M dapat dihitung.

Nilai kasar massa molar biasanya cukup untuk menentukan rumus molekul suatu zat. Misalnya, jika analisis kimia suatu gas menghasilkan rumus empiris $(\text{CH}_2)_n$, massa molarnya harus merupakan kelipatan 14 g/mol; kemungkinan nilainya 28, 42, 56, 70, dan seterusnya. Jika penentuan massa molar menggunakan Persamaan (2.20) menghasilkan 54 g/mol, dapat disimpulkan bahwa $n = 4$ dan zat tersebut merupakan salah satu butena. Fakta bahwa gas tidak benar-benar ideal tidak mengganggu kesimpulan ini. Pada contoh tersebut, nilai-nilai M yang mungkin terpisah cukup jauh sehingga meskipun Hukum Gas Ideal menyimpang sebesar 5%, rumus molekul yang benar masih dapat dipilih tanpa kesulitan. Dengan pemilihan kondisi eksperimen yang sesuai, kecil kemungkinan kesalahan Hukum Gas Ideal mencapai 2% dalam contoh ini.

Karena penentuan massa molar bersama analisis kimia menetapkan rumus molekul zat gas, hasilnya sangat penting. Beberapa zat umum menunjukkan dimerisasi, yaitu penggandaan suatu unit sederhana. Tabel 2.1 mencantumkan sejumlah zat tersebut; semuanya berwujud padat atau cair pada temperatur kamar. Pengukuran massa molar harus dilakukan pada temperatur yang cukup tinggi untuk menguapkan bahan.

Tabel 2.1. Dimerisasi

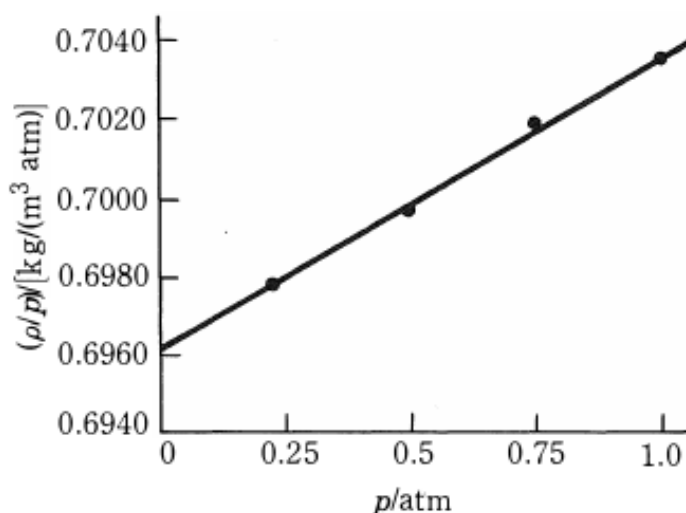
Senyawa	Rumus empiris	Rumus molekul dalam uap
Aluminium klorida	AlCl_3	Al_2Cl_6
Aluminium bromida	AlBr_3	Al_2Br_6
Asam format	HCOOH	$(\text{HCOOH})_2$
Asam asetat	CH_3COOH	$(\text{CH}_3\text{COOH})_2$
Arsen trioksida	As_2O_3	As_4O_6
Arsen pentoksida	As_2O_5	As_4O_{10}
Fosfor trioksida	P_2O_3	P_4O_6
Fosfor pentoksida	P_2O_5	P_4O_{10}

Fakta bahwa perilaku gas nyata mendekati gas ideal ketika tekanan diturunkan digunakan sebagai dasar penentuan massa molar gas secara teliti. Menurut Persamaan (2.20), rasio massa jenis terhadap tekanan seharusnya tidak bergantung pada tekanan: $\rho/p = M/RT$. Hal ini benar untuk gas ideal. Namun, jika massa jenis gas nyata diukur pada satu temperatur dan beberapa tekanan berbeda, rasio ρ/p

ternyata sedikit bergantung pada tekanan. Pada tekanan yang cukup rendah, ρ/p merupakan fungsi linear tekanan. Garis lurus tersebut dapat diekstrapolasi untuk memperoleh nilai ρ/p pada tekanan nol, $(\rho/p)_0$, yang sesuai dengan gas ideal dan dapat digunakan dalam Persamaan (2.20) untuk memberikan nilai M yang teliti:

$$M = (\rho/p)_0 RT \quad (2.21)$$

Prosedur tersebut ditunjukkan untuk amonia pada 25 °C dalam Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Grafik ρ/p terhadap p untuk amonia pada 25 °C.

2.6 CAMPURAN; VARIABEL KOMPOSISI

Keadaan atau kondisi campuran beberapa gas tidak hanya bergantung pada tekanan, volume, dan temperatur, tetapi juga pada komposisi campuran. Karena itu diperlukan suatu cara untuk menyatakan komposisi. Cara paling sederhana adalah menyatakan jumlah mol $n_1, n_2, \dots$ dari berbagai zat dalam campuran; massa juga dapat digunakan. Kekurangan cara ini adalah bahwa jumlah mol merupakan variabel ekstensif. Lebih disukai menyatakan komposisi campuran menggunakan seperangkat variabel intensif.

Telah ditunjukkan bahwa perbandingan dua variabel ekstensif merupakan variabel intensif. Jumlah mol dapat diubah menjadi variabel intensif dengan membagi setiap jumlah mol oleh suatu variabel ekstensif. Hal ini dapat dilakukan dengan beberapa cara.

Konsentrasi volume diperoleh dengan membagi jumlah zat setiap komponen dengan volume campuran:

$$c_i = n_i/V \quad (2.22)$$

Satuan SI untuk konsentrasi volume adalah mol/m^3 . Sumber menggunakan simbol c_i untuk konsentrasi volume yang dinyatakan dalam mol/m^3 . Simbol C_i digunakan untuk konsentrasi volume dalam satuan yang lebih umum, $\text{mol}/\text{L} = \text{mol}/\text{dm}^3$, yang

disebut konsentrasi molar atau molaritas. Konsentrasi volume memadai untuk menggambarkan komposisi campuran cair atau padat karena volume relatif tidak peka terhadap perubahan temperatur dan tekanan. Karena volume gas sangat bergantung pada temperatur dan tekanan, konsentrasi volume biasanya tidak praktis untuk mendeskripsikan komposisi campuran gas.

Rasio mol, r_i , diperoleh dengan memilih salah satu jumlah mol dan membagi semua jumlah mol lainnya dengan jumlah mol tersebut. Jika n_1 dipilih sebagai pembagi, maka

$$r_i = n_i/n_1 \quad (2.23)$$

Suatu variasi dari deskripsi rasio mol, yaitu konsentrasi molal m_i , sering digunakan untuk larutan cair. Misalkan pelarut adalah komponen 1 dengan massa molar M_1 . Molalitas komponen i adalah jumlah mol i per satuan massa, dalam kilogram, pelarut. Karena massa pelarut adalah $n_1 M_1$, jumlah mol zat terlarut per kilogram pelarut adalah

$$m_i = n_i/(n_1 M_1) = r_i/M_1 \quad (2.24)$$

Molalitas adalah rasio mol yang dikalikan konstanta $1/M_1$. Karena rasio mol dan molalitas sepenuhnya tidak bergantung pada temperatur dan tekanan, keduanya lebih sesuai daripada konsentrasi molar untuk deskripsi fisikokimia campuran jenis apa pun.

Fraksi mol, x_i , diperoleh dengan membagi jumlah mol setiap komponen dengan jumlah mol total semua zat yang terdapat dalam campuran, $n_t = n_1 + n_2 + \dots$, sehingga

$$x_i = n_i/n_t \quad (2.25)$$

Jumlah semua fraksi mol zat-zat dalam suatu campuran harus sama dengan satu:

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots = 1 \quad (2.26)$$

Karena hubungan tersebut, komposisi campuran sudah ditentukan jika fraksi mol semua zat kecuali satu dinyatakan; fraksi mol yang tersisa dihitung menggunakan Persamaan (2.26). Seperti molalitas dan rasio mol, fraksi mol tidak bergantung pada temperatur dan tekanan sehingga sesuai untuk menggambarkan komposisi campuran apa pun. Campuran gas lazim dinyatakan dengan fraksi mol karena hubungan pVT mempunyai bentuk yang ringkas dan simetris dalam besaran tersebut.

2.7 PERSAMAAN KEADAAN CAMPURAN GAS; HUKUM DALTON

Eksperimen menunjukkan bahwa untuk campuran gas, Hukum Gas Ideal berlaku dalam bentuk

$$pV = n_t RT \quad (2.27)$$

dengan n_t merupakan jumlah mol total semua gas dalam volume V . Persamaan (2.27) bersama pernyataan fraksi mol semua komponen campuran kecuali satu memberikan deskripsi lengkap keadaan kesetimbangan sistem.

Sifat sistem yang rumit sebaiknya dihubungkan dengan sifat sistem yang lebih sederhana. Karena itu, keadaan campuran gas dicoba dideskripsikan dalam hubungannya dengan keadaan gas murni yang tidak tercampur. Pertimbangkan campuran tiga gas dengan jumlah mol n_1 , n_2 , dan n_3 dalam wadah bervolume V pada temperatur T . Jika $n_t = n_1 + n_2 + n_3$, tekanan yang diberikan campuran adalah

$$p = n_t RT/V \quad (2.28)$$

Tekanan parsial setiap gas dalam campuran didefinisikan sebagai tekanan yang akan diberikan gas tersebut jika gas itu sendirian berada dalam wadah bervolume V pada temperatur T . Dengan demikian tekanan parsial p_1 , p_2 , dan p_3 adalah

$$p_1 = n_1 RT/V; \quad p_2 = n_2 RT/V; \quad p_3 = n_3 RT/V \quad (2.29)$$

Dengan menjumlahkan ketiga persamaan tersebut diperoleh $p_1 + p_2 + p_3 = (n_1 + n_2 + n_3)RT/V = n_t RT/V$. Dibandingkan dengan Persamaan (2.28),

$$p = p_1 + p_2 + p_3 \quad (2.30)$$

Ini adalah Hukum Tekanan Parsial Dalton, yang menyatakan bahwa pada temperatur tertentu tekanan total yang diberikan suatu campuran gas sama dengan jumlah tekanan parsial gas-gas penyusunnya. Gas pertama dikatakan memberikan tekanan parsial p_1 , gas kedua p_2 , dan seterusnya. Tekanan parsial dihitung menggunakan Persamaan (2.29).

Tekanan parsial berhubungan sederhana dengan fraksi mol gas dalam campuran. Dengan membagi Persamaan pertama dari (2.29) oleh tekanan total p , diperoleh

$$p_1/p = n_1 RT/(pV) \quad (2.31)$$

Menurut Persamaan (2.28), $p = n_t RT/V$. Dengan memasukkan nilai ini, diperoleh $p_1/p = n_1/n_t = x_1$. Hasil tersebut dapat disingkat dalam bentuk umum

$$p_i = x_i p \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.32)$$

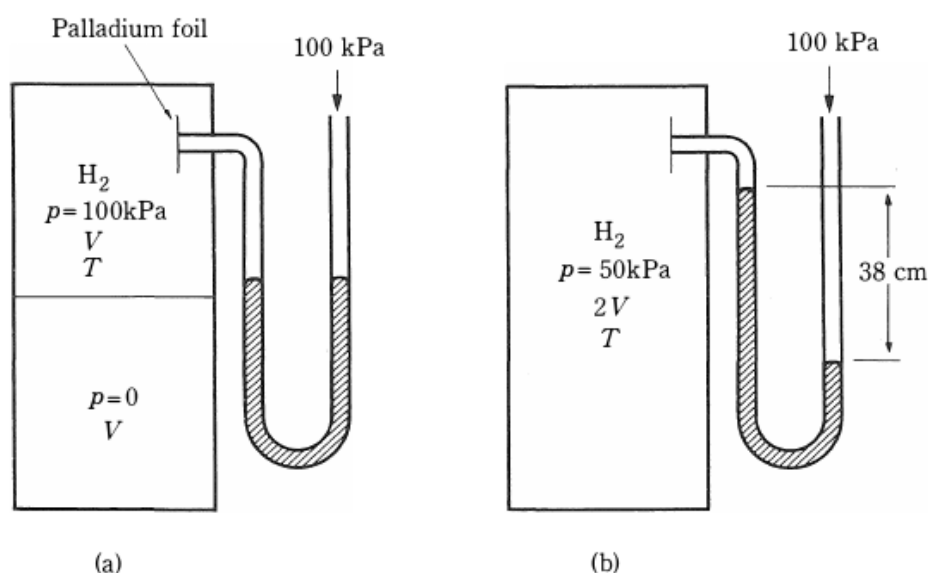
dengan p_i merupakan tekanan parsial gas yang mempunyai fraksi mol x_i . Persamaan (2.32) memungkinkan perhitungan tekanan parsial gas apa pun dalam campuran dari fraksi mol gas tersebut dan tekanan total campuran.

Dua hal perlu diperhatikan mengenai Persamaan (2.32). Pertama, jika konsentrasi molar atau rasio mol yang digunakan, hasil akhirnya tidak sesederhana Persamaan (2.32). Kedua, langkah-langkah yang menghasilkan Persamaan (2.32) menunjukkan bahwa persamaan ini tidak terbatas pada campuran tiga gas, tetapi berlaku untuk campuran dengan jumlah gas berapa pun.

2.8 KONSEP TEKANAN PARSIAL

Definisi tekanan parsial gas dalam campuran yang diberikan oleh Persamaan (2.29) pada dasarnya bersifat matematis. Selanjutnya perlu ditanyakan apakah konsep matematis tekanan parsial tersebut mempunyai makna fisik. Hasil dua eksperimen yang digambarkan pada Gambar 2.8 dan 2.9 memberikan jawabannya.

Pertama, perhatikan eksperimen pada Gambar 2.8. Sebuah wadah dibagi menjadi dua kompartemen dengan volume sama V . Kompartemen atas mengandung hidrogen pada tekanan satu atmosfer; kompartemen bawah dikosongkan. Salah satu lengan manometer ditutup dengan lembaran paladium tipis dan dihubungkan ke kompartemen berisi hidrogen. Lengan manometer yang lain terbuka terhadap tekanan 1 atm yang dijaga tetap selama eksperimen, demikian pula temperaturnya. Pada awal eksperimen, permukaan raksa dalam kedua lengan manometer berada pada ketinggian yang sama. Hal ini dimungkinkan karena membran paladium permeabel terhadap hidrogen tetapi tidak terhadap gas lain, sehingga membran tidak menghalangi masuknya hidrogen ke lengan manometer.



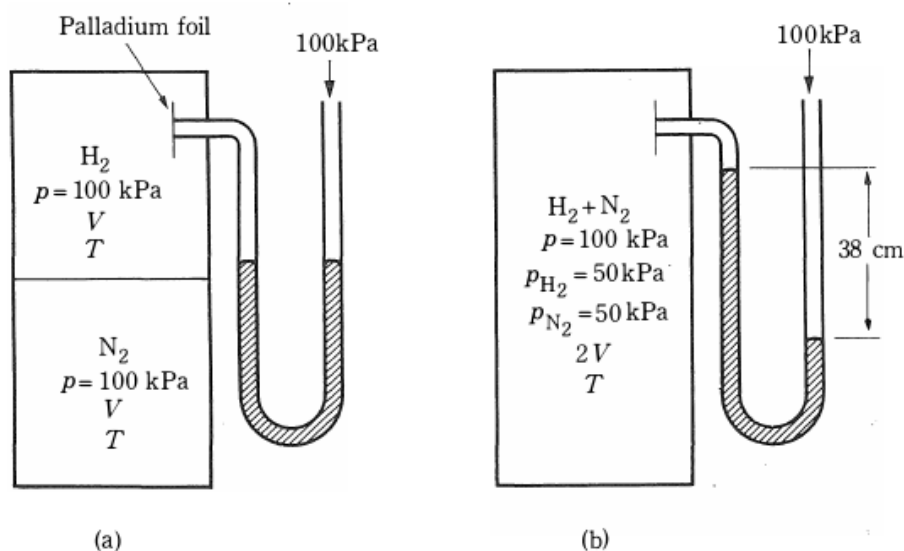
Gambar 2.8. (a) Sekat terpasang. (b) Sekat dilepaskan.

Label sumber dipertahankan. Palladium foil = lembaran paladium; p = tekanan; V = volume; T = temperatur.

Sekat kemudian dilepaskan dan hidrogen memenuhi seluruh wadah. Setelah beberapa waktu, permukaan raksa berhenti pada posisi akhir seperti pada Gambar 2.8(b). Karena volume yang tersedia bagi hidrogen menjadi dua kali, tekanan dalam wadah turun menjadi setengah nilai awalnya. Volume lengan manometer diabaikan dalam perhitungan ini.

Pada eksperimen kedua, Gambar 2.9, kompartemen bawah berisi nitrogen pada tekanan 1 atm. Nitrogen tidak dapat melewati lembaran paladium. Pada awal eksperimen, permukaan raksa berada pada ketinggian yang sama. Sekat dilepaskan

dan gas-gas bercampur di seluruh wadah. Setelah beberapa waktu, permukaan raksa berada pada posisi seperti pada Gambar 2.9(b). Hasil eksperimen ini tepat sama dengan hasil eksperimen pertama ketika kompartemen bawah dikosongkan. Hidrogen berperilaku seolah-olah nitrogen tidak ada. Hasil penting ini berarti bahwa konsep tekanan parsial mempunyai makna fisik selain makna matematis.



Gambar 2.9. (a) Sekat terpasang. (b) Sekat dilepaskan.

Label sumber dipertahankan. Kompartemen berisi H_2 dan N_2 ; p_{H_2} dan p_{N_2} adalah tekanan parsial.

Interpretasi kedua eksperimen bersifat langsung. Dalam eksperimen pertama, manometer membaca tekanan total baik sebelum maupun sesudah sekat dilepaskan:

$$p_{\text{awal}} = n(H_2)RT/V = 1 \text{ atm}; \quad p_{\text{akhir}} = n(H_2)RT/(2V) = 1/2 \text{ atm}$$

Dalam eksperimen kedua, manometer membaca tekanan total sebelum sekat dilepaskan dan tekanan parsial hidrogen dalam campuran sesudah sekat dilepaskan:

$$p_{\text{awal}} = n(H_2)RT/V = 1 \text{ atm}$$

$$p_{(H_2)\text{akhir}} = n(H_2)RT/(2V) = 1/2 \text{ atm}; \quad p_{(N_2)\text{akhir}} = n(N_2)RT/(2V) = 1/2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{total,akhir}} = p_{(H_2)} + p_{(N_2)} = 1/2 + 1/2 = 1 \text{ atm}$$

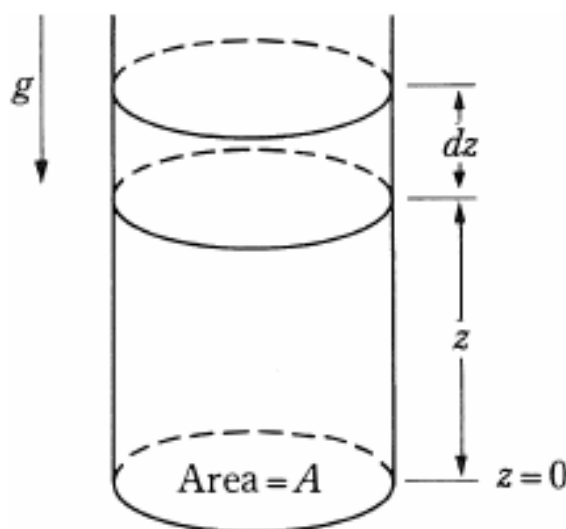
Perhatikan bahwa tekanan total dalam wadah tidak berubah ketika sekat dilepaskan.

Tekanan parsial suatu gas dalam campuran dapat diukur secara langsung jika tersedia membran yang permeabel hanya terhadap gas tersebut. Sebagai contoh, paladium permeabel terhadap hidrogen dan jenis kaca tertentu permeabel terhadap helium. Fakta bahwa hanya sedikit membran seperti itu yang diketahui tidak menghilangkan realitas fisik konsep tekanan parsial. Dalam pembahasan

berikutnya akan diperlihatkan bahwa pada kesetimbangan kimia yang melibatkan gas dan pada kesetimbangan fisik, seperti kelarutan gas dalam cairan dan padatan, tekanan parsial gas dalam campuran merupakan besaran yang penting. Hal tersebut semakin menegaskan kandungan fisik konsep ini.

2.9 HUKUM DISTRIBUSI BAROMETRIK

Dalam pembahasan sebelumnya mengenai perilaku gas ideal secara tersirat diasumsikan bahwa tekanan gas mempunyai nilai sama di seluruh bagian wadah. Secara ketat, asumsi ini hanya benar jika tidak ada medan gaya. Karena semua pengukuran laboratorium dilakukan dalam medan gravitasi, penting untuk mengetahui pengaruh medan tersebut. Untuk sistem gas berukuran biasa, pengaruh medan gravitasi sangat kecil sehingga tidak teramati bahkan dengan metode eksperimen yang sangat teliti. Untuk fluida dengan massa jenis lebih tinggi, misalnya cairan, pengaruhnya cukup nyata dan tekanan berbeda pada posisi vertikal yang berbeda dalam wadah.



Gambar 2.10. Kolom fluida dalam medan gravitasi.

Label sumber dipertahankan: A = luas penampang, z = koordinat vertikal, dz = elemen ketinggian, dan g = percepatan gravitasi.

Pertimbangkan kolom fluida pada Gambar 2.10 yang mempunyai luas penampang A , temperatur seragam T , dan berada dalam medan gravitasi yang bekerja ke bawah sehingga memberikan percepatan g kepada partikel. Koordinat vertikal z diukur ke atas dari permukaan tanah, dengan $z = 0$. Tekanan pada ketinggian z ditentukan oleh massa total fluida di atas ketinggian tersebut, m . Gaya ke bawah pada massa ini adalah mg ; gaya dibagi luas merupakan tekanan pada ketinggian z :

$$p = mg/A \quad (2.33)$$

Misalkan tekanan pada ketinggian $z + dz$ adalah $p + dp$; maka $p + dp = m'g/A$, dengan m' adalah massa fluida di atas ketinggian $z + dz$. Namun $m' + dm = m$ atau $m' = m - dm$, dengan dm adalah massa fluida dalam irisan antara z dan $z + dz$. Karena itu $p + dp = (m - dm)g/A = mg/A - gdm/A$. Dengan menggunakan Persamaan (2.33), diperoleh $dp = -(g/A)dm$.

Jika ρ adalah massa jenis fluida, $dm = \rho A dz$. Dengan memasukkannya ke persamaan dp , diperoleh

$$dp = -\rho g dz \quad (2.34)$$

Persamaan diferensial ini menghubungkan perubahan tekanan dp dengan massa jenis fluida, percepatan gravitasi, dan kenaikan ketinggian dz . Tanda negatif berarti bahwa jika ketinggian meningkat, dz positif, tekanan fluida menurun, dp negatif. Pengaruh perubahan ketinggian terhadap tekanan berbanding lurus dengan massa jenis fluida; karena itu pengaruhnya penting untuk cairan dan dapat diabaikan untuk gas pada ukuran laboratorium biasa.

Jika massa jenis fluida tidak bergantung pada tekanan, sebagaimana pada cairan, Persamaan (2.34) dapat langsung diintegrasikan. Karena ρ dan g konstan, kedua besaran dikeluarkan dari integral. Hasil integrasi adalah

$$p - p_0 = -\rho g z \quad (2.35)$$

dengan p_0 adalah tekanan di dasar kolom dan p adalah tekanan pada ketinggian z di atas dasar kolom. Persamaan (2.35) merupakan persamaan biasa untuk tekanan hidrostatik dalam cairan.

Untuk menerapkan Persamaan (2.34) pada gas, harus diperhatikan bahwa massa jenis gas merupakan fungsi tekanan. Jika gas ideal, dari Persamaan (2.20) berlaku $\rho = Mp/(RT)$. Dengan memasukkan hubungan ini ke Persamaan (2.34), diperoleh $dp = -(Mgp/RT)dz$. Pemisahan variabel memberikan

$$dp/p = -(Mg/RT) dz \quad (2.36)$$

dan setelah integrasi diperoleh

$$\ln p = -Mgz/RT + C \quad (2.37)$$

Konstanta integrasi C ditentukan dari tekanan pada permukaan tanah. Ketika $z = 0$, $p = p_0$, sehingga $\ln p_0 = C$. Substitusi nilai C dan penataan ulang Persamaan (2.37) menghasilkan

$$\ln(p/p_0) = -Mgz/RT \quad (2.38)$$

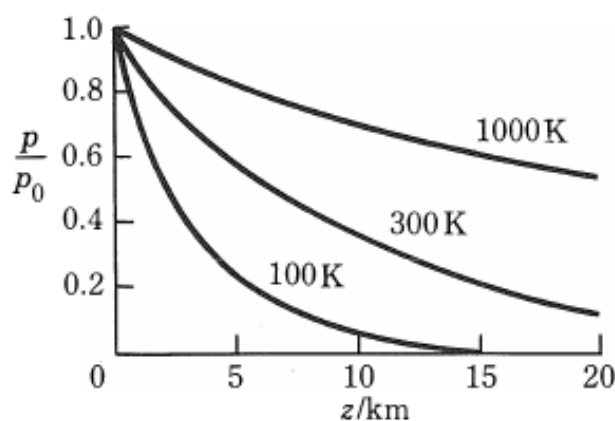
atau

$$p = p_0 e^{(-Mgz/RT)} \quad (2.39)$$

Karena massa jenis berbanding lurus dengan tekanan dan jumlah mol per meter kubik juga berbanding lurus dengan tekanan, Persamaan (2.39) dapat ditulis dalam dua bentuk ekuivalen lainnya:

$$\rho = \rho_0 e^{(-Mgz/RT)} \quad \text{atau} \quad c = c_0 e^{(-Mgz/RT)} \quad (2.40)$$

dengan ρ dan ρ_0 adalah massa jenis serta c dan c_0 adalah konsentrasi dalam mol/m³ masing-masing pada ketinggian z dan pada permukaan tanah. Persamaan (2.39) atau (2.40) disebut Hukum Distribusi Barometrik atau Hukum Distribusi Gravitasi. Disebut hukum distribusi karena persamaan tersebut mendeskripsikan distribusi gas dalam kolom. Persamaan (2.39) menghubungkan tekanan pada ketinggian z dengan ketinggian, temperatur kolom, massa molar gas, dan percepatan gravitasi.



Gambar 2.11. Grafik p/p_0 terhadap z untuk nitrogen pada tiga temperatur.

Kurva sumber menunjukkan 100 K, 300 K, dan 1000 K.

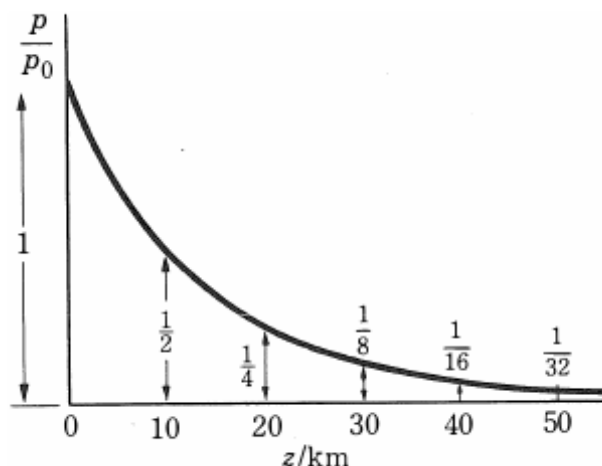
Gambar 2.11 menunjukkan bahwa pada temperatur lebih tinggi distribusi lebih halus daripada pada temperatur lebih rendah. Variasi tekanan terhadap ketinggian menjadi kurang tajam ketika temperatur lebih tinggi; jika temperatur tak terhingga, tekanan akan sama di seluruh kolom.

Distribusi eksponensial ini perlu diperhatikan lebih dekat karena bentuknya sering muncul dalam fisika dan kimia fisika dalam bentuk yang lebih umum sebagai distribusi Boltzmann. Persamaan (2.36) sangat informatif untuk membahas distribusi eksponensial; persamaan tersebut dapat ditulis

$$-dp/p = (Mg/RT) dz \quad (2.41)$$

yang menyatakan bahwa penurunan relatif tekanan, $-dp/p$, sama dengan suatu konstanta Mg/RT dikalikan kenaikan ketinggian dz . Dengan demikian, penurunan relatif ini sama pada semua posisi dalam kolom; karena itu tidak penting di mana titik asal z dipilih. Misalnya, jika untuk suatu gas tekanan pada permukaan tanah

adalah 1 atm dan distribusi menunjukkan tekanan turun menjadi 1/2 atm pada ketinggian 10 km, maka untuk gas yang sama tekanan pada ketinggian $z + 10$ km adalah setengah nilai tekanan pada ketinggian z . Jadi pada ketinggian mana pun, tekanan adalah setengah dari nilai tekanan 10 km di bawahnya. Aspek distribusi ini ditegaskan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12. Penurunan relatif tekanan yang konstan untuk kenaikan ketinggian yang sama.

Argumen tersebut tidak bergantung pada pilihan nilai relatif satu setengah. Misalnya, untuk suatu gas tekanan pada ketinggian 6,3 km adalah 0,88 kali nilainya pada permukaan tanah. Dalam interval 6,3 km berikutnya tekanan kembali turun dengan faktor 0,88. Tekanan pada $2(6,3) = 12,6$ km menjadi $(0,88)(0,88) = 0,774$ kali nilai pada permukaan tanah; lihat Soal 2.33.

Hal lain yang perlu diperhatikan dari Persamaan (2.41) adalah bahwa penurunan relatif tekanan berbanding lurus dengan Mg/RT . Untuk gas tertentu, penurunan relatif lebih kecil pada temperatur yang lebih tinggi. Pada temperatur tertentu, penurunan relatif lebih besar bagi gas bermassa molar tinggi daripada bagi gas bermassa molar rendah.

Untuk campuran gas dalam medan gravitasi, dapat ditunjukkan bahwa masing-masing gas mengikuti hukum distribusi secara independen. Untuk setiap gas berlaku

$$p_i = p_{i0} e^{(-M_i g z / RT)} \quad (2.42)$$

dengan p_i adalah tekanan parsial gas ke- i pada ketinggian z , p_{i0} tekanan parsial gas pada permukaan tanah, dan M_i massa molarnya. Konsekuensi menarik dari hukum ini adalah bahwa tekanan parsial gas yang sangat ringan menurun lebih lambat terhadap ketinggian daripada tekanan parsial gas yang lebih berat. Dengan demikian, dalam atmosfer bumi, komposisi persentase pada ketinggian sangat besar berbeda dari komposisi di permukaan tanah. Pada ketinggian 100 km, gas ringan

seperti helium dan neon membentuk persentase atmosfer yang lebih besar daripada di permukaan tanah.

Dengan Persamaan (2.42), komposisi atmosfer pada berbagai ketinggian dapat diperkirakan. Walaupun atmosfer tidak isothermal dan tidak berada dalam kesetimbangan, perkiraan tersebut tidak terlalu buruk.

Catatan kaki sumber: Karena dp menyatakan kenaikan, $-dp$ menyatakan penurunan.

CONTOH 2.3

Tekanan parsial argon dalam atmosfer adalah 0,0093 atm. Berapakah tekanan argon pada ketinggian 50 km jika temperatur 20 °C? Gunakan $g = 9,807 \text{ m/s}^2$.

Dalam SI, $M(\text{Ar}) = 0,0399 \text{ kg/mol}$ dan $z = 50 \text{ km} = 5 \times 10^4 \text{ m}$. Maka

$$Mgz/RT = [(0,0399 \text{ kg/mol})(9,807 \text{ m/s}^2)(5 \times 10^4 \text{ m})]/[(8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(293 \text{ K})] = 8,03$$

$$p = p_0 e^{(-Mgz/RT)} = 0,0093 \text{ atm} \cdot e^{-8,03} = 3,0 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

2.9.1 Distribusi Partikel dalam Larutan Koloid

Hukum distribusi dalam Persamaan (2.40) tidak hanya berlaku untuk gas, tetapi juga mendeskripsikan ketergantungan konsentrasi partikel koloid atau partikel polimer yang tersuspensi dalam larutan cair terhadap posisi dalam larutan. Jumlah mol total zat dalam elemen volume antara z_1 dan z_2 diberikan oleh dn :

$$dn = c \, dV = cA \, dz \quad (2.43)$$

Untuk memperoleh jumlah mol total $n(z_1, z_2)$ antara dua posisi z_1 dan z_2 dalam kolom, Persamaan (2.43) diintegrasikan antara kedua posisi tersebut:

$$n(z_1, z_2) = \int_{[z_1 \rightarrow z_2]} dn = \int_{[z_1 \rightarrow z_2]} cA \, dz \quad (2.44)$$

Volume yang terkandung antara z_1 dan z_2 adalah $V(z_1, z_2) = \int_{[z_1 \rightarrow z_2]} A \, dz$. Konsentrasi rata-rata $\langle c \rangle$ dalam lapisan adalah

$$\langle c \rangle = n(z_1, z_2)/V(z_1, z_2) = [\int_{[z_1 \rightarrow z_2]} cA \, dz]/[\int_{[z_1 \rightarrow z_2]} A \, dz] \quad (2.45)$$

Jika penampang kolom seragam sehingga A konstan, diperoleh

$$\langle c \rangle = [\int_{[z_1 \rightarrow z_2]} c \, dz]/(z_2 - z_1) \quad (2.46)$$

Fungsi c terhadap z dari Persamaan (2.40) digunakan untuk mengevaluasi integral tersebut. Dengan cara ini, konsentrasi pada bagian mana pun dari wadah dapat dihubungkan dengan jumlah mol total. Karena distribusi molekul polimer dalam larutan ditentukan oleh massa molar polimer, perbedaan konsentrasi antara bagian atas dan bawah larutan dapat digunakan untuk mengukur massa molar polimer.

CONTOH 2.4

Pertimbangkan suatu kolom udara pada 20 °C dalam medan gravitasi bumi. Berapakah fraksi nitrogen yang terdapat dalam atmosfer di bawah ketinggian 20 km?

Jumlah mol gas di bawah ketinggian z diberikan oleh Persamaan (2.44). Dengan $c = c_0 e^{(-Mgz/RT)}$, diperoleh

$$n(0,z) = A \int_0^z c_0 e^{(-Mgz/RT)} dz = A c_0 (RT/Mg) [1 - e^{(-Mgz/RT)}]$$

Jumlah mol total adalah

$$n(0,\infty) = A c_0 RT / (Mg)$$

Fraksi yang berada di bawah z adalah $n(0,z)/n(0,\infty) = 1 - e^{(-Mgz/RT)}$. Untuk nitrogen, $M = 0,0280$ kg/mol, $z = 2 \times 10^4$ m, dan $T = 293$ K, sehingga

$$Mgz/RT = [(0,0280 \text{ kg/mol})(9,807 \text{ m/s}^2)(2 \times 10^4 \text{ m})] / [(8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(293 \text{ K})] = 2,25$$

$$n(0,20 \text{ km})/n(0,\infty) = 1 - e^{-2,25} = 1 - 0,10 = 0,90$$

PERTANYAAN

- 2.1 Mengapa empat nilai sifat massa, volume, temperatur, dan tekanan tidak cukup untuk menggambarkan keadaan gas yang tidak berada dalam kesetimbangan, misalnya gas turbulen?
- 2.2 Dapatkah n dalam Hukum Gas Ideal diidentifikasi sebagai jumlah mol tanpa hipotesis Avogadro?
- 2.3 Menurut Hukum Dalton, sebagian besar tekanan atmosfer, yaitu udara, disebabkan oleh apa?
- 2.4 Mengapa semua molekul gas di atmosfer tidak begitu saja jatuh ke bumi?
- 2.5 Gaya pada ion bermuatan negatif $-q$ dalam medan listrik konstan E pada arah z adalah $F = -qE$. Dengan analogi terhadap kasus gravitasi, bagaimanakah distribusi spasial ion-ion tersebut jika terbenam dalam suatu kolom gas dan dikenai medan vertikal konstan E ? Abaikan pengaruh gravitasi terhadap ion maupun gas.

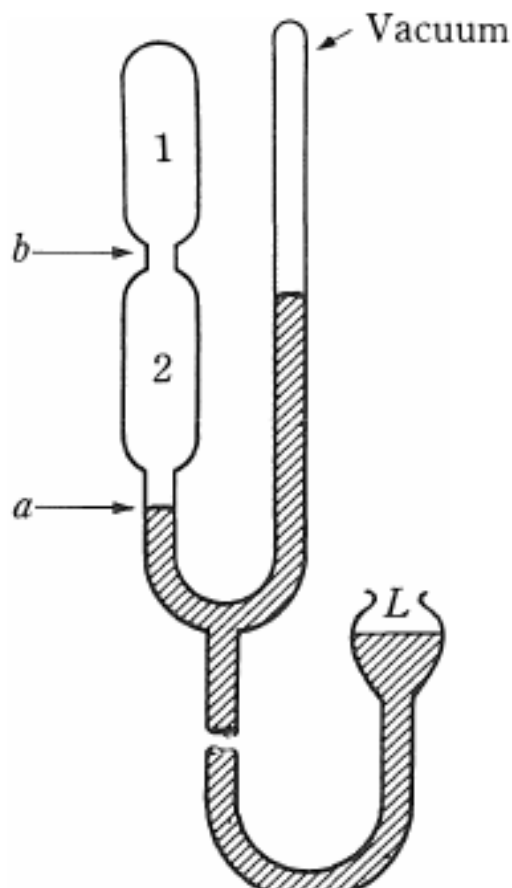
SOAL

Faktor konversi sumber: Volume: $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ (semuanya tepat). Tekanan: $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ (semuanya tepat).

2.1 Sebuah labu tertutup berkapasitas 1 dm^3 berisi 5 g etana. Labu tersebut sangat lemah dan akan pecah jika tekanan melebihi 1 MPa . Pada temperatur berapa tekanan gas mencapai tekanan pecah tersebut?

2.2 Sebuah silinder besar untuk menyimpan gas terkompresi mempunyai volume sekitar $0,050 \text{ m}^3$. Jika gas disimpan pada tekanan 15 MPa dan temperatur 300 K , berapa mol gas yang terdapat dalam silinder? Berapakah massa oksigen dalam silinder seperti itu?

2.3 Helium berada pada $30,2^\circ \text{C}$ dalam sistem yang ditunjukkan pada Gambar 2.13. Bola perata L dapat dinaikkan sehingga mengisi bola bawah dengan raksa dan memaksa gas masuk ke bagian atas perangkat. Volume bola 1 sampai tanda b adalah $100,5 \text{ cm}^3$ dan volume bola 2 antara tanda a dan b adalah $110,0 \text{ cm}^3$. Tekanan yang diberikan helium diukur melalui perbedaan tinggi permukaan raksa di perangkat dan lengan manometer yang dikosongkan. Ketika permukaan raksa berada pada a , perbedaan tinggi adalah $20,14 \text{ mm}$. Massa jenis raksa pada $30,2^\circ \text{C}$ adalah $13,5212 \text{ g/cm}^3$ dan percepatan gravitasi $9,80665 \text{ m/s}^2$. Berapakah massa helium dalam wadah?



Gambar 2.13.

Label sumber dipertahankan: Vacuum = vakum; a dan b adalah tanda posisi; L adalah bola perata.

2.4 Jenis perangkat yang sama seperti pada Soal 2.3 digunakan. Dalam kasus ini volume V_1 tidak diketahui, sedangkan volume bola 2, V_2 , adalah $110,0 \text{ cm}^3$. Ketika permukaan raksa berada pada a, perbedaan tinggi $15,42 \text{ mm}$. Ketika permukaan raksa dinaikkan ke b, perbedaan tinggi $27,35 \text{ mm}$. Temperatur $30,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Gunakan nilai massa jenis raksa dan g yang diberikan pada Soal 2.3.

a) Berapakah massa helium dalam sistem?

b) Berapakah volume bola 1?

2.5 Misalkan dalam menetapkan skala massa atom, kondisi standar dipilih sebagai $p_0 = 1 \text{ atm}$, $V_0 = 0,03 \text{ m}^3$ (tepat), dan $T_0 = 300 \text{ K}$ (tepat). Hitung “konstanta gas”, “konstanta Avogadro”, dan massa satu “mol” atom hidrogen dan atom oksigen.

2.6 Koefisien muai termal α didefinisikan sebagai $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$. Dengan menggunakan persamaan keadaan, hitung nilai α untuk gas ideal.

2.7 Koefisien kompresibilitas κ didefinisikan sebagai $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$. Hitung nilai κ untuk gas ideal.

2.8 Untuk gas ideal, nyatakan turunan $(\partial p/\partial T)_V$ dalam besaran α dan κ .

2.9 Pertimbangkan campuran gas dalam labu 2 dm^3 pada $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Untuk setiap campuran, hitung tekanan parsial masing-masing gas, tekanan total, dan komposisi campuran dalam persen mol. Bandingkan hasil keempat perhitungan.

a) 1 g H_2 dan 1 g O_2

b) 1 g N_2 dan 1 g O_2

c) 1 g CH_4 dan 1 g NH_3

d) 1 g H_2 dan 1 g Cl_2

2.10 Sampel udara dikumpulkan di atas air pada $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Pada kesetimbangan, tekanan total udara lembap adalah 1 atm . Tekanan uap kesetimbangan air pada $20 \text{ }^\circ\text{C}$ adalah $17,54 \text{ Torr}$; komposisi udara kering adalah $78\% \text{ mol N}_2$, $21\% \text{ mol O}_2$, dan $1\% \text{ mol Ar}$.

a) Hitung tekanan parsial nitrogen, oksigen, dan argon dalam campuran basah.

b) Hitung fraksi mol nitrogen, oksigen, argon, dan air dalam campuran basah.

2.11 Pertimbangkan sampel udara lembap 20 L pada $60 \text{ }^\circ\text{C}$, tekanan total 1 atm , dengan tekanan parsial uap air $0,120 \text{ atm}$. Gunakan komposisi udara kering dari Soal 2.10.

a) Berapakah persen mol masing-masing gas dalam sampel?

b) Persen kelembapan relatif didefinisikan sebagai $\% \text{ R.H.} = 100 p_w/p_w^0$, dengan p_w adalah tekanan parsial air dalam sampel dan p_w^0 tekanan uap kesetimbangan air pada temperatur tersebut. Pada $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_w^0 = 0,197 \text{ atm}$.

Berapa volume yang harus ditempati campuran pada 60 °C agar kelembapan relatif menjadi 100%?

- c) Berapa fraksi air yang mengembun jika tekanan total campuran dinaikkan secara isothermal menjadi 200 atm?

2.12 Sebuah kotak berisi air cair yang berada dalam kesetimbangan dengan uap air pada 30 °C. Tekanan uap kesetimbangan air pada 30 °C adalah 31,82 Torr. Jika volume kotak diperbesar, sebagian air cair menguap untuk mempertahankan tekanan kesetimbangan. Terdapat 0,90 g air. Berapakah volume kotak agar seluruh cairan tepat menguap? Volume air cair boleh diabaikan.

2.13 Tekanan total campuran oksigen dan hidrogen adalah 1,00 atm. Campuran dinyalakan dan air yang terbentuk dihilangkan. Gas tersisa adalah hidrogen murni dan memberikan tekanan 0,40 atm ketika diukur pada kondisi T dan V yang sama dengan campuran awal. Berapakah komposisi awal campuran dalam persen mol?

2.14 Campuran nitrogen dan uap air dimasukkan ke labu yang berisi zat pengering padat. Segera setelah campuran masuk, tekanan dalam labu 760 Torr. Setelah beberapa jam, tekanan mencapai nilai tetap 745 Torr.

- a) Hitung komposisi campuran awal dalam persen mol.
b) Jika eksperimen dilakukan pada 20 °C dan massa zat pengering bertambah 0,150 g, berapakah volume labu? Volume zat pengering boleh diabaikan.

2.15 Campuran oksigen dan hidrogen dianalisis dengan melewatkannya di atas tembaga(II) oksida panas dan melalui tabung pengering. Hidrogen mereduksi CuO menurut reaksi $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Oksigen kemudian mengoksidasi kembali tembaga yang terbentuk menurut $\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$. Sebanyak 100,0 cm³ campuran yang diukur pada 25 °C dan 750 Torr menghasilkan 84,5 cm³ oksigen kering, diukur pada 25 °C dan 750 Torr, setelah melewati CuO dan zat pengering. Berapakah komposisi awal campuran?

2.16 Sampel C₂H₆ dibakar dalam volume udara yang menyediakan dua kali jumlah oksigen yang diperlukan untuk membakar C₂H₆ secara sempurna menjadi CO₂ dan H₂O. Setelah etana terbakar sempurna, berapakah komposisi gas dalam fraksi mol? Anggap seluruh air berada sebagai uap dan udara mengandung 78% nitrogen, 21% oksigen, dan 1% argon.

2.17 Suatu sampel gas diketahui merupakan campuran etana dan butana. Bola berkapasitas 200,0 cm³ diisi gas sampai tekanan 100,0 kPa pada 20,0 °C. Jika massa gas dalam bola adalah 0,3846 g, berapakah persen mol butana dalam campuran?

2.18 Sebuah bola berukuran 138,2 mL mengandung 0,6946 g gas pada 756,2 Torr dan 100,0 °C. Berapakah massa molar gas tersebut?

2.19 Pertimbangkan kolom isothermal gas ideal pada 25 °C. Berapakah massa molar gas tersebut jika tekanannya 0,80 kali nilai pada permukaan tanah pada: (a) 10 km,

(b) 1 km, dan (c) 1 m? (d) Jenis molekul apa yang mempunyai massa molar sebesar orde yang diperoleh pada bagian (c)?

2.20 Anggap udara mempunyai massa molar rata-rata 28,9 g/mol dan atmosfer isothermal pada 25 °C. Hitung tekanan barometrik di Denver, yang berada 1600 m di atas permukaan laut, dan tekanan barometrik di puncak Mt. Evans, 4348 m di atas permukaan laut. Tekanan pada permukaan laut dapat diambil 760 Torr.

2.21 Pertimbangkan “gas kentang ideal” yang mempunyai sifat-sifat berikut: memenuhi Hukum Gas Ideal, setiap partikelnya mempunyai massa 100 g, tetapi tidak menempati volume, yaitu merupakan massa titik.

a) Pada 25 °C, hitung ketinggian tempat jumlah kentang per meter kubik turun menjadi sepersejuta dari nilainya pada permukaan tanah.

b) Dengan menyadari bahwa kentang nyata menempati volume, apakah ada hubungan antara hasil perhitungan pada bagian (a) dan distribusi spasial kentang yang teramati dalam kantong kertas?

2.22 Pertimbangkan tekanan pada ketinggian 10 km dalam kolom udara dengan $M = 0,0289$ kg/mol. Jika tekanan pada permukaan tanah tetap 1 atm tetapi temperatur berubah dari 300 K menjadi 320 K, berapakah perubahan tekanan pada ketinggian 10 km?

2.23 Pada 300 K, campuran gas dalam medan gravitasi memberikan tekanan total 1,00 atm dan terdiri atas fraksi mol nitrogen 0,600 dengan $M = 0,0280$ kg/mol; sisanya adalah karbon dioksida dengan $M = 0,0440$ kg/mol.

a) Hitung tekanan parsial N_2 dan CO_2 , tekanan total, serta fraksi mol N_2 dalam campuran pada ketinggian 50 km.

b) Hitung jumlah mol nitrogen antara ketinggian 0 dan 50 km dalam kolom yang mempunyai luas penampang 5 m².

2.24 Komposisi pendekatan atmosfer pada permukaan laut diberikan dalam tabel berikut.

Tabel untuk Soal 2.24. Komposisi pendekatan atmosfer pada permukaan laut

Gas	Persen mol	Gas	Persen mol
Nitrogen	78,09	Helium	0,0005
Oksigen	20,93	Kripton	0,0001
Argon	0,93	Hidrogen	5×10^{-5}
Karbon dioksida	0,03	Xenon	8×10^{-6}
Neon	0,0018	Ozon	5×10^{-5}

Sumber tabel sebagaimana tercantum pada buku: Scientific Encyclopedia, edisi ke-3. New York: D. Van Nostrand, 1958, hlm. 34.

Dengan mengabaikan empat komponen terakhir, hitung tekanan parsial komponen lainnya, tekanan total, dan komposisi atmosfer dalam persen mol pada ketinggian 50 dan 100 km ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

2.25 Larutan polimer dengan $M = 200\text{ kg/mol}$ pada $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ mengisi wadah sampai kedalaman 10 cm. Jika konsentrasi polimer pada dasar larutan adalah c_0 , berapakah konsentrasi pada bagian atas larutan?

2.26 Pada 300 K, pertimbangkan larutan koloid dengan $M = 150\text{ kg/mol}$ dalam medan gravitasi. Jika konsentrasi koloid 0,00080 mol/L pada bagian atas larutan dan 0,0010 mol/L pada bagian bawah:

- Berapa kedalaman larutan?
- Hitung konsentrasi rata-rata koloid dalam 0,10 m bagian terbawah larutan.
- Hitung jumlah mol dalam 0,10 m bagian terbawah larutan jika luas penampang wadah 20 cm^2 .

2.27 Larutan polimer mempunyai konsentrasi rata-rata $\langle c \rangle = 0,100\text{ mol/m}^3$ dan massa molar rata-rata $20,0\text{ kg/mol}$. Pada $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, larutan mengisi silinder setinggi 50 cm. Berapakah konsentrasi polimer pada bagian atas dan bagian bawah silinder?

2.28 Pada 300 K, larutan polimer mengisi silinder sampai kedalaman 0,20 m; luas penampangnya 20 cm^2 .

- Jika konsentrasi pada bagian atas larutan adalah 95% dari konsentrasi pada bagian bawah, berapakah massa molar polimer?
- Hitung massa total polimer dalam wadah jika $c_0 = 0,25\text{ mol/m}^3$.
- Hitung konsentrasi rata-rata polimer dalam larutan.

2.29 Sebuah balon berkapasitas 10.000 m^3 diisi helium pada $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan 1 atm. Jika balon dibebani sebesar 80% dari beban maksimum yang dapat diangkat pada permukaan tanah, pada ketinggian berapa balon akan berhenti naik? Anggap volume balon konstan, atmosfer isothermal pada $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, massa molar udara $28,9\text{ g/mol}$, dan tekanan permukaan tanah 1 atm. Massa balon adalah $1,3 \times 10^6\text{ g}$.

2.30 Ketika Julius Caesar meninggal, embusan napas terakhirnya mempunyai volume sekitar 500 cm^3 . Udara yang diembuskan mengandung 1% mol argon. Anggap temperatur 300 K dan tekanan pada permukaan tanah 1 atm. Anggap pula temperatur dan tekanan seragam di seluruh permukaan bumi dan masih mempunyai nilai yang sama. Jika semua molekul argon Caesar tetap berada di atmosfer dan telah tercampur sempurna di seluruh atmosfer, berapa kali rata-rata kita harus menarik napas, masing-masing 500 cm^3 , untuk menghirup satu molekul argon Caesar? Jari-jari rata-rata bumi adalah $6,37 \times 10^6\text{ m}$.

2.31 Tunjukkan bahwa $x_i = (y_i/M_i)/[(y_1/M_1) + (y_2/M_2) + \dots]$, dengan x_i , y_i , dan M_i masing-masing adalah fraksi mol, persen massa, dan massa molar komponen i .

2.32 Nyatakan tekanan parsial dalam campuran gas: (a) dalam besaran konsentrasi volume c_i , dan (b) dalam besaran rasio mol r_i .

2.33 Jika pada ketinggian tertentu Z tekanan gas adalah p_Z dan pada $z = 0$ tekanannya p_0 , tunjukkan bahwa pada setiap ketinggian z berlaku $p = p_0 f^{(z/Z)}$, dengan $f = p_Z/p_0$.

2.34 Pertimbangkan gas ideal dengan massa molar tetap pada temperatur tertentu dalam medan gravitasi. Jika pada ketinggian 5,0 km tekanannya 0,90 kali nilai pada permukaan tanah, berapakah fraksi dari nilai permukaan tanah pada ketinggian 10 km? Pada 15 km?

2.35

- Tunjukkan bahwa jika jumlah total molekul gas di atmosfer dihitung menggunakan rumus barometrik, hasilnya sama dengan hasil yang diperoleh jika diasumsikan bahwa gas mempunyai tekanan permukaan tanah sampai ketinggian $z = RT/(Mg)$ dan tekanan nol di atas ketinggian tersebut.
- Tunjukkan bahwa massa total atmosfer bumi diberikan oleh $A p_0/g$, dengan p_0 tekanan total pada permukaan tanah dan A luas permukaan bumi. Perhatikan bahwa hasil ini tidak bergantung pada komposisi atmosfer. Kerjakan mula-mula dengan menghitung massa masing-masing komponen, fraksi mol = x_i , massa molar = M_i , kemudian menjumlahkannya; selanjutnya gunakan bentuk hasil untuk memperoleh cara yang lebih sederhana.
- Jika jari-jari rata-rata bumi adalah $6,37 \times 10^6$ m dan $p_0 = 1$ atm, hitung massa atmosfer.

2.36 Karena gas-gas dalam atmosfer terdistribusi berbeda sesuai massa molarnya, persentase rata-rata masing-masing gas berbeda dari persentase pada permukaan tanah. Nilai x_i^0 , yaitu fraksi mol pada permukaan tanah, diberikan.

- Turunkan hubungan antara fraksi mol rata-rata gas dalam atmosfer dan fraksi mol pada permukaan tanah.
- Jika fraksi mol N_2 , O_2 , dan Ar pada permukaan tanah masing-masing 0,78; 0,21; dan 0,01, hitung fraksi mol rata-rata N_2 , O_2 , dan Ar dalam atmosfer.
- Tunjukkan bahwa fraksi massa rata-rata setiap gas dalam atmosfer sama dengan fraksi molnya pada permukaan tanah.

2.37 Pertimbangkan kolom gas dalam medan gravitasi. Hitung ketinggian Z yang ditentukan oleh syarat bahwa setengah massa kolom berada di bawah Z .

2.38 Untuk disosiasi $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, konstanta kesetimbangan pada $25^\circ C$ adalah $K = 0,115$. Konstanta ini berhubungan dengan derajat disosiasi α dan tekanan dalam

atm melalui $K = 4\alpha^2 p / (1 - \alpha^2)$. Jika n adalah jumlah mol N_2O_4 yang akan ada jika tidak terjadi disosiasi, hitung V/n pada $p = 2$ atm, 1 atm, dan 0,5 atm dengan menganggap campuran kesetimbangan berperilaku ideal. Bandingkan hasilnya dengan volume jika disosiasi tidak terjadi.

2.39 Untuk campuran yang dijelaskan pada Soal 2.38, tunjukkan bahwa ketika p mendekati nol, faktor kompresibilitas $Z = pV/(nRT)$ mendekati 2, bukan nilai biasa 1. Mengapa hal ini terjadi?

Catatan sumber: Terjemahan ini mencakup seluruh Bab 2 pada PDF halaman 27-49. PDF halaman 50 adalah halaman kosong; Bab 3 dimulai pada PDF halaman 51.

BAB 3

GAS NYATA

3.1 PENYIMPANGAN DARI PERILAKU IDEAL

Karena hukum gas ideal tidak merepresentasikan perilaku gas nyata secara tepat, sekarang kita akan berupaya merumuskan persamaan keadaan gas yang lebih realistis dan menelaah implikasi persamaan-persamaan tersebut.

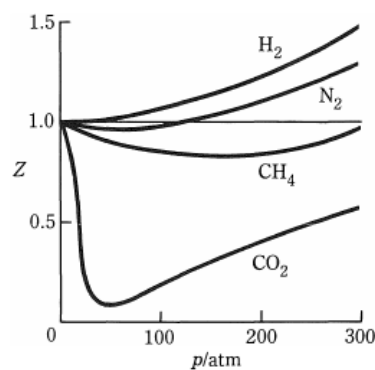
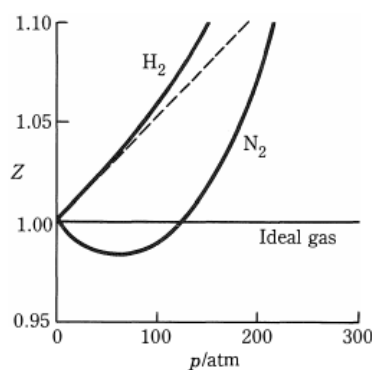
Jika pengukuran tekanan, volume molar, dan temperatur suatu gas tidak menegaskan hubungan $p\bar{V} = RT$ dalam batas ketelitian pengukuran, gas tersebut dikatakan menyimpang dari keidealan atau memperlihatkan perilaku nonideal. Untuk memperlihatkan penyimpangan itu dengan jelas, nisbah volume molar teramati $\bar{V}$ terhadap volume molar ideal $\bar{V}_{ideal} (= RT/p)$ diplot sebagai fungsi tekanan pada temperatur tetap. Nisbah ini disebut faktor kompresibilitas Z . Dengan demikian,

$$Z = \bar{V}/\bar{V}_{ideal} = p\bar{V}/(RT) \quad (3.1)$$

Untuk gas ideal, $Z = 1$ dan tidak bergantung pada tekanan maupun temperatur. Untuk gas nyata, $Z = Z(T,p)$, yakni fungsi temperatur sekaligus tekanan.

Gambar 3.1 memperlihatkan plot Z sebagai fungsi tekanan pada 0 °C untuk nitrogen, hidrogen, dan gas ideal. Untuk hidrogen, Z lebih besar daripada satu (nilai ideal) pada semua tekanan. Untuk nitrogen, Z lebih kecil daripada satu pada bagian bawah rentang tekanan, tetapi menjadi lebih besar daripada satu pada tekanan yang sangat tinggi. Perhatikan bahwa rentang tekanan pada Gambar 3.1 sangat besar; di sekitar satu atmosfer, kedua gas ini berperilaku hampir ideal. Perhatikan pula bahwa skala vertikal pada Gambar 3.1 jauh lebih diperbesar daripada skala pada Gambar 3.2.

Gambar 3.2 memperlihatkan plot Z terhadap p untuk beberapa gas pada 0 °C. Perhatikan bahwa bagi gas-gas yang mudah dicairkan, nilai Z turun tajam ke bawah garis ideal pada daerah tekanan rendah.



Gambar 3.1 Plot Z terhadap p untuk H_2 , N_2 , dan gas ideal pada $0\text{ }^\circ\text{C}$. Gambar 3.2 Plot Z terhadap p untuk beberapa gas pada $0\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 MODIFIKASI PERSAMAAN GAS IDEAL; PERSAMAAN VAN DER WAALS

Bagaimanakah hukum gas ideal dapat dimodifikasi agar menghasilkan persamaan yang merepresentasikan data eksperimen dengan lebih tepat? Kita mulai dengan memperbaiki satu cacat nyata pada hukum gas ideal, yaitu ramalan bahwa pada setiap tekanan berhingga, volume gas sama dengan nol pada nol mutlak temperatur: $\bar{V} = RT/p$. Ketika didinginkan, gas nyata mencair dan akhirnya memadat; setelah pencairan, volumenya tidak berubah banyak. Persamaan baru dapat disusun agar meramalkan volume gas yang positif dan berhingga pada 0 K dengan menambahkan konstanta positif b pada volume ideal:

$$\bar{V} = b + RT/p \quad (3.2)$$

Menurut Persamaan (3.2), volume molar pada 0 K adalah b , dan kita mengharapkan b kira-kira sebanding dengan volume molar cairan atau padatan.

Persamaan (3.2) juga meramalkan bahwa ketika tekanan menuju tak berhingga, volume molar mendekati nilai batas b . Ramalan ini lebih sesuai dengan pengalaman daripada ramalan hukum gas ideal bahwa volume molar mendekati nol pada tekanan yang sangat tinggi.

Sekarang menarik untuk melihat seberapa baik Persamaan (3.2) meramalkan kurva pada Gambar 3.1 dan 3.2. Karena menurut definisi $Z = p\bar{V}/RT$, mengalikan Persamaan (3.2) dengan p/RT menghasilkan

$$Z = 1 + bp/(RT) \quad (3.3)$$

Karena Persamaan (3.3) mengharuskan Z menjadi fungsi linear tekanan dengan kemiringan positif b/RT , persamaan ini tidak mungkin mencocokkan kurva nitrogen pada Gambar 3.1 yang berawal dari titik asal dengan kemiringan negatif. Akan tetapi, Persamaan (3.3) dapat merepresentasikan perilaku hidrogen. Garis putus-putus pada Gambar 3.1 adalah plot Persamaan (3.3) yang dicocokkan pada

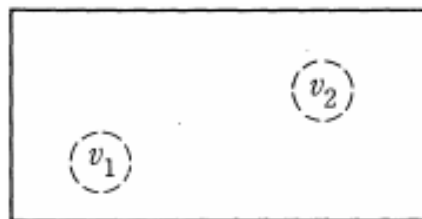
titik asal dengan kurva hidrogen. Di daerah tekanan rendah, garis putus-putus itu merepresentasikan data dengan sangat baik.

Dari Persamaan (3.3) dapat disimpulkan bahwa anggapan molekul-molekul gas mempunyai ukuran berhingga sudah memadai untuk menjelaskan nilai Z yang lebih besar daripada satu. Tampaknya, pengaruh ukuran ini dominan dalam menghasilkan penyimpangan dari keidealitas pada hidrogen pada $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jelas pula bahwa pengaruh lain harus menghasilkan penyimpangan pada gas seperti nitrogen dan metana, karena pengaruh ukuran tidak dapat menjelaskan perilaku keduanya di daerah tekanan rendah. Pengaruh lain inilah yang sekarang harus dicari.

Kita telah mencatat bahwa pelanggar terburuk dalam hal nilai Z yang lebih kecil daripada satu adalah metana dan karbon dioksida, yang mudah dicairkan. Karena itu, kita mulai mencurigai hubungan antara kemudahan pencairan dan faktor kompresibilitas, serta bertanya mengapa suatu gas mencair. Pertama-tama, energi berupa kalor penguapan harus diberikan untuk mengeluarkan molekul dari cairan dan memasukkannya ke fase uap. Energi ini diperlukan karena adanya gaya tarik antara molekul tersebut dan molekul-molekul tetangganya di dalam cairan. Gaya tarik kuat jika molekul-molekul berdekatan seperti dalam cairan, dan sangat lemah jika molekul berjauhan seperti dalam gas. Masalahnya adalah menemukan cara yang sesuai untuk memodifikasi persamaan gas agar memperhitungkan pengaruh gaya tarik yang lemah ini.

Tekanan yang diberikan gas pada dinding wadah bekerja ke arah luar. Gaya tarik antarmolekul cenderung menarik molekul-molekul agar saling mendekat, sehingga mengurangi dorongan ke luar pada dinding dan menurunkan tekanan dibandingkan tekanan gas ideal. Penurunan tekanan ini seharusnya sebanding dengan gaya tarik antara molekul-molekul gas.

Perhatikan dua elemen volume kecil V_1 dan V_2 dalam suatu wadah gas (Gambar 3.3). Misalkan setiap elemen volume mengandung satu molekul dan gaya tarik antara kedua elemen bernilai kecil f . Jika molekul lain ditambahkan ke V_2 sementara V_1 tetap mengandung satu molekul, gaya antara kedua elemen menjadi $2f$; penambahan molekul ketiga ke V_2 menaikkan gaya menjadi $3f$, dan seterusnya. Jadi, gaya tarik antara kedua elemen volume sebanding dengan C_2 , konsentrasi molekul dalam V_2 . Jika jumlah molekul dalam V_2 dipertahankan dan molekul ditambahkan ke V_1 , gaya menjadi dua kali, tiga kali, dan seterusnya. Karena itu, gaya juga sebanding dengan C_1 , konsentrasi molekul dalam V_1 . Gaya antara kedua elemen dapat ditulis sebagai gaya $\propto C_1 C_2$. Karena konsentrasi di seluruh gas sama, $C_1 = C_2 = C$, sehingga gaya $\propto C^2$. Namun $C = n/V \propto 1/\bar{V}$; oleh sebab itu gaya $\propto 1/\bar{V}^2$.



Gambar 3.3 Elemen-elemen volume di dalam gas.

Kita tulis ulang Persamaan (3.2) dalam bentuk

$$p = RT/(V - b) \quad (3.4)$$

Karena gaya tarik antarmolekul, tekanan lebih kecil daripada yang diberikan Persamaan (3.4) sebesar suatu nilai yang sebanding dengan $1/\bar{V}^2$; karena itu suatu suku dikurangkan dari ruas kanan sehingga diperoleh

$$p = RT/(V - b) - a/V^2 \quad (3.5)$$

di mana a adalah konstanta positif yang kira-kira sebanding dengan energi penguapan cairan. Dua hal perlu dicatat tentang pemasukan suku $a/\bar{V}^2$. Pertama, gaya-gaya yang bekerja pada setiap elemen volume di bagian dalam gas saling meniadakan sehingga resultannya nol; hanya elemen volume dekat dinding wadah yang mengalami gaya tak seimbang yang cenderung menariknya ke pusat. Jadi, pengaruh gaya tarik hanya terasa pada dinding wadah. Kedua, penurunan tadi mengasumsikan jangkauan efektif gaya tarik berorde sentimeter; kenyataannya, jangkauan gaya-gaya tersebut berorde nanometer. Pada Bab 26 penurunan dilakukan tanpa asumsi ini dan memberikan hasil yang sama.

Tabel 3.1 Konstanta van der Waals

Gas	$a / \text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$	$b / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
He	0,00345	23,4
H ₂	0,0247	26,6
O ₂	0,138	31,8
CO ₂	0,366	42,9
H ₂ O	0,580	31,9
Hg	0,820	17,0

Sumber: Francis Weston Sears, An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1950.

Persamaan (3.5) adalah persamaan van der Waals, yang diusulkan oleh van der Waals. Ia merupakan orang pertama yang mengenali pengaruh ukuran molekul dan gaya antarmolekul terhadap tekanan gas. Gaya tarik lemah ini disebut gaya van der

Waals. Konstanta van der Waals a dan b untuk beberapa gas diberikan pada Tabel 3.1. Persamaan van der Waals sering ditulis dalam bentuk ekuivalen, tetapi kurang memperlihatkan maknanya, sebagai berikut:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT$$

$$\text{atau } (p + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT \quad (3.6)$$

Pada penulisan kedua digunakan hubungan $V = n\bar{V}$.

3.3 IMPLIKASI PERSAMAAN VAN DER WAALS

Persamaan van der Waals memperhitungkan dua pengaruh. Pertama, pengaruh ukuran molekul, Persamaan (3.2), yang dapat ditulis sebagai $p = RT/(\bar{V} - b)$. Karena penyebut persamaan ini lebih kecil daripada penyebut pada persamaan gas ideal, pengaruh ukuran itu sendiri menaikkan tekanan di atas nilai ideal. Menurut persamaan ini, ruang kosong di antara molekul-molekul, yakni volume “bebas”, yang mengikuti hukum gas ideal. Kedua, pengaruh gaya antarmolekul dalam Persamaan (3.5). Pengaruh gaya tarik itu sendiri menurunkan tekanan di bawah nilai ideal dan diperhitungkan dengan mengurangi suatu suku dari tekanan.

Untuk menghitung Z bagi gas van der Waals, kita mengalikan Persamaan (3.5) dengan $\bar{V}$ dan membaginya dengan RT . Hasilnya adalah $Z = \bar{V}/(\bar{V} - b) - a/(RT\bar{V})$. Pembilang dan penyebut suku pertama dibagi dengan $\bar{V}$ sehingga $Z = 1/(1 - b/\bar{V}) - a/(RT\bar{V})$. Pada tekanan rendah, $b/\bar{V}$ kecil dibandingkan satu, sehingga suku pertama di ruas kanan dapat dikembangkan sebagai deret pangkat dalam $1/\bar{V}$ melalui pembagian: $1/(1 - b/\bar{V}) = 1 + b/\bar{V} + (b/\bar{V})^2 + \dots$. Dengan menggunakan hasil ini dan mengumpulkan suku-suku, diperoleh

$$Z = 1 + (b - a/RT)(1/\bar{V}) + (b/\bar{V})^2 + (b/\bar{V})^3 + \dots \quad (3.7)$$

Persamaan (3.7) menyatakan Z sebagai fungsi temperatur dan volume molar. Akan lebih disukai jika Z dinyatakan sebagai fungsi temperatur dan tekanan; namun, hal itu mengharuskan penyelesaian persamaan van der Waals untuk $\bar{V}$ sebagai fungsi T dan p , kemudian mengalikan hasilnya dengan p/RT . Karena persamaan van der Waals adalah persamaan kubik dalam $\bar{V}$, penyelesaiannya terlalu rumit untuk benar-benar informatif. Kita cukup menggunakan ungkapan hampiran bagi $Z = Z(T, p)$, yang diperoleh dari Persamaan (3.7) dengan memperhatikan bahwa ketika $p \rightarrow 0$, maka $1/\bar{V} \rightarrow 0$ dan $Z \rightarrow 1$. Pengembangan Z yang benar hingga suku p^2 adalah

$$Z = 1 + (1/RT)(b - a/RT)p$$

$$+ [1/(RT)^3](2b - a/RT)p^2 + \dots \quad (3.8)$$

Koefisien p yang benar sebenarnya dapat diperoleh hanya dengan mengganti $1/\bar{V}$ dalam Persamaan (3.7) dengan nilai idealnya; namun cara itu akan menghasilkan

koefisien pangkat tekanan yang lebih tinggi secara keliru. Lihat Bagian 3.3.1 untuk penurunan Persamaan (3.8).

Persamaan (3.8) menunjukkan bahwa suku-suku yang bertanggung jawab atas perilaku nonideal lenyap bukan hanya ketika tekanan mendekati nol, tetapi juga ketika temperatur mendekati tak berhingga. Sebagai aturan umum, gas nyata semakin mendekati sifat ideal pada tekanan yang semakin rendah dan temperatur yang semakin tinggi.

Suku kedua di ruas kanan Persamaan (3.8) harus dibandingkan dengan suku kedua di ruas kanan Persamaan (3.3), yang hanya mempertimbangkan pengaruh volume molekul berhingga. Kemiringan kurva Z terhadap p diperoleh dengan mendiferensialkan Persamaan (3.8) terhadap tekanan pada temperatur tetap:

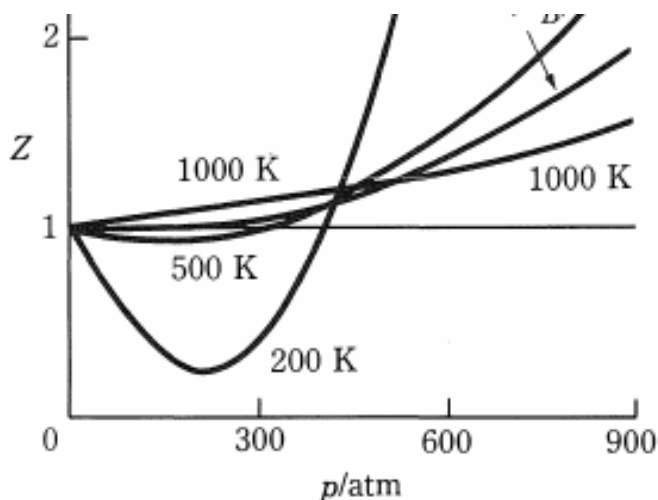
$$(\partial Z / \partial p)_t = (1/RT)(b - a/RT) + [2/(RT)^3](2b - a/RT)p + \dots$$

Pada $p = 0$ semua suku yang lebih tinggi hilang dan turunan ini menjadi

$$(\partial Z / \partial p)_t = (1/RT)(b - a/RT), p = 0 \quad (3.9)$$

Turunan ini adalah kemiringan awal kurva Z terhadap p . Jika $b > a/RT$, kemiringannya positif dan pengaruh ukuran mendominasi perilaku gas. Sebaliknya, jika $b < a/RT$, kemiringannya negatif dan pengaruh gaya tarik mendominasi. Dengan demikian, persamaan van der Waals yang mencakup pengaruh ukuran dan gaya antarmolekul dapat menafsirkan kemiringan positif maupun negatif pada kurva Z terhadap p . Dalam menafsirkan Gambar 3.2, dapat dikatakan bahwa pada 0°C pengaruh gaya tarik mendominasi perilaku metana dan karbon dioksida, sedangkan pengaruh ukuran molekul mendominasi perilaku hidrogen.

Setelah memeriksa kurva Z terhadap p untuk beberapa gas pada satu temperatur, kini perhatian dipusatkan pada kurva untuk satu gas pada temperatur berbeda. Persamaan (3.9) menunjukkan bahwa jika temperatur cukup rendah, suku a/RT lebih besar daripada b sehingga kemiringan awal kurva Z terhadap p negatif. Ketika temperatur meningkat, a/RT semakin kecil. Jika temperatur cukup tinggi, a/RT menjadi lebih kecil daripada b dan kemiringan awal kurva menjadi positif. Pada temperatur yang sangat tinggi, Persamaan (3.9) menunjukkan bahwa kemiringan kurva harus mendekati nol. Perilaku ini diperlihatkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4 Plot Z terhadap p untuk etilena pada beberapa temperatur (T^B = temperatur Boyle).

Pada suatu temperatur antara, T^B , yaitu temperatur Boyle, kemiringan awal harus nol. Syarat ini diberikan oleh Persamaan (3.9) sebagai $b - a/RT^B = 0$. Dengan demikian,

$$T^B = a/(Rb) \quad (3.10)$$

Pada temperatur Boyle, kurva Z terhadap p menyinggung kurva gas ideal pada $p = 0$ dan hanya naik sangat lambat di atas kurva gas ideal. Dalam Persamaan (3.8), suku kedua hilang pada T^B dan suku-suku yang tersisa kecil sampai tekanan menjadi sangat tinggi. Karena itu, pada temperatur Boyle gas nyata berperilaku ideal pada rentang tekanan yang luas, sebab pengaruh ukuran dan gaya antarmolekul kira-kira saling mengimbangi. Hal ini juga terlihat pada Gambar 3.4. Temperatur Boyle untuk beberapa gas diberikan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Temperatur Boyle untuk beberapa gas

Gas	He	H ₂	N ₂	Ar	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	NH ₃
T^B/K	23,8	116,4	332	410	506	600	624	995

Data pada Tabel 3.2 membuat kurva-kurva pada Gambar 3.2 mudah dipahami. Semuanya digambar pada 0 °C. Hidrogen berada di atas temperatur Boyle-nya sehingga selalu mempunyai Z lebih besar daripada satu. Gas-gas lain berada di bawah temperatur Boyle-nya sehingga mempunyai Z lebih kecil daripada satu pada daerah tekanan rendah.

Persamaan van der Waals merupakan perbaikan nyata atas hukum gas ideal karena memberikan alasan kualitatif bagi penyimpangan dari perilaku ideal. Namun, perbaikan ini diperoleh dengan pengorbanan besar. Hukum gas ideal tidak mengandung sesuatu yang bergantung pada jenis gas; R adalah konstanta universal. Persamaan van der Waals memuat dua konstanta yang berbeda untuk setiap gas. Dalam pengertian ini, persamaan van der Waals yang berbeda harus dipakai untuk

setiap gas yang berbeda. Pada Bagian 3.8 akan terlihat bahwa hilangnya sifat umum ini dapat diperbaiki bagi persamaan van der Waals dan beberapa persamaan keadaan lainnya.

3.3.1 Suatu Trik Matematis

Sebagaimana telah dikemukakan untuk persamaan van der Waals, tidak praktis memperoleh Z sebagai fungsi T dan p secara langsung. Diperlukan suatu trik matematis untuk mengubah Persamaan (3.7) menjadi deret pangkat tekanan.

Pada tekanan rendah, Z dapat dikembangkan sebagai deret pangkat tekanan:

$$Z = 1 + A_1p + A_2p^2 + A_3p^3 + \dots$$

Koefisien $A_1, A_2, A_3, \dots$ hanya merupakan fungsi temperatur. Untuk menentukannya, definisi Z dalam Persamaan (3.1) dipakai untuk menulis $1/\bar{V} = p/(RTZ)$. Substitusi nilai $1/\bar{V}$ ini ke Persamaan (3.7) menghasilkan

$$1 + A_1p + A_2p^2 + A_3p^3 + \dots$$

$$1 + (b - a/RT)p/(RTZ) + (b/RT)^2p^2/Z^2 + (b/RT)^3p^3/Z^3 + \dots$$

Kita mengurangkan 1 dari kedua ruas dan membagi hasilnya dengan p sehingga diperoleh

$$A_1 + A_2p + A_3p^2 + \dots$$

$$(1/RT)(b - a/RT)(1/Z) + (b/RT)^2p/Z^2 + (b/RT)^3p^2/Z^3 + \dots \quad (3.11)$$

Dalam batas tekanan nol, $Z = 1$, sehingga persamaan ini menjadi $A_1 = (1/RT)(b - a/RT)$, yaitu nilai A_1 yang diperlukan. Dengan memasukkan nilai A_1 ini ke Persamaan (3.11), diperoleh $A_1 + A_2p + A_3p^2 + \dots = A_1(1/Z) + (b/RT)^2p/Z^2 + (b/RT)^3p^2/Z^3 + \dots$

Prosedur diulangi dengan mengurangkan A_1 dari kedua ruas, membagi dengan p , dan mengambil nilai batas pada tekanan nol. Perhatikan bahwa $(Z - 1)/p = A_1$ pada tekanan nol. Maka,

$$A_2 = (b/RT)^2 - A_1^2 = [1/(RT)^3](2b - a/RT)$$

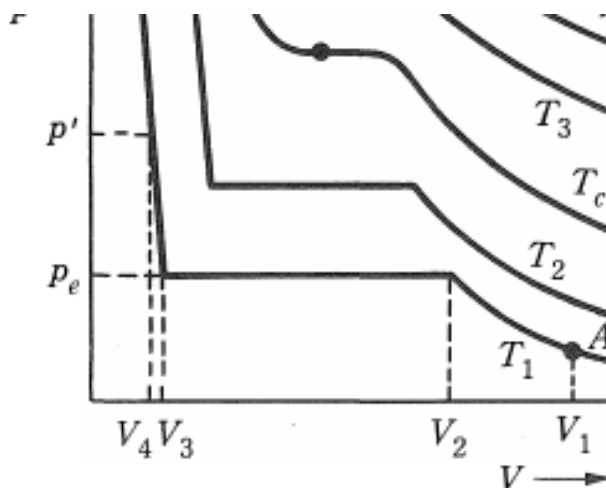
yang merupakan koefisien p^2 yang diperlukan dalam Persamaan (3.8). Prosedur ini dapat diulangi untuk memperoleh A_3, A_4 , dan seterusnya, tetapi aljabarnya menjadi semakin melelahkan pada setiap pengulangan.

3.4 ISOTERM GAS NYATA

Jika hubungan tekanan-volume gas nyata diukur pada berbagai temperatur, diperoleh sekumpulan isoterm seperti pada Gambar 3.5. Pada temperatur tinggi, isoterm tampak mirip dengan isoterm gas ideal, sedangkan pada temperatur rendah

kurvanya mempunyai bentuk yang sangat berbeda. Bagian mendatar pada kurva temperatur rendah sangat mencolok. Perhatikan wadah gas pada keadaan yang dinyatakan oleh titik A dalam Gambar 3.5. Bayangkan salah satu dinding wadah dapat bergerak sebagai piston. Dengan mempertahankan temperatur T_1 , dinding itu perlahan didorong ke dalam sehingga volume berkurang. Ketika volume mengecil, tekanan naik perlahan sepanjang kurva sampai volume V_2 tercapai. Pengurangan volume setelah itu tidak mengubah tekanan hingga V_3 dicapai. Pengurangan kecil volume dari V_3 ke V_4 menghasilkan kenaikan tekanan besar dari p_e ke p' . Rangkaian kejadian ini luar biasa, khususnya pengurangan volume pada rentang luas saat tekanan tetap pada nilai p_e .

Jika kita melihat ke dalam wadah selama proses tersebut, diamati bahwa pada V_2 tetes-tetes cairan pertama muncul. Ketika volume berubah dari V_2 ke V_3 , semakin banyak cairan terbentuk; tekanan tetap p_e adalah tekanan uap kesetimbangan cairan pada temperatur T_1 . Pada V_3 jejak gas terakhir menghilang. Pengurangan volume lebih lanjut hanya memampatkan cairan; tekanan meningkat sangat tajam karena cairan hampir tidak dapat dimampatkan. Karena itu, garis curam di sisi kiri diagram adalah isotherm cairan. Pada temperatur yang agak lebih tinggi, perilakunya secara kualitatif sama, tetapi rentang volume tempat kondensasi berlangsung lebih kecil dan tekanan uap lebih besar. Pada temperatur yang semakin tinggi, plateau akhirnya menyusut menjadi satu titik pada temperatur T_c , yakni temperatur kritis. Ketika temperatur dinaikkan melampaui T_c , isotherm semakin mendekati isotherm gas ideal; tidak ada plateau di atas T_c .



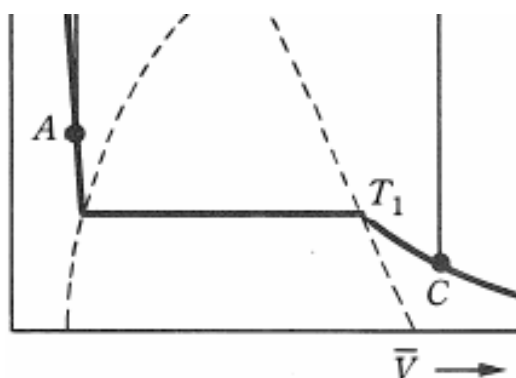
Gambar 3.5 Isotherm-isotherm gas nyata.

3.5 KONTINUITAS KEADAAN

Pada Gambar 3.6, titik-titik ujung plateau dalam Gambar 3.5 telah dihubungkan dengan garis putus-putus. Seperti pada setiap diagram p - $\bar{V}$, setiap titik pada

Gambar 3.6 merepresentasikan suatu keadaan sistem. Dari pembahasan sebelumnya terlihat bahwa titik seperti A di sisi paling kiri diagram merepresentasikan keadaan cair zat. Titik seperti C di sisi kanan merepresentasikan keadaan gas zat. Titik di bawah “kubah” yang dibentuk oleh garis putus-putus merepresentasikan keadaan sistem saat cairan dan uap hidup berdampingan dalam kesetimbangan. Selalu mungkin membuat perbedaan tegas antara keadaan sistem yang mengandung satu fase dan keadaan yang mengandung dua fase dalam kesetimbangan, yaitu antara titik pada atau di bawah kubah dan titik di luar kubah. Akan tetapi, perlu diperhatikan bahwa tidak ada garis pemisah antara keadaan cair dan keadaan gas. Kenyataan bahwa cairan dan gas tidak selalu dapat dibedakan merupakan prinsip kontinuitas keadaan.

Pada Gambar 3.6, titik A dan C terletak pada isoterm T_1 yang sama. Titik C jelas merepresentasikan keadaan gas, sedangkan titik A jelas merepresentasikan cairan yang diperoleh dengan memampatkan gas secara isothermal. Namun, misalkan kita mulai dari C dan menaikkan temperatur gas pada volume tetap. Tekanan naik sepanjang garis CD. Setelah sampai di D, tekanan dipertahankan dan gas didinginkan; tindakan ini menurunkan volume sepanjang DE. Setelah sampai di E, volume kembali dipertahankan dan gas didinginkan; tekanan turun hingga titik A tercapai. Dalam seluruh rangkaian perubahan ini, titik keadaan tidak pernah melewati daerah dua fase. Kondensasi dalam pengertian biasa tidak terjadi. Titik A secara wajar dapat disebut keadaan gas yang sangat termampatkan. Pernyataan bahwa titik A dengan jelas merepresentasikan keadaan cair harus diubah. Perbedaan antara cairan dan gas sama sekali tidak selalu tegas. Demonstrasi ini menunjukkan bahwa kedua keadaan materi tersebut dapat diubah menjadi satu sama lain secara kontinu. Apakah keadaan di daerah titik A disebut keadaan cair atau keadaan gas yang sangat termampatkan sepenuhnya bergantung pada sudut pandang mana yang paling nyaman digunakan saat itu.



Gambar 3.6 Daerah dua fase dan kontinuitas keadaan.

Catatan kaki sumber: Fase adalah daerah keseragaman dalam suatu sistem, yaitu daerah dengan komposisi kimia dan sifat fisika yang seragam. Sistem yang mengandung cairan dan uap mempunyai dua daerah keseragaman. Dalam fase uap, kerapatan seragam di seluruh bagian. Dalam fase cair, kerapatan juga seragam di seluruh bagian, tetapi nilainya berbeda dari kerapatan fase uap.

Jika titik keadaan sistem berada di bawah kubah, cairan dan gas dapat dibedakan karena keduanya hadir dalam kesetimbangan dan terdapat permukaan diskontinuitas yang memisahkannya. Jika permukaan diskontinuitas ini tidak ada, tidak terdapat cara mendasar untuk membedakan cairan dan gas.

3.6 ISOTERM PERSAMAAN VAN DER WAALS

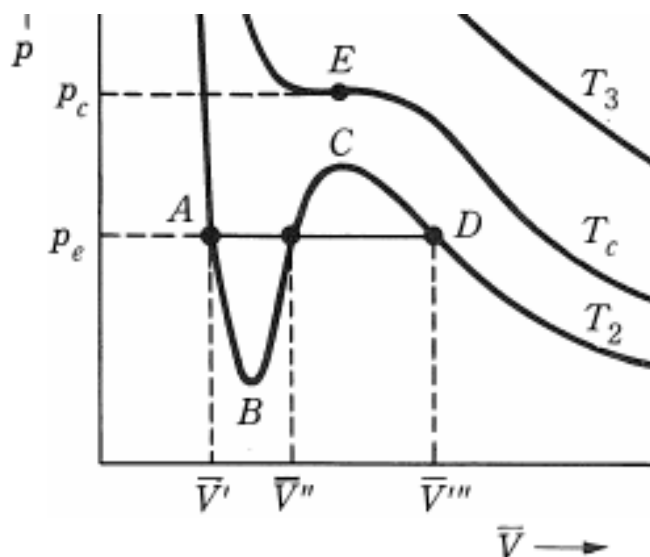
Perhatikan persamaan van der Waals dalam bentuk

$$p = RT/(\bar{V} - b) - a/\bar{V}^2 \quad (3.12)$$

Jika $\bar{V}$ sangat besar, persamaan ini mendekati hukum gas ideal karena $\bar{V}$ sangat besar dibandingkan b dan $a/\bar{V}^2$ sangat kecil dibandingkan suku pertama. Hal ini benar pada semua temperatur. Pada temperatur tinggi, suku $a/\bar{V}^2$ dapat diabaikan karena kecil dibandingkan $RT/(\bar{V} - b)$. Plot isotherm p terhadap $\bar{V}$ yang dihitung dari persamaan van der Waals diperlihatkan pada Gambar 3.7. Pada daerah volume tinggi, isotherm tampak sangat mirip dengan isotherm gas ideal, demikian pula isotherm pada temperatur tinggi T_3 .

Pada temperatur lebih rendah dan volume lebih kecil, tidak satu pun suku dalam persamaan dapat diabaikan. Hasilnya agak aneh. Pada temperatur T_1 , isotherm membentuk titik belok E. Pada temperatur yang lebih rendah lagi, isotherm memperlihatkan maksimum dan minimum.

Perbandingan isotherm van der Waals dengan isotherm gas nyata menunjukkan kemiripan pada beberapa hal. Kurva pada T_1 dalam Gambar 3.7 menyerupai kurva pada temperatur kritis dalam Gambar 3.5. Kurva pada T_2 dalam Gambar 3.7 meramalkan tiga nilai volume, V' , V'' , dan V''' , pada tekanan p_e . Plateau yang bersesuaian dalam Gambar 3.5 meramalkan tak berhingga banyak volume sistem pada tekanan p_e . Perlu disadari bahwa bahkan jika dituliskan fungsi yang sangat rumit, fungsi itu tidak akan memperlihatkan plateau seperti dalam Gambar 3.5. Osilasi persamaan van der Waals di daerah ini adalah hasil maksimum yang dapat diharapkan dari fungsi kontinu sederhana.



Gambar 3.7 Isoterm-isoterm gas van der Waals.

Bagian AB dan DC dari kurva van der Waals pada T_2 dapat diwujudkan secara eksperimen. Jika volume gas pada temperatur T_2 dikurangi secara bertahap, tekanan naik sepanjang isoterm sampai titik D pada tekanan p_e . Pada titik ini kondensasi seharusnya terjadi; namun, cairan mungkin tidak terbentuk sehingga pengurangan volume selanjutnya menghasilkan kenaikan tekanan sepanjang garis DC. Dalam daerah DC, tekanan gas melebihi tekanan uap kesetimbangan cairan p_e pada temperatur T_2 ; titik-titik ini merupakan titik keadaan uap lewat jenuh atau uap yang sangat didinginkan.

Demikian pula, jika volume cairan pada temperatur T_2 diperbesar, tekanan turun sampai titik A pada tekanan p_e . Pada titik ini uap seharusnya terbentuk; namun, uap mungkin tidak terbentuk sehingga penambahan volume selanjutnya menyebabkan tekanan menurun sepanjang AB. Di sepanjang AB, cairan berada pada tekanan yang bersesuaian dengan tekanan uap kesetimbangan cairan pada temperatur di bawah T_2 . Cairan itu berada pada T_2 sehingga titik-titik ini merupakan titik keadaan cairan lewat panas. Keadaan cairan lewat panas dan uap yang sangat didinginkan adalah keadaan metastabil; keadaan ini tidak stabil dalam arti gangguan kecil sudah cukup menyebabkan sistem secara spontan kembali ke keadaan stabil dengan dua fase hadir dalam kesetimbangan.

Bagian BC dari isoterm van der Waals tidak dapat diwujudkan secara eksperimen. Pada daerah ini, kemiringan kurva $p-\bar{V}$ positif; memperbesar volume sistem seperti itu justru menaikkan tekanan, sedangkan memperkecil volume justru menurunkan tekanan. Keadaan pada daerah BC tidak stabil; gangguan kecil pada sistem di keadaan semacam itu akan menyebabkan sistem meledak atau runtuh.

3.7 KEADAAN KRITIS

Jika persamaan van der Waals digunakan dalam bentuk Persamaan (3.6), tanda kurung dibuka, hasilnya dikalikan dengan $\bar{V}^2/p$, lalu disusun kembali, diperoleh

$$V^3 - (b + RT/p)V^2 + (a/p)V - ab/p = 0 \quad (3.13)$$

Karena Persamaan (3.13) adalah persamaan kubik, pada nilai tekanan dan temperatur tertentu persamaan ini dapat memiliki tiga akar nyata. Dalam Gambar 3.7, ketiga akar pada T_2 dan p_e adalah titik potong garis mendatar p_e dengan isoterm T_2 . Ketiga akar berada pada batas atau di dalam daerah dua fase. Seperti terlihat pada Gambar 3.6 dan 3.7, daerah dua fase menyempit dan akhirnya menutup di bagian atas. Artinya, terdapat tekanan maksimum tertentu p_c dan temperatur maksimum tertentu T_c ketika cairan dan uap dapat hidup berdampingan. Kondisi temperatur dan tekanan ini adalah titik kritis, sedangkan volume yang bersesuaian adalah volume kritis $\bar{V}_c$.

Ketika daerah dua fase menyempit, ketiga akar persamaan van der Waals saling mendekat karena harus terletak pada batas atau di dalam daerah tersebut. Pada titik kritis, ketiga akar sama dengan $\bar{V}_c$. Persamaan kubik dapat ditulis berdasarkan akar-akarnya sebagai $(\bar{V} - \bar{V}_c)(\bar{V} - \bar{V}_c)(\bar{V} - \bar{V}_c) = 0$. Pada titik kritis $\bar{V}' = \bar{V}'' = \bar{V}''' = \bar{V}_c$, sehingga persamaan menjadi $(\bar{V} - \bar{V}_c)^3 = 0$. Pengembangan memberikan

$$V^3 - 3\bar{V}_c V^2 + 3\bar{V}_c^2 V - \bar{V}_c^3 = 0 \quad (3.14)$$

Dalam kondisi yang sama, Persamaan (3.13) menjadi

$$V^3 - (b + RT_c/p_c)V^2 + (a/p_c)V - ab/p_c = 0 \quad (3.15)$$

Persamaan (3.14) dan (3.15) hanyalah cara berbeda untuk menulis persamaan yang sama; karena itu koefisien untuk setiap pangkat $\bar{V}$ harus sama. Dengan menyamakan koefisien, diperoleh tiga persamaan:

$$3\bar{V}_c = b + RT_c/p_c, 3\bar{V}_c^2 = a/p_c, \bar{V}_c^3 = ab/p_c \quad (3.16)$$

Persamaan (3.16) dapat dipandang dengan dua cara. Pertama, himpunan persamaan dapat diselesaikan untuk $\bar{V}_c$, p_c , dan T_c dalam fungsi a , b , dan R :

$$\bar{V}_c = 3b, p_c = a/(27b^2), T_c = 8a/(27Rb) \quad (3.17)$$

Jika nilai a dan b diketahui, Persamaan (3.17) dapat digunakan untuk menghitung $\bar{V}_c$, p_c , dan T_c . Dengan sudut pandang kedua, persamaan diselesaikan untuk a , b , dan R dalam fungsi p_c , $\bar{V}_c$, dan T_c :

$$b = \bar{V}_c/3, a = 3p_c\bar{V}_c^2, R = 8p_c\bar{V}_c/(3T_c) \quad (3.18)$$

Dengan Persamaan (3.18), nilai a , b , dan R dapat dihitung dari data kritis. Akan tetapi, nilai R yang diperoleh tidak cocok sama sekali dengan nilai R yang diketahui sehingga muncul kesulitan.

Karena secara eksperimen $\bar{V}_c$ sukar ditentukan dengan teliti, akan lebih baik jika a dan b dapat diperoleh hanya dari p_c dan T_c . Hal ini dilakukan dengan

mengambil hubungan ketiga Persamaan (3.18) dan menyelesaikannya untuk $\bar{V}_c$, sehingga $\bar{V}_c = 3RT_c/(8p_c)$. Nilai $\bar{V}_c$ ini dimasukkan ke dua hubungan pertama Persamaan (3.18), menghasilkan

$$b = RT_c/(8p_c), a = 27(RT_c)^2/(64p_c) \quad (3.19)$$

Dengan Persamaan (3.19) dan nilai R yang biasa, a dan b dapat dihitung hanya dari p_c dan T_c . Ini merupakan prosedur yang lebih umum. Namun, secara jujur nilai $\bar{V}_c = 3RT_c/(8p_c)$ harus dibandingkan dengan nilai $\bar{V}_c$ terukur. Hasilnya kembali sangat buruk. Nilai $\bar{V}_c$ teramati dan terhitung berbeda lebih besar daripada yang dapat dijelaskan oleh kesulitan eksperimen.

Catatan kaki sumber: Cara ekuivalen untuk memperoleh hubungan-hubungan ini adalah memakai fakta bahwa titik belok pada kurva p terhadap $\bar{V}$ terjadi pada titik kritis p_c , T_c , $\bar{V}_c$. Syarat titik belok adalah $(\partial p/\partial \bar{V})_t = 0$ dan $(\partial^2 p/\partial \bar{V}^2)_t = 0$. Dari persamaan van der Waals, $(\partial p/\partial \bar{V})_t = -RT_c/(\bar{V}_c - b)^2 + 2a/\bar{V}_c^3$ dan $(\partial^2 p/\partial \bar{V}^2)_t = 2RT_c/(\bar{V}_c - b)^3 - 6a/\bar{V}_c^4$. Pada titik kritis, kedua turunan ini nol. Bersama persamaan van der Waals $p_c = RT_c/(\bar{V}_c - b) - a/\bar{V}_c^2$, hubungan-hubungan tersebut ekuivalen dengan Persamaan (3.16).

Tabel 3.3 Konstanta kritis beberapa gas

Gas	p_c/MPa	$\bar{V}_c/10^{-6} \text{ m}^3$	T_c/K	Gas	p_c/MPa	$\bar{V}_c/10^{-6} \text{ m}^3$	T_c/K
He	0,229	62	5,25	CO ₂	7,40	95	304
H ₂	1,30	65	33,2	SO ₂	7,8	123	430
N ₂	3,40	90	126	H ₂ O	22,1	57	647
O ₂	5,10	75	154	Hg	360	40	1900

Sumber: Francis Weston Sears, *An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1950.

Masalahnya adalah persamaan van der Waals tidak terlalu akurat di dekat keadaan kritis. Kenyataan ini, bersama kenyataan bahwa nilai konstanta-konstanta tersebut hampir selalu dihitung dengan satu atau lain cara dari data kritis, berarti bahwa persamaan van der Waals tidak dapat dipakai untuk menghitung sifat gas secara presisi, meskipun merupakan perbaikan atas hukum gas ideal. Keutamaan besar persamaan van der Waals adalah bahwa kajian atas ramalannya memberi wawasan sangat baik tentang perilaku gas, hubungannya dengan cairan, dan gejala pencairan. Hal pentingnya ialah persamaan itu benar-benar meramalkan keadaan kritis. Sangat disayangkan persamaan itu tidak menggambarkan sifat keadaan kritis sampai enam angka penting, tetapi hal tersebut merupakan kepentingan sekunder. Persamaan lain yang sangat presisi tersedia. Data kritis beberapa gas diberikan pada Tabel 3.3.

3.8 HUKUM KEADAAN-KEADAAN YANG BERSESUAIAN

Dengan memakai nilai a, b, dan R yang diberikan Persamaan (3.18), persamaan van der Waals dapat ditulis dalam bentuk ekuivalen dan disusun kembali menjadi

$$p/p_c = 8(T/T_c)/[3(V/V_c) - 1] - 3/(V/V_c)^2 \quad (3.20)$$

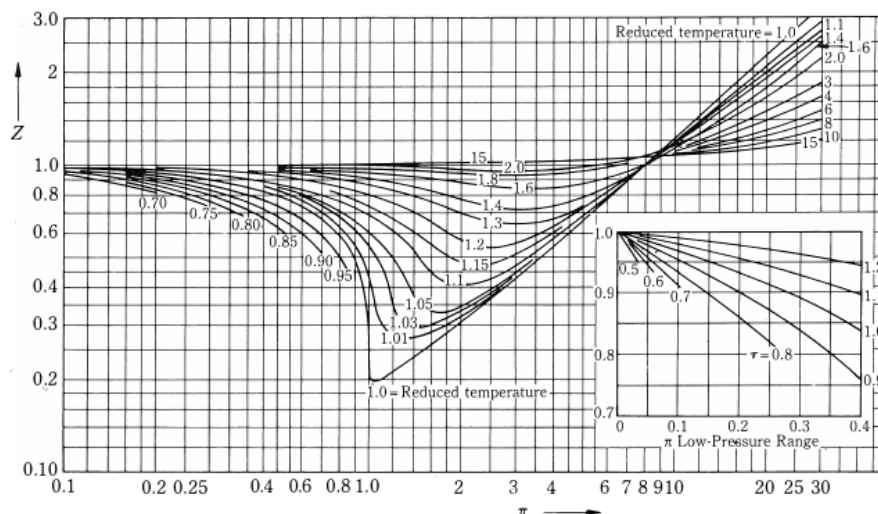
Persamaan (3.20) hanya melibatkan nisbah p/p° , T/T° , dan $\bar{V}/\bar{V}^\circ$. Hal ini menyiratkan bahwa nisbah-nisbah tersebut, bukan p , T , dan $\bar{V}$ secara tersendiri, merupakan variabel penting untuk mencirikan gas. Nisbah ini disebut variabel keadaan tereduksi, π , τ , dan ϕ : $\pi = p/p^\circ$, $\tau = T/T^\circ$, dan $\phi = \bar{V}/\bar{V}^\circ$. Ditulis dengan variabel-variabel ini, persamaan van der Waals menjadi

$$\pi = 8\tau/(3\phi - 1) - 3/\phi^2 \quad (3.21)$$

Hal penting tentang Persamaan (3.21) adalah bahwa persamaan tersebut tidak memuat konstanta yang khas bagi gas tertentu; karena itu persamaan ini semestinya mampu menggambarkan semua gas. Dengan cara ini, sifat umum yang hilang ketika memakai persamaan van der Waals dibandingkan persamaan gas ideal diperoleh kembali. Persamaan seperti Persamaan (3.21), yang menyatakan salah satu variabel tereduksi sebagai fungsi dua variabel tereduksi lainnya, merupakan ungkapan hukum keadaan-keadaan yang bersesuaian.

Dua gas pada temperatur tereduksi yang sama dan tekanan tereduksi yang sama berada dalam keadaan-keadaan yang bersesuaian. Menurut hukum keadaan-keadaan yang bersesuaian, keduanya harus menempati volume tereduksi yang sama. Sebagai contoh, argon pada 302 K dan tekanan 16 atm serta etana pada 381 K dan tekanan 18 atm berada dalam keadaan yang bersesuaian karena masing-masing mempunyai $\tau = 2$ dan $\pi = 1/3$.

Setiap persamaan keadaan yang hanya memuat dua konstanta selain R dapat ditulis hanya dalam variabel tereduksi. Oleh karena itu, persamaan yang memuat lebih dari dua konstanta pada suatu masa kurang disukai karena dianggap bertentangan dengan hukum keadaan-keadaan yang bersesuaian. Pada saat yang sama terdapat harapan besar bahwa persamaan dua konstanta yang akurat dapat dirancang untuk merepresentasikan data eksperimen. Harapan ini telah ditinggalkan; kini diakui bahwa data eksperimen tidak mendukung hukum keadaan-keadaan yang bersesuaian sebagai hukum yang sangat akurat pada seluruh rentang tekanan dan temperatur. Walaupun tidak eksak, hukum ini sangat penting dalam praktik rekayasa. Dalam rentang tekanan dan temperatur industri, hukum ini sering berlaku dengan ketelitian yang memadai untuk perhitungan rekayasa. Plot Z terhadap p/p° pada berbagai temperatur tereduksi biasanya digunakan sebagai pengganti persamaan (Gambar 3.8).



Gambar 3.8 Faktor kompresibilitas sebagai fungsi tekanan tereduksi dan temperatur tereduksi. Sumber: O. A. Hougen dan K. M. Watson, *Chemical Process Principles, Bagian II*. New York: John Wiley and Sons, 1947.

3.9 PERSAMAAN KEADAAN LAIN

Persamaan van der Waals hanyalah satu di antara banyak persamaan yang telah diusulkan untuk menjelaskan data pVT teramati bagi gas. Beberapa persamaan tersebut dicantumkan pada Tabel 3.4, bersama ungkapan hukum keadaan-keadaan yang bersesuaian untuk persamaan dua konstanta dan nilai rasio kritis $RT_c/(p_c \bar{V}_c)$ yang diramalkan. Dari persamaan-persamaan ini, persamaan Beattie-Bridgeman atau persamaan virial paling sesuai untuk pekerjaan presisi.

Tabel 3.4 Persamaan keadaan

Persamaan	Bentuk persamaan	Bentuk tereduksi / rasio kritis
van der Waals	$p = RT/(\bar{V}-b) - a/\bar{V}^2$	$\pi = 8\tau/(3\phi-1) - 3/\phi^2$; $RT_c/(p_c \bar{V}_c) = 8/3 = 2,67$
Dieterici	$p = [RT \exp(-a/\bar{V}RT)]/(\bar{V}-b)$	$\pi = \tau e^2 \exp(-2/\phi\tau)/(2\phi-1)$; $RT_c/(p_c \bar{V}_c) = e^2/2 = 3,69$
Berthelot	$p = RT/(\bar{V}-b) - a/(T\bar{V}^2)$	$\pi = 8\tau/(3\phi-1) - 3/(\tau\phi^2)$; $RT_c/(p_c \bar{V}_c) = 8/3 = 2,67$
Berthelot termodifikasi	$p = (RT/\bar{V})[1 + (9\pi/128\tau)(1 - 6/\tau^2)]$	$\pi = 128\tau/[9(4\phi-1)] - 16/(3\tau\phi^2)$; $RT_c/(p_c \bar{V}_c) = 32/9 = 3,56$
Virial umum	$p\bar{V} = RT(1 + B/\bar{V} + C/\bar{V}^2 + D/\bar{V}^3 + \dots)$	B, C, D, ... adalah koefisien virial kedua, ketiga, keempat, ... dan merupakan fungsi temperatur.
Deret dalam tekanan	$p\bar{V} = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$	B', C', dan seterusnya merupakan fungsi temperatur.
Beattie-Bridgeman	$p\bar{V} = RT + \beta/\bar{V} + \gamma/\bar{V}^2 + \delta/\bar{V}^3$	$\bar{V} = RT/p + \beta/(RT) + \gamma'p + \delta'p^2 + \dots$

Untuk persamaan Beattie-Bridgeman: $\beta = RT(B_0 - A_0/RT - c/T^3)$, $\gamma = RT(-B_0b + A_0a/RT - B_0c/T^3)$, $\delta = RT(B_0bc/T^3)$, $\gamma' = (1/RT)[\gamma/RT - (\beta/RT)^2]$, dan $\delta' =$

$1/(RT)^2[\delta/RT - 3\beta\gamma/(RT)^2 + 2(\beta/RT)^3]$. Persamaan Beattie-Bridgeman memuat lima konstanta selain R , yaitu A_0 , a , B_0 , b , dan c . Nilai konstanta Beattie-Bridgeman untuk beberapa gas diberikan pada Tabel 3.5.

Tabel 3.5 Konstanta persamaan Beattie-Bridgeman

Gas	$A_0 / 10^{-3} \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$	$a / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$B_0 / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$b / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$c / \text{K}^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
He	2,19	59,84	14,00	0,0	0,040
H ₂	20,01	-5,06	20,96	-43,59	0,504
O ₂	151,09	+25,62	46,24	+4,208	48,0
CO ₂	507,31	71,32	104,76	72,35	660,0
NH ₃	242,48	170,31	34,15	191,13	4768,8

Dihitung dari nilai yang diberikan oleh Francis Weston Sears, An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1950.

Menarik untuk memeriksa nilai rasio kritis $RT_c/(p_c \bar{V}_c)$ yang diramalkan oleh berbagai persamaan pada Tabel 3.4. Nilai rata-rata rasio kritis untuk sejumlah besar gas nonpolar, kecuali H₂ dan He, adalah 3,65. Karena itu, persamaan van der Waals jelas tidak berguna pada temperatur dan tekanan dekat nilai kritis; lihat Bagian 3.6. Persamaan Dieterici jauh lebih baik dekat titik kritis, tetapi jarang dipakai karena melibatkan fungsi transendental. Di antara persamaan dua konstanta, persamaan Berthelot termodifikasi paling sering digunakan untuk memperkirakan volume secara lebih baik daripada perkiraan gas ideal. Temperatur dan tekanan kritis gas harus diketahui untuk menggunakan persamaan ini.

Akhirnya perlu ditunjukkan bahwa semua persamaan keadaan yang diusulkan untuk gas didasarkan pada dua gagasan mendasar yang pertama kali dikemukakan van der Waals: (1) molekul mempunyai ukuran dan (2) gaya bekerja antarmolekul. Persamaan yang lebih modern memasukkan pengaruh ketergantungan gaya antarmolekul pada jarak pemisahan antarmolekul.

PERTANYAAN

- 6.1 Jelaskan dua jenis interaksi antarmolekul yang bertanggung jawab atas penyimpangan dari perilaku gas ideal dan nyatakan arah pengaruh masing-masing terhadap tekanan.
- 6.2 Gejala umum apa yang menunjukkan bahwa gaya tarik antarmolekul terdapat di antara molekul-molekul air dalam fase gas?
- 6.3 Apakah O₂ atau H₂O mempunyai tekanan lebih tinggi pada nilai T dan $\bar{V}$ yang sama? Gunakan Tabel 3.1 untuk meramalkan tanpa perhitungan.
- 6.4 Jelaskan suatu lintasan antara titik A dan C pada Gambar 3.6 yang sepanjang lintasan tersebut cairan dan gas dapat dibedakan.

- 6.5 Berikan argumen fisika yang menjelaskan mengapa tekanan dan temperatur kritis meningkat ketika nilai a van der Waals meningkat.

SOAL

- 6.1 Suatu gas pada $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan 1 atm mempunyai $Z = 1,00054$. Perkirakan nilai b untuk gas ini.
- 6.2 Jika $Z = 1,00054$ pada $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan 1 atm , serta temperatur Boyle gas adalah 107 K , perkirakan nilai a dan b . Hanya dua suku pertama dalam ungkapan Z yang diperlukan.
- 6.3 Konstanta kritis air adalah $374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $22,1\text{ MPa}$, dan $0,0566\text{ L/mol}$. Hitung nilai a , b , dan R dengan persamaan van der Waals; bandingkan R dengan nilai yang benar dan perhatikan perbedaannya. Hitung konstanta a dan b hanya dari p_c dan T_c . Dengan nilai ini dan nilai R yang benar, hitung volume kritis dan bandingkan dengan nilai yang benar.
- 6.4 Tentukan hubungan konstanta a dan b pada persamaan Berthelot dengan konstanta kritis.
- 6.5 Tentukan hubungan konstanta a dan b pada persamaan Dieterici dengan konstanta kritis. Perhatikan bahwa ini tidak dapat dilakukan dengan menyamakan tiga akar persamaan.
- 6.6 Temperatur kritis etana adalah $32,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan kritisnya $48,2\text{ atm}$. Hitung volume kritis menggunakan: (a) hukum gas ideal; (b) persamaan van der Waals dengan menyadari bahwa untuk gas van der Waals $p_c \bar{V}_c / (RT_c) = 3/8$; dan (c) persamaan Berthelot termodifikasi. (d) Bandingkan hasilnya dengan nilai eksperimen $0,139\text{ L/mol}$.
- 6.7 Tekanan uap air cair pada $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ adalah $23,8\text{ Torr}$ dan pada $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ adalah 760 Torr . Dengan memakai persamaan van der Waals dalam salah satu bentuk sebagai panduan, tunjukkan bahwa uap air jenuh berperilaku lebih mendekati gas ideal pada $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ daripada pada $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 6.8 Faktor kompresibilitas metana diberikan oleh $Z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3$. Jika p dinyatakan dalam atm, konstanta-konstantanya ialah: pada 200 K , $B = -5,74 \times 10^{-3}$, $C = 6,86 \times 10^{-6}$, $D = 18,0 \times 10^{-9}$; pada 1000 K , $B = +0,189 \times 10^{-3}$, $C = 0,275 \times 10^{-6}$, $D = 0,144 \times 10^{-9}$. Plot Z sebagai fungsi p pada kedua temperatur dalam rentang $0\text{--}1000\text{ atm}$.
- 6.9 Dengan persamaan Beattie-Bridgeman, hitung volume molar amonia pada $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan 200 atm .
- 6.10 Bandingkan volume molar karbon dioksida pada 400 K dan 100 atm yang dihitung dengan persamaan Beattie-Bridgeman dengan volume yang dihitung menggunakan persamaan van der Waals.

- 6.11 Dengan persamaan Beattie-Bridgeman, hitung temperatur Boyle untuk O_2 dan CO_2 . Bandingkan nilai tersebut dengan nilai dari persamaan van der Waals.
- 6.12 Pada 300 K, pada nilai volume molar berapakah kontribusi suku $1/\bar{V}^2$ terhadap hasil kali $p\bar{V}$ dalam persamaan Beattie-Bridgeman sama dengan kontribusi suku $1/\bar{V}$ untuk (a) oksigen? (b) Berapa tekanan yang bersesuaian dengan volume molar ini?
- 6.13 Pada tekanan rendah, persamaan Berthelot berbentuk $\bar{V} = RT/p + b - a/(RT^2)$, dengan a dan b konstanta. Tentukan ungkapan α , koefisien muai termal, hanya sebagai fungsi T dan p . Tentukan pula ungkapan temperatur Boyle dalam a , b , dan R .
- 6.14 Tunjukkan bahwa $T\alpha = 1 + T(\partial \ln Z/\partial T)_p$ dan $p\kappa = 1 - p(\partial \ln Z/\partial p)_T$.
- 6.15 Jika faktor kompresibilitas suatu gas adalah $Z(p,T)$, persamaan keadaan dapat ditulis $p\bar{V}/(RT) = Z$. Tunjukkan bagaimana hal ini memengaruhi persamaan distribusi gas dalam medan gravitasi. Dari persamaan diferensial distribusinya, tunjukkan bahwa jika $Z > 1$ distribusi gas nyata lebih lebar daripada gas ideal, dan sebaliknya jika $Z < 1$. Jika $Z = 1 + Bp$, dengan B fungsi temperatur, integralkan persamaan dan tentukan konstanta integrasi untuk memperoleh bentuk eksplisit fungsi distribusi.
- 6.16 Pada tekanan tinggi (volume kecil), persamaan van der Waals, Persamaan (3.13), dapat disusun menjadi $\bar{V} = b + (p/a)(b + RT/p)\bar{V}^2 - (p/a)\bar{V}^3$. Jika suku kuadrat dan kubik diabaikan, diperoleh $\bar{V}_0 = b$ sebagai hampiran pertama akar terkecil, yang merepresentasikan volume cairan. Dengan memakai nilai hampiran ini dalam suku yang lebih tinggi, tunjukkan bahwa hampiran berikutnya untuk volume cairan ialah $\bar{V} = b + b^2RT/a$. Dari ungkapan ini tunjukkan bahwa hampiran pertama untuk koefisien muai termal cairan van der Waals adalah $\alpha = bR/a$.
- 6.17 Dengan teknik yang sama seperti untuk memperoleh Persamaan (3.8), buktikan hubungan antara γ dan γ' yang diberikan dalam Tabel 3.4 untuk persamaan Beattie-Bridgeman.
- 6.18 Pada temperatur berapakah kemiringan kurva Z terhadap p pada $p = 0$ mempunyai nilai maksimum untuk gas van der Waals? Berapakah nilai kemiringan maksimum tersebut?

BAB 4

STRUKTUR GAS

4.1 PENDAHULUAN

Tujuan fisika dan kimia adalah menafsirkan secara kuantitatif sifat-sifat teramati dari sistem makroskopik berdasarkan jenis dan susunan atom atau molekul penyusun sistem tersebut. Kita mencari penafsiran perilaku berdasarkan struktur suatu sistem. Setelah sifat-sifat sistem dipelajari, dalam benak kita dibangun suatu model sistem yang tersusun atas atom dan molekul beserta gaya interaksi di antaranya. Hukum mekanika dan statistika diterapkan pada model ini untuk meramalkan sifat sistem ideal tersebut. Jika banyak sifat yang diramalkan sesuai dengan sifat yang diamati, model itu baik. Jika tidak ada atau hanya sedikit sifat ramalan yang sesuai dengan pengamatan, model itu buruk. Model ideal sistem dapat diubah atau diganti dengan model lain sampai ramalannya memuaskan.

Secara struktural, gas merupakan zat paling sederhana di alam; sebuah model sederhana dan perhitungan elementer memberikan hasil yang sangat sesuai dengan eksperimen. Teori kinetik gas menyajikan ilustrasi yang indah dan penting mengenai hubungan teori dengan eksperimen dalam fisika, sekaligus memperlihatkan teknik-teknik yang lazim digunakan untuk menghubungkan struktur dengan sifat.

4.2 TEORI KINETIK GAS; ASUMSI-ASUMSI DASAR

Model yang digunakan dalam teori kinetik gas dapat dijelaskan melalui tiga asumsi mendasar mengenai struktur gas.

- 6.6 Gas tersusun atas sangat banyak partikel berukuran sangat kecil, yaitu atom atau molekul.
- 6.7 Jika tidak ada medan gaya, partikel-partikel tersebut bergerak sepanjang garis lurus. Dengan kata lain, hukum pertama Newton tentang gerak dipenuhi.
- 6.8 Partikel-partikel tersebut hanya sesekali berinteraksi, yakni bertumbukan, satu sama lain.

Selain asumsi-asumsi tersebut, ditetapkan syarat bahwa dalam setiap tumbukan, energi kinetik total kedua molekul sama sebelum dan sesudah tumbukan. Tumbukan semacam ini disebut tumbukan elastis.

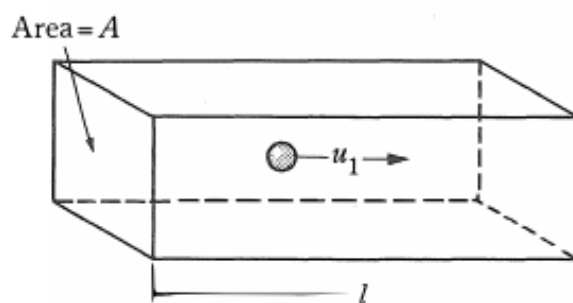
Jika gas terdiri atas sangat banyak partikel yang bergerak, gerak partikel-partikel itu harus sepenuhnya acak atau kacau. Partikel bergerak ke segala arah dengan berbagai kelajuan; sebagian bergerak cepat, sebagian lainnya lambat. Seandainya gerak itu teratur—misalnya semua partikel di dalam kotak persegi panjang bergerak

pada lintasan yang tepat sejajar—keadaan tersebut tidak akan dapat bertahan. Sedikit ketidakteraturan pada dinding kotak akan membelokkan suatu partikel dari lintasannya; tumbukan partikel yang terbelokkan itu dengan partikel lain akan membelokkan partikel kedua, dan demikian seterusnya. Jelaslah bahwa gerak itu segera menjadi kacau.

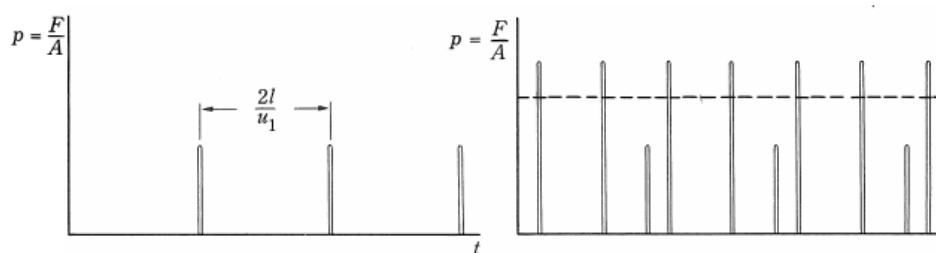
4.3 PERHITUNGAN TEKANAN GAS

Jika sebuah partikel menumbuk dinding lalu memantul, pada saat tumbukan partikel tersebut mengerahkan gaya pada dinding. Gaya ini dibagi luas dinding merupakan tekanan sesaat yang dikerahkan pada dinding oleh tumbukan dan pantulan partikel. Dengan menghitung gaya pada dinding akibat tumbukan banyak molekul, kita dapat menentukan tekanan yang dikerahkan gas.

Perhatikan sebuah kotak persegi panjang dengan panjang l dan luas penampang A (Gambar 4.1). Di dalam kotak terdapat satu partikel bermassa m yang bergerak dengan kecepatan u_1 sejajar dengan panjang kotak. Ketika partikel menumbuk ujung kanan kotak, partikel dipantulkan dan bergerak ke arah berlawanan dengan kecepatan $-u_1$. Setelah selang waktu tertentu partikel kembali ke dinding kanan, tumbukan terulang, dan demikian seterusnya. Jika sebuah pengukur tekanan yang cukup peka untuk merespons tumbukan satu partikel dipasang pada dinding, pembacaannya sebagai fungsi waktu akan tampak seperti Gambar 4.2(a). Selang waktu antara puncak-puncak adalah waktu yang diperlukan partikel untuk melintasi panjang kotak dan kembali lagi, yaitu jarak yang ditempuh dibagi kelajuan, $2l/u_1$. Jika partikel kedua dengan massa yang sama, bergerak pada lintasan sejajar dengan kecepatan lebih tinggi, dimasukkan ke dalam kotak, pembacaan pengukur akan tampak seperti Gambar 4.2(b).



Gambar 4.1 Kotak persegi panjang berisi satu partikel yang bergerak sejajar dengan panjang kotak.



Gambar 4.2 Gaya yang timbul akibat tumbukan partikel dengan dinding: (a) satu partikel; (b) dua partikel dengan kelajuan berbeda.

Pada kenyataannya, pengukur tekanan yang merespons tumbukan setiap molekul secara terpisah tidak ada. Dalam keadaan laboratorium apa pun, pengukur tekanan membaca nilai rata-rata yang tetap dari gaya per satuan luas akibat tumbukan sejumlah sangat besar molekul; keadaan ini ditunjukkan oleh garis putus-putus pada Gambar 4.2(b).

Untuk menghitung nilai rata-rata tekanan, kita mulai dengan hukum kedua Newton tentang gerak:

$$F = ma = m(du/dt) = d(mu)/dt \quad (4.1)$$

di mana F adalah gaya yang bekerja pada partikel bermassa m , a adalah percepatan, dan u adalah kecepatan partikel. Menurut Persamaan (4.1), gaya yang bekerja pada partikel sama dengan perubahan momentum per satuan waktu. Gaya pada dinding sama besar tetapi berlawanan tanda. Untuk partikel pada Gambar 4.1, momentum sebelum tumbukan ialah mu_1 , sedangkan sesudah tumbukan ialah $-mu_1$. Perubahan momentum pada tumbukan adalah momentum akhir dikurangi momentum awal, yaitu $(-mu_1) - mu_1 = -2mu_1$. Perubahan momentum per satuan waktu sama dengan perubahan momentum per tumbukan dikalikan jumlah tumbukan per detik yang dilakukan partikel dengan dinding. Karena waktu antara tumbukan adalah waktu untuk menempuh jarak $2l$, yaitu $t = 2l/u_1$, jumlah tumbukan per detik adalah $u_1/2l$. Jadi perubahan momentum per detik sama dengan $-2mu_1(u_1/2l)$. Gaya pada partikel adalah $F = -mu_1^2/l$, sedangkan gaya pada dinding $F_w = +mu_1^2/l$. Karena tekanan $p_1' = F_w/A$, maka

$$p_1' = mu_1^2/(Al) = mu_1^2/V \quad (4.2)$$

dengan $Al = V$, yaitu volume kotak. Persamaan (4.2) memberikan tekanan p_1' yang dikerahkan oleh satu partikel. Jika ditambahkan lebih banyak partikel yang semuanya bergerak sejajar dengan panjang kotak, dengan kelajuan u_2 , u_3 , dan seterusnya, gaya total dan karena itu tekanan total p merupakan jumlah gaya yang dikerahkan setiap partikel:

$$p = m(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots)/V \quad (4.3)$$

Rata-rata kuadrat kecepatan, $\langle u^2 \rangle$, didefinisikan oleh

$$\langle u^2 \rangle = (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots)/N \quad (4.4)$$

dengan N adalah jumlah partikel di dalam kotak. Rata-rata kuadrat kecepatan inilah yang muncul dalam Persamaan (4.3). Dengan memasukkan Persamaan (4.4) ke dalam Persamaan (4.3), diperoleh

$$p = Nm\langle u^2 \rangle / V \quad (4.5)$$

sebagai persamaan akhir tekanan gas satu dimensi. Sebelum menggunakan Persamaan (4.5), penurunan ini perlu diperiksa untuk mengetahui pengaruh tumbukan serta berbagai arah gerak terhadap hasil.

Catatan kaki sumber: Gas satu dimensi adalah gas yang semua molekulnya dibayangkan bergerak hanya dalam satu arah atau arah kebalikannya.



Gambar 4.3 Dua partikel berkecepatan sama: (a) bergerak pada lintasan sejajar; (b) bergerak pada lintasan yang sama dan bertumbukan.

Pengaruh tumbukan mudah ditentukan. Semula diasumsikan semua partikel bergerak pada lintasan sejajar. Keadaan ini dilukiskan untuk dua partikel berkecepatan sama u pada Gambar 4.3(a). Jika kedua partikel bergerak pada lintasan yang sama, keadaannya seperti Gambar 4.3(b). Dalam kasus terakhir, molekul saling bertumbukan dan masing-masing dipantulkan. Salah satu molekul tidak pernah menumbuk dinding kanan sehingga tidak dapat memindahkan momentum kepadanya. Akan tetapi, molekul lainnya menumbuk dinding kanan dua kali lebih sering dibandingkan dalam kasus lintasan sejajar. Dengan demikian, momentum yang dipindahkan ke dinding dalam waktu tertentu tidak bergantung pada apakah partikel bergerak pada lintasan sejajar atau lintasan yang sama. Kita menyimpulkan bahwa tumbukan dalam gas tidak memengaruhi hasil Persamaan (4.5). Hal yang sama berlaku jika kedua molekul bergerak dengan kecepatan berbeda. Analogi berikut dapat membantu: regu ember membawa air menuju kebakaran; jika regu terdiri atas dua orang, jumlah air yang sampai per satuan waktu sama, baik orang pertama menyerahkan ember kepada orang kedua di titik tengah antara sumur dan lokasi kebakaran, maupun keduanya berlari menempuh seluruh jarak ke sumur.

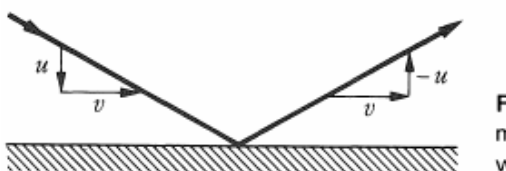
Kenyataan bahwa molekul bergerak ke arah berbeda-beda, bukan ke arah yang sama seperti semula diasumsikan, mempunyai pengaruh penting terhadap hasil. Sebagai perkiraan awal dapat dikatakan bahwa rata-rata hanya sepertiga molekul bergerak pada setiap dari tiga arah, sehingga faktor N dalam Persamaan (4.5) harus diganti dengan $N/3$. Perubahan ini menghasilkan

$$p = Nm\langle u^2 \rangle / (3V) \quad (4.6)$$

Perkiraan sederhana ini memberi hasil yang benar, tetapi alasannya lebih rumit daripada dasar perkiraan tersebut. Untuk memperoleh pemahaman lebih baik mengenai pengaruh arah, Persamaan (4.6) akan diturunkan dengan cara lain.

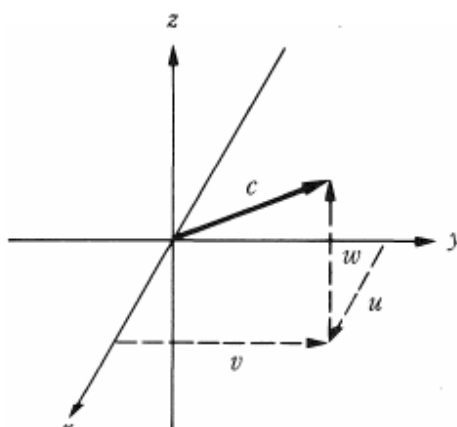
Vektor kecepatan c dapat diuraikan menjadi satu komponen normal terhadap dinding, u , dan dua komponen tangensial, v dan w . Perhatikan partikel yang menumbuk dinding pada sudut sembarang lalu dipantulkan (Gambar 4.4). Satu-satunya komponen kecepatan yang berbalik pada tumbukan adalah komponen normal u . Komponen tangensial v memiliki arah dan besar yang sama sebelum dan sesudah tumbukan. Hal yang sama berlaku untuk komponen tangensial kedua w yang tidak ditampilkan pada Gambar 4.4. Karena hanya pembalikan komponen normal yang berpengaruh, perubahan momentum per tumbukan dengan dinding ialah $-2mu$; jumlah tumbukan per detik sama dengan $u/2l$. Dengan demikian, Persamaan (4.5) harus ditulis

$$p = Nm\langle u^2 \rangle / V \quad (4.7)$$



Gambar 4.4 Pembalikan komponen normal kecepatan pada dinding.

di mana $\langle u^2 \rangle$ adalah nilai rata-rata kuadrat komponen normal kecepatan. Jika komponen diambil sepanjang ketiga sumbu x , y , z seperti pada Gambar 4.5, kuadrat vektor kecepatan berhubungan dengan kuadrat komponen-komponennya melalui



Gambar 4.5 Komponen-komponen vektor kecepatan.

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \quad (4.8)$$

Untuk setiap molekul, komponen-komponen kecepatannya berbeda sehingga setiap suku di ruas kanan Persamaan (4.8) mempunyai nilai berbeda. Akan tetapi, jika Persamaan (4.8) dirata-ratakan atas seluruh molekul, diperoleh

$$\langle c^2 \rangle = \langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle + \langle w^2 \rangle \quad (4.9)$$

Tidak ada alasan untuk mengharapkan salah satu dari ketiga arah lebih disukai setelah dirata-ratakan atas seluruh molekul. Oleh karena itu, $\langle u^2 \rangle = \langle v^2 \rangle = \langle w^2 \rangle$. Dengan memakai hasil ini dalam Persamaan (4.9), diperoleh

$$\langle u^2 \rangle = (1/3)\langle c^2 \rangle \quad (4.10)$$

Arah x diambil sebagai arah normal terhadap dinding; dengan memasukkan $\langle u^2 \rangle$ dari Persamaan (4.10) ke dalam Persamaan (4.7), diperoleh persamaan eksak untuk tekanan:

$$p = Nm\langle c^2 \rangle / (3V) \quad (4.11)$$

yang sama dengan Persamaan (4.6) hasil perkiraan. Perhatikan bahwa dalam Persamaan (4.6), $u = c$ karena v dan w sama dengan nol dalam penurunannya.

Misalkan energi kinetik setiap molekul adalah $\epsilon = \frac{1}{2}mc^2$. Jika kedua ruas dirata-ratakan atas seluruh molekul, maka $\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2}m\langle c^2 \rangle$. Dengan menggunakan hasil ini dalam Persamaan (4.11), diperoleh $p = (2/3)N\langle \epsilon \rangle / V$, atau

$$pV = (2/3)N\langle \epsilon \rangle \quad (4.12)$$

Persamaan (4.12) sangat menyerupai hukum gas ideal. Bentuk kemunculan volume dalam persamaan ini dapat dipahami sebagai berikut. Jika kotak pada Gambar 4.1 diperpanjang sedikit, volumenya bertambah. Jika kecepatan partikel tetap, partikel memerlukan waktu lebih lama untuk bergerak di antara dinding sehingga jumlah tumbukan per detik dengan dinding berkurang dan tekanan turun. Jadi, kenaikan volume menurunkan tekanan semata-mata karena dalam setiap selang waktu terdapat lebih sedikit tumbukan dengan dinding.

Sekarang Persamaan (4.12) dibandingkan dengan hukum gas ideal, $pV = nRT$. Agar Persamaan (4.12) menggambarkan gas ideal, harus berlaku $nRT = (2/3)N\langle \epsilon \rangle$. Karena $n = N/N_A$, diperoleh

$$\langle \epsilon \rangle = (3/2)(R/N_A)T = (3/2)kT \quad (4.13)$$

Misalkan U adalah energi kinetik total yang berkaitan dengan gerak acak molekul dalam satu mol gas. Karena $U = N_A\langle \epsilon \rangle$, maka

$$U = (3/2)RT \quad (4.14)$$

Persamaan (4.14) merupakan salah satu hasil paling menarik dari teori kinetik karena memberi penafsiran mengenai temperatur. Energi kinetik gerak acak berbanding lurus dengan temperatur mutlak. Karena itu, gerak acak atau kacau sering disebut gerak termal molekul. Pada nol mutlak, gerak termal ini berhenti sama sekali. Dengan demikian, temperatur merupakan ukuran energi kinetik rata-

rata gerak kacau. Penting disadari bahwa temperatur tidak berkaitan dengan energi kinetik satu molekul, melainkan dengan energi kinetik rata-rata sejumlah sangat besar molekul; temperatur adalah konsep statistik. Yang muncul dalam Persamaan (4.13) adalah $\langle \varepsilon \rangle$, bukan ε . Sistem yang tersusun atas satu atau bahkan beberapa molekul, secara tepat, tidak mempunyai temperatur.

Kenyataan bahwa hukum gas ideal tidak memuat besaran yang khas bagi gas tertentu menyiratkan bahwa pada temperatur tertentu semua gas memiliki energi kinetik rata-rata yang sama. Dengan menerapkan Persamaan (4.13) pada dua gas berbeda, diperoleh $\frac{1}{2}m_1\langle c_1^2 \rangle = \frac{1}{2}m_2\langle c_2^2 \rangle$. Kelajuan akar-rata-rata-kuadrat didefinisikan oleh

$$c_{rms} = \langle c^2 \rangle^{1/2} \quad (4.15)$$

Nisbah kelajuan akar-rata-rata-kuadrat dua molekul bermassa berbeda sama dengan akar kuadrat kebalikan nisbah massanya:

$$c_{rms,1}/c_{rms,2} = (m_2/m_1)^{1/2} = (M_2/M_1)^{1/2} \quad (4.16)$$

dengan $M = N_A m$ adalah massa molar. Gas yang lebih berat mempunyai kelajuan rms lebih kecil. Nilai numerik kelajuan rms suatu gas diperoleh dengan menggabungkan Persamaan (4.13) dan $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2}m\langle c^2 \rangle$, sehingga $\langle c^2 \rangle = 3RT/M$ dan

$$c_{rms} = (3RT/M)^{1/2} \quad (4.17)$$

Contoh 4.1. Jika hidrogen, $M_1 = 2$ g/mol, dibandingkan dengan oksigen, $M_2 = 32$ g/mol, maka $c_{rms,H_2}/c_{rms,O_2} = (32/2)^{1/2} = 4$. Pada setiap temperatur, hidrogen mempunyai kelajuan rms empat kali kelajuan rms oksigen, sedangkan energi kinetik rata-ratanya sama.

Contoh 4.2. Untuk oksigen pada 20 °C, $T = 293$ K dan $M = 0,0320$ kg/mol. Dengan Persamaan (4.17), $c_{rms} = [3(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(293 \text{ K})/(0,0320 \text{ kg mol}^{-1})]^{1/2} = (2,28 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2})^{1/2} = 478 \text{ m/s} = 1.720 \text{ km/jam}$. Angka terakhir memperlihatkan dengan jelas besarnya kelajuan molekuler ini. Pada temperatur kamar, rentang kelajuan molekuler yang lazim adalah 300–500 m/s. Hidrogen tidak biasa karena massanya rendah; kelajuan rms-nya sekitar 1.900 m/s.

4.4 HUKUM TEKANAN PARSIAL DALTON

Dalam campuran gas, tekanan total adalah jumlah gaya per satuan luas akibat tumbukan setiap jenis molekul pada dinding wadah. Setiap jenis molekul menyumbangkan suatu suku sejenis dengan Persamaan (4.11) terhadap tekanan. Untuk campuran gas,

$$p = N_1 m_1 \langle c_1^2 \rangle / (3V) + N_2 m_2 \langle c_2^2 \rangle / (3V) + N_3 m_3 \langle c_3^2 \rangle / (3V) + \dots \quad (4.18)$$

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (4.19)$$

dengan $p_1 = N_1 m_1 \langle c_1^2 \rangle / (3V)$, $p_2 = N_2 m_2 \langle c_2^2 \rangle / (3V)$, dan seterusnya. Dengan demikian, hukum Dalton merupakan konsekuensi langsung teori kinetik gas.

4.5 DISTRIBUSI DAN FUNGSI DISTRIBUSI

Distribusi molekul dalam medan gravitasi telah dibahas sebelumnya. Tekanan berkurang secara teratur ketika ketinggian bertambah; hal ini menyiratkan bahwa molekul terdistribusi sedemikian rupa sehingga jumlah molekul per sentimeter kubik pada tingkat atas lebih sedikit daripada pada tingkat bawah. Ungkapan analitis yang menggambarkan keadaan ini adalah fungsi distribusi spasial. Distribusi terhadap koordinat ruang disebut distribusi spasial. Dalam teori kinetik gas, penting untuk mengetahui distribusi kecepatan, yaitu berapa banyak molekul yang kecepatannya berada dalam suatu rentang tertentu. Tugas dalam bagian-bagian berikut ialah menurunkan fungsi distribusi kecepatan. Namun, sebelum melanjutkan, beberapa gagasan penting mengenai distribusi perlu dikemukakan.

Pertama, distribusi adalah pembagian suatu kelompok benda ke dalam kelas-kelas. Jika seribu bola bantalan dan lima kotak tersedia, lalu bola-bola itu ditempatkan ke dalam kotak dengan cara tertentu, hasilnya adalah distribusi. Jika penduduk Amerika Serikat dibagi dalam kelas berdasarkan umur, hasilnya adalah distribusi umur. Distribusi itu menunjukkan berapa orang berumur 0–20 tahun, 20–40 tahun, 40–60 tahun, dan seterusnya. Penduduk juga dapat dibagi ke dalam kelas menurut jumlah uang dalam rekening tabungan individu, jumlah utang kepada pegadaian, atau karakteristik lain. Setiap pengelompokan tersebut merupakan distribusi dengan tingkat kepentingan yang berbeda-beda.

Kedua, distribusi digunakan untuk menghitung nilai rata-rata. Dari distribusi tadi dapat dihitung umur rata-rata penduduk, jumlah rata-rata tabungan per orang, dan jumlah rata-rata utang per orang kepada pegadaian. Agar nilai rata-rata cukup teliti, lebar interval klasifikasi harus dipilih dengan cermat. Tanpa membahas seluruh rincian pemilihan interval, dapat dikatakan bahwa interval harus kecil, tetapi tidak terlalu kecil. Dalam distribusi umur, lebar interval 100 tahun jelas tidak masuk akal karena hampir seluruh anggota kelompok masuk ke dalam satu interval sehingga tidak terbagi menjadi kelas. Sebaliknya, jika interval sangat kecil—misalnya satu hari—dalam kelompok kecil berisi sepuluh orang mungkin setiap orang masuk ke satu dari sepuluh interval berbeda dan semua interval lain kosong. Untuk kelompok besar, waktu yang dibutuhkan hanya untuk menulis distribusi serinci itu akan sangat besar. Lagi pula, jika data dihimpun pada hari berbeda, seluruh distribusi akan bergeser. Oleh karena itu, dalam menyusun distribusi, lebar interval harus cukup besar untuk menghaluskan rincian yang tidak penting dan cukup sempit untuk menampilkan ciri penting distribusi serta memungkinkan perhitungan rata-rata yang bermakna.

4.6 DISTRIBUSI MAXWELL

Di dalam wadah gas, molekul-molekul bergerak ke berbagai arah dengan kelajuan berbeda. Gerak molekul diasumsikan sepenuhnya acak. Persoalannya ialah: berapakah peluang menemukan sebuah molekul dengan kelajuan antara c dan $c + dc$ tanpa memedulikan arah geraknya?

Persoalan ini dapat dipecah menjadi bagian-bagian yang lebih sederhana, lalu penyelesaiannya diperoleh dengan menggabungkan penyelesaian bagian-bagian tersebut. Misalkan u , v , dan w adalah komponen kecepatan pada arah x , y , dan z . Misalkan dn_u adalah jumlah molekul yang mempunyai komponen kecepatan x dalam rentang u sampai $u + du$. Menurut definisi, peluang menemukan molekul tersebut adalah dn_u/N , dengan N jumlah molekul di dalam wadah. Jika lebar interval du kecil, menggandakan lebarnya secara masuk akal akan menggandakan jumlah molekul di dalam interval. Jadi dn_u/N sebanding dengan du . Peluang ini juga bergantung pada komponen kecepatan u ; oleh karena itu ditulis

$$dn_u/N = f(u^2)du \quad (4.20)$$

dengan bentuk matematis fungsi $f(u^2)$ belum diketahui. Fungsi bergantung pada u^2 , bukan sekadar u , karena sifat acak gerak molekul. Peluang menemukan molekul dengan komponen x pada rentang u sampai $u + du$ harus sama dengan peluang menemukan molekul pada rentang $-u$ sampai $-(u + du)$. Dengan kata lain, peluang molekul bergerak ke timur dengan kelajuan tertentu sama dengan peluangnya bergerak ke barat dengan kelajuan yang sama. Jika arah berpengaruh, gerak tidak acak dan seluruh massa gas akan mempunyai kecepatan bersih ke arah yang disukai. Simetri yang diperlukan dijamin dengan menulis $f(u^2)$, bukan $f(u)$. Dengan cara yang sama, jika dn_v adalah jumlah molekul yang komponen y -nya terletak antara v dan $v + dv$,

$$dn_v/N = f(v^2)dv \quad (4.21)$$

Fungsi $f(v^2)$ harus mempunyai bentuk yang tepat sama dengan $f(u^2)$, karena keacakan distribusi tidak memperbolehkan satu arah berbeda dari arah lainnya. Dengan notasi serupa untuk komponen z ,

$$dn_w/N = f(w^2)dw \quad (4.22)$$

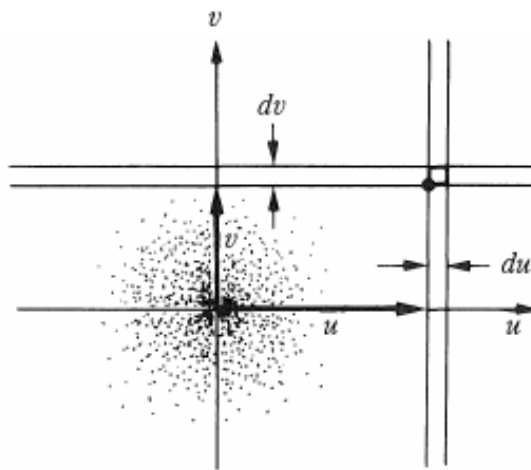
Sekarang diajukan pertanyaan yang lebih rumit: berapakah peluang menemukan molekul yang sekaligus memiliki komponen x dalam rentang u sampai $u + du$ dan komponen y dalam rentang v sampai $v + dv$? Misalkan jumlah molekul yang memenuhi syarat itu adalah dn_{uv} . Peluangnya adalah dn_{uv}/N , yaitu hasil kali peluang memenuhi masing-masing syarat secara terpisah:

$$dn_{uv}/N = f(u^2)f(v^2)dudv \quad (4.23)$$

Gambar 4.6 memperlihatkan makna Persamaan (4.20), (4.21), dan (4.23). Nilai u dan v setiap molekul menentukan titik wakil dalam sistem koordinat u - v . Titik

wakil dua molekul dapat berimpit tanpa menimbulkan masalah; yang penting, setiap molekul terwakili. Jumlah seluruh titik wakil adalah N . Jumlah molekul dengan komponen x antara u dan $u + du$ sama dengan jumlah titik dalam pita vertikal pada posisi u dan lebar du , yaitu $dn_u = Nf(u^2)du$. Demikian pula, jumlah titik dalam pita horizontal pada posisi v dan lebar dv ialah jumlah molekul dengan komponen y antara v dan $v + dv$. Jumlah molekul yang memenuhi kedua syarat sekaligus sama dengan jumlah titik dalam persegi panjang kecil pada irisan kedua pita. Kerapatan titik wakil pada posisi (u,v) adalah jumlah titik dn_{uv} dibagi luas persegi panjang $du dv$:

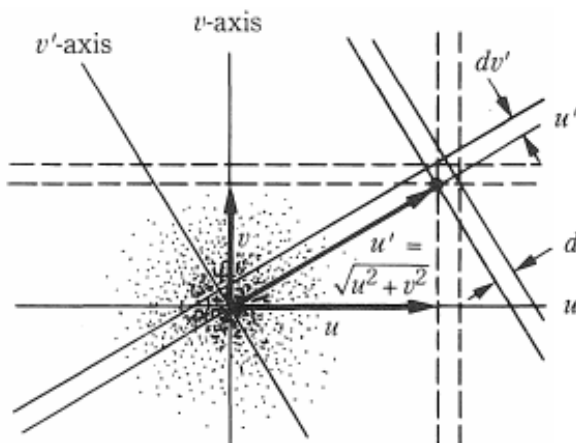
$$\text{Kerapatan titik pada } (u, v) = dn_{uv} / (du dv) = Nf(u^2)f(v^2) \quad (4.24)$$



Gambar 4.6 Ruang kecepatan dua dimensi.

Catatan kaki sumber: Pada tahap ini diasumsikan tidak ada medan gaya, seperti medan gravitasi, yang bekerja pada suatu arah tertentu.

Untuk menurunkan bentuk $f(u^2)$, diperkenalkan sumbu koordinat baru u' dan v' seperti pada Gambar 4.7. Rentang kecepatan dalam sistem baru adalah du' dan dv' . Jumlah titik wakil dalam luas $du'dv'$ adalah $dn_{u'v'} = Nf(u'^2)f(v'^2)du'dv'$. Kerapatan titik pada posisi (u',v') ialah



Gambar 4.7 Ruang kecepatan dua dimensi dengan sistem koordinat berbeda.

$$\text{Kerapatan titik pada } (u', v') = dn_{u'v'} / (du' dv') = N f(u'^2) f(v'^2) \quad (4.25)$$

Posisi (u', v') sama dengan posisi (u, v) , sehingga kerapatan titik wakil harus sama tanpa bergantung pada sistem koordinat yang digunakan:

$$N f(u'^2) f(v'^2) = N f(u^2) f(v^2) \quad (4.26)$$

Posisi (u, v) pada sistem koordinat pertama bersesuaian dengan $u' = (u^2 + v^2)^{1/2}$ dan $v' = 0$ pada sistem kedua. Dengan memakai hubungan ini dalam Persamaan (4.26), diperoleh $f(u^2 + v^2) f(0) = f(u^2) f(v^2)$. Karena $f(0)$ adalah konstanta, tetapkan $f(0) = A$, sehingga

$$A f(u^2 + v^2) = f(u^2) f(v^2) \quad (4.27)$$

Lampiran I menunjukkan bahwa satu-satunya fungsi yang memenuhi Persamaan (4.27) ialah $f(u^2) = A e^{(\beta u^2)}$ dan $f(v^2) = A e^{(-\beta v^2)}$, dengan β konstanta positif. Keadaan fisika mengharuskan pemilihan tanda negatif dalam eksponen:

$$f(u^2) = A e^{(-\beta u^2)}, f(v^2) = A e^{(-\beta v^2)} \quad (4.28)$$

Persamaan (4.20) menjadi

$$dn_u / N = A e^{(-\beta u^2)} du \quad (4.29)$$

Jika tanda positif dipilih, ketika u menuju tak berhingga Persamaan (4.29) akan meramalkan peluang tak berhingga untuk menemukan molekul tersebut. Hal ini menuntut energi kinetik sistem yang tak berhingga dan karenanya mustahil. Dengan eksponen negatif, peluang menemukan molekul dengan komponen kecepatan x tak berhingga adalah nol, sesuai dengan makna fisiknya.

Walaupun persoalan awal belum sepenuhnya selesai, kemajuan penting telah dicapai. Semula diasumsikan peluang menemukan molekul dengan komponen x antara u dan $u + du$ hanya bergantung pada u dan lebar rentang du . Argumen peluang yang cukup panjang akhirnya menghasilkan bentuk $f(u^2) = A \exp(-\beta u^2)$. Pokok pentingnya adalah penggunaan gagasan keacakan. Argumen ini hampir

sepenuhnya matematis; hanya ada dua asumsi fisika khusus, yaitu keacakan gerak dan nilai $f(u^2)$ yang berhingga ketika $u \rightarrow \infty$. Bentuk fungsi distribusi sepenuhnya ditentukan oleh dua asumsi itu. Keberhasilan perlakuan ini memberi keyakinan untuk membayangkan gas sebagai kumpulan molekul dengan gerak sepenuhnya acak. Keacakan mendorong penggunaan teori peluang. Fungsi $A \exp(-\beta u^2)$ merupakan distribusi Gaussian, suatu fungsi terkenal dalam teori peluang yang juga menggambarkan distribusi galat acak dalam segala jenis pengukuran eksperimen.

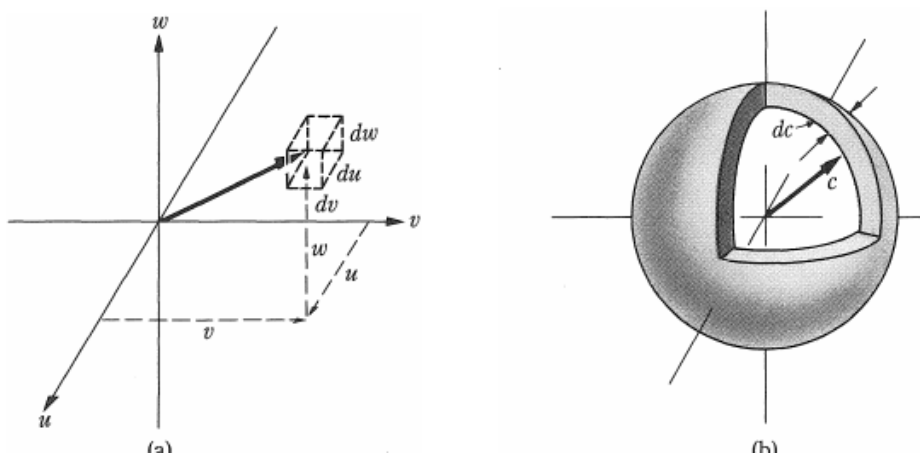
Sekarang distribusi kelajuan molekul dapat ditentukan, begitu pula konstanta A dan β . Peluang menemukan molekul dengan komponen kecepatan sekaligus dalam rentang u sampai $u + du$, v sampai $v + dv$, dan w sampai $w + dw$ ialah hasil kali peluang individual:

$$dn_{uvw}/N = f(u^2)f(v^2)f(w^2)dudvdw$$

Dengan Persamaan (4.28),

$$dn_{uvw}/N = A^3 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)} dudvdw \quad (4.30)$$

Ruang kecepatan tiga dimensi dibangun seperti pada Gambar 4.8. Dalam ruang ini, sebuah molekul diwakili titik yang ditentukan oleh ketiga komponen kecepatannya u , v , w . Jumlah titik wakil dalam elemen volume pada (u,v,w) adalah dn_{uvw} .



Gambar 4.8 (a) Ruang kecepatan tiga dimensi. (b) Kulit bola.

Catatan kaki sumber: Gambar 4.6 dan 4.7 merupakan contoh ruang kecepatan dua dimensi.

$$\text{Kerapatan titik pada } (u, v, w) = dn_{uvw}/(dudvdw) = NA^3 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)} \quad (4.31)$$

Karena $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$, persamaan tersebut menjadi

$$\text{Kerapatan titik pada } (u, v, w) = NA^3 e^{-\beta c^2} \quad (4.32)$$

Ruas kanan hanya bergantung pada konstanta N , A , β dan c^2 ; dengan demikian, ruas itu tidak bergantung pada arah tertentu vektor kecepatan, melainkan hanya pada panjang vektor atau kelajuan. Karena itu, kerapatan titik wakil mempunyai nilai sama di seluruh permukaan bola berjari-jari c dalam ruang kecepatan.

Berapa banyak titik yang terletak dalam kulit antara bola berjari-jari c dan $c + dc$? Jumlah titik ini, dn_c , sama dengan jumlah molekul berkelajuan antara c dan $c + dc$ tanpa memedulikan arah geraknya:

$$dn_c = \text{kerapatan titik pada bola} \times \text{volume kulit} \quad (4.33)$$

Volume kulit adalah selisih volume bola luar dan dalam: $dV_{\text{kulit}} = (4\pi/3)(c + dc)^3 - (4\pi/3)c^3 = (4\pi/3)[3c^2dc + 3c(dc)^2 + (dc)^3]$. Suku yang memuat $(dc)^2$ dan $(dc)^3$ merupakan infinitesimal berorde lebih tinggi yang lenyap lebih cepat daripada dc ketika $dc \rightarrow 0$, sehingga diabaikan dan diperoleh $dV_{\text{kulit}} = 4\pi c^2 dc$. Dengan hasil ini serta Persamaan (4.32),

$$dn_c = 4\pi N A^3 e^{(-\beta c^2)} c^2 dc \quad (4.34)$$

Persamaan (4.34) menghubungkan jumlah molekul berkelajuan antara c dan $c + dc$ dengan N , c , dc , serta konstanta A dan β . Ini merupakan salah satu bentuk distribusi Maxwell dan penyelesaian persoalan pada awal bagian. Sebelum digunakan, konstanta A dan β harus ditentukan.

4.7 SELINGAN MATEMATIS

Dalam teori kinetik gas, kita berhadapan dengan integral berbentuk umum

$$I_n(\beta) = \int_0^\infty x^{2n+1} e^{(-\beta x^2)} dx \quad (\beta > 0; n > -1) \quad (4.35)$$

Dengan substitusi $y = \beta x^2$, integral tersebut menjadi $I_n(\beta) = \frac{1}{2}\beta^{-(n+1)} \int_0^\infty y^n e^{(-y)} dy$. Fungsi faktorial $n!$ didefinisikan oleh

$$n! = \int_0^\infty y^n e^{(-y)} dy \quad (n > -1) \quad (4.36)$$

sehingga

$$I_n(\beta) = \int_0^\infty x^{2n+1} e^{(-\beta x^2)} dx = \frac{1}{2} n! \beta^{-(n+1)} \quad (4.37)$$

Integral orde lebih tinggi dapat diperoleh dari integral orde lebih rendah melalui diferensiasi. Diferensiasi Persamaan (4.37) terhadap β menghasilkan $dI_n/d\beta = -\frac{1}{2}(n+1)! \beta^{-(n+2)}$, atau

$$I_{n+1}(\beta) = -dI_n(\beta)/d\beta \quad (4.38)$$

Dua kasus berikut sering dijumpai.

Kasus I: $n = 0$ atau bilangan bulat positif. Dalam kasus ini Persamaan (4.37) langsung diterapkan tanpa kesulitan. Anggota paling rendah ialah $I_0(\beta) = \frac{1}{2}\beta^{-1}$. Semua anggota lain dapat diperoleh dari Persamaan (4.37), atau dengan mendiferensiasikan $I_0(\beta)$ dan menggunakan Persamaan (4.38).

Kasus II: $n = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$, atau $n = m - \frac{1}{2}$ dengan $m = 0$ atau bilangan bulat positif. Persamaan (4.37) juga dapat digunakan langsung, tetapi diperlukan nilai fungsi faktorial untuk argumen setengah-bulat. Jika $n = m - \frac{1}{2}$, fungsi tersebut berbentuk

$$I_{(m - 1/2)}(\beta) = \int_0^\infty x^{(2m)} e^{(-\beta x^2)} dx = \frac{1}{2}(m - \frac{1}{2})! \beta^{(-m - 1/2)} \quad (4.39)$$

Untuk $m = 0$,

$$I_{-1/2}(\beta) = \int_0^\infty e^{(-\beta x^2)} dx = \beta^{-1/2} \int_0^\infty e^{(-y^2)} dy = \beta^{-1/2} I_{-1/2}(1) \quad (4.40)$$

dengan substitusi $x = \beta^{-1/2}y$. Perbandingan hasil ini dengan anggota terakhir Persamaan (4.39) memberikan

$$I_{-1/2}(1) = \int_0^\infty e^{(-y^2)} dy = \frac{1}{2}(-\frac{1}{2})! \quad (4.41)$$

Integral $I_{-1/2}(1)$ tidak dapat dievaluasi dengan metode elementer. Integral ditulis dalam dua bentuk, $I_{-1/2}(1) = \int_0^\infty e^{(-x^2)} dx$ dan $I_{-1/2}(1) = \int_0^\infty e^{(-y^2)} dy$, kemudian keduanya dikalikan. Diperoleh $I_{-1/2}^2(1) = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} dx dy$. Integrasi mencakup kuadran pertama. Variabel diganti menjadi $r^2 = x^2 + y^2$ dan elemen luas $dx dy$ diganti dengan $r d\phi dr$. Untuk mencakup kuadran pertama, ϕ diintegrasikan dari 0 sampai $\pi/2$ dan r dari 0 sampai ∞ . Integral menjadi $I_{-1/2}^2(1) = \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^\infty e^{(-r^2)} r dr = (\pi/2)(\frac{1}{2}) \int_0^\infty e^{(-y)} dy = \pi/4$. Dengan mengambil akar kuadrat,

$$I_{-1/2}(1) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \quad (4.42)$$

Dari Persamaan (4.41) dan (4.42), $(-\frac{1}{2})! = \sqrt{\pi}$. Selanjutnya, dari Persamaan (4.40) dan (4.42), $I_{-1/2}(\beta) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \beta^{-1/2}$. Dengan diferensiasi dan Persamaan (4.38) diperoleh $I_{-1/2}(\beta) = \frac{1}{4}\sqrt{\pi} \beta^{-3/2}$, lalu $I_{3/2}(\beta) = \frac{3}{8}\sqrt{\pi} \beta^{-5/2}$. Pengulangan prosedur ini akhirnya memberi

$$I_{(m - 1/2)}(\beta) = \int_0^\infty x^{(2m)} e^{(-\beta x^2)} dx = \left[\sqrt{\pi}(2m)! / (2^{(2m+1)}m!) \right] \beta^{(-m - 1/2)} \quad (4.43)$$

Dengan membandingkan hasil ini dengan Persamaan (4.39), diperoleh hasil menarik untuk faktorial setengah-bulat:

$$(m - \frac{1}{2})! = \sqrt{\pi}(2m)! / [2^{(2m)}m!] \quad (4.44)$$

Tabel 4.1 Integral yang muncul dalam teori kinetik gas

No.	Integral	Hasil
1	$\int_0^\infty e^{(-\beta x^2)} dx$	$\frac{1}{2}\sqrt{\pi} \beta^{-1/2}$
2	$\int_{-\infty}^\infty e^{(-\beta x^2)} dx$	$\sqrt{\pi} \beta^{-1/2}$
3	$\int_0^\infty x^2 e^{(-\beta x^2)} dx$	$\frac{1}{4}\sqrt{\pi} \beta^{-3/2}$
4	$\int_0^\infty x^4 e^{(-\beta x^2)} dx$	$\frac{3}{8}\sqrt{\pi} \beta^{-5/2}$
5	$\int_0^\infty x^{(2n)} e^{(-\beta x^2)} dx$	$[\sqrt{\pi}(2n)! / (2^{(2n+1)}n!)] \beta^{(-n-1/2)}$
6	$\int_{-\infty}^\infty x^{(2n+1)} e^{(-\beta x^2)} dx$	0
7	$\int_0^\infty x e^{(-\beta x^2)} dx$	$\frac{1}{2}\beta^{-1}$
8	$\int_0^\infty x^3 e^{(-\beta x^2)} dx$	$\frac{1}{2}\beta^{-2}$
9	$\int_0^\infty x^5 e^{(-\beta x^2)} dx$	β^{-3}

4.7.1 Fungsi Galat

Sering dijumpai integral jenis Kasus II dengan batas atas tidak diperpanjang sampai tak berhingga, melainkan hanya sampai suatu nilai berhingga. Integral tersebut berkaitan dengan fungsi galat, erf, yang didefinisikan sebagai

$$\operatorname{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-u^2} du \quad (4.45)$$

Jika batas atas diperpanjang sehingga $x \rightarrow \infty$, integral bernilai $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ dan $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. Jadi, ketika x berubah dari nol ke tak berhingga, $\operatorname{erf}(x)$ berubah dari nol ke satu. Dengan menambahkan $(2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty e^{-u^2} du$ pada kedua ruas, diperoleh $\operatorname{erf}(x) + (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty e^{-u^2} du = 1$.

Fungsi galat komplemen, $\operatorname{erfc}(x)$, didefinisikan oleh

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (4.46)$$

Dengan demikian,

$$\operatorname{erfc}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty e^{-u^2} du \quad (4.47)$$

Tabel 4.2 Fungsi galat erf(x)

x	erf(x)	x	erf(x)	x	erf(x)
0,00	0,000	0,80	0,742	1,60	0,976
0,10	0,112	0,90	0,797	1,70	0,984
0,20	0,223	1,00	0,843	1,80	0,989
0,30	0,329	1,10	0,880	1,90	0,993
0,40	0,428	1,20	0,910	2,00	0,995
0,50	0,521	1,30	0,934	2,20	0,998
0,60	0,604	1,40	0,952	2,40	0,9993
0,70	0,678	1,50	0,966	2,50	0,9996

4.8 PENENTUAN A DAN β

Konstanta A dan β ditentukan dengan mensyaratkan distribusi menghasilkan nilai yang benar untuk jumlah total molekul dan energi kinetik rata-rata. Jumlah total molekul diperoleh dengan menjumlahkan dn_c atas semua nilai c yang mungkin, dari nol sampai tak berhingga:

$$N = \int_0^\infty dn_c \quad (4.48)$$

Energi kinetik rata-rata dihitung dengan mengalikan energi kinetik $\frac{1}{2}mc^2$ dengan jumlah molekul dn_c yang mempunyai energi tersebut, menjumlahkan atas seluruh nilai c , lalu membaginya dengan N:

$$\langle \varepsilon \rangle = \left[\int_0^\infty \frac{1}{2}mc^2 dn_c \right] / N \quad (4.49)$$

Persamaan (4.48) dan (4.49) menentukan A dan β . Dengan mengganti dn_c dalam Persamaan (4.48) menurut Persamaan (4.34), diperoleh $N = \int_0^\infty 4\pi N A^3 e^{(-\beta c^2)} c^2 dc$. Setelah dibagi N dan konstanta dikeluarkan dari integral, $1 = 4\pi A^3 \int_0^\infty c^2 e^{(-\beta c^2)} dc$. Dari Tabel 4.1, integral itu sama dengan $\pi^{1/2}/(4\beta^{3/2})$, sehingga

$$A^3 = (\beta/\pi)^{3/2} \quad (4.50)$$

Untuk syarat kedua, nilai dn_c dari Persamaan (4.34) dimasukkan ke Persamaan (4.49): $\langle \epsilon \rangle = [\int_0^\infty \frac{1}{2} m c^2 4\pi N A^3 e^{(-\beta c^2)} c^2 dc] / N$. Dengan Persamaan (4.50), $\langle \epsilon \rangle = 2\pi m (\beta/\pi)^{3/2} \int_0^\infty c^4 e^{(-\beta c^2)} dc$. Dari Tabel 4.1, integral itu sama dengan $3\pi^{1/2}/(8\beta^{5/2})$, sehingga $\langle \epsilon \rangle = 3m/(4\beta)$, dan

$$\beta = 3m/[4\langle \epsilon \rangle] \quad (4.51)$$

Persamaan (4.13) menghubungkan energi rata-rata per molekul dengan temperatur: $\langle \epsilon \rangle = (3/2)(R/N_A)T = (3/2)kT$. Konstanta gas per molekul adalah konstanta Boltzmann, $k = R/N_A = 1,3807 \times 10^{-23}$ J/K. Dengan hubungan ini dalam Persamaan (4.51),

$$\beta = m/(2kT) \quad (4.52)$$

Dengan Persamaan (4.52) dalam Persamaan (4.50),

$$A^3 = [m/(2\pi kT)]^{3/2}, A = [m/(2\pi kT)]^{1/2} \quad (4.53)$$

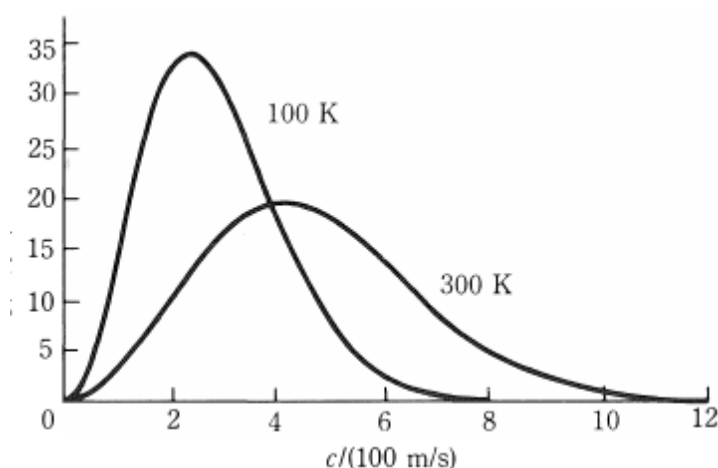
Dengan memasukkan β dan A^3 ke Persamaan (4.34), distribusi Maxwell dalam bentuk eksplisit menjadi

$$dn_c = 4\pi N [m/(2\pi kT)]^{3/2} c^2 e^{(-mc^2/2kT)} dc \quad (4.54)$$

Distribusi Maxwell menyatakan jumlah molekul yang mempunyai kelajuan antara c dan $c + dc$ berdasarkan jumlah total molekul, massa molekul, temperatur, dan kelajuan. Untuk mempermudah perhitungan, perhatikan bahwa $m/k = M/R$. Distribusi Maxwell lazim diplot dengan $(1/N)(dn_c/dc)$ sebagai ordinat dan c sebagai absis. Fraksi molekul dalam rentang c sampai $c + dc$ adalah dn_c/N ; pembagian dengan dc memberikan fraksi dalam rentang itu per satuan lebar interval:

$$(1/N)(dn_c/dc) = 4\pi [m/(2\pi kT)]^{3/2} c^2 e^{(-mc^2/2kT)} \quad (4.55)$$

Plot fungsi tersebut untuk nitrogen pada dua temperatur diperlihatkan dalam Gambar 4.9. Secara kasar, ordinat merupakan peluang menemukan molekul dengan kelajuan antara c dan $(c + 1)$ m/s. Kurva bersifat parabola dekat titik asal karena faktor c^2 dominan dan fungsi eksponensial hampir satu. Pada c besar, faktor eksponensial mendominasi dan menyebabkan fungsi menurun cepat. Karena perilaku kedua faktor yang berlawanan, fungsi hasil kali mempunyai maksimum pada kelajuan c_{mp} . Kelajuan ini disebut kelajuan paling mungkin karena bersesuaian dengan maksimum kurva peluang.



Gambar 4.9 Distribusi Maxwell untuk nitrogen pada dua temperatur.

Kelajuan paling mungkin diperoleh dengan mendiferensiasikan ruas kanan Persamaan (4.55) dan menyamakan turunannya dengan nol. Kurva mempunyai tiga garis singgung horizontal: pada $c = 0$; ketika $c \rightarrow \infty$ karena $\exp(-\frac{1}{2}mc^2/kT) \rightarrow 0$; dan ketika $2 - mc^2/kT = 0$. Syarat terakhir menentukan c_{mp} :

$$c_{mp} = (2kT/m)^{1/2} = (2RT/M)^{1/2} \quad (4.56)$$

Gambar 4.9 menunjukkan bahwa peluang menemukan molekul berkelajuan sangat rendah atau sangat tinggi hampir nol. Mayoritas molekul mempunyai kelajuan yang mengelompok di sekitar c_{mp} di bagian tengah rentang c . Kenaikan temperatur memperlebar distribusi kelajuan dan menggeser maksimum ke kelajuan lebih tinggi. Luas di bawah kedua kurva harus sama, yaitu satu, sehingga kurva harus melebar ketika temperatur meningkat. Distribusi juga bergantung pada massa molekul; pada temperatur sama, gas berat memiliki distribusi kelajuan yang lebih sempit daripada gas ringan.

Kemunculan temperatur sebagai parameter distribusi memberi penafsiran lain terhadap konsep temperatur. Secara kasar, temperatur adalah ukuran lebar distribusi kelajuan. Jika distribusi dipersempit dengan cara apa pun, temperatur sistem turun. Pada nol mutlak, distribusi menjadi sangat sempit tanpa batas dan semua molekul mempunyai energi kinetik yang sama, yaitu nol.

4.9 PERHITUNGAN NILAI RATA-RATA DENGAN DISTRIBUSI MAXWELL

Dari distribusi Maxwell dapat dihitung nilai rata-rata setiap besaran yang bergantung pada kelajuan. Untuk menghitung nilai rata-rata $\langle g \rangle$ dari fungsi kelajuan $g(c)$, fungsi $g(c)$ dikalikan dengan dn_c , jumlah molekul yang mempunyai kelajuan c , lalu dijumlahkan atas seluruh nilai c dari nol sampai tak berhingga dan dibagi jumlah total molekul:

$$\langle g \rangle = \left[\int_0^\infty g(c) dn_c \right] / N \quad (4.57)$$

4.9.1 Contoh Perhitungan Nilai Rata-Rata

Contoh 4.3. Sebagai contoh penggunaan Persamaan (4.57), energi kinetik rata-rata molekul gas dapat dihitung dengan $g(c) = \varepsilon = \frac{1}{2}mc^2$. Persamaan (4.57) menjadi $\langle \varepsilon \rangle = \left[\int_0^\infty \frac{1}{2}mc^2 dn_c \right] / N$, identik dengan Persamaan (4.49). Jika nilai dn_c dimasukkan dan diintegrasikan, tentu diperoleh $\langle \varepsilon \rangle = (3/2)kT$, sebab hubungan ini digunakan untuk menentukan konstanta β dalam fungsi distribusi.

Contoh 4.4. Nilai rata-rata penting lainnya adalah kelajuan rata-rata $\langle c \rangle$. Dari Persamaan (4.57), $\langle c \rangle = \left[\int_0^\infty c dn_c \right] / N$. Dengan memasukkan dn_c dari Persamaan (4.54), diperoleh $\langle c \rangle = 4\pi \left[m / (2\pi kT) \right]^{3/2} \int_0^\infty c^3 e^{-(mc^2/2kT)} dc$. Integral dapat diperoleh dari Tabel 4.1 atau dievaluasi melalui substitusi $x = \frac{1}{2}mc^2/kT$. Substitusi ini menghasilkan $\langle c \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2} \int_0^\infty x e^{-x} dx$. Karena integral tersebut sama dengan satu,

$$\langle c \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2} = (8RT/\pi M)^{1/2} \quad (4.58)$$

Kelajuan rata-rata tidak sama dengan kelajuan rms, $c_{\text{rms}} = (3kT/m)^{1/2}$, tetapi sedikit lebih kecil. Kelajuan paling mungkin, $c_{\text{mp}} = (2kT/m)^{1/2}$, lebih kecil lagi. Kelajuan rata-rata dan kelajuan rms paling sering muncul dalam perhitungan fisikokimia.

Karena kelajuan molekul terdistribusi, simpangan kelajuan suatu molekul dari nilai rata-rata dapat ditulis $\delta = c - \langle c \rangle$. Rata-rata simpangan dari nilai rata-rata tentu nol. Akan tetapi, kuadrat simpangan, $\delta^2 = (c - \langle c \rangle)^2$, mempunyai nilai rata-rata yang tidak nol. Besaran ini mengukur lebar distribusi. Perhitungan nilai rata-rata semacam ini dalam Soal 4.7 dan 4.8 memberi wawasan penting mengenai makna temperatur, terutama untuk distribusi energi.

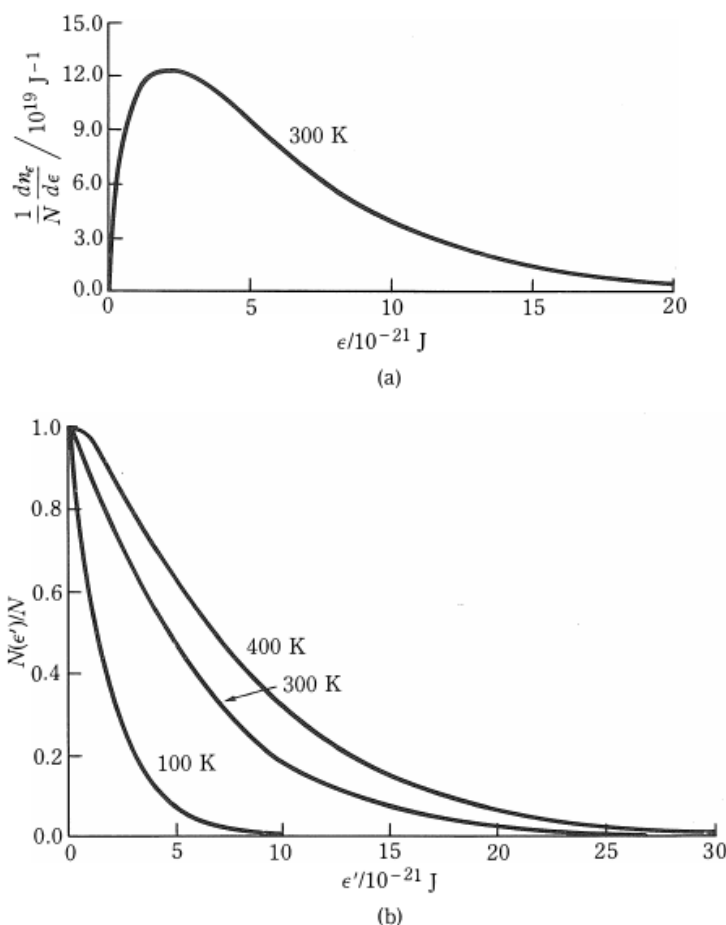
4.10 DISTRIBUSI MAXWELL SEBAGAI DISTRIBUSI ENERGI

Distribusi kelajuan, Persamaan (4.54), dapat diubah menjadi distribusi energi. Energi kinetik molekul ialah $\varepsilon = \frac{1}{2}mc^2$; dengan demikian $c = (2/m)^{1/2}\varepsilon^{1/2}$. Diferensiasi memberikan $dc = (1/2m)^{1/2}\varepsilon^{-1/2}d\varepsilon$. Rentang energi $d\varepsilon$ bersesuaian dengan rentang kelajuan dc , dan jumlah partikel dn_c dalam rentang kelajuan itu bersesuaian dengan jumlah partikel dn_ε dalam rentang energi. Dengan mengganti c dan dc dalam distribusi kelajuan, diperoleh

$$dn_\varepsilon = 2\pi N \left[1 / (\pi kT) \right]^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-(\varepsilon/kT)} d\varepsilon \quad (4.59)$$

dengan dn_ε adalah jumlah molekul yang mempunyai energi kinetik antara ε dan $\varepsilon + d\varepsilon$. Bentuk fungsi distribusi ini diplot dalam Gambar 4.10(a). Bentuknya jelas berbeda dari distribusi kelajuan. Distribusi energi mempunyai garis singgung

vertikal di titik asal sehingga naik jauh lebih cepat daripada distribusi kelajuan yang berawal dengan garis singgung horizontal. Setelah melewati maksimum, distribusi energi menurun lebih landai. Seperti sebelumnya, distribusi melebar pada temperatur lebih tinggi sehingga proporsi molekul berenergi tinggi menjadi lebih besar. Luas di bawah kurva untuk temperatur berbeda harus sama.



Gambar 4.10 (a) Distribusi energi pada 300 K. (b) Fraksi molekul yang memiliki energi melebihi ϵ' .

Sering kali penting diketahui berapa fraksi molekul gas yang mempunyai energi kinetik melebihi nilai tertentu ϵ' . Misalkan $N(\epsilon')$ adalah jumlah molekul berenergi lebih besar daripada ϵ' . Besaran ini merupakan jumlah molekul dalam rentang energi di atas ϵ' :

$$N(\epsilon') = \int_{\epsilon'}^{\infty} dn_\epsilon \quad (4.60)$$

Fraksi molekul dengan energi di atas ϵ' adalah $N(\epsilon')/N$. Dengan menggunakan Persamaan (4.59) untuk integran,

$$N(\epsilon')/N = (2/\sqrt{\pi}) [1/(kT)]^{3/2} \int_{\epsilon'}^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \quad (4.61)$$

Substitusi $\epsilon = kTx^2$ mereduksi integral. Setelah integrasi parsial, diperoleh

$$N(\varepsilon')/N = 2(\varepsilon'/\pi kT)^{1/2} e^{-(\varepsilon'/kT)} + (2/\sqrt{\pi}) \int_0^{\sqrt{(\varepsilon'/kT)}} e^{-x^2} dx \quad (4.62)$$

Integral dalam Persamaan (4.62) dapat dinyatakan dengan fungsi galat komplemen pada Persamaan (4.47):

$$N(\varepsilon')/N = 2(\varepsilon'/\pi kT)^{1/2} e^{-(\varepsilon'/kT)} + \operatorname{erfc}[\sqrt{(\varepsilon'/kT)}] \quad (4.63)$$

Jika ε' jauh lebih besar daripada kT , nilai integral pada Persamaan (4.62) kira-kira nol karena luas di bawah kurva integrasi dari batas bawah yang besar sampai tak berhingga sangat kecil. Dalam kasus penting ini,

$$N(\varepsilon')/N \approx 2(\varepsilon'/\pi kT)^{1/2} e^{-(\varepsilon'/kT)}, \varepsilon' \gg kT \quad (4.64)$$

Ruas kanan Persamaan (4.64) berubah sangat cepat terhadap temperatur, terutama pada temperatur rendah. Gambar 4.10(b) memperlihatkan perubahan $N(\varepsilon')/N$ terhadap ε' pada tiga temperatur yang dihitung dari Persamaan (4.62). Fraksi molekul yang energinya melampaui ε' meningkat tajam dengan temperatur, khususnya jika ε' berada pada rentang energi tinggi. Sifat ini berlaku pada gas, cairan, dan padatan, serta sangat penting untuk menjelaskan kenaikan laju reaksi kimia terhadap temperatur. Hanya molekul yang mempunyai energi di atas suatu nilai minimum yang dapat bereaksi; karena fraksi molekul yang melampaui nilai minimum itu meningkat dengan temperatur menurut Persamaan (4.62), laju reaksi kimia pun meningkat.

Catatan kaki sumber: Jika kondisi lain sebanding, laju reaksi kimia bergantung pada temperatur melalui faktor $Ae^{(-\varepsilon_a/kT)}$, dengan A suatu konstanta dan ε_a suatu energi karakteristik. Perhatikan kemiripan bentuknya dengan ruas kanan Persamaan (4.64).

4.11 NILAI RATA-RATA KOMPONEN INDIVIDUAL; EKUIPARTISI ENERGI

Nilai rata-rata komponen kecepatan individual perlu dihitung. Untuk tujuan ini, bentuk distribusi Maxwell yang paling sesuai adalah Persamaan (4.30). Nilai rata-rata u diberikan oleh persamaan yang serupa dengan Persamaan (4.57), dengan integrasi atas semua nilai yang mungkin dari ketiga komponen. Setiap komponen dapat bernilai dari minus tak berhingga sampai plus tak berhingga. Dengan memasukkan dn_{uvw} dari Persamaan (4.30), diperoleh

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= A^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)} du dv dw \\ \langle u \rangle &= A^3 \left[\int_{-\infty}^{\infty} u e^{-(\beta u^2)} du \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta v^2)} dv \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta w^2)} dw \right] \end{aligned} \quad (4.65)$$

Menurut Rumus (6) pada Tabel 4.1, integral pertama di ruas kanan Persamaan (4.65) sama dengan nol sehingga $\langle u \rangle = 0$. Hasil yang sama diperoleh untuk komponen lain:

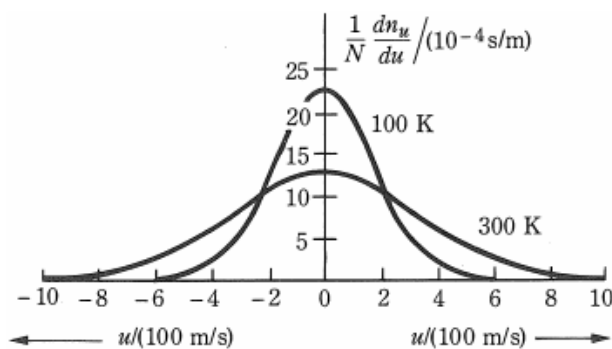
$$\langle u \rangle = \langle v \rangle = \langle w \rangle = 0 \quad (4.66)$$

Secara fisika, alasan nilai rata-rata setiap komponen harus nol sangat jelas. Jika nilai rata-rata salah satu komponen tidak nol, seluruh massa gas akan mempunyai gerak bersih ke arah tersebut; pembahasan ini hanya berlaku untuk gas diam.

Fungsi distribusi komponen x dapat ditulis, berdasarkan Persamaan (4.20), (4.29), (4.52), dan (4.53), sebagai

$$(1/N)(dn_u/du) = f(u^2) = [m/(2\pi kT)]^{1/2} e^{-mu^2/2kT} \quad (4.67)$$

Fungsi ini diplot dalam Gambar 4.11. Simetrinya terhadap titik asal pada sumbu u menyebabkan nilai $\langle u \rangle$ lenyap. Penafsiran temperatur sebagai ukuran lebar distribusi tampak jelas pada dua kurva dalam gambar. Luas di bawah masing-masing kurva sama dengan satu. Peluang menemukan molekul berkecepatan u sama dengan peluang menemukan molekul berkecepatan $-u$; hal ini dijamin oleh pemilihan awal fungsi yang hanya bergantung pada u^2 .



Gambar 4.11 Distribusi komponen x pada nitrogen.

Walaupun nilai rata-rata komponen kecepatan pada setiap arah sama dengan nol karena jumlah molekul dengan komponen u dan $-u$ sama, nilai rata-rata energi kinetik yang berkaitan dengan suatu komponen bernilai positif. Molekul dengan komponen kecepatan u menyumbangkan $\frac{1}{2}mu^2$ pada rata-rata, sedangkan yang mempunyai komponen $-u$ menyumbangkan $\frac{1}{2}m(-u)^2 = \frac{1}{2}mu^2$. Kontribusi partikel yang bergerak pada arah berlawanan saling menambah ketika energi dirata-ratakan, tetapi saling meniadakan ketika komponen kecepatan dirata-ratakan.

Untuk menghitung nilai rata-rata $E_x = \frac{1}{2}mu^2$, distribusi Maxwell digunakan seperti sebelumnya. Dari Persamaan (4.30), $\langle E_x \rangle = \frac{1}{2}mA^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)} du dv dw$. Dengan Rumus (1) dan (2) pada Tabel 4.1, integral atas v dan w masing-masing bernilai $(\pi/\beta)^{1/2}$. Dengan Rumus (1) dan (3), integral atas u bernilai $\frac{1}{2}(\pi/\beta^3)^{1/2}$. Memasukkan nilai A^3 dari Persamaan (4.53) dan β dari Persamaan (4.52) menghasilkan

$$\langle E_x \rangle = \langle E_y \rangle = \langle E_z \rangle = \frac{1}{2}kT \quad (4.68)$$

Karena energi kinetik total rata-rata adalah jumlah ketiga suku,

$$\langle E \rangle = \langle E_x \rangle + \langle E_y \rangle + \langle E_z \rangle = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT \quad (4.69)$$

Persamaan (4.68) menyatakan hukum penting ekuipartisi energi: energi total rata-rata terbagi sama rata di antara tiga komponen gerak yang saling bebas, yang disebut derajat kebebasan. Molekul mempunyai tiga derajat kebebasan translasi. Hukum ekuipartisi dapat dinyatakan sebagai berikut. Jika energi suatu molekul ditulis sebagai jumlah suku-suku yang masing-masing sebanding dengan kuadrat komponen kecepatan atau koordinat, setiap suku kuadrat menyumbangkan $\frac{1}{2}kT$ terhadap energi rata-rata. Sebagai contoh, energi translasi molekul gas adalah

$$E = \frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2 \quad (4.70)$$

Karena setiap suku sebanding dengan kuadrat komponen kecepatan, masing-masing menyumbangkan $\frac{1}{2}kT$, sehingga

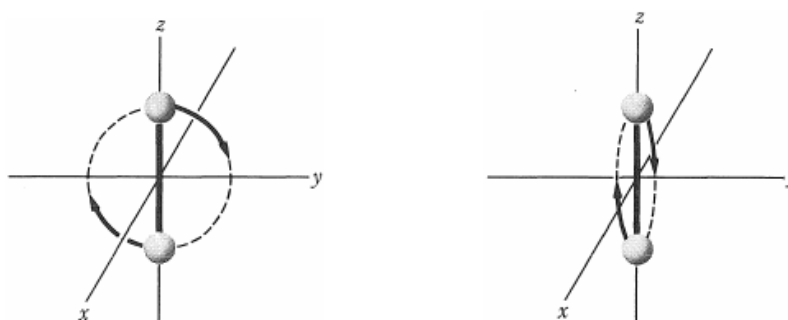
$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = (3/2)kT \quad (4.71)$$

4.12 EKUIPARTISI ENERGI DAN KUANTISASI

Sistem mekanis yang terdiri atas N partikel dijelaskan dengan menetapkan tiga koordinat untuk setiap partikel, atau total $3N$ koordinat. Jadi, sistem itu memiliki $3N$ komponen gerak yang saling bebas atau derajat kebebasan. Jika N partikel terikat membentuk molekul poliatomik, $3N$ koordinat dan komponen gerak dipilih dengan mudah sebagai berikut.

Translasi. Tiga koordinat menggambarkan posisi pusat massa; gerak dalam koordinat tersebut bersesuaian dengan translasi molekul secara keseluruhan. Energi yang tersimpan pada modus gerak ini hanya berupa energi kinetik, $E_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2$. Setiap suku mengandung kuadrat komponen kecepatan dan karena itu masing-masing menyumbangkan $\frac{1}{2}kT$ pada energi rata-rata.

Rotasi. Dua sudut diperlukan untuk menggambarkan orientasi molekul linear dalam ruang; tiga sudut diperlukan untuk molekul nonlinier. Gerak dalam koordinat ini bersesuaian dengan rotasi terhadap dua sumbu untuk molekul linear atau tiga sumbu untuk molekul nonlinier. Energi rotasi berbentuk $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\omega_1^2 + \frac{1}{2}I\omega_2^2$ untuk molekul linear, dan $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$ untuk molekul nonlinier. Besaran ω adalah kecepatan sudut dan I adalah momen inersia terhadap sumbu masing-masing. Karena setiap suku energi sebanding dengan kuadrat komponen kecepatan, rata-ratanya masing-masing memperoleh bagian energi yang sama, $\frac{1}{2}kT$. Jadi, energi rotasi rata-rata molekul linear adalah kT , sedangkan molekul nonlinier adalah $(3/2)kT$. Modus rotasi molekul diatomik diperlihatkan pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Modus rotasi molekul diatomik: (a) rotasi terhadap sumbu x; (b) rotasi terhadap sumbu y.

Vibrasi. Tersisa $3N - 5$ koordinat untuk molekul linear dan $3N - 6$ koordinat untuk molekul nonlinier. Koordinat-koordinat ini menggambarkan jarak ikatan dan sudut ikatan dalam molekul. Gerak dalam koordinat tersebut bersesuaian dengan vibrasi—regangan atau tekukan—molekul. Jadi, molekul linear mempunyai $3N - 5$ modus vibrasi, sedangkan molekul nonlinier mempunyai $3N - 6$ modus vibrasi.

Dengan menganggap vibrasi harmonik, energi setiap modus vibrasi dapat ditulis $E_{\text{vib}} = \frac{1}{2}\mu(\text{dr}/\text{dt})^2 + \frac{1}{2}\kappa(r - r_0)^2$, dengan μ massa yang sesuai, κ konstanta gaya, r_0 nilai kesetimbangan koordinat r , dan dr/dt kecepatannya. Suku pertama adalah energi kinetik dan menyumbangkan $\frac{1}{2}kT$ menurut hukum ekuipartisi. Suku kedua mengandung kuadrat koordinat $r - r_0$ sehingga juga menyumbangkan $\frac{1}{2}kT$. Setiap modus vibrasi seharusnya menyumbangkan kT terhadap energi rata-rata. Jadi energi vibrasi rata-rata adalah $(3N - 5)kT$ untuk molekul linear atau $(3N - 6)kT$ untuk molekul nonlinier. Energi total rata-rata per molekul seharusnya $\langle E_t \rangle = (3/2)kT + kT + (3N - 5)kT$ untuk molekul linear, dan $\langle E_t \rangle = (3/2)kT + (3/2)kT + (3N - 6)kT$ untuk molekul nonlinier.

Setelah dikalikan dengan N_A untuk mengubah energi rata-rata menjadi energi per mol, diperoleh hubungan berikut.

Gas monoatomik:

$$U = (3/2)RT \quad (4.72)$$

Gas poliatomik:

$$U = (3/2)RT + RT + (3N - 5)RT(\text{linear}) \quad (4.73)$$

$$U = (3/2)RT + (3/2)RT + (3N - 6)RT(\text{nonlinier}) \quad (4.74)$$

Jika kalor mengalir ke dalam gas yang volumenya dijaga konstan, energi gas bertambah sebesar energi yang dipindahkan oleh aliran kalor. Nisbah kenaikan energi terhadap kenaikan temperatur sistem adalah kapasitas kalor volume konstan, C_V . Menurut definisi,

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \quad (4.75)$$

Dengan mendiferensiasikan energi molar terhadap temperatur, diperoleh kapasitas kalor molar yang diramalkan oleh hukum ekuipartisi.

Gas monoatomik:

$$C_v = (3/2)R \quad (4.76)$$

Gas poliatomik:

$$C_v = (3/2)R + R + (3N - 5)R(\text{linear}) \quad (4.77)$$

$$C_v = (3/2)R + (3/2)R + (3N - 6)R(\text{nonlinier}) \quad (4.78)$$

Untuk gas monoatomik ditemukan $\bar{C}_v/R = 1,5000$ dengan ketelitian tinggi. Nilai ini tidak bergantung pada temperatur dalam rentang yang sangat lebar. Namun, kapasitas kalor gas poliatomik pada Tabel 4.3 menunjukkan dua ketidaksesuaian dengan ramalan hukum ekuipartisi: nilai teramati selalu jauh lebih rendah daripada ramalan dan bergantung nyata pada temperatur. Prinsip ekuipartisi merupakan hukum fisika klasik, dan ketidaksesuaian ini menjadi salah satu petunjuk awal bahwa mekanika klasik tidak memadai untuk menggambarkan sifat molekul.

Tabel 4.3 Kapasitas kalor gas pada 298,15 K

Jenis	Spesies	$\bar{C}_v/R$	Jenis	Spesies	$\bar{C}_v/R$
Monoatomik	He, Ne, Ar, Kr, Xe	1,5000			
Diatomik	H ₂	2,468	Diatomik	F ₂	2,78
	N ₂ , HF, HBr, HCl	2,50		Cl ₂	3,08
	CO	2,505		ICl	3,26
	HI	2,51		Br ₂	3,33
	O ₂	2,531		IBr	3,37
	NO	2,591		I ₂	3,43
Triatomik linear	CO ₂	3,466	Triatomik nonlinier	H ₂ O	3,038
	N ₂ O	3,655		H ₂ S	3,09
	COS	3,99		NO ₂	3,56
	CS ₂	4,490		SO ₂	3,79
Tetramatomik linear	C ₂ H ₂	4,283	Tetramatomik nonlinier	H ₂ CO	3,25
	C ₂ N ₂	6,844		NH ₃	3,289
				HN ₃	4,042
				P ₄	7,05

Untuk molekul diatomik, $N = 2$, sehingga hukum ekuipartisi meramalkan $\bar{C}_v/R = 3/2 + 1 + 1 = 7/2 = 3,5$. Selain H₂, nilai teramati pada temperatur biasa berada antara 2,5 dan 3,5, dan banyak yang sangat dekat dengan 2,50. Karena kontribusi translasi 1,5 diamati sangat teliti pada molekul monoatomik, kesulitan diduga terletak pada gerak rotasi atau vibrasi. Kenyataan bahwa molekul nonlinier memiliki $\bar{C}_v/R > 3,0$ mempersempit sumber kesulitan pada gerak vibrasi.

Penjelasannya adalah bahwa gerak vibrasi terkuantisasi. Energi osilator hanya boleh mempunyai nilai diskret tertentu. Berbeda dengan osilator klasik yang dapat memiliki nilai energi apa pun, osilator kuantum terdistribusi di antara berbagai keadaan kuantum atau tingkat energi. Keadaan berenergi paling rendah disebut keadaan dasar, sedangkan keadaan lain disebut keadaan tereksitasi. Nilai energi yang diizinkan bagi osilator harmonik adalah

$$\varepsilon_s = (s + \frac{1}{2})h\nu, s = 0, 1, 2, \dots \quad (4.79)$$

dengan bilangan kuantum s sama dengan nol atau bilangan bulat positif, $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J s adalah konstanta Planck, dan ν adalah frekuensi klasik osilator, $\nu = (1/2\pi)(\kappa/\mu)^{1/2}$, dengan κ konstanta gaya dan μ massa tereduksi osilator.

Hukum ekuipartisi bergantung pada kemampuan dua partikel yang bertumbukan untuk saling mempertukarkan energi secara bebas di antara berbagai modulus gerak. Syarat ini dipenuhi oleh gerak translasi dan rotasi karena molekul dapat menerima energi dalam jumlah berapa pun kecilnya, dengan tunduk pada kekekalan energi total dan momentum. Akan tetapi, karena modulus vibrasi terkuantisasi, modulus ini hanya dapat menerima energi sebesar kuantum vibrasi $h\nu$. Untuk molekul seperti oksigen, kuantum energi ini tujuh kali lebih besar daripada energi translasi rata-rata pada 25 °C. Tumbukan antara dua molekul dengan energi kinetik rata-rata tidak dapat menaikkan salah satunya ke keadaan vibrasi lebih tinggi karena diperlukan energi jauh lebih besar daripada yang dimiliki. Akibatnya, hampir semua molekul tetap pada keadaan dasar vibrasi dan gas tidak menunjukkan kapasitas kalor vibrasi. Ketika temperatur cukup tinggi sehingga energi termal rata-rata sebanding dengan kuantum vibrasi, kapasitas kalor mendekati nilai ramalan ekuipartisi. Temperatur yang diperlukan bergantung pada jenis vibrasinya.

4.13 PERHITUNGAN KAPASITAS KALOR VIBRASI

Distribusi osilator diatur oleh hukum eksponensial; pembuktiannya diberikan pada Bagian 29.1:

$$n_s = Ne^{(-\alpha\varepsilon_s)}/Q \quad (4.80)$$

dengan n_s jumlah osilator berenergi ε_s . Fungsi partisi Q ditentukan oleh syarat bahwa jumlah osilator pada semua tingkat energi sama dengan jumlah total N :

$$\sum_{s=0}^{\infty} n_s = N \quad (4.81)$$

Dengan memasukkan n_s dari Persamaan (4.80), diperoleh $\sum N e^{(-\alpha\varepsilon_s)}/Q = N$, sehingga

$$Q = \sum_{s=0}^{\infty} e^{(-\alpha\varepsilon_s)} \quad (4.82)$$

di mana untuk kemudahan matematis sementara ditetapkan $\alpha = 1/kT$. Energi rata-rata diperoleh dengan mengalikan energi setiap tingkat dengan jumlah osilator pada tingkat tersebut, menjumlahkannya atas seluruh tingkat, dan membaginya dengan

N: $\langle \varepsilon \rangle = \sum n_s \varepsilon_s / N$. Dengan memasukkan n_s / N dari Persamaan (4.80), $\langle \varepsilon \rangle = (1/Q) \sum \varepsilon_s e^{(-\alpha \varepsilon_s)}$. Diferensiasi Persamaan (4.82) terhadap α memberikan

$$dQ/d\alpha = -\sum (\varepsilon_s = 0)^\infty \varepsilon_s e^{(-\alpha \varepsilon_s)} \quad (4.83)$$

Dengan hasil ini, ungkapan energi rata-rata menyederhana menjadi

$$\langle \varepsilon \rangle = -(1/Q)(dQ/d\alpha) = -d(\ln Q)/d\alpha \quad (4.84)$$

Untuk mengevaluasi Q , dimasukkan $\varepsilon_s = (s + 1/2)h\nu$: $Q = \sum e^{[-\alpha h\nu(s+1/2)]} = e^{(-\alpha h\nu/2)} \sum e^{(-\alpha h\nu s)}$. Dengan $x = e^{(-\alpha h\nu)}$, deret $\sum x^s = 1 + x + x^2 + \dots = 1/(1 - x)$, sehingga $Q = e^{(-\alpha h\nu/2)}/(1 - e^{(-\alpha h\nu)})$ dan $\ln Q = -1/2 \alpha h\nu - \ln(1 - e^{(-\alpha h\nu)})$. Setelah diferensiasi dan $\alpha = 1/kT$ dimasukkan,

$$\langle \varepsilon \rangle = 1/2 h\nu + h\nu/[e^{(h\nu/kT)} - 1] \quad (4.85)$$

Energi rata-rata terdiri atas energi titik nol $1/2 h\nu$, yaitu energi terendah yang mungkin bagi osilator kuantum, ditambah suku yang bergantung pada temperatur. Pada temperatur sangat rendah, $h\nu/kT$ jauh lebih besar daripada 1 sehingga suku kedua sangat kecil, $\langle \varepsilon \rangle = 1/2 h\nu$, dan $C_v = 0$; secara efektif semua osilator berada pada keadaan kuantum terendah $s = 0$. Pada temperatur sangat tinggi, $h\nu/kT$ jauh lebih kecil daripada 1 sehingga $e^{(h\nu/kT)} \approx 1 + h\nu/kT$ dan $\langle \varepsilon \rangle = 1/2 h\nu + kT$. Untuk satu mol, $\bar{U} = N_A 1/2 h\nu + RT$ dan $\bar{C}_v = R$. Jadi, hanya pada temperatur tinggi kapasitas kalor vibrasi mencapai nilai klasik R .

Untuk setiap osilator lazim didefinisikan temperatur karakteristik $\theta = h\nu/k$. Maka

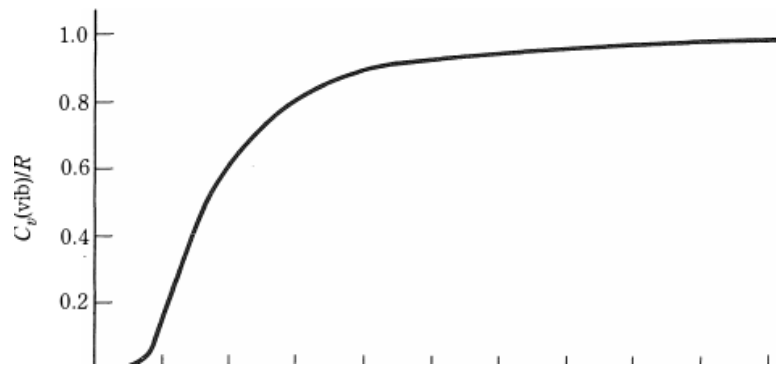
$$\langle \varepsilon \rangle = 1/2 h\nu + k\theta/[e^{(\theta/T)} - 1] \quad (4.86)$$

$$U = N_A \langle \varepsilon \rangle = N_A 1/2 h\nu + R\theta/[e^{(\theta/T)} - 1] \quad (4.87)$$

dan

$$C_v(vib)/R = (\theta/T)^2 e^{(\theta/T)}/[e^{(\theta/T)} - 1]^2 \quad (4.88)$$

Fungsi di ruas kanan Persamaan (4.88) disebut fungsi Einstein dan ditampilkan terhadap T/θ pada Gambar 4.13. Untuk molekul diatomik, $\bar{C}_v/R = 5/2 + (\theta/T)^2 e^{(\theta/T)}/[e^{(\theta/T)} - 1]^2$. Untuk molekul poliatomik dengan lebih dari satu vibrasi, seperti H_2O yang mempunyai tiga vibrasi, terdapat tiga frekuensi berbeda dan karena itu tiga temperatur karakteristik. Kapasitas kalor memuat tiga fungsi Einstein yang berbeda, masing-masing dengan θ_1 , θ_2 , dan θ_3 .



Gambar 4.13 Fungsi Einstein untuk $\bar{C}_v(\text{vib})/R$ terhadap T/θ .

Tabel 4.4 Nilai θ/K untuk berbagai gas

Gas	θ/K	Gas	θ/K
H ₂	6210	Br ₂	470
N ₂	3340	I ₂	310
O ₂	2230	CO ₂	$\theta_1 = 1890$
CO	3070		$\theta_2 = 3360$
NO	2690		$\theta_3 = \theta_4 = 954$
HCl	4140	H ₂ O	$\theta_1 = 5410$
HBr	3700		$\theta_2 = 5250$
HI	3200		$\theta_3 = 2290$
Cl ₂	810		

Sumber: Terrell L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1960.

4.14 HUKUM DISTRIBUSI MAXWELL-BOLTZMANN

Dua jenis fungsi distribusi telah dibahas: distribusi spasial molekul dalam medan gravitasi atau distribusi Boltzmann, serta distribusi kelajuan gas atau distribusi Maxwell. Keduanya dapat ditulis dalam bentuk gabungan, yaitu hukum distribusi Maxwell-Boltzmann.

Rumus barometrik mengatur distribusi spasial molekul dalam medan gravitasi:

$$N = N_0 e^{(-Mgz/RT)} \quad (4.89)$$

dengan N dan N_0 masing-masing adalah jumlah partikel per meter kubik pada ketinggian z dan nol. Hukum distribusi Boltzmann mengatur distribusi spasial setiap sistem yang energi potensial partikelnya bergantung pada posisi. Untuk medan potensial apa pun,

$$N = N_0 e^{(-\varepsilon_p/kT)} \quad (4.90)$$

dengan ε_p adalah energi potensial partikel pada titik (x,y,z), sedangkan N jumlah partikel per meter kubik pada posisi tersebut. Untuk medan gravitasi, $\varepsilon_p = mgz$; nilai ini mengubah Persamaan (4.90) menjadi Persamaan (4.89) karena $m/k = M/R$.

Distribusi gabungan kecepatan dan ruang ditulis

$$dN * N_0 = 4\pi [m/(2\pi kT)]^3 c^2 e^{[-(mc^2/2 + \varepsilon_p)/kT]} dc \quad (4.91)$$

di mana dN adalah jumlah partikel per meter kubik pada posisi (x,y,z) yang mempunyai kelajuan dalam rentang c sampai $c + dc$. Persamaan (4.91) adalah distribusi Maxwell-Boltzmann. Bentuknya menyerupai distribusi Maxwell, tetapi faktor eksponensial mengandung energi total molekul—energi kinetik ditambah energi potensial—bukan hanya energi kinetik.

Pada posisi tertentu dalam ruang, ε_p mempunyai nilai konstan tertentu sehingga $\exp(-\varepsilon_p/kT)$ adalah konstanta. Ruas kanan Persamaan (4.91) kemudian merupakan distribusi Maxwell yang dikalikan suatu konstanta. Artinya, pada setiap posisi distribusi kelajuan berbentuk Maxwell tanpa bergantung pada energi potensial di titik tersebut. Untuk gas dalam medan gravitasi, meskipun jumlah molekul per meter kubik pada ketinggian 50 km lebih sedikit daripada di permukaan tanah, fraksi molekul dalam rentang kelajuan tertentu sama pada kedua tingkat.

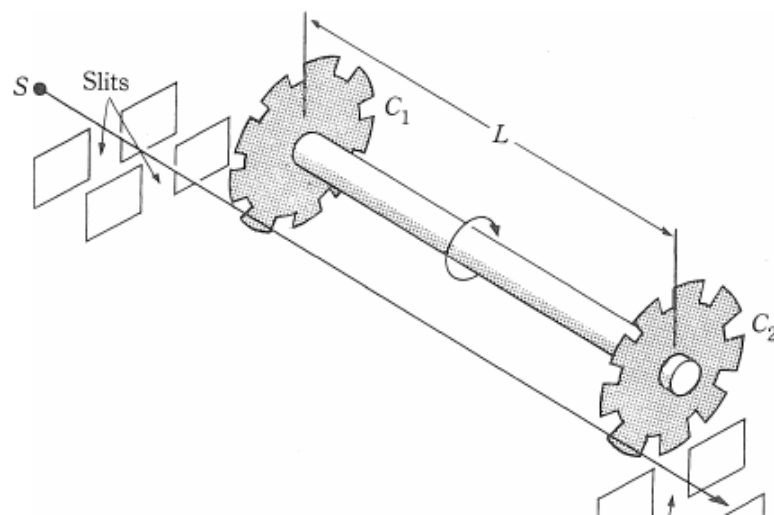
4.15 VERIFIKASI EKSPERIMENTAL HUKUM DISTRIBUSI MAXWELL

Bukti tidak langsung mengenai kebenaran hukum distribusi Maxwell sangat melimpah. Hubungannya dengan laju reaksi kimia telah disinggung pada Bagian 4.10. Nanti akan diperlihatkan bahwa bentuk fungsional ketergantungan konstanta laju terhadap temperatur yang ditentukan secara eksperimen sesuai dengan ketergantungan yang diharapkan dari distribusi Maxwell. Kesesuaian ini dapat dipandang sebagai bukti tidak langsung atas kebenaran distribusi Maxwell sekaligus gagasan mengenai laju reaksi.

Andaikan kelajuan tidak terdistribusi dan semua molekul bergerak dengan kecepatan sama. Perhatikan pengaruh medan gravitasi terhadap gas semacam itu. Jika pada permukaan tanah semua molekul mempunyai komponen vertikal kecepatan W , energi kinetiknya adalah $\frac{1}{2}mW^2$. Ketinggian maksimum yang dapat dicapai molekul adalah titik ketika seluruh energi kinetik di permukaan berubah menjadi energi potensial. Ketinggian H ditentukan oleh $mgH = \frac{1}{2}mW^2$, sehingga $H = W^2/2g$. Tidak ada molekul yang dapat mencapai ketinggian melebihi H ; jika keadaan ini berlaku, atmosfer mempunyai batas atas yang tajam. Selain itu, kerapatan atmosfer justru akan bertambah dengan ketinggian karena molekul pada tingkat lebih tinggi bergerak lebih lambat dan menghabiskan lebih banyak waktu di sana. Tidak satu pun ramalan ini sesuai dengan pengamatan.

Sebaliknya, distribusi Maxwell menyatakan bahwa sebagian molekul mempunyai energi kinetik besar sehingga dapat mencapai ketinggian tinggi, tetapi proporsinya kecil. Distribusi Maxwell meramalkan kerapatan atmosfer menurun ketika ketinggian bertambah dan tidak ada batas atas yang tajam.

Sejumlah penentuan langsung distribusi kecepatan secara eksperimen telah dilakukan dan semuanya memverifikasi hukum Maxwell dalam batas galat eksperimen. Sketsa alat yang digunakan dalam salah satu metode ditampilkan pada Gambar 4.14. Seluruh alat ditempatkan dalam ruang yang sangat hampa. Molekul keluar melalui lubang kecil pada sumber S, dikolimasi oleh celah, lalu melewati salah satu bukaan di antara gigi roda bergigi C_1 . Roda C_1 dan C_2 dipasang pada poros yang sama dan diputar cepat. Hanya molekul dengan kelajuan sedemikian sehingga menempuh panjang L dalam waktu yang diperlukan roda bergeser selebar satu bukaan yang dapat mencapai detektor R. Dengan mengubah kecepatan putar roda, molekul dengan kelajuan berbeda dapat diteruskan ke R. Metode ini menyerupai metode Fizeau untuk mengukur kelajuan cahaya.



Gambar 4.14 Eksperimen untuk memverifikasi distribusi Maxwell. Digambar ulang atas izin K. F. Herzfeld dan H. Smallwood, A Treatise on Physical Chemistry, H. S. Taylor dan S. Glasstone (ed.), jilid II, edisi ke-3, New York: D. Van Nostrand, 1951, hlm. 37.

Catatan kaki sumber: Uraian beberapa metode penentuan langsung distribusi kecepatan dapat dibaca dalam K. F. Herzfeld dan H. Smallwood, A Treatise on Physical Chemistry, H. S. Taylor dan S. Glasstone (ed.), jilid II, edisi ke-3, New York: D. Van Nostrand, 1951, hlm. 35 dan seterusnya.

PERTANYAAN

- 6.1 Mengapa hukum peluang diperlukan untuk menggambarkan molekul-molekul gas?
- 6.2 Apakah penjelasan teori kinetik untuk ketergantungan $p \propto V^{-1}$ dalam hukum gas ideal?

- 6.3 Berikan penafsiran kinetik mengapa tekanan satu mol molekul $O_2(g)$ sama dengan setengah tekanan dua mol atom $O(g)$ pada T dan V tertentu.
- 6.4 Mengapa distribusi Maxwell menuju nol pada kelajuan tinggi? Bayangkan apa yang akan dilakukan molekul semacam itu terhadap dinding. Mengapa distribusi juga menuju nol pada kelajuan nol? Bayangkan nasib molekul yang mula-mula diam di dalam gas.
- 6.5 Jika molekul gas yang lebih berat bergerak lebih lambat daripada molekul ringan, mengapa energi kinetik rata-rata tidak bergantung pada massa?
- 6.6 Apakah nilai rata-rata semua komponen kecepatan molekul gas akan lenyap untuk gas yang sedang mengalir?

SOAL

- 6.1 Hitung kelajuan akar-rata-rata-kuadrat, kelajuan rata-rata, dan kelajuan paling mungkin molekul oksigen pada 300 K dan 500 K. Bandingkan hasilnya dengan nilai untuk hidrogen.
- 6.2 a) Bandingkan kelajuan rata-rata molekul oksigen dengan molekul karbon tetraklorida pada 20 °C. b) Bandingkan energi kinetik rata-rata keduanya.
- 6.3 a) Hitung energi kinetik satu mol gas pada 300 K dan 500 K. b) Hitung energi kinetik rata-rata satu molekul pada 300 K.
- 6.4 Teori kinetik pernah dikritik dengan alasan bahwa teori tersebut seharusnya berlaku bahkan untuk kentang. Hitung kelajuan termal rata-rata pada 25 °C untuk sebuah kentang bermassa 100 g. Jika medan gravitasi bumi dianggap tidak ada, berapa lama kentang itu menempuh jarak 1 m? Setelah menyelesaikannya, bandingkan dengan hasil Soal 2.21.
- 6.5 Sebuah molekul oksigen dengan kelajuan rata-rata pada 300 K dilepaskan dari permukaan bumi untuk bergerak ke atas. Jika molekul dapat bergerak tanpa bertumbukan dengan molekul lain, berapa tinggi yang dicapainya sebelum berhenti? Berapa tinggi yang dicapai jika molekul memiliki energi kinetik rata-rata pada 300 K?
- 6.6 Misalkan pada suatu saat awal semua molekul dalam wadah mempunyai energi translasi yang sama, $2,0 \times 10^{-21}$ J. Seiring waktu, gerak menjadi kacau dan energi akhirnya terdistribusi menurut Maxwell. a) Hitung temperatur akhir sistem. b) Berapa fraksi molekul yang akhirnya mempunyai energi antara $1,98 \times 10^{-21}$ J dan $2,02 \times 10^{-21}$ J? Petunjuk: karena rentang energi pada bagian (b) kecil, gunakan bentuk diferensial distribusi Maxwell.
- 6.7 Besaran $(c - \langle c \rangle)^2 = c^2 - 2c\langle c \rangle + \langle c \rangle^2$ adalah kuadrat simpangan kelajuan molekul dari kelajuan rata-rata. Hitung nilai rata-ratanya menggunakan distribusi Maxwell, lalu ambil akar kuadrat hasil tersebut untuk memperoleh simpangan akar-rata-rata-kuadrat distribusi. Perhatikan ketergantungannya pada temperatur dan massa molekul.

- 6.8 Besaran $(\varepsilon - \langle \varepsilon \rangle)^2 = \varepsilon^2 - 2\varepsilon\langle \varepsilon \rangle + \langle \varepsilon \rangle^2$ adalah kuadrat simpangan energi molekul dari energi rata-rata. Hitung nilai rata-ratanya menggunakan distribusi Maxwell. Akar kuadrat besaran tersebut adalah simpangan akar-rata-rata-kuadrat distribusi. Perhatikan ketergantungannya pada temperatur dan massa molekul.
- 6.9 Waktu yang diperlukan molekul untuk menempuh satu meter adalah $1/c$. a) Hitung waktu rata-rata yang diperlukan molekul untuk menempuh satu meter. b) Hitung simpangan akar-rata-rata-kuadrat waktu dari waktu rata-rata. c) Berapa fraksi molekul yang memerlukan waktu lebih lama daripada waktu rata-rata untuk menempuh satu meter?
- 6.10 Berapa fraksi molekul yang mempunyai energi dalam rentang $\langle E \rangle - \frac{1}{2}kT$ sampai $\langle E \rangle + \frac{1}{2}kT$?
- 6.11 Hitung energi yang bersesuaian dengan maksimum kurva distribusi energi.
- 6.12 Berapa fraksi molekul yang mempunyai energi lebih besar daripada kT , $2kT$, $5kT$, dan $10kT$?
- 6.13 Berapa fraksi molekul yang mempunyai energi antara $\langle E \rangle - \delta\varepsilon$ dan $\langle E \rangle + \delta\varepsilon$, dengan $\delta\varepsilon$ simpangan akar-rata-rata-kuadrat dari energi rata-rata?
- 6.14 Berapa fraksi molekul yang mempunyai kelajuan antara $\langle c \rangle - \delta c$ dan $\langle c \rangle + \delta c$, dengan δc simpangan akar-rata-rata-kuadrat dari kelajuan rata-rata?
- 6.15 Kelajuan lepas dari permukaan planet diberikan oleh $v_e = \sqrt{2gR}$. Untuk bumi, percepatan gravitasi $g = 9,80 \text{ m/s}^2$ dan jari-jari bumi $R_E = 6,37 \times 10^6 \text{ m}$. Pada 300 K, tentukan fraksi (a) molekul hidrogen dan (b) molekul nitrogen yang kecepatannya melebihi kelajuan lepas. Untuk bulan, $g = 1,67 \text{ m/s}^2$ dan jari-jari bulan $R_M = 1,74 \times 10^6 \text{ m}$. Dengan menganggap temperatur 300 K, tentukan fraksi (c) molekul hidrogen dan (d) molekul nitrogen yang kecepatannya melebihi kelajuan lepas.
- 6.16 Berapa fraksi molekul Cl_2 dengan $\theta = 810 \text{ K}$ yang berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi pada 298,15 K, 500 K, dan 700 K?
- 6.17 Temperatur vibrasi karakteristik klorin adalah 810 K. Hitung kapasitas kalor klorin pada 298,15 K, 500 K, dan 700 K.
- 6.18 Frekuensi vibrasi CO_2 adalah $7,002 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $3,939 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $1,988 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, dan $1,988 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Hitung temperatur karakteristik yang bersesuaian serta kontribusi setiap vibrasi terhadap kapasitas kalor pada 298,15 K.
- 6.19 Kapasitas kalor F_2 pada 298,15 K adalah $\bar{C}_v/R = 2,78$. Hitung frekuensi vibrasi karakteristiknya.
- 6.20 Berapakah kontribusi $\bar{C}_v(\text{vib})/R$ pada $T = 0,1\theta$; $0,2\theta$; $0,5\theta$; θ ; dan $1,5\theta$?
- 6.21 Molekul air mempunyai tiga frekuensi vibrasi: $11,27 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $10,94 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; dan $4,767 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Manakah yang menyumbang secara berarti terhadap kapasitas kalor vibrasi pada 298,15 K? Hitung kapasitas kalor total pada 298,15 K, 500 K, 1.000 K, dan 2.000 K.
- 6.22 Berapa fraksi molekul yang berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi pertama pada 300 K untuk (a) I_2 dengan $\theta = 310 \text{ K}$ dan (b) H_2 dengan $\theta = 6.210 \text{ K}$?

- 6.23 Pada 300 K, berapa fraksi molekul CO_2 yang berada dalam keadaan tereksitasi pertama, kedua, dan ketiga dari dua vibrasi tekuk dengan $\nu = 1,988 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$?
- 6.24 Berapa nilai T/θ yang diperlukan agar kurang dari setengah molekul berada dalam keadaan dasar vibrasi? Berapa temperatur yang bersesuaian untuk I_2 dengan $\theta = 310 \text{ K}$?
- 6.25 Sebagai fungsi θ/T , gambarkan fraksi molekul dalam (a) keadaan dasar vibrasi, (b) keadaan tereksitasi pertama, dan (c) keadaan tereksitasi kedua.

BAB 5

BEBERAPA SIFAT CAIRAN DAN PADATAN

5.1 FASE TERKONDENSASI

Padatan dan cairan secara bersama-sama disebut *fase terkondensasi*. Nama ini menekankan tingginya kerapatan cairan atau padatan dibandingkan dengan rendahnya kerapatan gas. Perbedaan kerapatan ini merupakan salah satu perbedaan paling mencolok antara gas dan padatan atau cairan. Massa udara di dalam sebuah ruangan berukuran sedang tidak akan melebihi dua ratus pon; massa cairan yang diperlukan untuk mengisi ruangan yang sama dapat mencapai beberapa ratus ton. Sebaliknya, volume per mol sangat besar untuk gas dan sangat kecil untuk cairan serta padatan. Pada STP, gas menempati $22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$, sedangkan sebagian besar cairan dan padatan menempati antara 10 dan $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dalam kondisi ini, volume molar gas 500 sampai 1.000 kali lebih besar daripada volume molar cairan atau padatan.

Jika nisbah volume gas terhadap volume cairan adalah 1.000, nisbah jarak antarmolekul di dalam gas terhadap jarak antarmolekul di dalam cairan merupakan akar pangkat tiga dari nisbah volume tersebut, yaitu sepuluh. Rata-rata, molekul gas berjarak sepuluh kali lebih jauh satu sama lain daripada molekul cairan. Jarak antarmolekul di dalam cairan kira-kira sama dengan diameter molekul; karena itu, di dalam gas molekul-molekul dipisahkan oleh jarak yang rata-rata sepuluh kali diameternya. Jarak yang besar di dalam gas dibandingkan dengan di dalam cairan menghasilkan sifat khas gas dan pertentangan sifat-sifat itu dengan sifat cairan. Hal ini terjadi semata-mata karena gaya antarmolekul, yaitu gaya van der Waals, berjangkauan pendek. Pengaruh gaya-gaya ini menurun sangat tajam ketika jarak antarmolekul bertambah dan menjadi hampir dapat diabaikan pada jarak empat sampai lima kali diameter molekul. Jika gaya diukur melalui besar suku $a/\bar{V}^2$ dalam persamaan van der Waals, pertambahan volume dengan faktor 1.000 ketika cairan berubah menjadi gas menurunkan suku tersebut dengan faktor 10^6 . Sebaliknya, di dalam cairan pengaruh gaya van der Waals sejuta kali lebih besar daripada di dalam gas.

Dalam gas, volume yang ditempati molekul kecil dibandingkan dengan volume total dan pengaruh gaya antarmolekul sangat kecil. Sebagai pendekatan pertama, pengaruh-pengaruh ini diabaikan dan setiap gas dijelaskan oleh hukum gas ideal, yang hanya benar secara ketat pada $p = 0$. Kondisi ini menyiratkan pemisahan molekul yang tak berhingga; gaya antarmolekul akan tepat sama dengan nol dan volume molekul akan sepenuhnya dapat diabaikan.

Mungkinkah ditemukan persamaan keadaan untuk padatan atau cairan yang memiliki keumuman yang sama dengan hukum gas ideal? Berdasarkan uraian di

atas, jawabannya harus negatif. Jarak antarmolekul dalam cairan dan padatan begitu kecil, dan pengaruh gaya antarmolekul yang menyertainya begitu besar, sehingga sifat fase terkondensasi bergantung pada rincian gaya yang bekerja antarmolekul. Karena itu, persamaan keadaan diperkirakan berbeda untuk setiap padatan atau cairan. Jika hukum gaya yang bekerja antarmolekul sangat sederhana dan mempunyai bentuk analitis yang sama untuk semua molekul, hukum keadaan-keadaan yang bersesuaian dapat diharapkan berlaku secara universal. Kenyataannya, gaya antarmolekul tidak mengikuti hukum sederhana semacam itu dengan tepat, sehingga hukum keadaan-keadaan yang bersesuaian juga tidak dapat diharapkan berlaku secara umum. Meskipun demikian, hukum tersebut tetap merupakan pendekatan yang praktis dalam banyak keadaan.

5.2 KOEFISIEN MUAI TERMAL DAN KOMPRESIBILITAS

Ketergantungan volume suatu padatan atau cairan terhadap temperatur pada tekanan tetap dapat dinyatakan dengan persamaan

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (5.1)$$

di mana t adalah temperatur Celsius, V_0 adalah volume padatan atau cairan pada 0°C , dan α adalah koefisien muai termal. Persamaan (5.1) secara formal sama dengan Persamaan (2.5), yang menghubungkan volume gas dengan temperatur. Perbedaan penting antara kedua persamaan itu ialah bahwa nilai α kira-kira sama untuk semua gas, sedangkan setiap cairan atau padatan mempunyai nilai α tersendiri. Zat tertentu mempunyai nilai α yang berbeda dalam keadaan padat dan cair. Nilai α konstan hanya pada rentang temperatur terbatas. Jika data hendak direpresentasikan secara teliti pada rentang temperatur yang lebar, perlu digunakan persamaan yang memuat pangkat t yang lebih tinggi:

$$V = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots) \quad (5.2)$$

di mana a dan b adalah konstanta. Untuk gas dan padatan, α selalu positif, sedangkan untuk cairan α biasanya positif. Ada beberapa cairan yang mempunyai α negatif pada rentang temperatur sempit. Sebagai contoh, antara 0 dan 4°C air mempunyai nilai α negatif. Dalam selang temperatur kecil ini, volume spesifik air berkurang ketika temperatur meningkat.

Dalam Persamaan (5.1), V_0 merupakan fungsi tekanan. Secara eksperimen ditemukan bahwa hubungan antara volume dan tekanan diberikan oleh

$$V_0 = V_0^0[1 - \kappa(p - 1)] \quad (5.3)$$

di mana V_0^0 adalah volume pada 0°C di bawah tekanan satu atmosfer, p adalah tekanan dalam atmosfer, dan κ adalah koefisien kompresibilitas, yaitu suatu konstanta untuk zat tertentu pada rentang tekanan yang cukup lebar. Nilai κ berbeda untuk setiap zat dan untuk keadaan padat serta cair zat yang sama. Pada Bagian 9.2

diperlihatkan bahwa syarat yang diperlukan bagi kestabilan mekanis suatu zat adalah κ harus positif.

Menurut Persamaan (5.3), volume padatan atau cairan berkurang secara linear ketika tekanan meningkat. Perilaku ini sangat berlawanan dengan perilaku gas, yang volumenya berbanding terbalik dengan tekanan. Selain itu, nilai κ untuk cairan dan padatan sangat kecil, yaitu sekitar 10^{-6} sampai 10^{-5} atm^{-1} . Jika diambil $\kappa = 10^{-5}$, maka pada tekanan dua atmosfer volume fase terkondensasi menurut Persamaan (5.3) adalah $V = V_0[1 - 10^{-5}(1)]$. Penurunan volume ketika tekanan naik dari 1 atm menjadi 2 atm adalah 0,001%. Jika gas mengalami perubahan tekanan yang sama, volumenya menjadi setengah. Karena perubahan tekanan sedang hanya menghasilkan perubahan yang sangat kecil pada volume cairan dan padatan, pada pendekatan pertama keduanya sering dianggap *tak termampatkan* ($\kappa = 0$).

Koefisien α dan κ biasanya diberi definisi yang lebih umum daripada yang tersirat dalam Persamaan (5.1) dan (5.3). Definisi umumnya adalah

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p, \kappa = -(1/V)(\partial V/\partial p)_t \quad (5.4)$$

Menurut Persamaan (5.4), α adalah kenaikan relatif volume ($\partial V/V$) per satuan kenaikan temperatur pada tekanan tetap. Demikian pula, κ adalah penurunan relatif volume ($-\partial V/V$) per satuan kenaikan tekanan pada temperatur tetap.

Jika kenaikan temperatur kecil, definisi umum α memberikan hasil dalam Persamaan (5.1). Dengan menyusun ulang Persamaan (5.4), diperoleh

$$dV/V = \alpha dT \quad (5.5)$$

Jika temperatur diubah dari T_0 menjadi T —bersesuaian dengan perubahan dari 0°C menjadi $t^\circ\text{C}$ —volume berubah dari V_0 menjadi V . Integrasi dengan menganggap α konstan menghasilkan $\ln(V/V_0) = \alpha(T - T_0)$, atau $V = V_0 \exp[\alpha(T - T_0)]$. Jika $\alpha(T - T_0)$ jauh lebih kecil daripada 1, eksponensial dapat dikembangkan menjadi deret untuk memperoleh $V = V_0[1 + \alpha(T - T_0)]$, yang sama dengan Persamaan (5.1) jika $T_0 = 273,15 \text{ K}$. Dengan argumen serupa, definisi κ dapat direduksi untuk kenaikan tekanan yang kecil menjadi Persamaan (5.3).

Dengan menggabungkan Persamaan (5.1) dan (5.3) melalui eliminasi V_0 , diperoleh persamaan keadaan untuk fase terkondensasi:

$$V = V_0^0[1 + \alpha(T - T_0)][1 - \kappa(p - 1)] \quad (5.6)$$

Untuk menggunakan persamaan ini bagi suatu padatan atau cairan tertentu, nilai α dan κ zat tersebut harus diketahui. Nilai α dan κ untuk beberapa padatan dan cairan umum diberikan dalam Tabel 5.1.

Tabel 5.1 Koefisien muai termal dan kompresibilitas pada 20°C

Padatan						
	Tembaga	Grafit	Platina	Kuarsa	Perak	NaCl

$\alpha/10^{-4} \text{ K}^{-1}$	0,492	0,24	0,265	0,15	0,583	1,21
$\kappa/10^{-6} \text{ atm}^{-1}$	0,78	3,0	0,38	2,8	1,0	4,2
Cairan						
	C₆H₆	CCl₄	C₂H₅OH	CH₃OH	H₂O	Hg
$\alpha/10^{-4} \text{ K}^{-1}$	12,4	12,4	11,2	12,0	2,07	1,81
$\kappa/10^{-6} \text{ atm}^{-1}$	94	103	110	120	45,3	3,85

5.3 KALOR PELEBURAN; PENGUAPAN; SUBLIMASI

Penyerapan atau pelepasan kalor tanpa disertai perubahan temperatur merupakan ciri perubahan keadaan agregasi suatu zat. Besarnya kalor yang diserap dalam perubahan padatan menjadi cairan disebut *kalor peleburan*. Besarnya kalor yang diserap dalam perubahan cairan menjadi uap disebut *kalor penguapan*. Perubahan langsung padatan menjadi uap disebut *sublimasi*. Besarnya kalor yang diserap adalah *kalor sublimasi*, yang sama dengan jumlah kalor peleburan dan kalor penguapan.

Fakta yang jelas tetapi penting mengenai fase terkondensasi ialah bahwa gaya antarmolekul menahan molekul-molekul agar tetap bersama. Penguapan cairan mengharuskan molekul ditarik saling menjauh melawan gaya antarmolekul. Energi yang diperlukan diukur secara kuantitatif oleh kalor penguapan. Demikian pula, energi diperlukan untuk menarik molekul keluar dari susunan teratur dalam kristal menuju susunan tak teratur yang ada dalam cairan, biasanya pada jarak pemisahan yang sedikit lebih besar. Energi ini diukur oleh kalor peleburan.

Cairan yang tersusun atas molekul-molekul dengan gaya antarmolekul yang relatif kuat mempunyai kalor penguapan tinggi, sedangkan cairan yang tersusun atas molekul-molekul yang berinteraksi lemah mempunyai kalor penguapan rendah. Konstanta van der Waals a merupakan ukuran kekuatan gaya tarik; karena itu, kalor penguapan zat diperkirakan mempunyai urutan yang sama dengan nilai a . Perkiraan ini memang benar; dapat diperlihatkan bahwa untuk fluida van der Waals, kalor penguapan per mol, Q_{vap} , sama dengan a/b .

5.4 TEKATAN UAP

Jika sejumlah cairan murni ditempatkan dalam wadah hampa yang volumenya lebih besar daripada volume cairan, sebagian cairan akan menguap untuk mengisi volume wadah yang tersisa dengan uap. Asalkan masih ada cairan setelah kesetimbangan tercapai, *tekanan uap* di dalam wadah hanya merupakan fungsi temperatur sistem. Tekanan yang terbentuk disebut tekanan uap cairan, yaitu suatu sifat khas cairan yang meningkat cepat bersama temperatur. Temperatur ketika tekanan uap sama dengan 1 atm disebut *titik didih normal* cairan. Beberapa padatan cukup mudah

menguap sehingga menghasilkan tekanan uap terukur bahkan pada temperatur biasa; jika tekanan uap padatan mencapai 1 atm pada temperatur di bawah titik leburnya, padatan tersebut menyublim. Temperatur ini disebut *titik sublimasi normal*, T_s . Titik didih dan titik sublimasi bergantung pada tekanan yang dikenakan pada zat.

Adanya tekanan uap dan kenaikannya bersama temperatur merupakan konsekuensi dari distribusi energi Maxwell–Boltzmann. Bahkan pada temperatur rendah, karena distribusi energi, sebagian molekul dalam cairan mempunyai energi yang melebihi energi kohesi cairan. Seperti diperlihatkan pada Bagian 4.10, fraksi ini meningkat cepat ketika temperatur bertambah. Akibatnya, tekanan uap meningkat cepat bersama kenaikan temperatur. Hal yang sama berlaku untuk padatan yang mudah menguap.

Argumen tersebut menyiratkan bahwa pada temperatur tertentu, cairan dengan energi kohesi besar—yaitu kalor penguapan molar Q_{vap} yang besar—mempunyai tekanan uap lebih kecil daripada cairan dengan energi kohesi kecil. Pada 20 °C, kalor penguapan air adalah 44 kJ/mol, sedangkan kalor penguapan karbon tetraklorida adalah 32 kJ/mol; sesuai dengan itu, tekanan uap pada temperatur ini masing-masing adalah 2,33 kPa untuk air dan 12,13 kPa untuk karbon tetraklorida.

Dari distribusi Boltzmann umum, hubungan antara tekanan uap dan kalor penguapan dapat dibuat masuk akal. Sistem yang mengandung cairan dan uap dalam kesetimbangan mempunyai dua daerah tempat energi potensial molekul bernilai berbeda. Pengaruh kuat gaya antarmolekul membuat energi potensial di dalam cairan rendah; $W = 0$. Secara perbandingan, di dalam gas energi potensial tinggi, yaitu W . Menurut hukum Boltzmann, Persamaan (4.90), jumlah molekul gas per meter kubik adalah $\tilde{N} = A \exp(-W/RT)$, dengan A suatu konstanta. Dalam gas, jumlah molekul per meter kubik sebanding dengan tekanan uap, sehingga $p = B \exp(-W/RT)$, dengan B konstanta lain. Energi yang diperlukan untuk memindahkan satu molekul dari cairan dan menempatkannya dalam uap adalah W , yaitu energi penguapan. Seperti akan dilihat kemudian, kalor penguapan molar Q_{vap} berhubungan dengan W melalui $Q_{\text{vap}} = W + RT$. Dengan memasukkan nilai W ini ke ungkapan untuk p , diperoleh

$$p = p^\infty \exp[-Q_{\text{vap}}/(RT)] \quad (5.7)$$

di mana p^∞ juga merupakan konstanta. Persamaan (5.7) menghubungkan tekanan uap, temperatur, dan kalor penguapan; persamaan ini merupakan salah satu bentuk persamaan Clausius–Clapeyron, yang akan diturunkan secara lebih ketat pada Bagian 12.9. Konstanta p^∞ mempunyai satuan yang sama dengan p dan dapat dievaluasi berdasarkan Q_{vap} serta titik didih normal. Pada titik didih normal, tekanan uap adalah 1 atmosfer. Substitusi kondisi ini ke Persamaan (5.7), lalu penyusunan ulang, menghasilkan

$$p^\infty = (1\text{atm}) \exp[+Q_{\text{vap}}/(RT_b)] \quad (5.8)$$

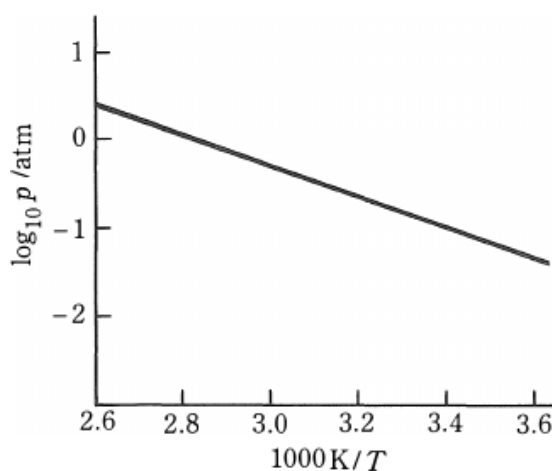
Persamaan bantu (5.8) cukup untuk mengevaluasi konstanta p^∞ .

Dengan mengambil logaritma, Persamaan (5.7) menjadi

$$\ln p = -Q_{\text{vap}}/(RT) + \ln p^\infty \quad (5.9)$$

yang berguna untuk merepresentasikan variasi tekanan uap terhadap temperatur secara grafik. Fungsi $\ln p$ diplot terhadap fungsi $1/T$. Persamaan (5.9) kemudian menjadi persamaan garis lurus dengan kemiringan $-Q_{\text{vap}}/R$. Jika digunakan logaritma biasa, kemiringannya adalah $-Q_{\text{vap}}/(2,303R)$. Titik potong ketika $1/T = 0$ adalah $\ln p^\infty$, atau $\log_{10} p^\infty$. Gambar 5.1 merupakan plot khas jenis ini; data tekanan uapnya adalah untuk benzena.

Metode yang praktis untuk menentukan kalor penguapan suatu cairan adalah mengukur tekanan uapnya pada beberapa temperatur. Setelah data eksperimen diplot seperti pada Gambar 5.1, kemiringan garis diukur dan nilai Q_{vap} dihitung darinya. Jika hanya digunakan peralatan sederhana, metode ini dapat memberikan hasil dengan ketelitian yang lebih tinggi daripada penentuan kalorimetris Q_{vap} menggunakan peralatan sederhana.



Gambar 5.1 Plot $\log_{10} p$ terhadap $1/T$ untuk benzena.

5.5 SIFAT-SIFAT LAIN CAIRAN

Viskositas, atau lebih tepatnya koefisien viskositas, suatu cairan mengukur hambatan terhadap aliran ketika diberi tegangan. Karena molekul-molekul cairan sangat berdekatan, cairan jauh lebih kental daripada gas. Jarak yang dekat dan gaya antarmolekul sama-sama menyumbang terhadap hambatan aliran ini. Viskositas dibahas secara lebih terperinci dalam Bab 30.

Sebuah molekul di bagian ruah cairan ditarik oleh molekul-molekul tetangganya dengan kekuatan yang kurang lebih sama dan, dalam selang waktu panjang, tidak mengalami gaya tak seimbang ke arah tertentu. Sebuah molekul pada lapisan permukaan cairan juga ditarik oleh tetangganya, tetapi karena tetangganya hanya berada di bawahnya di dalam cairan, molekul itu ditarik menuju bagian dalam

cairan. Karena molekul-molekul pada permukaan hanya terikat pada molekul di satu sisi, energinya tidak serendah energi molekul di bagian dalam cairan. Memindahkan molekul dari bagian dalam cairan ke permukaan memerlukan penambahan energi. Karena kehadiran satu molekul lagi pada permukaan memperbesar luas permukaan, energi harus diberikan untuk memperbesar luas permukaan cairan. Energi yang diperlukan untuk menghasilkan pertambahan luas sebesar 1 m^2 disebut *tegangan permukaan* cairan. Tegangan permukaan dibahas lebih terperinci dalam bab mengenai sifat permukaan. Untuk saat ini cukup dicatat bahwa gaya antarmolekul bertanggung jawab atas gejala ini.

5.6 TINJAUAN PERBEDAAN STRUKTURAL ANTARA PADATAN, CAIRAN, DAN GAS

Struktur gas telah dijelaskan secara sederhana berdasarkan gerak kacau molekul-molekul—gerak termal—yang dipisahkan oleh jarak sangat besar dibandingkan dengan diameternya sendiri. Pengaruh gaya antarmolekul dan ukuran molekul yang berhingga sangat kecil dan lenyap dalam batas tekanan nol.

Karena dalam cairan molekul-molekul dipisahkan oleh jarak yang besarnya sama dengan diameter molekul, volume yang ditempati cairan kira-kira sama dengan volume molekul-molekul itu sendiri. Pada jarak sedekat ini, pengaruh gaya antarmolekul sangat besar sehingga setiap molekul mempunyai energi potensial rendah dibandingkan dengan energinya di dalam gas. Perbedaan energi potensial antara gas dan cairan adalah energi yang harus diberikan untuk menguapkan cairan. Gerak molekul dalam cairan masih kacau, tetapi karena cairan menempati volume yang jauh lebih kecil, distribusi spasial molekul menjadi kurang acak. Cairan mempunyai kompresibilitas sangat rendah semata-mata karena hanya ada sedikit ruang kosong di antara molekul-molekul. Cairan dapat mengalir ketika diberi tegangan karena molekul mempunyai kebebasan bergerak ke mana saja di dalam volume; namun, untuk bergerak molekul harus mendorong molekul lain ke samping sehingga hambatan terhadap alirannya lebih besar daripada hambatan pada gas.

Molekul-molekul dalam padatan terkunci dalam pola teratur; susunan spasialnya tidak acak seperti dalam gas atau cairan, melainkan teratur sepenuhnya. Padatan tidak mengalir ketika diberi tegangan kecil seperti cairan atau gas, tetapi mengalami sedikit deformasi dan kembali ke bentuk semula ketika tegangan dihilangkan. Susunan yang sangat teratur ini selalu disertai energi potensial lebih rendah sehingga energi diperlukan untuk mengubah padatan menjadi cairan. Susunan teratur biasanya mempunyai volume yang sedikit lebih kecil—mungkin 5 sampai 10%—daripada volume cairan. Padatan mempunyai koefisien kompresibilitas yang besarnya kira-kira sama dengan koefisien cairan.

Distribusi energi dalam padatan dan cairan pada dasarnya sama dengan distribusi energi dalam gas dan, selama temperaturnya cukup tinggi, dijelaskan oleh fungsi

distribusi Maxwell–Boltzmann. Gerak dalam gas dicirikan hanya oleh energi kinetik; dalam padatan dan cairan juga terdapat energi potensial. Gerak dalam padatan hanya berupa vibrasi. Dalam cairan, sebagian molekul bergerak menembus cairan, sedangkan yang lain untuk sementara terkurung oleh molekul tetangganya dan bervibrasi di dalam kurungan tersebut. Gerak dalam cairan mempunyai sebagian ciri gerak molekul gas yang tidak terhalang dan sebagian ciri vibrasi molekul dalam padatan. Secara keseluruhan, cairan lebih menyerupai padatan daripada gas.

PERTANYAAN

- 6.1 Mengapa cairan, bukan gas, digunakan dalam pompa hidrolik?
- 6.2 Suatu cairan khas dengan $\alpha = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ dan $\kappa = 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$ dipanaskan sebesar 10 K. Perkirakan tekanan luar yang diperlukan untuk mempertahankan kerapatan cairan tetap konstan.
- 6.3 Untuk sebagian besar zat molekuler, kalor penguapan beberapa kali lebih besar daripada kalor peleburan. Jelaskan hal ini berdasarkan struktur dan gaya.
- 6.4 Argumen apa yang dapat diberikan untuk menunjukkan bahwa naftalena padat—kapur barus—mempunyai tekanan uap terukur pada temperatur kamar?
- 6.5 Kalor penguapan H_2O kira-kira 1,5 kali kalor penguapan CCl_4 . Cairan manakah yang seharusnya mempunyai tegangan permukaan lebih besar?

SOAL

- 6.6 Pada 25 °C sebuah wadah tertutup dan kaku terisi penuh oleh air cair. Jika temperatur dinaikkan 10 °C, berapakah tekanan yang berkembang di dalam wadah? Untuk air, $\alpha = 2,07 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ dan $\kappa = 4,50 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$.
- 6.7 Koefisien muai linear didefinisikan sebagai $\alpha = (1/l)(dl/dt)$. Jika α sangat kecil dan mempunyai nilai sama ke segala arah dalam suatu padatan, tunjukkan bahwa koefisien muai volume α kira-kira sama dengan 3α .
- 6.8 Suku koreksi tekanan dalam persamaan van der Waals, $a/\bar{V}^2$, berdimensi energi per satuan volume, J/m^3 ; karena itu $a/\bar{V}$ merupakan energi per mol. Misalkan energi per mol fluida van der Waals berbentuk $U = U(T) - a/\bar{V}$. Pada temperatur tertentu, tentukan perbedaan antara energi air sebagai gas dan energi air cair dengan menganggap $\bar{V}_{\text{gas}} = 24 \text{ dm}^3/\text{mol}$ dan $\bar{V}_{\text{cair}} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Untuk air, $a = 0,580 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$. Bandingkan perbedaan ini dengan kalor penguapan, 44,016 kJ/mol.

- 6.9 Kalor penguapan air adalah 44,016 kJ/mol. Titik didih normal—1 atm—adalah 100 °C. Hitung nilai konstanta p_{∞} dalam Persamaan (5.7) dan tekanan uap air pada 25 °C.
- 6.10 Persamaan Clausius–Clapeyron menghubungkan tekanan uap kesetimbangan p dengan temperatur T . Hal ini menyiratkan bahwa cairan mendidih pada temperatur T jika dikenai tekanan p . Gunakan gagasan ini bersama distribusi Boltzmann untuk menurunkan hubungan antara titik didih cairan T , titik didih pada tekanan 1 atm T_0 , dan ketinggian di atas permukaan laut z . Anggap tekanan di permukaan laut $p_0 = 1$ atm. Temperatur atmosfer adalah T_a . Jika atmosfer berada pada 27 °C, hitung titik didih air pada ketinggian 2 km di atas permukaan laut; $Q_{\text{vap}} = 44,016$ kJ/mol dan $T_0 = 373$ K.
- 6.11 Jika $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$, tunjukkan bahwa $\alpha = -(1/\rho)(\partial \rho/\partial T)_p$, dengan ρ adalah kerapatan.
- 6.12 Tunjukkan bahwa $dp/\rho = -\alpha dT + \kappa dp$, dengan ρ adalah kerapatan, $\rho = w/V$, massa w tetap, dan V adalah volume.
- 6.13 Karena dalam pembentukan turunan kedua suatu fungsi dua variabel urutan diferensiasi tidak penting, berlaku $\partial^2 V/(\partial T \partial p) = \partial^2 V/(\partial p \partial T)$. Gunakan hubungan ini untuk menunjukkan bahwa $(\partial \alpha/\partial p)_T = -(\partial \kappa/\partial T)_p$.
- 5.9 Data tekanan uap berikut tersedia untuk seng logam cair.

p/mmHg	10	40	100	400
$t/^{\circ}\text{C}$	593	673	736	844

Dari plot data yang sesuai, tentukan kalor penguapan seng dan titik didih normalnya.

- 5.10 Dari definisi umum α diperoleh $V = V_0 \exp(\int_0^t \alpha dt)$. Jika α berbentuk $\alpha = \alpha_0 + \alpha' t + \frac{1}{2} \alpha'' t^2$, dengan α_0 , α' , dan α'' konstanta, tentukan hubungan antara α_0 , α' , dan α'' dengan konstanta a , b , dan c dalam persamaan empiris

$$V = V_0(1 + at + bt^2 + ct^3)$$

BAB 6

HUKUM-HUKUM TERMODINAMIKA: TINJAUAN UMUM DAN HUKUM NOL

6.1 JENIS-JENIS ENERGI DAN HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Karena suatu sistem fisik dapat memiliki energi melalui berbagai cara, kita berbicara mengenai bermacam-macam jenis energi.

6.14 Energi kinetik: energi yang dimiliki suatu benda karena geraknya.

6.15 Energi potensial: energi yang dimiliki suatu benda karena posisinya di dalam medan gaya; misalnya massa dalam medan gravitasi atau partikel bermuatan dalam medan listrik.

6.16 Energi termal: energi yang dimiliki suatu benda karena temperaturnya.

6.17 Energi yang dimiliki suatu zat karena susunannya; misalnya suatu senyawa mempunyai energi “kimia” dan inti atom mempunyai energi “nuklir”.

6.18 Energi yang dimiliki suatu benda karena massanya; kesetaraan relativistik massa-energi.

6.19 Sebuah generator “menghasilkan” energi listrik.

6.20 Sebuah motor “menghasilkan” energi mekanis.

Masih banyak contoh lain yang dapat disebutkan: energi magnetik, energi regangan, energi permukaan, dan sebagainya. Tujuan termodinamika adalah mencari secara logis hubungan antara berbagai jenis energi dan beragam manifestasinya. Hukum-hukum termodinamika mengatur perubahan satu jenis energi menjadi jenis energi lain.

Dalam dua contoh terakhir disebutkan “produksi” energi. Energi listrik yang “dihasilkan” generator tidak muncul dari ketiadaan. Suatu perangkat mekanis, misalnya turbin, diperlukan untuk menggerakkan generator. Energi mekanis menghilang dan energi listrik muncul. Jumlah energi listrik yang “dihasilkan” generator, ditambah setiap kehilangan akibat gesekan, tepat sama dengan jumlah energi mekanis yang “hilang” dari turbin. Demikian pula pada contoh terakhir, energi mekanis yang dihasilkan motor, ditambah kehilangan akibat gesekan, tepat sama dengan energi listrik yang dipasok ke motor dari jaringan listrik. Keabsahan hukum kekekalan ini telah ditetapkan melalui banyak pengujian eksperimen langsung yang sangat cermat dan melelahkan, serta ratusan ribu eksperimen yang mengukuhkannya secara tidak langsung.

Hukum pertama termodinamika merupakan pernyataan paling umum dari hukum kekekalan energi ini; tidak ada pengecualian yang diketahui. Hukum kekekalan

energi adalah generalisasi dari pengalaman dan tidak dapat diturunkan dari prinsip lain.

6.2 PEMBATAHAN KONVERSI ENERGI DARI SATU BENTUK KE BENTUK LAIN

Hukum pertama termodinamika tidak memberikan pembatasan apa pun terhadap perubahan energi dari satu bentuk menjadi bentuk lain; hukum ini hanya mensyaratkan bahwa jumlah total energi sebelum dan sesudah perubahan harus sama.

Setiap jenis energi selalu dapat diubah menjadi energi termal dalam jumlah yang sama. Sebagai contoh, keluaran generator dapat digunakan untuk mengoperasikan pemanggang roti yang dicelupkan ke dalam bak berisi air. Energi termal air dan pemanggang bertambah tepat sebesar energi listrik yang digunakan. Motor listrik dapat memutar roda dayung di dalam bak air—seperti dalam eksperimen Joule—sehingga energi mekanis berubah menjadi kenaikan energi termal air, yang tampak sebagai kenaikan temperatur air. Semua jenis energi dapat diubah sepenuhnya menjadi energi termal yang terwujud sebagai kenaikan temperatur suatu sampel materi, biasanya air. Jumlah energi yang terlibat dapat diukur melalui kenaikan temperatur massa air tertentu.

Energi juga dapat diklasifikasikan menurut kemampuannya menaikkan energi potensial suatu massa dengan mengangkatnya melawan gaya gravitasi. Hanya sejumlah terbatas jenis energi yang dapat diubah sepenuhnya menjadi pengangkatan massa melawan gravitasi, misalnya energi mekanis yang dihasilkan motor listrik. Energi termal ketel uap atau energi kimia suatu senyawa hanya dapat diubah sebagian menjadi pengangkatan massa. Keterbatasan perubahan energi dari satu bentuk menjadi bentuk lain membawa kita kepada hukum kedua termodinamika.

6.3 HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

Bayangkan keadaan berikut. Sebuah bola baja keras digantung pada ketinggian h di atas pelat baja keras. Ketika dilepaskan, bola bergerak turun, kehilangan energi potensial sekaligus mengalami kenaikan kecepatan dan dengan demikian energi kinetik. Bola menumbuk pelat lalu memantul. Kita menganggap tumbukan dengan pelat bersifat elastis; tidak ada energi yang hilang ke pelat selama tumbukan. Ketika memantul, bola bergerak ke atas, memperoleh energi potensial dan kehilangan energi kinetik sampai kembali ke ketinggian semula h . Pada titik ini bola mempunyai energi awalnya, mgh , dan energi kinetik awalnya, yaitu nol. Gerakan dapat dihentikan pada titik ini atau dibiarkan berulang sesering yang dikehendaki. Dalam kasus ini hukum pertama termodinamika semata-mata merupakan hukum

kekekalan energi mekanis. Jumlah energi potensial dan energi kinetik harus konstan sepanjang gerak. Hukum pertama sama sekali tidak mempersoalkan berapa banyak energi yang berbentuk potensial atau kinetik, tetapi hanya mensyaratkan agar jumlahnya tetap konstan.

Sekarang bayangkan keadaan yang agak berbeda. Bola ditempatkan di atas gelas beker berisi air. Ketika dilepaskan, bola kehilangan energi potensial dan memperoleh energi kinetik, kemudian memasuki air dan berhenti di dasar beker. Jika hanya ditinjau dari mekanika, tampaknya sebagian energi telah musnah karena pada keadaan akhir bola tidak mempunyai energi potensial maupun energi kinetik, sedangkan pada awalnya bola mempunyai energi potensial. Mekanika tidak meramalkan nasib energi yang “menghilang” ini. Akan tetapi, pemeriksaan cermat terhadap sistem menunjukkan bahwa setelah bola masuk dan berhenti, temperatur air sedikit lebih tinggi daripada sebelumnya. Energi potensial bola telah berubah menjadi energi termal bola dan air. Hukum pertama termodinamika mensyaratkan agar bola dan beker berisi air sama-sama dimasukkan ke dalam sistem, serta agar jumlah energi potensial, energi kinetik, dan energi termal bola maupun air tetap konstan sepanjang gerak. Dengan $E(b)$ dan $E(w)$ masing-masing untuk energi bola dan air, persyaratan tersebut dapat dituliskan sebagai

$$E(b, kin) + E(w, kin) + E(b, pot) + E(w, pot) \\ + E(b, term) + E(w, term) = konstan$$

Seperti dalam kasus bola dan pelat, hukum pertama tidak mempersoalkan bagaimana jumlah energi yang konstan itu terdistribusi di antara berbagai bentuk.

Terdapat perbedaan penting antara kasus pelat baja dan beker berisi air. Bola dapat memantul naik-turun pada pelat untuk waktu yang tidak terbatas, tetapi hanya jatuh satu kali ke dalam beker. Untungnya, kita tidak pernah mengamati bantalan bola di dalam segelas air tiba-tiba meloncat keluar dari gelas sambil meninggalkan air sedikit lebih dingin daripada sebelumnya. Namun, penting disadari bahwa hukum pertama termodinamika tidak melarang peristiwa yang meresahkan ini.

Dalam satu hal, perilaku bola dan beker berisi air merupakan ciri semua proses nyata. Setiap proses nyata mempunyai urutan yang kita kenali sebagai alami; urutan kebalikannya tidak alami. Kita mengenali jatuhnya bola dan berhentinya bola di dalam air sebagai urutan alami. Jika bola mula-mula diam di dalam beker lalu meloncat keluar dari air, kita akan mengakui bahwa hal itu bukan urutan peristiwa yang alami.

Hukum kedua termodinamika berkaitan dengan arah proses-proses alami. Jika digabungkan dengan hukum pertama, hukum kedua memungkinkan kita meramalkan arah alami suatu proses dan, sebagai akibatnya, meramalkan keadaan kesetimbangan. Sebagai contoh yang rumit, jika sistem terdiri atas tangki bensin dan mesin yang dipasang pada roda, hukum kedua memungkinkan kita meramalkan urutan peristiwa alami: bensin dikonsumsi, karbon dioksida dan air dihasilkan, lalu

seluruh perangkat bergerak maju. Berdasarkan hukum kedua, efisiensi maksimum yang mungkin dicapai dalam perubahan energi kimia bensin menjadi energi mekanis dapat dihitung. Hukum kedua juga meramalkan bahwa kita tidak dapat membuat bensin dengan memasukkan karbon dioksida dan air ke dalam knalpot sambil mendorong perangkat itu sepanjang jalan raya; bahkan jika kita mendorongnya mundur di jalan raya!

Jelaslah bahwa jika termodinamika dapat meramalkan hasil seperti ini, ilmu tersebut pasti mempunyai arti yang sangat besar. Selain memiliki konsekuensi teoretis yang luas, termodinamika merupakan ilmu yang sangat praktis. Contoh yang lebih sederhana mengenai pentingnya hukum kedua bagi kimiawan ialah bahwa hukum ini memungkinkan perhitungan posisi kesetimbangan setiap reaksi kimia dan mendefinisikan parameter yang mencirikan kesetimbangan tersebut, misalnya konstanta kesetimbangan.

Pada tahap ini kita belum membahas hukum ketiga termodinamika. Kegunaan utama hukum ketiga bagi kimiawan ialah memungkinkan perhitungan konstanta kesetimbangan hanya dari data kalorimetris atau data termal.

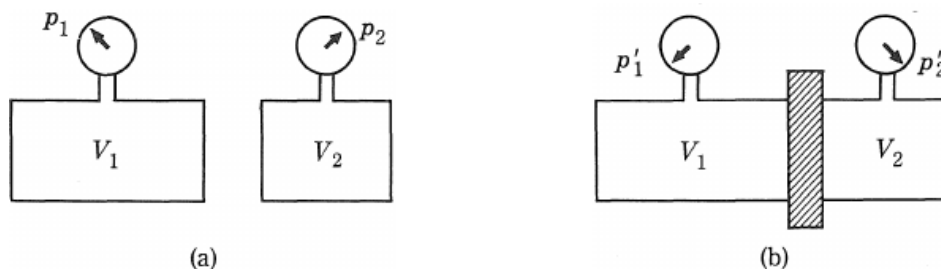
6.4 HUKUM NOL TERMODINAMIKA

Hukum kesetimbangan termal, yaitu hukum nol termodinamika, merupakan prinsip penting lainnya. Arti penting hukum ini bagi konsep temperatur baru disadari sepenuhnya setelah bagian-bagian lain termodinamika mencapai tahap perkembangan yang cukup maju; karena itulah digunakan nama yang tidak biasa, hukum nol.

Untuk menggambarkan hukum nol, kita perhatikan dua sampel gas. Satu sampel dibatasi dalam volume V_1 dan sampel lainnya dalam volume V_2 . Tekanannya masing-masing p_1 dan p_2 . Pada awalnya kedua sistem terisolasi satu sama lain dan berada dalam kesetimbangan lengkap. Volume setiap wadah tetap, dan setiap wadah dibayangkan mempunyai pengukur tekanan seperti ditunjukkan pada Gambar 6.1(a).

Kedua sistem kemudian dibuat bersentuhan melalui sebuah dinding. Terdapat dua kemungkinan: ketika bersentuhan melalui dinding, kedua sistem saling memengaruhi atau tidak. Jika sistem tidak saling memengaruhi, dinding itu merupakan *dinding isolator* atau *adiabatik*; dalam keadaan ini tekanan kedua sistem tentu tidak dipengaruhi oleh tindakan mempertemukan keduanya. Jika setelah dipertemukan kedua sistem saling memengaruhi, pembacaan pengukur tekanan akan berubah terhadap waktu dan akhirnya mencapai dua nilai baru p_1' dan p_2' yang tidak lagi berubah terhadap waktu, seperti pada Gambar 6.1(b). Dalam keadaan ini dinding merupakan *dinding penghantar termal*; kedua sistem berada dalam *kontak termal*. Setelah sifat dua sistem yang berkontak termal menetap pada nilai yang tidak lagi berubah terhadap waktu, kedua sistem berada dalam *kesetimbangan*

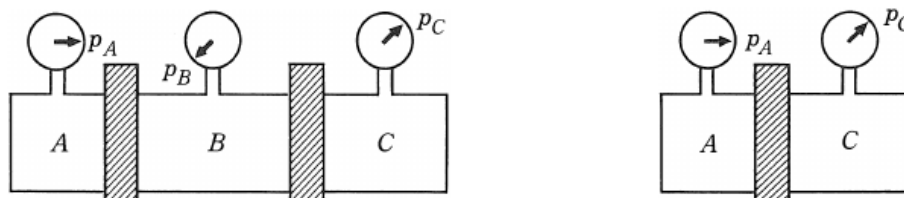
termal. Kedua sistem tersebut kemudian mempunyai satu sifat yang sama, yaitu berada dalam kesetimbangan termal satu sama lain.



Gambar 6.1 (a) Sistem-sistem terisolasi. (b) Sistem-sistem dalam kontak termal.

Catatan kaki sumber: Argumen ini sama sekali tidak bergantung pada pilihan gas nyata atau ideal, cairan, maupun padatan.

Perhatikan tiga sistem A, B, dan C yang disusun seperti pada Gambar 6.2(a). Sistem A dan B berkontak termal, demikian pula sistem B dan C. Sistem gabungan ini dibiarkan cukup lama sampai mencapai kesetimbangan termal. Setelah itu A berada dalam kesetimbangan termal dengan B, dan C juga berada dalam kesetimbangan termal dengan B. A dan C kemudian dipisahkan dari kontakanya dengan B lalu dibuat berkontak termal satu sama lain, seperti pada Gambar 6.2(b). Selanjutnya diamati bahwa sifat A dan C tidak berubah terhadap waktu. Karena itu A dan C berada dalam kesetimbangan termal satu sama lain. Pengalaman ini dirangkum dalam hukum nol termodinamika: dua sistem yang masing-masing berada dalam kesetimbangan termal dengan sistem ketiga berada dalam kesetimbangan termal satu sama lain.



Gambar 6.2 Hukum nol termodinamika.

Konsep temperatur dapat dinyatakan secara tepat sebagai berikut: (1) sistem-sistem yang berada dalam kesetimbangan termal satu sama lain mempunyai temperatur yang sama; dan (2) sistem-sistem yang tidak berada dalam kesetimbangan termal satu sama lain mempunyai temperatur berbeda. Dengan demikian, hukum nol memberi definisi operasional temperatur yang tidak bergantung pada sensasi fisiologis “panas” atau “dingin”. Definisi ini sesuai dengan sensasi fisiologis karena dua benda dalam kesetimbangan termal terasa sama dalam hal tingkat panasnya. Hukum nol didasarkan pada pengalaman bahwa sistem-sistem dalam kontak termal belum berada dalam kesetimbangan lengkap satu sama lain sampai mempunyai tingkat panas yang sama, yaitu temperatur yang sama.

6.5 TERMOMETRI

Hukum nol menyarankan suatu metode untuk mengukur temperatur setiap sistem. Kita memilih sebuah sistem, yaitu termometer, yang mempunyai sifat y yang mudah diukur dan berubah cukup cepat terhadap temperatur. Termometer dibiarkan mencapai kesetimbangan termal dengan suatu sistem yang temperaturnya dapat direproduksi, misalnya es yang sedang melebur. Nilai y lalu diukur. Misalkan termometer yang dipilih berupa sejumlah kecil gas di dalam kotak bervolume tetap yang dilengkapi pengukur tekanan. Setelah termometer ini mencapai kesetimbangan termal dengan es yang sedang melebur, jarum pengukur tekanan berada pada posisi tertentu. Posisi ini dapat diberi angka apa pun; mengikuti Celsius, kita menandainya dengan nol. Berikutnya termometer dibiarkan mencapai kesetimbangan termal dengan sistem lain yang temperaturnya dapat direproduksi, yaitu air yang mendidih pada tekanan 1 atm. Jarum berada pada posisi baru yang juga dapat diberi angka sembarang; kembali mengikuti Celsius, posisi baru ini ditandai 100. Di antara tanda 0 dan 100 ditempatkan 99 tanda dengan jarak sama; bagian skala di atas 100 dan di bawah 0 dibagi menjadi selang dengan lebar yang sama. Termometer pun siap digunakan. Untuk mengukur temperatur suatu benda, termometer dibiarkan mencapai kesetimbangan termal dengan benda tersebut; posisi jarum menunjukkan temperatur benda dalam derajat. Ada satu hal yang perlu diperhatikan: sifat yang dipilih sebagai sifat termometrik harus terus meningkat atau menurun ketika temperatur naik dalam rentang penggunaan termometer. Sifat termometrik tidak boleh mempunyai nilai maksimum, minimum, atau stasioner dalam rentang temperatur penggunaan termometer.

6.5.1 Persamaan Termometrik

Prosedur tersebut mudah diubah menjadi rumus yang memungkinkan temperatur dihitung dari nilai terukur sifat termometrik y . Misalkan y_i adalah nilai pada titik es dan y_s adalah nilai pada titik uap. Kedua titik ini dipisahkan oleh 100 derajat. Maka

$$dy/dt = (y_s - y_i)/(100 - 0) = (y_s - y_i)/100$$

Ruas kanan persamaan ini merupakan konstanta; dengan mengalikan kedua ruas dengan dt dan mengintegrasikannya, diperoleh

$$y = [(y_s - y_i)/100]t + C \quad (6.1)$$

di mana C adalah konstanta integrasi. Namun, pada $t = 0$ berlaku $y = y_i$; dengan menggunakan nilai-nilai ini, Persamaan (6.1) menjadi $y_i = C$. Dengan nilai C tersebut, Persamaan (6.1) berkurang menjadi

$$y = [(y_s - y_i)/100]t + y_i$$

Dengan menyelesaikannya terhadap t , diperoleh

$$t = 100(y - y_i)/(y_s - y_i) \quad (6.2)$$

yang merupakan persamaan termometrik. Berdasarkan nilai sifat termometrik y yang diukur, temperatur pada skala khusus ini dapat dihitung.

Secara lebih umum, misalkan dipilih dua temperatur tetap sembarang yang diberi nilai t_1 dan t_2 . Jika y_1 dan y_2 adalah nilai sifat termometrik pada temperatur tersebut, persamaan termometrik, Persamaan (6.2), menjadi

$$t = t_1 + [(y - y_1)/(y_2 - y_1)](t_2 - t_1) \quad (6.3)$$

Sekali lagi, berdasarkan pengukuran y kita dapat menghitung t .

Keberatan mungkin diajukan terhadap prosedur ini karena tampaknya mengharuskan sifat termometrik merupakan fungsi linear temperatur. Keberatan itu tidak berdasar karena kita tidak dapat mengetahui apakah suatu sifat linear terhadap temperatur sebelum memilih metode pengukuran temperatur. Kenyataannya, cara pengoperasian tersebut dengan sendirinya menjadikan sifat termometrik fungsi linear temperatur yang diukur pada skala khusus itu. Hal ini mengungkapkan kesulitan nyata yang berkaitan dengan termometri. Skala temperatur yang berbeda diperoleh untuk setiap sifat berbeda yang dipilih sebagai sifat termometrik. Bahkan dengan satu zat, skala temperatur yang berbeda akan diperoleh bergantung pada sifat mana yang dipilih sebagai sifat termometrik. Sungguh, keadaan ini sangat tidak masuk akal; bayangkan akibatnya jika keadaan serupa berlaku dalam pengukuran panjang: ukuran sentimeter akan berbeda bergantung pada apakah mistar meter dibuat dari logam, kayu, atau kertas.

Kita dapat mencoba menyelamatkan keadaan dengan mencari suatu kelompok zat yang semuanya mempunyai sifat yang berperilaku hampir sama terhadap temperatur. Gas segera terlintas dalam pikiran. Untuk perubahan temperatur tertentu, perubahan relatif tekanan pada volume tetap—atau perubahan relatif volume pada tekanan tetap—mempunyai nilai yang hampir sama bagi semua gas nyata. Perilaku gas dapat digeneralisasikan pada batas tekanan nol menjadi perilaku gas ideal. Karena itu, gas ideal dapat digunakan dalam termometer untuk mendefinisikan *skala temperatur gas ideal*. Prosedur ini cukup berguna, seperti telah dilihat dalam Bab 2. Namun, meskipun berguna, skala temperatur gas ideal tidak menyelesaikan kesulitan tersebut. Dalam keadaan pertama, zat-zat yang berbeda menghasilkan skala temperatur berbeda, tetapi setidaknya setiap skala bergantung pada suatu sifat zat *nyata*. Skala gas ideal memang merupakan generalisasi, tetapi skala itu bergantung pada sifat zat *hipotetis*!

6.5.2 Skala Temperatur Termodinamik

Untungnya, terdapat jalan keluar dari kesulitan ini. Dengan menggunakan hukum kedua termodinamika, dapat ditetapkan skala temperatur yang tidak bergantung pada sifat khusus zat apa pun, baik nyata maupun hipotetis. Skala ini disebut skala temperatur *absolut* atau *termodinamik*, dan juga disebut skala Kelvin untuk

menghormati Lord Kelvin yang pertama kali menunjukkan kemungkinan penetapan skala semacam itu. Dengan memilih ukuran derajat yang sama dan menggunakan definisi mol zat yang lazim, skala Kelvin dan skala gas ideal menjadi identik secara numerik. Identitas ini tidak menghilangkan sifat skala Kelvin yang lebih mendasar. Identitas tersebut ditetapkan karena skala gas ideal lebih praktis dibandingkan skala temperatur lain yang mungkin digunakan.

Setelah kesulitan mendasar diatasi, kita dapat menggunakan berbagai jenis termometer dengan yakin. Syaratnya hanya bahwa jika temperatur dua benda A dan B diukur dengan termometer berbeda, termometer-termometer itu harus sepakat bahwa $t(A) > t(B)$, atau $t(A) = t(B)$, atau $t(A) < t(B)$. Termometer-termometer yang berbeda tidak harus memberikan nilai numerik yang sama untuk $t(A)$ atau $t(B)$. Jika diperlukan, pembacaan setiap termometer dapat dikonversi menjadi temperatur dalam kelvin; setelah itu nilai numeriknya harus sama.

Semula titik es pada skala Kelvin ditentukan dengan menggunakan termometer gas bervolume tetap untuk mengukur tekanan dan menetapkan 100 derajat antara titik es dan titik uap. Temperatur pada skala gas sentigrad ini diberikan oleh

$$t = 100(p - p_i)/(p_s - p_i)$$

di mana p adalah tekanan pada t , sedangkan p_i dan p_s masing-masing adalah tekanan pada titik es dan titik uap. Ternyata besaran

$$T_0 = \lim[p_i \rightarrow 0] 100p_i/(p_s - p_i)$$

merupakan konstanta universal yang tidak bergantung pada gas di dalam termometer. Temperatur termodinamik T ditentukan oleh

$$T = \lim[p_i \rightarrow 0] 100p/(p_s - p_i)$$

Sayangnya, walaupun nilai T_0 tidak bergantung pada gas, nilai tersebut bergantung pada ketelitian pengukuran p_i dan p_s . Ketika ketelitian pengukuran meningkat, nilainya bergeser dari 273,13 menjadi 273,17. Hal ini tidak terlalu menyulitkan pada temperatur biasa, tetapi tidak dapat ditoleransi oleh peneliti yang bekerja pada temperatur sangat rendah. Pada 1,00 K, ketidakpastian titik asal sebesar $\pm 0,01$ K sebanding dengan kesalahan ± 4 °C pada titik didih air.

6.5.3 Definisi Skala Temperatur yang Digunakan Saat Ini

Definisi skala temperatur yang digunakan dalam buku sumber ini didasarkan pada satu titik tetap, yaitu titik tripel air. Temperatur absolut titik tersebut didefinisikan secara sembarang *tepat* sebesar 273,16 K. Titik tripel air adalah temperatur ketika air cair murni berada dalam kesetimbangan dengan es dan uap air. Definisi ini menetapkan ukuran *kelvin*, yaitu “derajat” pada skala termodinamik. Ukuran derajat Celsius *didefinisikan* tepat sama dengan satu kelvin, dan titik asal skala temperatur Celsius didefinisikan tepat sebesar 273,15 K.

Titik ini sangat dekat dengan titik es; $t = +0,0002\text{ }^{\circ}\text{C}$. Demikian pula, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sangat dekat dengan titik uap, tetapi tidak tepat berada pada titik uap. Perbedaannya terlalu kecil untuk menimbulkan persoalan.

PERTANYAAN

6.21 Bandul yang berayun di dalam vakum akan terus berayun tanpa batas, tetapi akan berhenti jika berada di dalam udara. Bagaimana hukum pertama dan hukum kedua berlaku pada kedua keadaan ini?

6.22 Apakah sifat termometrik yang digunakan pada termometer raksa biasa?

SOAL

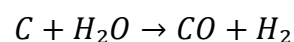
Faktor konversi: $1\text{ watt} = 1\text{ joule/detik}$.

6.23 Sebuah motor listrik memerlukan 1 kilowatt-jam untuk beroperasi selama selang waktu tertentu. Dalam selang waktu yang sama, motor menghasilkan kerja mekanis sebesar 3.200 kilojoule. Berapa banyak energi yang terdisipasi akibat gesekan dan pada lilitan motor?

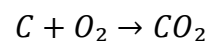
6.24 Sebuah bantalan bola bermassa 10 g jatuh sejauh 1 meter lalu berhenti. Berapa banyak energi yang terdisipasi sebagai energi termal?

6.25 Sebuah peluru bermassa 30 g meninggalkan moncong senapan dengan kecepatan 900 m/s. Berapa banyak energi yang terdisipasi ketika peluru dihentikan?

6.4 Salah satu usulan dalam program yang disebut bahan bakar sintetis ialah melakukan gasifikasi batu bara secara langsung di tempatnya dengan memaksa uap masuk ke lapisan batu bara bawah tanah sehingga batu bara berubah menjadi CO dan H_2 melalui reaksi gas-air:



Agar reaksi ini berlangsung, energi sebesar 175,30 kJ harus diberikan untuk setiap mol karbon yang dikonsumsi. Energi ini diperoleh dengan membakar batu bara dalam udara atau oksigen, lalu memasukkan uap ke aliran gas. Reaksinya adalah



Reaksi tersebut menyediakan 393,51 kJ untuk setiap mol karbon yang dibakar. Ketika campuran keluaran akhirnya digunakan sebagai bahan bakar, diperoleh kembali 282,98 kJ/mol CO dan 285,83 kJ/mol H_2 .

a) Berapa fraksi batu bara yang harus dibakar menjadi CO_2 untuk menjalankan reaksi gas-air?

b) Koreksikan terhadap batu bara yang dibakar untuk menjalankan proses tersebut, dengan menganggap tidak ada kehilangan. Berapa banyak energi tambahan yang

diperoleh dari pembakaran CO dan H₂ dibandingkan dengan energi yang akan diperoleh jika batu bara dibakar secara langsung?

- 6.5 a) Misalkan tekanan uap kesetimbangan air digunakan sebagai sifat termometrik untuk membangun skala temperatur t' . Dalam temperatur Celsius t , tekanan uapnya—dibulatkan ke mmHg terdekat—adalah sebagai berikut.

$t/^{\circ}\text{C}$	0	25	50	75	100
p/mmHg	5	24	93	289	760

Jika titik-titik tetap, yaitu titik es dan titik uap, dipisahkan oleh 100° pada skala t' , berapakah temperatur t' yang bersesuaian dengan $t = 0, 25, 50, 75$, dan 100°C ? Plot t' terhadap t .

- b) Tekanan uap benzena dan air dalam temperatur Celsius mempunyai nilai berikut.

$t/^{\circ}\text{C}$	7,6	26,1	60,6	80,1
$p(\text{C}_6\text{H}_6)/\text{mmHg}$	40	100	400	760
$p(\text{H}_2\text{O})/\text{mmHg}$	8	25	154	356

Plot tekanan uap benzena sebagai fungsi t' , yaitu temperatur pada skala tekanan uap air.

- 6.6 Panjang batang logam dinyatakan dalam temperatur Celsius t oleh

$$l = l_0(1 + at + bt^2)$$

di mana a dan b adalah konstanta. Skala temperatur t' didefinisikan berdasarkan panjang batang logam dengan menetapkan 100° antara titik es dan titik uap. Tentukan hubungan antara t' dan t .

- 6.7 Pada skala temperatur absolut T yang digunakan dalam buku sumber, titik nol skala Celsius didefinisikan tepat sebagai $273,15\text{ K}$. Misalkan kita mendefinisikan skala absolut T' sedemikian rupa sehingga titik nol skala Celsius tepat berada pada $300\text{ K}'$. Jika titik didih air pada skala Celsius adalah 100°C , berapakah titik didih air pada skala T' ?

BAB 7

ENERGI DAN HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA; TERMOKIMIA

7.1 ISTILAH-ISTILAH TERMODINAMIKA: DEFINISI

Pada awal mempelajari termodinamika, makna tepat istilah-istilah yang digunakan harus dipahami. Definisi berikut, yang dirumuskan secara ringkas oleh J. A. Beattie, menjadi landasan pembahasan selanjutnya.

Sistem, batas, dan lingkungan. Sistem termodinamika adalah bagian alam semesta fisik yang sifat-sifatnya sedang diselidiki. Sistem menempati suatu daerah tertentu dalam ruang dan dipisahkan dari bagian alam semesta lainnya, yaitu lingkungan, oleh suatu batas. Sistem disebut terisolasi bila batasnya mencegah semua interaksi dengan lingkungan; sistem seperti itu tidak menimbulkan pengaruh atau gangguan yang dapat diamati pada lingkungan. Sistem terbuka memungkinkan massa melintasi batas, sedangkan sistem tertutup tidak memungkinkan perpindahan massa melintasi batas.

Sifat sistem adalah atribut fisik yang dapat dipersepsi oleh indra atau dibuat teramati melalui metode eksperimen. Sifat-sifat itu terbagi menjadi dua golongan: (1) sifat yang tidak dapat diukur secara numerik, seperti jenis zat penyusun dan keadaan agregasi bagian-bagiannya; dan (2) sifat yang dapat diukur, seperti tekanan dan volume, yang nilainya ditetapkan melalui perbandingan langsung atau tidak langsung dengan suatu standar.

Sistem berada dalam keadaan tertentu jika setiap sifatnya mempunyai nilai tertentu. Berdasarkan kajian eksperimen terhadap sistem atau pengalaman dengan sistem serupa, harus dipilih sifat-sifat yang diperlukan agar keadaan sistem terdefinisi dengan ketelitian yang memadai untuk tujuan yang sedang dihadapi.

Perubahan keadaan, lintasan, siklus, dan proses. Bila sistem berubah dari keadaan awal tertentu ke keadaan akhir tertentu, perubahan keadaan sudah didefinisikan sepenuhnya oleh kedua keadaan itu. Lintasan perubahan didefinisikan dengan menyatakan keadaan awal, urutan keadaan antara yang dilalui, dan keadaan akhir. Proses adalah cara operasi yang dipakai untuk menghasilkan perubahan tersebut. Uraian proses dapat mencakup batas sistem, perubahan keadaan atau lintasan, pengaruh yang muncul di dalam sistem pada setiap tahap, serta pengaruh yang muncul di lingkungan.

Bila sistem yang telah berubah kembali ke keadaan awalnya, lintasan transformasi tertutup itu disebut siklus, sedangkan cara yang mewujudkannya disebut proses siklik. Variabel keadaan adalah variabel yang memiliki nilai pasti begitu keadaan sistem ditentukan.

Kesederhanaan definisi-definisi tersebut tidak boleh menyesatkan. Artinya tampak jelas, tetapi sangat presisi. Dalam setiap ilustrasi perlu selalu ditanyakan: apakah sistemnya, di manakah batasnya, apakah keadaan awal dan akhirnya, dan lintasan apakah yang ditempuh? Kebiasaan menjawab pertanyaan ini sangat membantu memperjelas pembahasan dan mutlak diperlukan sebelum mengerjakan soal.

Sistem biasanya harus ditempatkan dalam suatu wadah, sehingga batas sering terletak pada permukaan bagian dalam wadah. Seperti telah dibahas dalam Bab 2, keadaan sistem dinyatakan melalui sejumlah variabel keadaan yang memadai; untuk zat murni, dua variabel intensif seperti T dan p biasanya sudah cukup.

Catatan kaki sumber: J. A. Beattie, Lectures on Elementary Chemical Thermodynamics; kutipan definisi digunakan dengan izin penulis.

7.2 KERJA DAN KALOR

Konsep kerja dan kalor bersifat mendasar dalam termodinamika. Pemakaian kata kerja di sini lebih terbatas daripada dalam fisika pada umumnya, sedangkan makna kalor berbeda dari pemakaian sehari-hari.

Kerja dalam termodinamika didefinisikan sebagai setiap besaran yang melintasi batas sistem selama perubahan keadaan dan seluruhnya dapat diubah menjadi pengangkatan suatu beban di lingkungan. Definisi ini menekankan lima hal: kerja hanya tampak pada batas sistem; hanya ada selama perubahan keadaan; dikenali melalui pengaruh di lingkungan; jumlahnya setara dengan mgh; dan merupakan besaran aljabar. Kerja positif bila massa terangkat, sehingga kerja dihasilkan di atau mengalir ke lingkungan. Kerja negatif bila massa turun, sehingga kerja dimusnahkan di atau mengalir dari lingkungan.

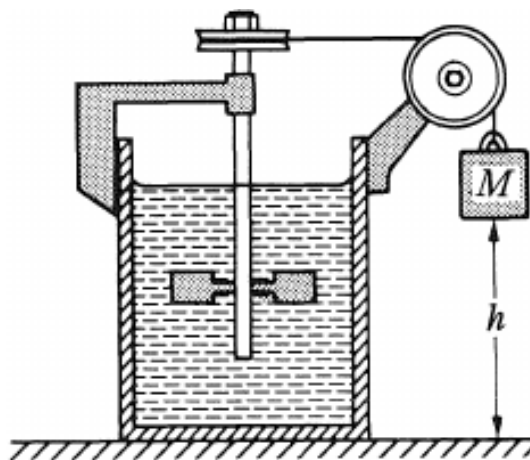
Kalor menjelaskan tercapainya kesetimbangan termal antara dua sistem: suatu jumlah kalor Q mengalir dari sistem bertemperatur lebih tinggi ke sistem bertemperatur lebih rendah. Dalam termodinamika, kalor adalah besaran yang melintasi batas sistem selama perubahan keadaan karena perbedaan temperatur antara sistem dan lingkungan, serta mengalir dari temperatur tinggi ke temperatur rendah.

Seperti kerja, kalor hanya tampak pada batas dan hanya selama perubahan keadaan; keberadaannya dinyatakan oleh pengaruh di lingkungan. Besarnya sebanding dengan massa air lingkungan yang temperaturnya berubah satu derajat dari temperatur dan tekanan tertentu dengan menggunakan termometer yang disepakati. Kalor positif bila massa air di lingkungan mendingin, yakni kalor mengalir dari lingkungan; kalor negatif bila air lingkungan memanaskan, yakni kalor mengalir ke lingkungan.

Penentuan apakah terjadi aliran kalor atau kerja harus didasarkan pada pengamatan pengaruh di lingkungan, bukan semata-mata pada apa yang terjadi di dalam sistem. Misalkan sistem terdiri atas 10 g air cair dalam beker terbuka pada 1 atm dan 25

°C. Sistem dicelupkan ke dalam 100 g air pada 90 °C sampai temperatur air lingkungan turun menjadi 89 °C, kemudian diangkat. Seratus satuan kalor telah mengalir dari lingkungan, dan keadaan akhir sistem adalah 1 atm dan 35 °C.

Keadaan awal dan akhir yang sama dapat diperoleh dengan mencelupkan pengaduk yang digerakkan oleh massa jatuh. Massa dan tinggi jatuh diatur agar temperatur 10 g air naik dari 25 °C menjadi 35 °C. Tidak terjadi aliran kalor, tetapi terjadi aliran kerja karena suatu massa di lingkungan turun. Jika hanya keadaan sistem sebelum dan sesudah diamati, kita tidak dapat menyimpulkan jumlah kalor atau kerja yang terlibat. Sebaliknya, dari pengamatan lingkungan akan tampak benda air yang lebih dingin dan/atau massa pada kedudukan lebih rendah, sehingga jumlah kalor dan kerja dapat dihitung.



Gambar 7.1 Eksperimen klasik Joule tentang ekuivalen mekanik kalor.

Sistem yang lebih panas setelah transformasi tidak berarti memiliki lebih banyak “kalor”; kenaikan energinya dapat berasal dari kerja. Sistem tidak memiliki kalor ataupun kerja. Keduanya hanya muncul selama proses, sedangkan temperatur dan energi adalah sifat keadaan. Eksperimen Joule dan eksperimen Rumford sebelumnya menggugurkan teori kalorik. Dalam bahasa modern, kerja yang dimusnahkan di lingkungan meningkatkan energi termal sistem.

Pencelupan sistem dalam air panas dan pemutaran pengaduk menghasilkan perubahan keadaan yang sama, tetapi pengaruh kalor dan kerjanya berbeda. Besaran kalor dan kerja bergantung pada proses, sehingga bergantung pada lintasan yang menghubungkan keadaan awal dan akhir. Oleh karena itu kalor dan kerja disebut fungsi lintasan.

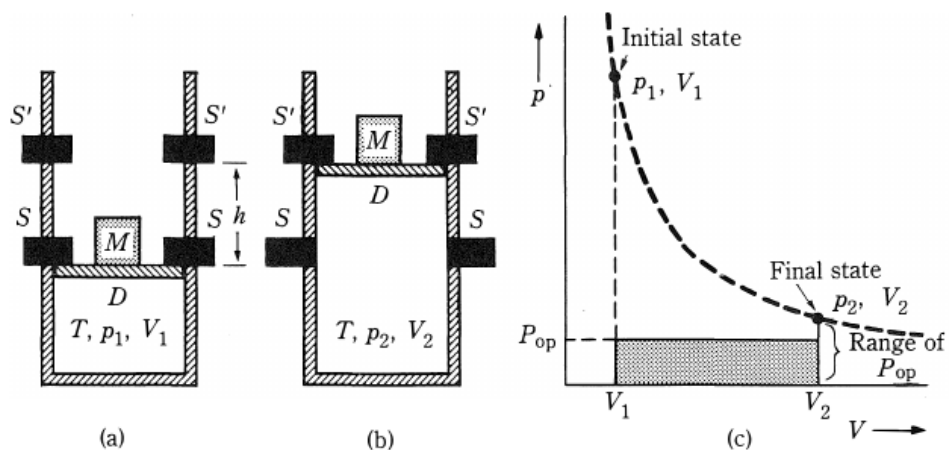
Catatan kaki sumber: Kerja ekspansi kecil yang menyertai kenaikan temperatur diabaikan agar tidak mengaburkan argumentasi.

7.3 KERJA EKSPANSI

Jika volume sistem berubah melawan suatu tekanan lawan, timbul pengaruh kerja di lingkungan. Kerja ekspansi ini sangat umum. Sistem dapat berupa gas dalam

silinder berpiston tanpa massa dan tanpa gesekan, yang dicelupkan dalam termostat agar temperatur tetap konstan. Kecuali dinyatakan lain, ruang di atas piston dianggap hampa sehingga tidak ada tekanan udara yang menekan piston.

Pada keadaan awal, tekanan gas menahan piston D pada penghenti S. Penghenti kedua S' menahan piston setelah S dilepas. Keadaan awal dinyatakan oleh T, p_1, V_1 . Sebuah massa kecil M diletakkan di atas piston. Ketika S dilepas, piston naik sampai S' dan keadaan akhir menjadi T, p_2, V_2 . Batas sistem adalah dinding bagian dalam silinder dan piston; selama perubahan, batas mengembang dari V_1 ke V_2 . Massa M di lingkungan terangkat setinggi h , sehingga kerja dihasilkan.



Gambar 7.2 Ekspansi satu tahap: (a) keadaan awal, (b) keadaan akhir, dan (c) kerja yang dihasilkan.

Jika A adalah luas piston, tekanan lawan adalah $p_{op} = Mg/A$. Karena $Ah = V_2 - V_1 = \Delta V$, kerja ekspansi satu tahap sama dengan tekanan lawan dikalikan pertambahan volume. Pada diagram p - V , kerja ini adalah luas persegi panjang berarsir. Tekanan lawan dapat mengambil nilai dari nol sampai batas yang masih memungkinkan piston mencapai penghenti. Karena itu kerja merupakan fungsi lintasan dan p_{op} tidak harus sama dengan tekanan sistem.

$$W = Mgh. \quad (7.1)$$

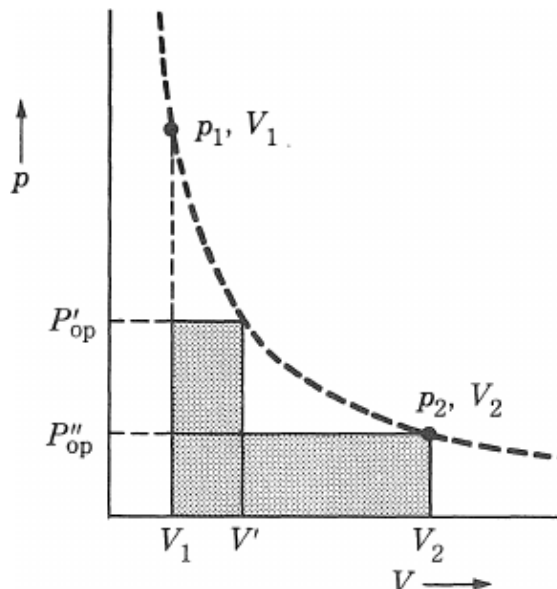
$$W = P_{op}(V_2 - V_1). \quad (7.2)$$

Tanda kerja mengikuti tanda ΔV . Pada ekspansi, ΔV positif, kerja positif, dan massa naik. Pada kompresi, ΔV negatif, kerja negatif, dan massa turun. Simbol Δ menyatakan nilai akhir dikurangi nilai awal.

7.3.1 Ekspansi Dua Tahap

Persamaan ekspansi satu tahap berlaku jika tekanan lawan konstan selama proses. Ekspansi dapat dilakukan lebih rumit: mula-mula digunakan massa besar dari V_1 ke volume antara V' , kemudian massa diganti dengan massa lebih kecil untuk ekspansi dari V' ke V_2 . Persamaan kerja diterapkan pada setiap tahap dengan tekanan lawan masing-masing, dan kerja total merupakan jumlah keduanya.

Perbandingan antara ekspansi satu tahap dan dua tahap menunjukkan bahwa untuk perubahan keadaan yang sama, ekspansi dua tahap menghasilkan kerja lebih banyak. Jika aliran kalor diukur, kedua lintasan juga akan memberikan jumlah kalor yang berbeda.



Gambar 7.3 Kerja yang dihasilkan dalam ekspansi dua tahap.

7.3.2 Ekspansi Bertahap Banyak

Dalam ekspansi bertahap banyak, kerja total adalah jumlah kerja kecil pada setiap tahap. Jika tekanan lawan dianggap konstan ketika volume bertambah secara infinitesimal dV , maka kerja elementer diberikan oleh Persamaan (7.3), dan kerja total dari V_1 ke V_2 adalah integral lintasan pada Persamaan (7.4). Begitu p_{op} diketahui sebagai fungsi volume, integral dapat dihitung.

$$dW = P_{op} dV. \quad (7.3)$$

$$W = \int_1^2 dW = \int_{V_1}^{V_2} P_{op} dV, \quad (7.4)$$

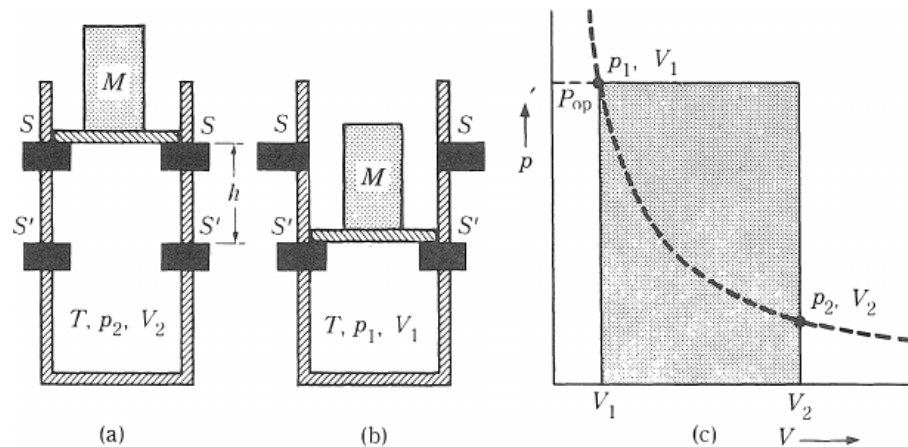
Diferensial kerja tidak terintegrasi seperti diferensial biasa. Integral dx di antara dua batas menghasilkan beda hingga $x_2 - x_1$, sedangkan integral δW menjumlahkan seluruh kerja kecil sepanjang lintasan dan menghasilkan W . Karena itu δW merupakan diferensial tak eksak, sedangkan dx merupakan diferensial eksak.

7.4 KERJA KOMPRESI

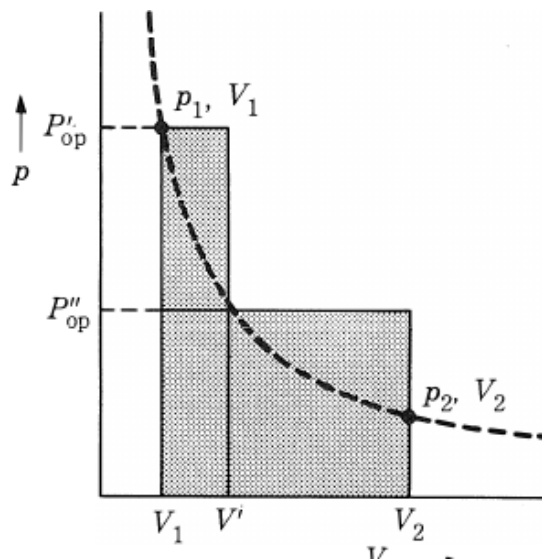
Kerja yang dimusnahkan dalam kompresi dihitung dengan persamaan yang sama seperti kerja ekspansi. Karena volume akhir lebih kecil, ΔV negatif dan kerja total negatif. Namun kompresi tidak sekadar kebalikan tanda ekspansi. Untuk memampatkan gas diperlukan massa yang lebih besar daripada massa yang

diangkat selama ekspansi, sehingga kerja yang dimusnahkan dalam kompresi lebih besar daripada kerja yang dihasilkan pada ekspansi yang bersesuaian.

Dalam kompresi satu tahap dari T, p_2, V_2 ke T, p_1, V_1 , tekanan lawan harus sekurang-kurangnya sama dengan tekanan akhir p_1 . Jika dipilih $p_{op} = p_1$, kerja yang dimusnahkan sama dengan luas persegi panjang berarsir pada diagram p - V dengan tanda negatif. Kompresi dua tahap menggunakan massa lebih ringan sampai V' lalu massa lebih berat sampai V_1 , sehingga kerja yang dimusnahkan lebih kecil daripada kompresi satu tahap.



Gambar 7.4 Kompresi satu tahap: keadaan awal, keadaan akhir, dan kerja yang dimusnahkan.



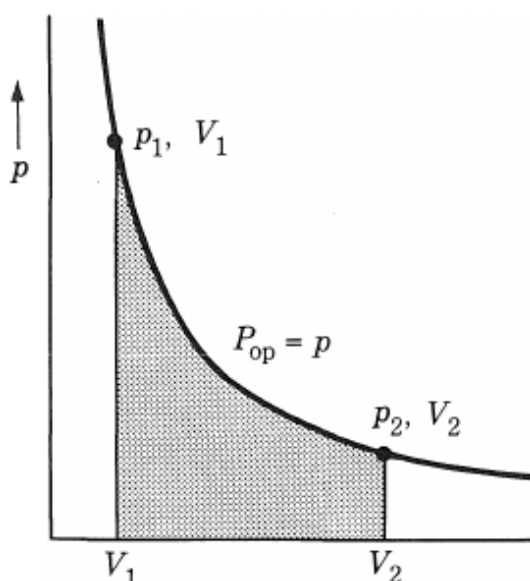
Gambar 7.5 Kerja yang dimusnahkan dalam kompresi dua tahap.

7.5 JUMLAH KERJA MAKSIMUM DAN MINIMUM

Semakin banyak tahap ekspansi digunakan dengan massa yang makin kecil, semakin besar kerja yang dapat dihasilkan, sampai mencapai suatu maksimum. Sebaliknya, semakin banyak tahap kompresi digunakan, semakin kecil kerja yang

harus dimusnahkan, sampai mencapai suatu minimum. Batas ini berlaku untuk lintasan bertemperatur konstan; pada lintasan lain, batas atas kerja dapat berbeda.

Agar integral kerja ekspansi maksimum, tekanan lawan pada setiap tahap harus sebesar mungkin tetapi tetap sedikit lebih kecil daripada tekanan gas: $p_{op} = p - dp$. Suku $dp \, dV$ berorde lebih tinggi dan menuju nol, sehingga kerja maksimum ekspansi dinyatakan sebagai integral $p \, dV$. Untuk kompresi minimum, tekanan lawan dibuat hanya sedikit lebih besar daripada tekanan gas, $p_{op} = p + dp$, dan diperoleh bentuk integral yang sama dengan tanda yang mengikuti arah perubahan volume.



Gambar 7.6 Kerja maksimum ekspansi atau kerja minimum kompresi.

$$W_m = \int_{V_i}^{V_f} p \, dV. \quad (7.5)$$

$$W_{\max, \min} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}. \quad (7.6)$$

Untuk gas ideal pada proses isothermal, $p = nRT/V$. Karena n dan T konstan, integrasi menghasilkan $W = nRT \ln(V_f/V_i)$. Pada ekspansi $V_f > V_i$ sehingga W positif; pada kompresi $V_f < V_i$ sehingga logaritma dan W negatif.

7.6 TRANSFORMASI REVERSIBEL DAN IRREVERSIBEL

Perhatikan gas pada temperatur tetap T yang diekspansikan dari T, p_1, V_1 ke T, p_2, V_2 lalu dikompresi kembali. Pada proses pertama, ekspansi satu tahap berlangsung melawan p_2 dan kompresi satu tahap melawan p_1 . Kerja bersih siklus negatif: ada kerja bersih yang dimusnahkan di lingkungan. Karena sistem kembali ke keadaan awal tetapi lingkungan tidak, proses ini tidak dapat dibalik hanya dengan perubahan infinitesimal di lingkungan dan disebut irreversibel.

Pada proses kedua, ekspansi dilakukan dalam tahap tak berhingga banyak dengan p_{op} hanya sedikit di bawah p , dan kompresi dengan p_{op} hanya sedikit di atas p . Kedua lintasan berimpit dan kerja bersih siklus nol. Pada setiap tahap, perubahan infinitesimal tekanan lawan membalik arah gerak. Transformasi semacam ini disebut reversibel.

Transformasi reversibel adalah batas ideal yang didekati melalui rangkaian keadaan kesetimbangan. Setiap keadaan antara harus dapat didefinisi, dan perbedaan gaya pendorong harus infinitesimal. Transformasi nyata selalu berlangsung dengan laju hingga dan karena itu irreversibel, tetapi konsep reversibel memberi batas kerja yang dapat dicapai.

$$\oint dy = 0 \quad (\text{all cycles}), \quad (7.7)$$

$$\oint dW = \oint dQ \quad (\text{all cycles}). \quad (7.8)$$

$$\oint (dQ - dW) = 0 \quad (\text{all cycles}). \quad (7.9)$$

Karena siklus reversibel mengembalikan sistem dan lingkungan ke keadaan awal, jumlah aljabar kerja siklik sama dengan nol. Transformasi irreversibel meninggalkan perubahan bersih di lingkungan, misalnya massa yang lebih rendah daripada semula.

7.7 ENERGI DAN HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA

Eksperimen menunjukkan bahwa untuk setiap perubahan keadaan sistem tertutup, selisih antara kalor yang diserap sistem dari lingkungan dan kerja yang dihasilkan di lingkungan selalu sama, tidak bergantung pada lintasan. Besaran $Q - W$ ini didefinisikan sebagai kenaikan energi sistem, ΔU . Bentuk diferensialnya adalah $dU = \delta Q - \delta W$.

$$dU \equiv dQ - dW; \quad (7.10)$$

$$\oint dU = 0 \quad (\text{all cycles}). \quad (7.11)$$

$$\Delta U = Q - W, \quad (7.12)$$

Energi U adalah fungsi keadaan. Dalam proses siklik, keadaan akhir sama dengan keadaan awal sehingga integral siklik dU sama dengan nol. Jika sistem A digabung dengan lingkungan M membentuk sistem terisolasi, aliran kalor dan kerja hanya terjadi antara A dan M. Kenaikan energi A tepat diimbangi oleh penurunan energi M. Dengan demikian energi sistem gabungan tetap konstan.

Jika alam semesta dibayangkan tersusun atas banyak sistem gabungan semacam itu, jumlah perubahan energinya nol. Inilah pernyataan terkenal Clausius tentang hukum pertama: energi alam semesta adalah konstan.

7.8 SIFAT-SIFAT ENERGI

Untuk perubahan keadaan tertentu, ΔU bergantung hanya pada keadaan awal dan akhir, tidak pada lintasan. Q dan W masing-masing bergantung pada lintasan, tetapi selisihnya $Q - W$ tidak. Karena itu δQ dan δW adalah diferensial tak eksak, sedangkan dU adalah diferensial eksak.

Energi merupakan sifat keadaan ekstensif. Pada T dan p yang sama, sepuluh mol zat memiliki energi sepuluh kali energi satu mol. Energi molar adalah sifat intensif. Energi kekal pada setiap transformasi. Mesin gerak abadi jenis pertama adalah mesin yang menciptakan energi; hukum pertama menyatakan bahwa mesin seperti itu mustahil dibuat.

7.9 SELINGAN MATEMATIS: DIFERENSIAL EKSAT DAN TAK EKSAT

Diferensial eksak terintegrasi menjadi beda hingga yang hanya bergantung pada batas, misalnya integral dU dari keadaan 1 ke 2 sama dengan $U_2 - U_1$ dan bebas dari lintasan. Diferensial tak eksak terintegrasi menjadi jumlah total yang bergantung pada lintasan, misalnya integral δQ sama dengan Q . Integral siklik diferensial eksak selalu nol, sedangkan integral siklik diferensial tak eksak pada umumnya tidak nol.

Penulisan ΔQ dan ΔW tidak bermakna. Jika ΔW diartikan sebagai $W_2 - W_1$, itu mengandaikan sistem mempunyai kerja pada keadaan awal dan akhir, padahal sistem tidak memiliki kerja atau kalor. Keduanya hanya muncul selama perubahan keadaan. Sifat keadaan seperti T , p , V , dan U mempunyai diferensial eksak; sifat lintasan seperti Q dan W mempunyai diferensial tak eksak.

7.10 PERUBAHAN ENERGI DALAM KAITANNYA DENGAN PERUBAHAN SIFAT SISTEM

Hukum pertama memungkinkan ΔU dihitung dari pengaruh yang terukur di lingkungan, Q dan W . Namun perubahan keadaan juga mengubah sifat sistem, seperti T dan V . Karena kedua sifat ini mudah diukur pada keadaan awal dan akhir, berguna untuk menghubungkan perubahan energi dengan perubahan temperatur dan volume.

Untuk sistem bermassa tetap, keadaan dapat dinyatakan oleh T dan V , sehingga $U = U(T, V)$. Diferensial total U terdiri atas dua kontribusi: perubahan energi akibat perubahan temperatur pada volume tetap dan perubahan energi akibat perubahan volume pada temperatur tetap. Setiap suku harus dibaca secara fisik sebagai laju perubahan sifat terhadap salah satu variabel, dikalikan perubahan variabel tersebut.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (7.13)$$

$$dQ - P_{\text{op}} dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (7.14)$$

Turunan parsial $(\partial U/\partial T)_V$ dan $(\partial U/\partial V)_T$ adalah sifat penting sistem. Jika nilainya diketahui, Persamaan (7.13) dapat diintegrasikan untuk memperoleh ΔU dari ΔT dan ΔV . Dengan menggabungkan diferensial total itu dengan hukum pertama serta mengabaikan kerja selain kerja ekspansi, diperoleh Persamaan (7.14). Persamaan ini kemudian diterapkan pada beberapa pembatasan proses yang berbeda.

7.11 PERUBAHAN KEADAAN PADA VOLUME KONSTAN

Pada volume konstan, $dV = 0$ dan tidak ada kerja ekspansi. Hukum pertama menjadi $dU = \delta Q_V$. Rasio kalor yang diserap pada volume konstan terhadap kenaikan temperatur mendefinisikan kapasitas kalor volume konstan C_v . Besaran ini sama dengan $(\partial U/\partial T)_V$ dan dapat diukur secara langsung.

$$dU = dQ_V, \quad (7.15)$$

$$dQ_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \quad (7.16)$$

$$C_v \equiv \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (7.17)$$

$$dU = C_v dT \quad (\text{infinitesimal change}), \quad (7.18)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (\text{finite change}). \quad (7.19)$$

$$\Delta U = Q_V \quad (\text{finite change}). \quad (7.20)$$

$$\Delta U = C_v \Delta T. \quad (7.21)$$

Untuk perubahan infinitesimal, $dU = C_v dT$. Untuk perubahan hingga, ΔU adalah integral $C_v dT$; dan karena tidak ada kerja, $\Delta U = Q_V$. Hubungan ini berlaku bagi padatan, cairan, gas, campuran, maupun sistem lainnya. Bila kalor mengalir dari lingkungan, Q_V dan ΔU positif; bila kalor mengalir ke lingkungan, keduanya negatif. Karena C_v positif, kenaikan temperatur selalu berarti kenaikan energi pada volume tetap.

Energi dan kapasitas kalor sistem bersifat ekstensif, sedangkan kapasitas kalor molar bersifat intensif. Jika C_v dapat dianggap konstan dalam rentang temperatur yang tidak terlalu lebar, integral menyederhana menjadi $\Delta U = C_v \Delta T$. Secara eksperimen, proses volume konstan sulit dilakukan pada zat yang seluruhnya cair atau padat karena pemuaian kecil dapat menghasilkan tekanan besar; proses ini paling praktis untuk sistem yang sedikitnya sebagian berupa gas.

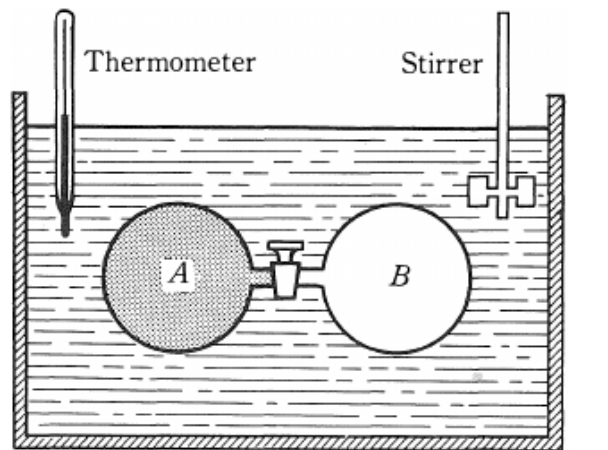
CONTOH 7.1 Hitung ΔU dan Q_V untuk 1 mol helium yang berubah pada volume konstan dari 25 °C menjadi 45 °C; $C_v = 3R/2$.

$$\Delta U = (3R/2)\Delta T = (3/2)(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(20 \text{ K}) = 250 \text{ J mol}^{-1}$$

$$Q_V = \Delta U = 250 \text{ J mol}^{-1}$$

7.12 PENGUKURAN $(\partial U/\partial V)_T$: EKSPERIMEN JOULE

Turunan $(\partial U/\partial V)_T$ lebih sulit dihubungkan dengan besaran terukur. Joule mengusulkan eksperimen dengan dua wadah A dan B yang dihubungkan keran. Mula-mula A berisi gas pada tekanan p dan B dihampakan. Keduanya direndam dalam bak air besar, diaduk, dan dibiarkan setimbang pada temperatur T . Setelah keran dibuka, gas mengembang memenuhi A dan B; sesudah kesetimbangan termal tercapai kembali, temperatur bak diukur. Joule tidak mengamati perubahan temperatur.



Gambar 7.7 Eksperimen ekspansi Joule.

Ekspansi terjadi melawan tekanan lawan nol, sehingga tidak menghasilkan kerja; ini disebut ekspansi bebas. Bak dan bejana diisolasi, sehingga tidak ada kalor yang melintasi batas sistem gabungan. Karena $Q = 0$ dan $W = 0$, hukum pertama memberi $\Delta U = 0$. Volume gas berubah sedangkan temperatur teramati tidak berubah, sehingga hasil Joule menunjukkan bahwa untuk gas yang cukup renggang, energi tidak bergantung pada volume pada temperatur tetap.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (7.22)$$

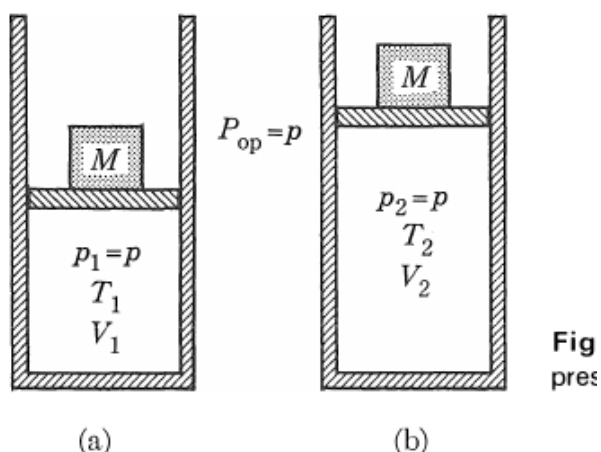
$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V. \quad (7.23)$$

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (7.24)$$

Ketelitian eksperimen Joule terbatas karena kapasitas kalor bejana dan air jauh lebih besar daripada gas. Hasil yang lebih tepat menunjukkan bahwa gas nyata dapat mengalami perubahan temperatur yang sangat kecil. Namun pada batas gas ideal, energi hanya merupakan fungsi temperatur. Pernyataan $(\partial U/\partial V)_T = 0$ untuk gas ideal dikenal sebagai hukum Joule.

7.13 PERUBAHAN KEADAAN PADA TEKANAN KONSTAN

Tekanan konstan dapat dipertahankan dengan piston yang mengapung bebas di bawah beban M . Posisi setimbang piston ditentukan oleh keseimbangan antara tekanan lawan dan tekanan sistem. Selama proses, piston bergerak sampai $p = p_{\text{op}}$ kembali terpenuhi. Dalam kondisi laboratorium biasa, tekanan udara di atas piston juga harus dimasukkan ke dalam tekanan lawan.



Gambar 7.8 Perubahan keadaan pada tekanan konstan: (a) keadaan awal dan (b) keadaan akhir.

$$dU = dQ_p - p dV. \quad (7.25)$$

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p. \quad (7.26)$$

$$(U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = Q_p. \quad (7.27)$$

$$H \equiv U + pV; \quad (7.28)$$

$$\Delta H = Q_p, \quad (7.29)$$

$$\Delta U + p\Delta V = Q_p. \quad (7.30)$$

$$dH = dQ_p. \quad (7.31)$$

Pada tekanan konstan, hukum pertama dapat diintegrasikan dan disusun ulang menjadi perubahan besaran $U + pV$. Karena U , p , dan V merupakan fungsi keadaan, gabungan $H = U + pV$ juga fungsi keadaan dan disebut entalpi. Entalpi merupakan sifat ekstensif, sedangkan entalpi molar bersifat intensif. Untuk proses tekanan konstan yang hanya melibatkan kerja ekspansi, $\Delta H = Q_p$.

Hubungan ini tidak berarti Q_p menjadi fungsi keadaan. Q_p sama dengan ΔH hanya untuk lintasan tekanan konstan dengan jenis kerja yang telah ditentukan. Pada lintasan lain, kalor tetap bergantung pada proses. Jika kapasitas kalor pada tekanan konstan didefinisikan sebagai $C_p = \delta Q_p / dT$, maka $C_p = (\partial H / \partial T)_p$, $dH = C_p dT$, dan $\Delta H = \int C_p dT$.

CONTOH 7.2 Untuk perak, $C_p / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 23,43 + 0,00628T$. Hitung ΔH jika 3 mol perak dipanaskan pada tekanan konstan dari 25 °C sampai titik leburnya, 961 °C.

Entalpi dihitung dengan mengintegralkan kapasitas kalor dari 298 K sampai 1234 K dan mengalikannya dengan jumlah mol. Dengan data yang diberikan, hasilnya sekitar 76,9 kJ untuk 3 mol perak.

7.14 HUBUNGAN ANTARA C_p DAN C_v

Kapasitas kalor C_p dan C_v tidak sama karena pada pemanasan tekanan konstan sistem biasanya mengembang dan menghasilkan kerja, sedangkan pada volume konstan tidak ada kerja ekspansi. Untuk kenaikan temperatur yang sama, kalor tekanan konstan harus memasok baik kenaikan energi maupun kerja ekspansi, sehingga C_p umumnya lebih besar daripada C_v .

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp. \quad (7.32)$$

$$C_p \equiv \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad (7.33)$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp. \quad (7.34)$$

$$dH = C_p dT, \quad (7.35)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (7.36)$$

$$\Delta H = C_p \Delta T. \quad (7.37)$$

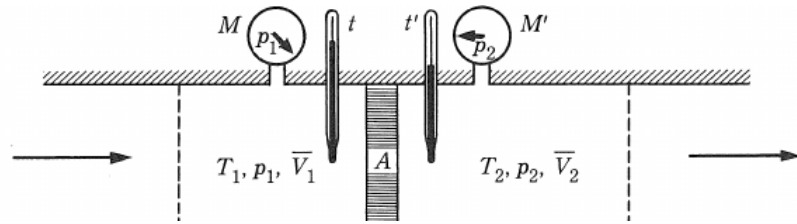
$$C_p = C_v + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (7.38)$$

Dengan mendiferensialkan $H = U + pV$ dan menggunakan bentuk diferensial U , diperoleh hubungan umum antara C_p , C_v , sifat p-V-T sistem, dan turunan energi terhadap volume. Untuk gas ideal, hukum Joule memberi $(\partial U/\partial V)_T = 0$ dan $pV = nRT$; karena itu $C_p - C_v = nR$, atau untuk besaran molar $C_p - C_v = R$. Rasio kapasitas kalor didefinisikan sebagai $\gamma = C_p/C_v$.

Untuk cairan dan padatan, perbedaan $C_p - C_v$ biasanya kecil karena perubahan volumenya kecil. Persamaan umum tetap diperlukan untuk perhitungan teliti, terutama pada tekanan tinggi atau dekat perubahan fase.

7.15 PENGUKURAN $(\partial H/\partial p)_T$: EKSPERIMEN JOULE-THOMSON

Eksperimen Joule-Thomson mengukur perubahan temperatur gas ketika mengalir secara tunak dari tekanan tinggi p_1 ke tekanan rendah p_2 melalui sumbat berpori A dalam pipa yang terisolasi. Di kedua sisi sumbat terdapat piston atau massa yang mempertahankan tekanan. Temperatur dan volume molar diukur sebelum serta sesudah sumbat.



Gambar 7.9 Eksperimen Joule-Thomson.

Kerja bersih adalah $p_2\bar{V}_2 - p_1\bar{V}_1$. Karena pipa terisolasi, $Q = 0$, dan hukum pertama memberi $\bar{H}_2 = \bar{H}_1$. Dengan demikian ekspansi Joule-Thomson berlangsung pada entalpi konstan. Penurunan temperatur dibagi penurunan tekanan, pada batas perubahan tekanan menuju nol, mendefinisikan koefisien Joule-Thomson $\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_H$.

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (7.39)$$

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v}. \quad (7.40)$$

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (7.41)$$

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R. \quad (7.42)$$

$$C_p = C_v, \quad (7.43)$$

$$C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + V dp. \quad (7.44)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V, \quad (7.45)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V \quad (\text{solids and liquids}). \quad (7.46)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (7.47)$$

$$\bar{H} = \bar{U} + RT. \quad (7.48)$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H. \quad (7.49)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -C_p \mu_{JT}. \quad (7.50)$$

Bila μ_{JT} positif, penurunan tekanan menurunkan temperatur; bila negatif, gas memanaskan saat mengembang. Untuk setiap gas nyata terdapat temperatur inversi yang memisahkan kedua perilaku. Gas ideal mempunyai $\mu_{JT} = 0$ karena entalpinya hanya bergantung pada temperatur. Efek Joule-Thomson digunakan dalam pencairan gas dan pendinginan. Demonstrasi dengan tabung nitrogen bertekanan dapat menghasilkan lapisan es pada katup, tetapi tidak boleh dilakukan dengan hidrogen atau oksigen karena bahaya kebakaran atau ledakan.

Persamaan termodinamika menghubungkan μ_{JT} dengan C_p , volume molar, dan koefisien pemuaian termal. Data μ_{JT} memberi akses eksperimen kepada $(\partial H/\partial p)_T$ dan memungkinkan perubahan entalpi akibat tekanan dihitung.

7.16 PERUBAHAN KEADAAN ADIABATIK

Dalam perubahan adiabatik tidak ada kalor yang melintasi batas, $Q = 0$. Hukum pertama menjadi $dU = -\delta W$. Pada ekspansi, sistem menghasilkan kerja dan energinya berkurang; pada kompresi, kerja dimusnahkan di lingkungan dan energi sistem bertambah. Jika hanya kerja ekspansi yang terjadi, gabungan diferensial energi dengan hubungan p-V-T menghasilkan persamaan lintasan adiabatik umum.

$$dU = -\delta W, \quad (7.51)$$

$$\Delta U = -W. \quad (7.52)$$

$$dU = -P_{op} dV, \quad (7.53)$$

$$C_v dT = -P_{op} dV, \quad (7.54)$$

$$C_v dT = -p dV. \quad (7.55)$$

$$C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.56)$$

Temperatur akhir proses adiabatik bergantung pada lintasan dan tekanan lawan. Ekspansi satu tahap, ekspansi bertahap, dan ekspansi reversibel dari keadaan awal yang sama ke tekanan akhir yang sama dapat menghasilkan temperatur akhir serta kerja yang berbeda. Proses reversibel menghasilkan kerja ekspansi maksimum dan karenanya penurunan temperatur terbesar.

7.16.1 Kasus Khusus: Perubahan Keadaan Adiabatik Gas Ideal

Untuk gas ideal, U hanya bergantung pada T dan $dU = C_v dT$. Pada proses adiabatik reversibel, $\delta W = p dV = nRT dV/V$. Integrasi dengan kapasitas kalor konstan menghasilkan hubungan antara T dan V , antara p dan V , serta antara T dan p . Dengan $\gamma = C_p/C_v$, bentuk yang lazim adalah $TV^{(\gamma-1)} = \text{konstan}$ dan $pV^\gamma = \text{konstan}$.

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}. \quad (7.57)$$

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}, \quad (7.58)$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma. \quad (7.59)$$

$$\Delta H = Q_p, \quad (7.60)$$

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}. \quad (7.61)$$

$$\Delta H = [2\bar{H}(\text{Fe}, s) + 3\bar{H}(\text{H}_2\text{O}, l)] - [\bar{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) + 3\bar{H}(\text{H}_2, g)]. \quad (7.62)$$

$$\bar{H}(\text{H}_2\text{O}, l) = \bar{H}(\text{H}_2, g) + \frac{1}{2}\bar{H}(\text{O}_2, g) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, l) \quad (7.63)$$

$$\bar{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) = 2\bar{H}(\text{Fe}, s) + \frac{3}{2}\bar{H}(\text{O}_2, g) + \Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, s)$$

$$\bar{H}(\text{compound}) = \Sigma H(\text{elements}) + \Delta H_f(\text{compound}), \quad (7.64)$$

$$\Delta H = 3\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) \quad (7.65)$$

Hubungan tersebut hanya berlaku untuk gas ideal, proses adiabatik reversibel, dan kapasitas kalor yang dianggap konstan. Untuk perubahan hingga yang tidak memenuhi syarat ini, hukum pertama harus diterapkan langsung dengan persamaan keadaan serta ketergantungan kapasitas kalor yang sesuai.

CONTOH 7.3 Gas ideal dengan $C_v = 3R/2$ diekspansikan secara adiabatik melawan tekanan lawan konstan sampai volumenya dua kali semula. Tentukan kerja, ΔU , ΔH , dan temperatur akhir.

Karena $Q = 0$, $\Delta U = -W$. Tekanan lawan sama dengan tekanan akhir, dan persamaan gas ideal menghubungkan keadaan akhir dengan volume dua kali keadaan awal. Penyelesaian simultan memberikan temperatur akhir; selanjutnya W , ΔU , dan ΔH dihitung dari C_v serta C_p .

7.17 CATATAN TENTANG Pengerjaan Soal

Dalam soal termodinamika, pertama-tama tentukan sistem, batas, keadaan awal, keadaan akhir, dan lintasan. Tuliskan semua pembatasan proses: isothermal, isobarik, isokhorik, adiabatik, reversibel, satu tahap, atau bertahap. Jangan memilih persamaan hanya karena memuat simbol yang dicari; pastikan semua syarat berlakunya terpenuhi.

Skema kerja yang berguna adalah: (1) tulis hukum pertama dengan konvensi tanda yang digunakan; (2) tentukan apakah ada kalor dan jenis kerja; (3) gunakan persamaan keadaan; (4) hubungkan ΔU atau ΔH dengan kapasitas kalor; dan (5) periksa satuan serta tanda hasil. Kerja positif berarti dihasilkan di lingkungan, kalor positif berarti diserap sistem dari lingkungan.

$$\bar{H}^\circ = \bar{H}(T, 1 \text{ atm}). \quad (7.66)$$

Persamaan (7.66) merangkum bentuk yang berguna untuk menganalisis perubahan keadaan dengan sifat-sifat terukur. Hasil harus diuji secara fisik: ekspansi adiabatik gas ideal biasanya mendinginkan gas, kompresi memanaskannya, dan kerja siklus irreversibel tidak boleh melampaui batas reversibel.

7.18 PENERAPAN HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA PADA REAKSI KIMIA

Untuk reaksi kimia, sistem mula-mula berisi pereaksi dan akhirnya berisi produk. Pada temperatur dan tekanan tetap, kalor reaksi sama dengan perubahan entalpi. Persamaan kimia harus menyatakan jumlah mol dan keadaan agregasi setiap zat karena entalpi bergantung pada keduanya.

$$\bar{H}_T^\circ = \bar{H}_{298}^\circ + \int_{298}^T \bar{C}_p^\circ dT, \quad (7.67)$$

$$\bar{H}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}. \quad (7.68)$$

$$\bar{H}^{\circ}(\text{CH}_4, \text{g}) = \bar{H}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\bar{H}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{\text{comb}}^{\circ}. \quad (7.69)$$

Entalpi reaksi didefinisikan sebagai jumlah entalpi molar produk, masing-masing dikalikan koefisien stoikiometrinya, dikurangi jumlah yang sama untuk pereaksi. Tanda positif menyatakan reaksi endotermik, sedangkan tanda negatif menyatakan reaksi eksotermik menurut konvensi kalor buku sumber.

7.19 REAKSI PEMBENTUKAN

Reaksi pembentukan adalah reaksi yang menghasilkan satu mol senyawa dari unsur-unsurnya dalam bentuk acuan yang ditentukan pada temperatur dan tekanan yang sama. Perubahan entalpinya disebut entalpi pembentukan. Keadaan agregasi dan bentuk alotrop unsur harus ditulis dengan jelas; misalnya karbon grafit dan karbon intan bukan keadaan acuan yang sama.

Entalpi pembentukan menjadi dasar yang nyaman untuk menyusun entalpi semua zat. Jika entalpi pembentukan pereaksi dan produk diketahui, entalpi reaksi dihitung sebagai jumlah entalpi pembentukan produk dikurangi jumlah entalpi pembentukan pereaksi, dengan koefisien stoikiometri sebagai pengali.

CONTOH 7.4 Gunakan data entalpi pembentukan standar untuk menghitung kalor suatu reaksi.

Setiap nilai ΔH_f° dikalikan koefisien zatnya dalam persamaan reaksi. Jumlah untuk produk dikurangi jumlah untuk pereaksi. Unsur dalam keadaan acuan memiliki nilai konvensional nol.

7.20 NILAI KONVENSIONAL ENTALPI MOLAR

Nilai mutlak entalpi molar tidak dapat diukur; hanya perbedaan entalpi yang dapat diamati. Oleh karena itu diperlukan titik nol konvensional. Entalpi standar unsur dalam bentuk stabilnya pada 298,15 K dan tekanan standar ditetapkan sama dengan nol. Penetapan ini tidak menyatakan bahwa unsur tersebut tidak mempunyai energi; ini hanya memilih acuan.

Simbol derajat menyatakan keadaan standar. Dengan acuan ini, entalpi pembentukan standar suatu senyawa sama dengan entalpi molar standarnya pada 298,15 K. Nilai pada temperatur lain dapat diperoleh dengan mengintegrasikan kapasitas kalor dari temperatur acuan dan memasukkan perubahan fase yang terjadi di antaranya.

7.21 PENENTUAN KALOR PEMBENTUKAN

Kalor pembentukan dapat ditentukan langsung bila unsur-unsur bereaksi bersih menghasilkan satu produk. Banyak senyawa tidak dapat disintesis langsung dengan

cara ini, sehingga nilai pembentukannya ditentukan secara tidak langsung dari kalor pembakaran atau rangkaian reaksi lain yang diketahui.

Kalorimetri mengukur kalor reaksi pada kondisi tertentu. Setelah dikoreksi terhadap keadaan standar, jumlah mol, kerja pV, dan temperatur, data tersebut digabungkan secara aljabar untuk memperoleh entalpi pembentukan. Ketelitian hasil bergantung pada kemurnian bahan, kelengkapan reaksi, koreksi kalorimeter, dan ketepatan data zat pembanding.

7.22 URUTAN REAKSI: HUKUM HESS

Karena entalpi adalah fungsi keadaan, perubahan entalpi total hanya bergantung pada keadaan awal dan akhir, tidak pada urutan tahap reaksi. Jika suatu reaksi dapat ditulis sebagai jumlah beberapa reaksi, entalpi reaksi total adalah jumlah aljabar entalpi tahap-tahap itu. Inilah hukum Hess tentang penjumlahan kalor yang konstan.

Persamaan reaksi dapat dibalik, yang membalik tanda ΔH , atau dikalikan suatu faktor, yang mengalikan ΔH dengan faktor yang sama. Dengan aturan ini, reaksi yang sulit diukur dapat dibangun dari reaksi pembakaran, pembentukan, pelarutan, atau transformasi lain yang datanya tersedia.

7.23 KALOR PELARUTAN DAN PENGECERAN

Kalor pelarutan adalah perubahan entalpi ketika satu mol zat terlarut dilarutkan dalam sejumlah pelarut tertentu. Notasi seperti $\text{HCl} \cdot n\text{Aq}$ menyatakan satu mol HCl dalam n mol air. Nilai kalor pelarutan bergantung pada konsentrasi akhir, sehingga jumlah air harus selalu dinyatakan.

Ketika n bertambah, kalor pelarutan mendekati nilai batas untuk larutan encer tak berhingga. Selisih antara kalor pelarutan pada dua konsentrasi memberikan kalor pengenceran, yaitu entalpi yang menyertai penambahan pelarut pada larutan. Kalor pengenceran bergantung pada konsentrasi awal dan jumlah pelarut yang ditambahkan.

Kalor pembentukan larutan adalah entalpi reaksi pembentukan larutan dari unsur-unsurnya dengan pelarut dianggap memiliki entalpi nol. Kalor pelarutan yang dibahas di sini adalah kalor pelarutan integral, berbeda dari kalor pelarutan diferensial yang dibahas kemudian dalam buku sumber.

7.24 KALOR REAKSI PADA VOLUME KONSTAN

Jika pereaksi atau produk berupa gas, reaksi kalorimetris sering dilakukan dalam bom tertutup. Sistem mula-mula dan akhirnya mempunyai volume sama, bukan

tekanan sama. Kalor yang diukur pada volume konstan sama dengan perubahan energi, $Q_v = \Delta U$.

$$Q_v = \Delta U \quad (7.70)$$

$$\Delta H = \Delta U + (p' - p)V. \quad (7.71)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (7.72)$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT. \quad (7.73)$$

Dengan menerapkan $H = U + pV$ pada keadaan awal dan akhir, diperoleh $\Delta H = \Delta U + (p' - p)V$. Bila gas dianggap ideal, $pV = nRT$ dan perbedaan itu menjadi $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$, dengan Δn sama dengan jumlah mol gas produk dikurangi jumlah mol gas pereaksi. Persamaan ini mengubah hasil kalorimeter bom menjadi kalor reaksi tekanan konstan.

Secara ketat, koreksi tekanan dan ketidakidealan dapat diperlukan untuk pengukuran presisi. Untuk banyak reaksi pada kondisi biasa, koreksi ΔnRT sudah memadai.

CONTOH 7.5 Pembakaran asam benzoat dalam kalorimeter bom menghasilkan tujuh mol $\text{CO}_2(\text{g})$ dan tiga mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ dari satu mol asam benzoat dan $15/2$ mol $\text{O}_2(\text{g})$.

Jumlah mol gas berubah sebesar $7 - 15/2 = -1/2$. Pada 298,15 K, $Q_p = Q_v + \Delta nRT = Q_v - 1,239 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hanya spesies gas yang dihitung dalam Δn .

7.25 KETERGANTUNGAN KALOR REAKSI PADA TEMPERATUR

Jika ΔH° suatu reaksi diketahui pada satu temperatur, nilainya pada temperatur lain dapat dihitung dari kapasitas kalor semua pereaksi dan produk. Mendiferensialkan definisi entalpi reaksi terhadap temperatur memberi $d\Delta H^\circ/dT = \Delta C_p^\circ$, yaitu jumlah kapasitas kalor produk dikurangi jumlah kapasitas kalor pereaksi, masing-masing dikalikan koefisien stoikiometri.

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta C_p^\circ. \quad (7.74)$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT. \quad (7.75)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots, \quad (7.76)$$

Integrasi dari temperatur acuan T_0 ke T menghasilkan persamaan Kirchhoff, $\Delta H^\circ T = \Delta H^\circ T_0 + \text{integral } \Delta C_p^\circ dT$. Jika ada perubahan keadaan agregasi dalam selang temperatur, entalpi transisinya harus ditambahkan. Untuk rentang kecil, C_p dapat dianggap konstan. Untuk rentang besar, kapasitas kalor dinyatakan sebagai fungsi polinomial temperatur.

CONTOH 7.6 Hitung ΔH° pada 85 °C untuk $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, dengan $\Delta H^\circ_{298} = -33,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ dan data C_p yang diberikan.

Dari data diperoleh $\Delta C_p^\circ = 85,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Karena $85^\circ\text{C} = 358 \text{ K}$, koreksi temperatur adalah $85,9(358-298) = 5,15 \text{ kJ mol}^{-1}$. Maka $\Delta H^\circ_{358} = -28,14 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabel 7.1 Kapasitas kalor gas sebagai fungsi temperatur, $C_p/R = a + bT + cT^2 + dT^3$; rentang 300–1500 K.

Zat	a	$b/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$c/10^{-7} \text{ K}^{-2}$	$d/10^{-9} \text{ K}^{-3}$
H ₂	3,4958	-0,1006	2,419	
O ₂	3,0673	1,6371	-5,118	
Cl ₂	3,8122	1,2200	-4,856	
Br ₂	4,2385	0,4901	-1,789	
N ₂	3,2454	0,7108	-0,406	
CO	3,1916	0,9241	-1,410	
HCl	3,3876	0,2176	1,860	
HBr	3,3100	0,4805	0,796	
NO	3,5326	-0,186	12,81	-0,547
CO ₂	3,205	5,083	-17,13	
H ₂ O	3,633	1,195	1,34	
NH ₃	3,114	3,969	-3,66	
H ₂ S	3,213	2,870	-6,09	
SO ₂	3,093	6,967	-45,81	1,035
CH ₄	1,701	9,080	-21,64	
C ₂ H ₆	1,131	19,224	-55,60	
C ₂ H ₄	1,424	14,393	-43,91	
C ₂ H ₂	3,689	6,352	-19,57	
C ₃ H ₈	1,213	28,782	-88,23	
C ₃ H ₆	1,637	22,703	-69,14	
C ₃ H ₄	3,187	15,595	-47,59	
C ₆ H ₆	-0,206	39,061	-133,00	
C ₆ H ₅ CH ₃	0,290	47,048	-157,14	
C(grafit)	-0,637	7,049	-51,99	1,384

Catatan kaki sumber: Data Tabel 7.1 dihitung dari kompilasi H. M. Spencer, J. L. Justice, dan G. N. Flanagan sebagaimana dicantumkan dalam sumber.

CONTOH 7.7 Hitung kalor reaksi pada 1000 °C (1273 K) untuk $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$.

Dengan $\Delta H^\circ_{298} = -92,312 \text{ kJ mol}^{-1}$ dan polinomial C_p pada Tabel 7.1, diperoleh integral ΔC_p° dari 298 sampai 1273 K sebesar $-2,600 \text{ kJ mol}^{-1}$. Jadi $\Delta H^\circ_{1273} = -94,912 \text{ kJ mol}^{-1}$. Semua zat, termasuk unsur, harus dimasukkan dalam koreksi kapasitas kalor.

7.26 ENTALPI IKATAN

Entalpi ikatan didefinisikan dari atomisasi molekul gas. Untuk $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H^\circ_{298} = 498,34 \text{ kJ mol}^{-1}$; nilai ini adalah entalpi ikatan $\text{O}=\text{O}$ dalam molekul oksigen. Untuk $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$, $\Delta H^\circ_{298} = 926,98 \text{ kJ mol}^{-1}$, sehingga entalpi ikatan rata-rata $\text{O}-\text{H}$ adalah $463,49 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Jika semua ikatan ekuivalen, seperti dalam H_2O , NH_3 , atau CH_4 , pembagian entalpi atomisasi dengan jumlah ikatan bersifat langsung. Untuk molekul dengan lebih dari satu jenis ikatan, seperti H_2O_2 , diperlukan asumsi bahwa ikatan yang sama memiliki entalpi rata-rata yang dapat dipindahkan dari molekul pembanding. Dengan mengurangkan dua entalpi ikatan $\text{O}-\text{H}$ air dari entalpi atomisasi H_2O_2 , diperoleh kekuatan perkiraan ikatan tunggal $\text{O}-\text{O}$ sekitar 144 kJ mol^{-1} .

Tabel 7.2 Kalor pembentukan atom gas pada 25 °C.

Atom	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	Atom	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	Atom	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
O	249,17	Br	111,86	N	472,68
H	217,997	I	106,762	P	316,5
F	79,39	S	276,98	C	716,67
Cl	121,302	Se	202,4	Si	450

7.26.1 Energi Ikatan

Energi ikatan mengacu pada perubahan energi dalam, bukan entalpi, dan biasanya dinyatakan untuk molekul pada 0 K. Dengan menganggap gas ideal, $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$. Untuk $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$, pada 298 K diperoleh $\Delta U = 495,86 \text{ kJ mol}^{-1}$. Koreksi kapasitas kalor dari 298 K ke 0 K memberikan energi ikatan keadaan dasar sekitar $494,62 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Perbedaan antara entalpi ikatan pada 25 °C dan energi ikatan pada 0 K biasanya kurang dari satu persen. Walaupun kecil, perbedaan konseptualnya penting: entalpi ikatan memasukkan pengaruh pV dan eksitasi termal, sedangkan energi ikatan 0 K mengacu pada molekul di keadaan dasar.

7.27 PENGUKURAN KALORIMETRIS

Kalorimeter menghubungkan besaran yang benar-benar diukur dengan kalor reaksi. Dalam kalorimeter adiabatik, bejana dianggap terisolasi sempurna sehingga $Q_p = \Delta H = 0$ untuk sistem keseluruhan. Reaksi mengubah pereaksi R pada T_1 menjadi produk P, dan kalorimeter K beserta produk kemudian berubah temperatur dari T_1 ke T_2 .

$$\Delta H = Q_p = 0. \quad (7.77)$$

$$\Delta H_{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} [C_p(K) + C_p(P)] dT. \quad (7.78)$$

$$dU = dQ - p dV - dW_{el}. \quad (7.79)$$

Karena entalpi total sistem keseluruhan tidak berubah, entalpi reaksi pada T_1 sama dengan negatif entalpi pemanasan kalorimeter dan produk dari T_1 ke T_2 . Kapasitas kalor kalorimeter ditentukan melalui kalibrasi, biasanya dengan memasukkan energi listrik yang diketahui atau membakar zat standar.

Kalorimeter bom bekerja pada volume konstan. Setelah reaksi, kenaikan temperatur dikonversi menjadi Q_v melalui kapasitas kalor total; selanjutnya Q_v dikoreksi menjadi Q_p dengan ΔnRT . Koreksi lain dapat mencakup pembentukan asam, penguapan, kawat penyalu, dan ketidakidealan gas.

Kalibrasi listrik dilakukan dengan mengalirkan arus melalui hambatan selama waktu terukur. Kerja listrik adalah hasil kali arus, beda potensial, dan waktu. Bila kerja listrik dimasukkan pada tekanan konstan, hukum pertama memperoleh suku kerja listrik tambahan sebagaimana ditunjukkan dalam Persamaan (7.79).

PERTANYAAN

- 7.1 Apakah perbedaan antara energi dan kalor; antara energi dan kerja; serta antara kalor dan kerja?
- 7.2 Sebagian buku mendefinisikan kerja W' positif ketika suatu beban turun di lingkungan, yaitu ketika lingkungan melakukan kerja pada sistem. Bagaimana hukum pertama dinyatakan dalam Q dan W' ? Jelaskan tanda di depan W' .
- 7.3 Penyimpangan kerja ekspansi nyata dari kerja ekspansi reversibel berorde $u_p/(\bar{u})$, dengan $\bar{u}$ laju molekul rata-rata dan u_p laju piston. Berapakah laju piston yang diperlukan agar penyimpangannya 10% dari rumus kerja reversibel?
- 7.4 Mengapa entalpi merupakan besaran yang berguna?
- 7.5 Untuk proses tekanan konstan, $\Delta H = Q_p$. Apakah ini berarti Q_p merupakan fungsi keadaan? Mengapa?
- 7.6 Apakah penafsiran molekuler dari ketergantungan energi termodinamik pada volume?

- 7.7 Apakah hubungan antara hukum Hess dan kenyataan bahwa entalpi merupakan fungsi keadaan?
- 7.8 Mengapa C_p lebih besar daripada C_v untuk gas ideal? Berikan penjelasan molekuler.
- 7.9 Mengapa integral kapasitas kalor diperlukan untuk perhitungan ΔH° yang teliti?
- 7.10 ΔU untuk sebagian besar reaksi kimia berada pada kisaran 200–400 kJ mol⁻¹. Pada tingkat ketelitian 10%, adakah perbedaan berarti antara ΔH dan ΔU ?

SOAL

Sebelum mengerjakan soal-soal berikut, bacalah Bagian 7.17.

- 7.1 Satu mol gas ideal mengalami beberapa perubahan keadaan; $C_v = 12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Tentukan perubahan temperatur untuk setiap proses: (a) 512 J kalor mengalir keluar dan 134 J kerja dimusnahkan; (b) 500 J kalor mengalir masuk dan 500 J kerja dihasilkan; (c) tidak ada kalor masuk dan 126 J kerja dimusnahkan.
- 7.2 Dalam suatu perubahan keadaan, 44 J kerja dimusnahkan dan energi dalam meningkat 170 J. Jika temperatur sistem naik 10 K, berapakah kapasitas kalor sistem?
- 7.3 Tiga mol gas ideal mengembang secara isothermal melawan tekanan lawan konstan 100 kPa dari 20 dm³ menjadi 60 dm³. Hitung Q , W , ΔU , dan ΔH .
- 7.4 (a) Tiga mol gas ideal pada 27 °C mengembang isothermal dan reversibel dari 20 dm³ menjadi 60 dm³. Hitung Q , W , ΔU , dan ΔH . (b) Hitung besaran yang sama jika gas tersebut dikompresi isothermal dan reversibel dari 60 dm³ menjadi 20 dm³.
- 7.5 Tiga mol gas ideal dikompresi secara isothermal dari 60 L menjadi 20 L dengan tekanan lawan konstan 5 atm. Hitung Q , W , ΔU , dan ΔH .
- 7.6 Turunkan persamaan kerja yang dihasilkan pada ekspansi isothermal reversibel dari V_1 ke V_2 untuk gas dengan persamaan keadaan $pV = RT + (bRT - a)/V$.
- 7.7 Satu mol gas van der Waals pada 300 K mengembang isothermal dan reversibel dari 20 dm³ menjadi 60 dm³; $a = 0,556 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$, $b = 0,064 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, dan $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$. Hitung W , Q , ΔU , dan ΔH .
- 7.8 Satu mol gas ideal berada pada tekanan konstan $p_{\text{op}} = p = 200 \text{ kPa}$. Temperatur berubah dari 100 °C menjadi 25 °C; $C_v = 3R/2$. Hitung W , Q , ΔU , dan ΔH .
- 7.9 Satu mol gas ideal dengan $C_v = 20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ berubah pada volume konstan dari 0 °C menjadi 75 °C. Hitung Q , W , ΔU , dan ΔH .

- 7.10 Hitung ΔH dan ΔU untuk perubahan satu mol gas ideal dari 27°C dan 1 atm menjadi 327°C dan 17 atm; $C_p = 20,9 + 0,042T \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- 7.11 Gas ideal mengalami ekspansi politropik reversibel dengan $pV^n = C$; C dan n konstan, $n > 1$. (a) Hitung W untuk satu mol gas yang mengembang dari V_1 ke V_2 jika $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 200 \text{ K}$, dan $n = 2$. (b) Jika $C_v = 5R/2$, hitung Q , ΔU , dan ΔH .
- 7.12 Pada 25°C , koefisien muai termal air $\alpha = 2,07 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ dan densitasnya $0,9970 \text{ g cm}^{-3}$. Temperatur 200 g air dinaikkan dari 25°C ke 50°C pada tekanan tetap 101 kPa. (a) Hitung W . (b) Dengan $C_p = 75,30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, hitung Q , ΔH , dan ΔU .
- 7.13 Satu mol gas ideal dikompresi adiabatik satu tahap melawan tekanan lawan konstan 1,00 MPa. Mula-mula gas pada 27°C dan 0,100 MPa; tekanan akhir 1,00 MPa. Hitung temperatur akhir, Q , W , ΔU , dan ΔH untuk: (1) gas monoatomik, $C_v = 3R/2$; (2) gas diatomik, $C_v = 5R/2$. Bagaimana hasil berubah jika digunakan n mol?
- 7.14 Satu mol gas ideal pada 27°C dan 0,100 MPa dikompresi adiabatik dan reversibel sampai 1,00 MPa. Hitung temperatur akhir, Q , W , ΔU , dan ΔH untuk dua nilai C_v seperti Soal 7.13.
- 7.15 Satu mol gas ideal pada 27°C dan 1,00 MPa mengembang adiabatik melawan tekanan lawan konstan 0,100 MPa sampai tekanan akhir 0,100 MPa. Hitung temperatur akhir, Q , W , ΔU , dan ΔH untuk $C_v = 3R/2$ dan $C_v = 5R/2$.
- 7.16 Satu mol gas ideal pada 27°C dan 1,0 MPa mengembang adiabatik dan reversibel sampai 0,100 MPa. Hitung temperatur akhir, Q , W , ΔU , dan ΔH untuk $C_v = 3R/2$ dan $C_v = 5R/2$.
- 7.17 Dalam ekspansi adiabatik satu mol gas ideal dari 25°C , kerja yang dihasilkan 1200 J. Jika $C_v = 3R/2$, hitung temperatur akhir, Q , W , ΔU , dan ΔH .
- 7.18 Satu mol gas ideal dengan $C_v = 5R/2$ mengembang adiabatik sampai temperaturnya turun dari 20°C menjadi 10°C . Hitung Q , W , ΔU , dan ΔH .
- 7.19 Ban mobil berisi udara pada tekanan total 320 kPa dan 20°C . Katup dilepas sehingga udara mengembang adiabatik melawan tekanan luar konstan 100 kPa sampai tekanan di dalam dan luar sama. Anggap udara gas ideal dengan $C_v = 5R/2$. Hitung temperatur akhir, Q , W , ΔU , dan ΔH per mol gas di dalam ban.
- 7.20 Botol pada $21,0^\circ\text{C}$ berisi gas ideal pada 126,4 kPa. Sumbat dibuka; gas mengembang adiabatik melawan tekanan atmosfer 101,9 kPa dan sebagian keluar. Ketika tekanan menjadi 101,9 kPa, botol segera ditutup. Gas yang mendingin kemudian memanaskan kembali ke $21,0^\circ\text{C}$. Berapakah tekanan

akhirnya untuk (a) gas monoatomik, $C_v/R = 3/2$; (b) gas diatomik, $C_v/R = 5/2$?

- 7.21 Metode Clement-Desormes pada Soal 7.20 digunakan menentukan γ . Dalam eksperimen, tekanan awal $p_1 = 151,2$ kPa, tekanan lingkungan $p_2 = 100,8$ kPa, dan tekanan akhir setelah kesetimbangan temperatur $p_3 = 116,3$ kPa. Hitung γ dengan menganggap gas ideal.
- 7.22 Satu mol gas ideal dengan $C_v = 5R/2$ dikompresi adiabatik sehingga temperatur naik dari 20°C menjadi 50°C . Hitung Q , W , ΔU , dan ΔH .
- 7.23 Satu mol gas ideal dengan $C_v = 5R/2$, mula-mula 25°C dan 100 kPa, dikompresi adiabatik menggunakan tekanan lawan konstan yang sama dengan tekanan akhir sampai temperatur 325°C . Hitung tekanan akhir, Q , W , ΔU , dan ΔH .
- 7.24 Satu mol gas ideal dengan $C_v = 3R/2$, mula-mula 20°C dan $1,0$ MPa, mengalami dua tahap. Untuk tiap tahap dan keseluruhan, hitung Q , W , ΔU , dan ΔH : (a) ekspansi isothermal reversibel sampai volume menjadi dua kali; (b) dari keadaan akhir tahap I, volume dipertahankan dan temperatur dinaikkan menjadi 80°C .
- 7.25 Satu mol gas ideal dengan $C_v = 5R/2$ mengalami dua perubahan: (a) dari 25°C dan 100 kPa, gas mengembang isothermal melawan tekanan konstan 20 kPa sampai volumenya dua kali; (b) kemudian didinginkan pada volume konstan dari 25°C menjadi -25°C . Hitung Q , W , ΔU , dan ΔH untuk masing-masing tahap dan keseluruhannya.
- 7.26 (a) Gas ideal mengembang satu tahap melawan tekanan lawan konstan dari T, p_1, V_1 ke T, p_2, V_2 . Berapakah massa terbesar M yang dapat diangkat setinggi h ? (b) Sistem dikembalikan melalui kompresi satu tahap; berapakah massa terkecil M' yang harus turun setinggi h ? (c) Berapakah massa bersih yang turun dalam siklus? (d) Hitung semuanya jika $h = 10$ cm, $p_1 = 1,0$ MPa, $p_2 = 0,50$ MPa, $T = 300$ K, dan $n = 1$ mol.
- 7.27 Satu mol gas ideal mengembang dua tahap dari T, p_1, V_1 ke T, p_2, V_2 . Tahap pertama: tekanan lawan p' konstan, $V_1 \rightarrow V'$; tahap kedua: tekanan lawan p_2 konstan, $V' \rightarrow V_2$. Titik p', V' terletak pada isotherm T . (a) Rumuskan kerja dalam T, p_1, p_2, p' . (b) Pada p' berapa kerja maksimum? (c) Berapakah kerja maksimumnya?
- 7.28 Kapasitas kalor PbO(s) diberikan oleh $C_p/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = 44,35 + 1,67 \times 10^{-3}T$. Hitung perubahan entalpi PbO ketika didinginkan pada tekanan konstan dari 500 K ke 300 K.
- 7.29 Dengan C_p oksigen pada Tabel 7.1, hitung Q , W , ΔU , dan ΔH per mol O_2 untuk: (a) tekanan konstan, $100^\circ\text{C} \rightarrow 300^\circ\text{C}$; (b) volume konstan, $100^\circ\text{C} \rightarrow 300^\circ\text{C}$.

- 7.30 Koefisien Joule-Thomson gas van der Waals adalah $\mu_{JT} = [(2a/RT) - b]/C_p$. Hitung ΔH untuk kompresi isothermal satu mol N_2 pada 300 K dari 1 atm ke 500 atm; $a = 0,136 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ dan $b = 0,0391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 7.31 Titik didih $N_2 = -196 \text{ }^\circ\text{C}$ dan $C_p = 7R/2$. Dengan konstanta van der Waals dan μ_{JT} pada Soal 7.30, berapakah tekanan awal agar ekspansi Joule-Thomson satu tahap menurunkan temperatur dari $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ke titik didih, dengan tekanan akhir 1 atm?
- 7.32 Ulangi Soal 7.31 untuk NH_3 : titik didih $-34 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_p = 35,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $a = 0,423 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$, $b = 0,037 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 7.33 Untuk gas van der Waals, $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$. Satu mol gas pada $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mengembang adiabatik dan reversibel dari $20,0 \text{ dm}^3$ ke $60,0 \text{ dm}^3$; $C_v = 4,79R$, $a = 0,556 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$, $b = 64 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Hitung Q , W , ΔU , dan ΔH .
- 7.34 Satu mol gas van der Waals, dengan $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$, mengembang isothermal dari volume b (volume cair) ke $20,0 \text{ L}$. Hitung ΔU ; $a = 0,136 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ dan $b = 0,0391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 7.35 Dari data Tabel A-V, hitung ΔH°_{298} untuk: (a) $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$; (b) $H_2S(g) + 3/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$; (c) $TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow TiCl_4(l) + O_2(g)$; (d) $C(\text{grafit}) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$; (e) $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$; (f) $Fe_2O_3(s) + 2Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$; (g) $NaOH(s) + HCl(g) \rightarrow NaCl(s) + H_2O(l)$; (h) $CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$; (i) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$.
- 7.36 Dengan menganggap gas ideal, hitung ΔU°_{298} untuk setiap reaksi pada Soal 7.35.
- 7.37 Pada $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dan 1 atm diketahui kalor pembakaran (kJ mol^{-1}): $H_2(g)$ $-285,83$; $C(\text{grafit})$ $-393,51$; $C_6H_6(l)$ $-3267,62$; $C_2H_2(g)$ $-1299,58$. (a) Hitung ΔH_f° benzena cair. (b) Hitung ΔH° untuk $3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$.
- 7.38 Pada $25 \text{ }^\circ\text{C}$ diketahui: $CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$, $\Delta H^\circ = -127,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $Ca(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CaO(s)$, $-635,1$; $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$, $-65,2$. Kalor pembakaran grafit $-393,51$ dan $C_2H_2(g)$ $-1299,58 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hitung kalor pembentukan $CaC_2(s)$.
- 7.39 Sebanyak $0,1265 \text{ g}$ sukrosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ dibakar dalam kalorimeter bom. Sesudah reaksi, untuk menghasilkan kenaikan temperatur yang sama secara listrik diperlukan $2082,3 \text{ J}$. (a) Hitung kalor pembakaran sukrosa. (b) Dari kalor pembakaran dan data Tabel A-V, hitung kalor pembentukannya. (c) Jika kenaikan temperatur $1,743 \text{ }^\circ\text{C}$, berapakah kapasitas kalor kalorimeter beserta isinya?
- 7.40 Jika $3,0539 \text{ g}$ etanol cair C_2H_5OH dibakar sempurna pada $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dalam kalorimeter bom, kalor yang dilepas $90,447 \text{ kJ}$. (a) Hitung ΔH° pembakaran

- molar etanol. (b) Dengan $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -393,51$ dan $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$, hitung ΔH_f° etanol.
- 7.41 Dari data 25°C : $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{grafit}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$, $\Delta H^\circ = 492,6$; $\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{grafit}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$, $155,8$; $\text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $-393,51$; $\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $-282,98 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hitung kalor pembentukan standar $\text{FeO}(\text{s})$ dan $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.
- 7.42 Pada 25°C diketahui $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H^\circ = 498,34 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{g})$, $416,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; dan $\Delta H_f^\circ[\text{FeO}(\text{s})] = -272 \text{ kJ mol}^{-1}$. (a) Hitung ΔH° untuk $\text{Fe}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{FeO}(\text{s})$. (b) Anggap gas ideal dan hitung ΔU° reaksi; negatifnya, $+933 \text{ kJ mol}^{-1}$, adalah energi kohesi kristal.
- 7.43 Pada 25°C , $\Delta H_f^\circ \text{SO}_2(\text{g}) = -296,81$ dan $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diketahui $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{FeS}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -137,0$; dan $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$, $-562,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hitung kalor pembentukan $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ dan $\text{FeS}_2(\text{s})$.
- 7.44 Pada 25°C tersedia data $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{FeS}_2(\text{s})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{S}(\text{rombik})$, $\text{SO}_2(\text{g})$, termasuk $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}_2\text{O}_3] = -824,2$, $\Delta H_f^\circ[\text{SO}_2] = -296,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ dan C_p/R masing-masing sebagaimana sumber. Untuk $2\text{FeS}_2(\text{s}) + 11/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{SO}_2(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -1655 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hitung $\Delta H_f^\circ \text{FeS}_2(\text{s})$ pada 300°C .
- 7.45 (a) Dari Tabel A-V hitung kalor penguapan air pada 25°C . (b) Hitung kerja penguapan satu mol air pada 25°C dan 1 atm . (c) Hitung ΔU penguapan. (d) Dengan C_p uap air $33,577$ dan air cair $75,291 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, hitung kalor penguapan pada 100°C .
- 7.46 Pada 1000 K diketahui ΔH° pembentukan $\text{NH}_3(\text{g}) = -123,77 \text{ kJ mol}^{-1}$ untuk reaksi stoikiometrik yang diberikan; C_p/R : $\text{N}_2 = 3,502$, $\text{H}_2 = 3,466$, $\text{NH}_3 = 4,217$. Hitung kalor pembentukan NH_3 pada 300 K .
- 7.47 Untuk $\text{C}(\text{grafit}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, $\Delta H_{298}^\circ = 131,28 \text{ kJ mol}^{-1}$. $C_p/(J K^{-1} \text{ mol}^{-1})$: grafit $8,53$; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $33,58$; $\text{CO}(\text{g})$ $29,12$; $\text{H}_2(\text{g})$ $28,82$. Hitung ΔH° pada 125°C .
- 7.48 Dari data Tabel A-V dan Tabel 7.1, hitung ΔH_{1000}° untuk $2\text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$.
- 7.49 Dengan C_p Tabel 7.1 dan data $1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{HBr}(\text{g})$, $\Delta H_{298}^\circ = -36,38 \text{ kJ mol}^{-1}$; serta $1/2\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow 1/2\text{Br}_2(\text{g})$, $\Delta H_{298}^\circ = 15,455 \text{ kJ mol}^{-1}$, hitung ΔH_{1000}° untuk $1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HBr}(\text{g})$.
- 7.50 Gunakan Lampiran V dan Tabel 7.1 untuk menghitung ΔH_{298}° dan ΔH_{1000}° bagi reaksi $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
- 7.51 Diketahui pembakaran $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta H_{298}^\circ = -871,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H_{373,1}^\circ = 40,656$;

- $\text{CH}_3\text{COOH(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH(g)}$, $\Delta H^\circ_{391,4} = 24,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; dan data Cp/R sumber. Hitung $\Delta H^\circ_{391,4}$ untuk $\text{CH}_3\text{COOH(g)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$.
- 7.52 Pada 25 °C diberikan data ΔH_f° dan C_p° untuk $\text{TiO}_2\text{(s)}$, $\text{Cl}_2\text{(g)}$, C(grafit) , CO(g) , dan $\text{TiCl}_4\text{(l)}$. Untuk $\text{TiO}_2\text{(s)} + 2\text{C(grafit)} + 2\text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO(g)} + \text{TiCl}_4\text{(l)}$, $\Delta H^\circ_{298} = -80 \text{ kJ mol}^{-1}$. (a) Hitung ΔH° pada 135,8 °C, titik didih TiCl_4 . (b) Hitung ΔH_f° $\text{TiCl}_4\text{(l)}$ pada 25 °C.
- 7.53 Dari kalor pelarutan pada 25 °C: $\text{HCl(g)} + 100\text{Aq} \rightarrow \text{HCl} \cdot 100\text{Aq}$, $\Delta H^\circ = -73,61$; $\text{NaOH(s)} + 100\text{Aq} \rightarrow \text{NaOH} \cdot 100\text{Aq}$, $-44,04$; $\text{NaCl(s)} + 200\text{Aq} \rightarrow \text{NaCl} \cdot 200\text{Aq}$, $+4,23 \text{ kJ mol}^{-1}$; serta kalor pembentukan HCl(g) , NaOH(s) , NaCl(s) , dan $\text{H}_2\text{O(l)}$, hitung ΔH° untuk $\text{HCl} \cdot 100\text{Aq} + \text{NaOH} \cdot 100\text{Aq} \rightarrow \text{NaCl} \cdot 200\text{Aq} + \text{H}_2\text{O(l)}$.
- 7.54 Kalor pembentukan larutan pada 25 °C (kJ mol^{-1}): $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 600\text{Aq} -890,98$; $\text{KOH} \cdot 200\text{Aq} -481,74$; $\text{KHSO}_4 \cdot 800\text{Aq} -1148,8$; $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 1000\text{Aq} -1412,98$. Hitung ΔH° untuk dua reaksi netralisasi bertahap yang menghasilkan $\text{KHSO}_4 \cdot 800\text{Aq}$ lalu $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 1000\text{Aq}$, masing-masing bersama $\text{H}_2\text{O(l)}$. Gunakan Tabel A-V untuk $\text{H}_2\text{O(l)}$.
- 7.55 Dari kalor pembentukan pada 25 °C (kJ mol^{-1}): $\text{H}_2\text{SO}_4\text{(l)} -813,99$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1\text{Aq} -841,79$; $\cdot 2\text{Aq} -855,44$; $\cdot 4\text{Aq} -867,88$; $\cdot 10\text{Aq} -880,53$; $\cdot 20\text{Aq} -884,92$; $\cdot 100\text{Aq} -887,64$; $\cdot \infty\text{Aq} -909,27$. Hitung kalor pelarutan untuk setiap larutan dan plot ΔH s terhadap fraksi mol air.
- 7.56 Dari data 25 °C: $1/2\text{H}_2\text{(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{OH(g)}$, $\Delta H^\circ = 38,95$; $\text{H}_2\text{(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$, $-241,814$; $\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{H(g)}$, $435,994$; $\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{O(g)}$, $498,34 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hitung ΔH° untuk: (a) $\text{OH(g)} \rightarrow \text{H(g)} + \text{O(g)}$; (b) $\text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow 2\text{H(g)} + \text{O(g)}$; (c) $\text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{H(g)} + \text{OH(g)}$. (d) Dengan gas ideal, hitung ΔU° ketiganya. Jelaskan kaitannya dengan energi ikatan radikal OH, energi ikatan rata-rata O–H, dan energi disosiasi ikatan O–H dalam air.
- 7.57 Dengan data Tabel A-V dan ΔH_f° senyawa gas (kJ mol^{-1}): $\text{SiF}_4 -1614,9$; $\text{SiCl}_4 -657,0$; $\text{CF}_4 -925$; $\text{NF}_3 -125$; $\text{OF}_2 -22$; $\text{HF} -271$, hitung energi ikatan tunggal Si–F, Si–Cl, C–F, N–F, O–F, dan H–F.
- 7.58 Dengan data Tabel A-V, hitung entalpi ikatan: (a) C–H dalam CH_4 ; (b) C–C tunggal dalam C_2H_6 ; (c) C=C dalam C_2H_4 ; (d) $\text{C}\equiv\text{C}$ dalam C_2H_2 .
- 7.59 Dengan data Tabel A-V, hitung entalpi ikatan rata-rata O–O dalam ozon.
- 7.60 Temperatur nyala adiabatik adalah temperatur akhir bila satu mol zat dibakar adiabatik. Dengan C_v Tabel 4.3 dan data Tabel A-V, hitung temperatur nyala adiabatik hidrogen yang dibakar dalam (a) oksigen dan (b) udara. (c) Gunakan $C_p/R = 4,0 + f(\theta_1/T) + f(\theta_2/T) + f(\theta_3/T)$ untuk uap air, dengan fungsi Einstein Persamaan (4.88) dan θ dari Tabel 4.4; hitung kembali dalam oksigen dan bandingkan.

- 7.61 Kalor pembakaran glikogen sekitar 476 kJ per mol karbon. Jika laju kehilangan energi rata-rata pria dewasa 150 W dan seluruhnya dianggap berasal dari oksidasi glikogen, berapa unit glikogen (1 mol C per unit) yang harus dioksidasi per hari?
- 7.62 Ruang kelas berukuran kira-kira 5 m×10 m×3 m, mula-mula 20 °C dan 1 atm. Ada 50 orang, masing-masing melepas energi 150 W. Anggap dinding, lantai, langit-langit, dan perabot terisolasi sempurna dan tidak menyerap kalor. Berapa lama ujian berlangsung jika kelas dibubarkan saat udara mencapai 37 °C? Untuk udara $C_p = 7R/2$; abaikan kehilangan udara.
- 7.63 Perkirakan perubahan entalpi air cair, $\bar{V} = 18,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, ketika tekanannya dinaikkan 10 atm pada temperatur konstan. Bandingkan dengan perubahan entalpi akibat kenaikan temperatur 10 °C pada tekanan konstan; $C_p = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- 7.64 Hitung temperatur akhir bila 20 g es pada -5 °C ditambahkan ke 100 g air cair pada 21 °C di dalam labu Dewar. Untuk $\text{H}_2\text{O(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$, $\Delta H^\circ = 6009 \text{ J mol}^{-1}$; $C_p \text{ es} = 37,7$ dan $C_p \text{ air cair} = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- 7.65 Dari asas ekuipartisi dan hukum pertama, hitung γ untuk gas ideal: (a) monoatomik; (b) diatomik; (c) triatomik tak linear. (d) Bandingkan dengan Tabel 4.3 untuk Ar, N₂ dan I₂, serta H₂O. (e) Berapakah nilai batas γ menurut ekuipartisi ketika jumlah atom per molekul sangat besar?
- 7.66 Dengan Persamaan (7.45) dan hukum Joule, tunjukkan bahwa untuk gas ideal $(\partial H / \partial p)_T = 0$.
- 7.67 Dari hukum gas ideal dan Persamaan (7.57), turunkan Persamaan (7.58) dan (7.59).
- 7.68 Dengan menerapkan Persamaan (7.44) pada transformasi volume konstan, tunjukkan bahwa $C_p - C_v = [V - (\partial H / \partial p)_T](\partial p / \partial T)_V$.

BAB 8

PENGANTAR HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

8.1 CATATAN UMUM

Pada Bab 6 telah disinggung bahwa semua perubahan nyata memiliki arah yang kita anggap alamiah. Sungai mengalir dari pegunungan menuju laut; pohon berbunga, berbuah, lalu menggugurkan daun; dan batang logam yang mula-mula panas pada satu ujung serta dingin pada ujung lain akhirnya mencapai temperatur seragam. Kebalikan spontan dari peristiwa-peristiwa tersebut tidak pernah diamati.

Hukum pertama termodinamika tidak menentukan arah yang disukai ini. Hukum pertama hanya mensyaratkan agar energi alam semesta sama sebelum dan sesudah perubahan. Karena itu, secara neraca energi saja, transformasi dapat dibayangkan berlangsung ke kedua arah.

Diperlukan suatu sifat sistem yang berubah ke satu arah selama perubahan alamiah dan berubah ke arah sebaliknya untuk perubahan yang tidak alamiah. Sifat itu adalah entropi, bersama beberapa fungsi yang diturunkan darinya. Sebelum mendefinisikan entropi secara matematis, karakteristik transformasi siklik perlu dipelajari terlebih dahulu.

8.2 SIKLUS CARNOT

Pada tahun 1824, insinyur Prancis Sadi Carnot menelaah prinsip perubahan energi termal atau kalor menjadi energi mekanik atau kerja. Pembahasannya didasarkan pada transformasi siklik yang kini disebut siklus Carnot. Siklus ini terdiri atas empat tahap reversibel: (1) ekspansi isothermal, (2) ekspansi adiabatik, (3) kompresi isothermal, dan (4) kompresi adiabatik.

Zat kerja dibayangkan berada dalam silinder berpiston. Pada tahap 1, silinder dicelupkan ke reservoir bertemperatur T_1 dan mengembang isothermal dari V_1 ke V_2 . Pada tahap 2, silinder diisolasi dan mengembang adiabatik dari V_2 ke V_3 sehingga temperatur turun dari T_1 ke T_2 . Pada tahap 3, sistem dikompresi isothermal pada reservoir T_2 dari V_3 ke V_4 . Pada tahap 4, sistem kembali diisolasi dan dikompresi adiabatik dari V_4 ke V_1 ; temperatur naik lagi dari T_2 ke T_1 . Sistem pun kembali tepat ke keadaan awal.

Sistem bermassa tetap yang hanya menimbulkan efek kalor dan kerja pada lingkungan disebut mesin kalor. Reservoir kalor adalah sistem bertemperatur seragam yang temperaturnya tidak berubah ketika sejumlah kalor dipindahkan masuk atau keluar.

Tabel 8.1 Keadaan dan pernyataan hukum pertama untuk siklus Carnot

Tahap	Keadaan awal	Keadaan akhir	Pernyataan hukum pertama
1	T_1, p_1, V_1	T_1, p_2, V_2	$\Delta U_1 = Q_1 - W_1$
2	T_1, p_2, V_2	T_2, p_3, V_3	$\Delta U_2 = -W_2$
3	T_2, p_3, V_3	T_2, p_4, V_4	$\Delta U_3 = Q_2 - W_3$
4	T_2, p_4, V_4	T_1, p_1, V_1	$\Delta U_4 = -W_4$

Karena perubahan energi dalam selama satu siklus adalah nol, kerja bersih sama dengan kalor bersih yang dipertukarkan. Menjumlahkan keempat tahap menghasilkan hubungan berikut.

$$W_{cy} = Q_{cy} \quad (8.1)$$

$$W_{cy} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4, \quad (8.2)$$

$$Q_{cy} = Q_1 + Q_2 \quad (8.3)$$

$$W_{cy} = Q_1 + Q_2 \quad (8.4)$$

8.3 HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

Dalam proses siklik yang berhubungan dengan banyak reservoir, kerja bersih adalah jumlah aljabar semua kalor yang ditarik dari reservoir-reservoir tersebut. Sebagian nilai Q positif dan sebagian negatif. Siklus dapat dirancang untuk menghasilkan kerja positif dengan memakai sedikitnya dua reservoir bertemperatur berbeda.

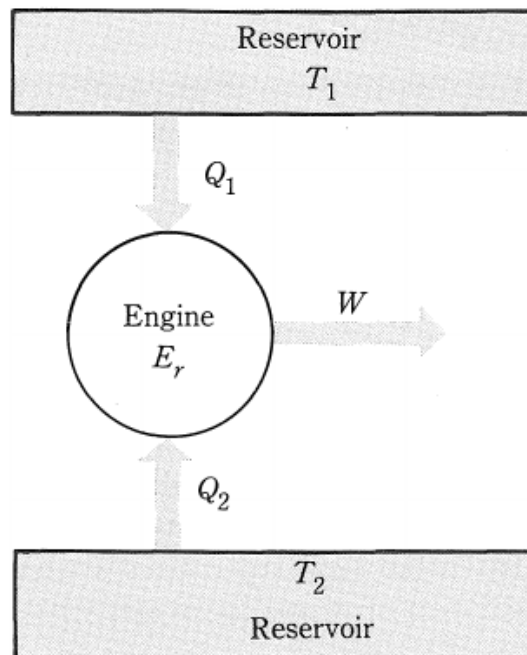
Pengalaman menunjukkan bahwa mesin siklik yang terhubung hanya kepada satu reservoir kalor tidak dapat menghasilkan kerja positif. Jika $W_{sik} = Q_1$ untuk satu reservoir bertemperatur seragam, maka W_{sik} harus negatif atau paling baik nol. Inilah pernyataan Kelvin tentang hukum kedua: mustahil bagi sistem yang bekerja dalam siklus dan terhubung pada satu reservoir kalor untuk menghasilkan sejumlah kerja positif di lingkungan.

8.4 KARAKTERISTIK SIKLUS REVERSIBEL

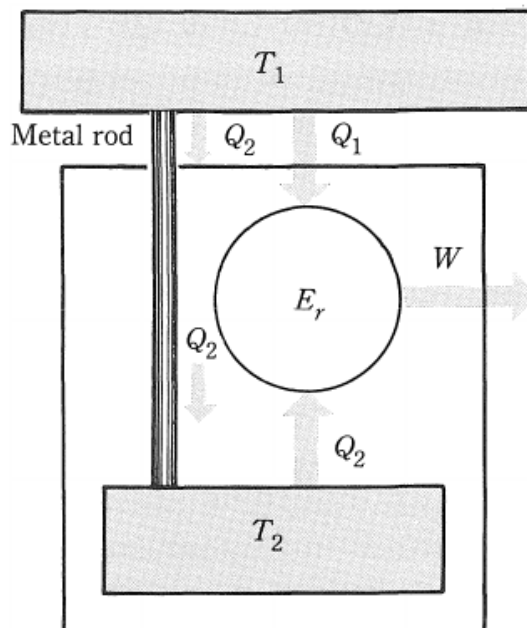
Proses siklik paling sederhana yang dapat menghasilkan kerja positif harus melibatkan sekurang-kurangnya dua reservoir dengan temperatur berbeda. Mesin Carnot merupakan prototipe mesin kalor karena sederhana dan reversibel.

Reversibilitas mengharuskan lingkungan kembali ke kondisi awal setelah siklus dijalankan sekali ke arah maju dan sekali ke arah balik. Menjalankan mesin reversibel secara terbalik mengubah tanda W , Q_1 , dan Q_2 tanpa mengubah besarnya. Dengan demikian, persamaan neraca pada siklus maju berubah menjadi persamaan yang sama dengan semua tanda dibalik pada siklus balik.

8.5 MESIN GERAK ABADI JENIS KEDUA



Gambar 8.1 Representasi skematis mesin Carnot.



Gambar 8.2 Mesin yang mustahil.

Untuk mesin Carnot dipilih $T_1 > T_2$. Hukum kedua segera mengharuskan Q_1 dan Q_2 memiliki tanda aljabar yang berlawanan. Jika keduanya positif, W juga positif. Dengan menghubungkan kedua reservoir memakai batang logam yang mengembalikan Q_2 ke reservoir dingin, reservoir T_2 dapat dipulihkan ke keadaan awal. Gabungan mesin dan reservoir T_2 lalu menjadi mesin siklik yang hanya terhubung pada reservoir T_1 namun menghasilkan kerja positif, bertentangan dengan hukum kedua.

Jika Q_1 dan Q_2 diasumsikan sama-sama negatif, mesin dapat dibalik sehingga semua tanda menjadi positif dan kontradiksi yang sama muncul. Karena itu kedua kalor harus berlainan tanda. Mesin khayal yang menyerap kalor dari satu reservoir dan terus menghasilkan kerja tanpa akibat lain disebut mesin gerak abadi jenis kedua; pengalaman menunjukkan bahwa mesin demikian tidak dapat dibuat.

8.6 EFISIENSI MESIN KALOR

Pada mesin kalor yang menghasilkan kerja positif, Q_1 —kalor yang ditarik dari reservoir panas—positif, sedangkan Q_2 —kalor yang ditarik dari reservoir dingin—negatif. Artinya, mesin mengambil Q_1 dari reservoir panas, mengubah sebagian menjadi kerja, dan membuang kalor sebesar $-Q_2$ ke reservoir dingin.

Efisiensi ϵ didefinisikan sebagai perbandingan kerja yang dihasilkan terhadap kalor yang ditarik dari reservoir panas. Karena $W = Q_1 + Q_2$ dan Q_1 serta Q_2 berlainan tanda, efisiensi selalu lebih kecil dari satu. Efisiensi menyatakan fraksi kalor masuk yang diubah menjadi kerja dalam proses siklik.

$$\epsilon \equiv \frac{W}{Q_1}. \quad (8.5)$$

$$= 1 + \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (8.6)$$

8.7 MESIN MUSTAHIL LAINNYA

Pertimbangkan mesin reversibel E_r dan mesin sembarang E' yang bekerja di antara reservoir T_1 dan T_2 . Mesin E_r dijalankan terbalik dan digandengkan dengan E' yang berjalan maju. Ukuran E_r diatur agar kerja yang dimusnahkannya sama dengan kerja yang dihasilkan E' , sehingga mesin gabungan tidak memberi efek kerja bersih.

$$-W + W' = -Q_1 + (-Q_2) + Q'_1 + Q'_2. \quad (8.7)$$

$$W = W'. \quad (8.8)$$

$$Q_1 - Q'_1 = -(Q_2 - Q'_2). \quad (8.9)$$

Jika efisiensi E' dianggap lebih besar daripada efisiensi E_r , neraca kalor menunjukkan bahwa mesin gabungan memindahkan kalor dari reservoir dingin ke reservoir panas tanpa menghasilkan maupun memerlukan kerja. Alat khayal ini dapat bertindak sekaligus sebagai kompor dan refrigerator tanpa pasokan energi. Pengalaman menolak keberadaannya; karena itu asumsi awal salah.

Tabel 8.2 Efek kerja dan kalor mesin gabungan

Besaran	E_r maju	E_r balik	E' maju	Mesin gabungan
Kerja dihasilkan	W	$-W$	W'	0
Kalor keluar T_1	Q_1	$-Q_1$	Q'_1	$Q'_1 - Q_1 < 0$

Besaran	E _r maju	E _r balik	E' maju	Mesin gabungan
Kalor keluar T ₂	Q ₂	-Q ₂	Q' ₂	Q' ₂ - Q ₂ > 0
Hukum pertama	W=Q ₁ +Q ₂	-W=-Q ₁ -Q ₂	W'=Q' ₁ +Q' ₂	0=(Q' ₁ -Q ₁)+(Q' ₂ -Q ₂)

Efisiensi mesin apa pun tidak dapat melampaui efisiensi mesin reversibel yang bekerja di antara dua temperatur yang sama. Dengan membandingkan dua mesin reversibel secara bergantian, diperoleh bahwa keduanya harus mempunyai efisiensi yang sama. Efisiensi tidak bergantung pada rancangan maupun zat kerja, melainkan hanya pada temperatur kedua reservoir.

$$\epsilon' \leq \epsilon. \quad (8.10)$$

$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2. \quad (8.11)$$

$$\epsilon_2 \leq \epsilon_1. \quad (8.12)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_2. \quad (8.13)$$

$$\epsilon = f(T_1, T_2). \quad (8.14)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = g(T_1, T_2). \quad (8.15)$$

8.8 SKALA TEMPERATUR TERMODINAMIKA

Karena efisiensi dan rasio Q_2/Q_1 mesin reversibel dapat ditentukan dari kalor dan kerja yang terukur serta hanya bergantung pada temperatur, keduanya dapat digunakan membentuk skala temperatur yang tidak bergantung pada sifat zat tertentu. Inilah skala temperatur absolut atau termodinamika.

Reservoir dingin dijaga pada temperatur empiris tetap t_0 dan kalor Q_0 . Ketika temperatur reservoir panas dinaikkan, kalor Q yang ditarik darinya meningkat. Kalor Q dipilih sebagai sifat termometrik dan temperatur termodinamika θ didefinisikan sebanding dengannya. Jika kedua reservoir mencapai temperatur sama, siklus menjadi isothermal dan tidak menghasilkan kerja.

$$Q = a\theta, \quad (8.16)$$

$$W = a\theta + Q_0. \quad (8.17)$$

$$W = a(\theta - \theta_0). \quad (8.18)$$

$$\epsilon = \frac{\theta - \theta_0}{\theta}. \quad (8.19)$$

Persamaan Carnot menyatakan bahwa kerja mesin reversibel sebanding dengan selisih temperatur termodinamika, sedangkan efisiensi sama dengan selisih temperatur dibagi temperatur reservoir panas. Lord Kelvin pertama kali mendefinisikan skala ini. Dengan memilih ukuran derajat yang sama dan konstanta yang sesuai, skala Kelvin dan skala gas ideal menjadi identik secara numerik, tetapi skala Kelvin bersifat lebih mendasar. Setelah satu temperatur diberi nilai positif, seluruh temperatur lain pada skala ini juga harus positif.

8.9 TINJAUAN KEMBALI

Dari mesin Carnot dan penolakan universal terhadap mesin-mesin mustahil, disimpulkan bahwa semua mesin kalor reversibel pada dua reservoir yang sama memiliki efisiensi identik dan efisiensi itu hanya bergantung pada temperatur. Kesimpulan tersebut memungkinkan pendefinisian skala temperatur termodinamika.

Pernyataan Kelvin-Planck menyebutkan bahwa mesin siklik yang terhubung hanya pada satu temperatur tidak dapat menghasilkan kerja positif. Pernyataan Clausius menyebutkan bahwa mesin siklik tidak mungkin mempunyai satu-satunya efek berupa pemindahan kalor dari reservoir dingin ke reservoir panas. Kedua pernyataan ekuivalen; jika salah satu mesin mustahil dapat dibuat, mesin mustahil lainnya juga dapat dibangun.

Tujuan kajian mesin termodinamika ini adalah menemukan sifat keadaan yang dapat menunjukkan apakah suatu perubahan bersifat nyata atau alamiah. Sebelum definisi itu diberikan, siklus Carnot dengan gas ideal dan operasi refrigerator Carnot ditelaah.

8.10 SIKLUS CARNOT DENGAN GAS IDEAL

Jika gas ideal digunakan sebagai zat kerja, hukum pertama diterapkan pada setiap tahap. Kerja pada dua tahap isothermal diperoleh dari persamaan kerja ekspansi reversibel gas ideal, sedangkan perubahan energi dalam pada tahap adiabatik dihitung dari $dU = C_v dT$.

Tabel 8.3 Pernyataan hukum pertama untuk gas ideal dalam siklus Carnot

Tahap	Kasus umum	Gas ideal
1	$\Delta U_1 = Q_1 - W_1$	$0 = Q_1 - RT_1 \ln(V_2/V_1)$
2	$\Delta U_2 = -W_2$	$\int_{T_1 \rightarrow T_2} C_v dT = -W_2$
3	$\Delta U_3 = Q_2 - W_3$	$0 = Q_2 - RT_2 \ln(V_4/V_3)$
4	$\Delta U_4 = -W_4$	$\int_{T_2 \rightarrow T_1} C_v dT = -W_4$

Dua integral kapasitas kalor saling meniadakan. Hubungan adiabatik reversibel menghubungkan V_2 dengan V_3 serta V_4 dengan V_1 , sehingga rasio volume dapat disederhanakan. Kerja total bergantung pada selisih temperatur dan rasio kompresi, sedangkan efisiensi hanya bergantung pada kedua temperatur.

$$W = RT_1 \ln \left(\frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1} \right) - RT_2 \ln \left(\frac{\tilde{V}_4}{\tilde{V}_3} \right), \quad (8.20)$$

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (8.21)$$

$$\epsilon = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (8.22)$$

Efisiensi satu hanya mungkin jika reservoir dingin berada pada $T_2 = 0$ atau reservoir panas berada pada T_1 tak hingga. Kedua keadaan tersebut tidak dapat diwujudkan secara fisik.

8.11 REFRIGERATOR CARNOT

Dalam siklus maju, mesin reversibel mengambil kalor dari reservoir panas, menghasilkan kerja, dan membuang kalor ke reservoir dingin. Jika siklus dibalik, semua tanda kalor dan kerja berbalik: kerja dimusnahkan, kalor diambil dari reservoir dingin, lalu dibuang ke reservoir panas. Mesin dalam siklus balik inilah refrigerator.

Tabel 8.4 Tanda kalor dan kerja pada siklus maju dan balik

Siklus	Q_1	Q_2	W
Maju	+	−	+
Balik	−	+	−

Koefisien performa η refrigerator adalah kalor yang diambil dari reservoir bertemperatur rendah per satuan kerja yang dimusnahkan. Ketika temperatur ruang dingin menurun, koefisien performa turun cepat: pembilang mengecil dan penyebut membesar. Karena itu kerja yang diperlukan untuk mempertahankan temperatur sangat rendah terhadap kebocoran kalor meningkat tajam.

$$\eta \equiv \frac{Q_2}{-W} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)}, \quad (8.23)$$

$$\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (8.24)$$

8.12 POMPA KALOR

Mesin Carnot terbalik dapat digunakan sebagai pompa kalor: lingkungan luar bertindak sebagai reservoir dingin dan bagian dalam rumah sebagai reservoir panas. Mesin mengambil kalor dari luar dan membuangnya ke rumah. Koefisien performa pompa kalor adalah kalor yang dipompakan ke reservoir panas per satuan kerja yang dimusnahkan.

$$\eta_{hp} \equiv \frac{-Q_1}{-W} = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}. \quad (8.25)$$

$$\eta_{hp} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (8.26)$$

Karena $T_1/(T_1 - T_2)$ dapat jauh lebih besar daripada satu bila perbedaan temperatur kecil, pompa kalor dapat memasukkan ke rumah kalor beberapa kali lebih besar daripada ekuivalen energi kerja yang dipakai. Namun, performa nyata dibatasi irreversibilitas dan rugi-rugi mekanik.

8.13 DEFINISI ENTROPI

Untuk siklus Carnot reversibel, perbandingan kalor dengan temperatur reservoir memenuhi hubungan jumlah nol. Jika siklus reversibel umum dipandang sebagai rangkaian sangat banyak siklus Carnot kecil, penjumlahan tersebut menjadi integral siklik.

$$\frac{Q_1}{\theta_1} + \frac{Q_2}{\theta_2} = 0. \quad (8.27)$$

$$\oint \frac{dQ}{\theta} = 0 \quad (\text{reversible cycles}). \quad (8.28)$$

Apabila integral siklik suatu diferensial bernilai nol untuk setiap siklus, diferensial itu eksak dan merupakan diferensial suatu sifat keadaan. Karena itu terdapat sifat keadaan S , yang disebut entropi, dengan diferensial $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$. Entropi bergantung hanya pada keadaan, sedangkan kalor reversibel bergantung pada lintasan.

$$dS \equiv \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \quad (8.29)$$

8.14 PEMBUKTIAN UMUM

Pembuktian umum mempertimbangkan mesin Carnot reversibel E dan mesin siklik sembarang E' yang mungkin melibatkan banyak reservoir serta zat kerja apa pun. Keduanya digandengkan menjadi mesin gabungan. Untuk mesin Carnot berlaku hubungan integral kalor reversibel, sedangkan mesin E' mula-mula diasumsikan mempunyai integral $\delta Q'/T$ positif.

$$W = \oint dQ, \quad (8.30)$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (8.31)$$

$$W' = \oint dQ'; \quad (8.32)$$

$$\oint \frac{dQ'}{T} > 0. \quad (8.33)$$

$$W_c = \oint (dQ + dQ') = \oint dQ_c \quad (8.34)$$

$$\oint \frac{dQ_c}{T} > 0. \quad (8.35)$$

Arah dan ukuran mesin Carnot kemudian diatur sehingga kerja bersih gabungan nol. Jika kalor positif diasosiasikan dengan temperatur rendah dan kalor negatif dengan temperatur tinggi, mesin gabungan akan memindahkan kalor dari dingin ke panas tanpa kerja. Hal ini mustahil, sehingga asumsi integral positif ditolak.

$$\oint dQ_c = 0. \quad (8.36)$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + \dots = 0, \quad (8.37)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \dots > 0. \quad (8.38)$$

$$\oint \frac{dQ'}{T} \leq 0. \quad (8.39)$$

Untuk mesin reversibel, andaikan integralnya negatif; pembalikan siklus mengubah semua tanda dan menghasilkan kasus positif yang sudah ditolak. Maka integral harus nol. Untuk mesin irreversibel, efek kalor dan kerja berbeda dari siklus reversibel, sehingga nilainya tidak mungkin nol; karena tidak dapat positif, nilainya harus negatif.

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (\text{all reversible cycles}). \quad (8.40)$$

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (8.41)$$

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{all irreversible cycles}). \quad (8.42)$$

8.15 KETAKSAMAAN CLAUSIUS

Bayangkan sistem berubah secara irreversibel dari keadaan 1 ke keadaan 2, kemudian dikembalikan secara reversibel dari keadaan 2 ke keadaan 1. Integral siklik $\delta Q/T$ bernilai negatif. Dengan memakai definisi dS dan membalik batas integral reversibel, diperoleh ketaksamaan Clausius.

$$\int_1^2 dS > \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T}. \quad (8.43)$$

$$dS > \frac{dQ_{\text{irr}}}{T}. \quad (8.44)$$

Untuk perubahan dalam sistem terisolasi, $\delta Q_{\text{irr}} = 0$ sehingga $dS > 0$. Perubahan alamiah di dalam sistem terisolasi selalu menaikkan entropinya. Entropi terus bertambah selama perubahan berlangsung; ketika perubahan berhenti dan kesetimbangan tercapai, entropi mencapai nilai maksimum.

$$dS > 0. \quad (8.45)$$

Pada sistem yang tidak terisolasi, sistem dan lingkungan dekatnya dapat dipandang sebagai sistem gabungan terisolasi yang entropinya meningkat selama perubahan alamiah. Clausius merangkum dua hukum termodinamika dalam ungkapan: energi alam semesta konstan; entropi berusaha mencapai maksimum.

8.16 KESIMPULAN

Hukum kedua termodinamika menegaskan keberadaan entropi sebagai sifat sistem. Hukum nol mendefinisikan temperatur, hukum pertama mendefinisikan energi, dan hukum kedua mendefinisikan entropi. Nilai penting hukum kedua terletak pada kemampuannya menentukan arah alamiah suatu transformasi.

Hukum kedua menolak mesin yang memindahkan kalor dari reservoir dingin ke reservoir panas tanpa efek lain. Dengan cara yang sama, hukum ini dapat menentukan arah alamiah reaksi kimia. Jika tidak satu pun arah reaksi bersifat alamiah, sistem berada dalam kesetimbangan. Penerapan ini menjadi pendekatan paling bermanfaat untuk mempelajari kesetimbangan kimia.

PERTANYAAN

- 8.1 Dengan pertimbangan pada Bagian 7.6, bagaimana pernyataan Kelvin $W_{\text{sik}} \leq 0$ pada Bagian 8.3 dapat diperluas menjadi (a) $W_{\text{sik}} = 0$ untuk siklus reversibel dan (b) $W_{\text{sik}} < 0$ untuk siklus irreversibel?
- 8.2 Apakah efisiensi mesin Carnot lebih banyak meningkat dengan (a) menaikkan T_1 pada T_2 tetap atau (b) menurunkan T_2 pada T_1 tetap? Jelaskan.
- 8.3 Bagaimana $\oint \delta Q_{\text{rev}}/T$ dapat bernilai nol ketika diintegrasikan mengelilingi suatu siklus, sedangkan integral siklik $\oint \delta Q_{\text{rev}}$ tetap bernilai hingga?
- 8.4 Verifikasikan Persamaan (8.43) dengan Persamaan (8.41) melalui (a) evaluasi $\int \delta Q_{\text{irr}}/T$ untuk ekspansi Joule irreversibel gas ideal dari V_1 ke V_2 (Gambar 7.7), dan (b) evaluasi $\int \delta Q_{\text{rev}}/T$ untuk ekspansi isothermal reversibel gas di antara volume yang sama.

SOAL

Faktor konversi: 1 watt = 1 joule per sekon ($1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$); 1 horsepower = 746 watt ($1 \text{ hp} = 746 \text{ W}$).

- 8.1 (a) Gabungkan mesin mustahil yang hanya terhubung pada satu reservoir dan menghasilkan kerja bersih dengan mesin Carnot biasa sehingga mesin gabungannya menjadi “kompor-refrigerator”. (b) Gabungkan “kompor-refrigerator” dengan mesin Carnot biasa sehingga mesin gabungan menghasilkan kerja dalam siklus isothermal.
- 8.2 Berapakah efisiensi maksimum mesin kalor yang mempunyai reservoir panas berupa air mendidih bertekanan pada 125°C dan reservoir dingin pada 25°C ?
- 8.3 Pembangkit Chalk Point, Maryland, memiliki kapasitas bruto 710 MW; tekanan uap 25 MPa, temperatur keluar superheater 540°C , dan temperatur kondensat 30°C . (a) Hitung efisiensi Carnot. (b) Dengan efisiensi boiler 91,2%, efisiensi keseluruhan turbin 46,7%, efisiensi generator 98,4%, serta rugi pembangkit lain 5%, hitung efisiensi keseluruhan unit. (c) Untuk keluaran 355 MW dan kalor pembakaran batu bara $29,0 \text{ MJ kg}^{-1}$, hitung ton metrik batu bara per jam. (d) Hitung kalor per menit yang dibuang ke reservoir 30°C . (e) Jika 250.000 galon air per menit melewati kondensor,

hitung kenaikan temperatur air; $C_p = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, 1 galon = 3,79 L, dan densitas = $1,0 \text{ kg L}^{-1}$.

- 8.4 (a) Helium cair mendidih sekitar 4 K dan hidrogen cair sekitar 20 K. Hitung efisiensi mesin reversibel di antara kedua reservoir. (b) Untuk efisiensi sama dengan reservoir dingin 300 K, berapakah temperatur reservoir panas?
- 8.5 Fluks energi surya sekitar $4 \text{ J cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Kolektor tanpa pemusatan dapat mencapai 90°C . Hitung luas kolektor yang diperlukan agar mesin kalor menghasilkan 1 hp dengan reservoir dingin 25°C dan efisiensi maksimum.
- 8.6 Refrigerator dijalankan motor $1/4 \text{ hp}$. Interior dipertahankan pada -20°C ketika temperatur luar maksimum 35°C . Berapakah kebocoran kalor maksimum (watt) yang dapat ditoleransi bila motor berjalan terus-menerus dan koefisien performa 75% dari nilai reversibel?
- 8.7 Motor listrik menjalankan refrigerator Carnot. Kebocoran kalor ke kotak 1200 J s^{-1} ; bagian dalam dipertahankan -10°C dan luar 30°C . Tentukan ukuran motor (hp) bila berjalan terus dan seluruh efisiensi bernilai maksimum.
- 8.8 Motor listrik menjalankan refrigerator Carnot dengan interior 0°C . Air cair 0°C diubah menjadi es 0°C ; $\Delta H_{\text{fus}} = 334 \text{ J g}^{-1}$. Jika temperatur luar 20°C , berapa massa es per menit yang dapat dibuat motor $1/4 \text{ hp}$ pada operasi kontinu, dengan isolasi sempurna dan efisiensi maksimum?
- 8.9 Pada 1 atm helium mendidih pada 4,216 K dan kalor penguapannya 84 J mol^{-1} . Tentukan daya motor (hp) untuk mengembunkan 2 mol helium gas menjadi cair dalam satu menit jika temperatur lingkungan 300 K dan koefisien performa 50% dari maksimum.
- 8.10 Motor $0,1 \text{ hp}$ menjalankan refrigerator Carnot secara kontinu. Temperatur berapakah yang dicapai di dalam kotak jika kebocoran kalor 500 J s^{-1} dan temperatur luar 20°C ? Anggap performa maksimum.
- 8.11 Pompa kalor mempertahankan 21°C di dalam rumah dari reservoir luar 1°C . Hitung koefisien performa maksimum. Jika ujung dingin berupa kolektor surya, tentukan luas kolektor untuk mempertahankan 1°C sambil memompa kalor 2 kJ s^{-1} ke rumah; fluks surya $40 \text{ kJ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$.
- 8.12 Pembangkit fosil bekerja antara 540°C dan 50°C dan memasok listrik ke pompa kalor antara 25°C dan 5°C . Hitung kalor yang dipompa ke rumah per satuan kalor dari boiler: (a) semua efisiensi maksimum; (b) efisiensi pembangkit 70% maksimum dan koefisien performa pompa 10% maksimum; (c) bandingkan konsumsi bahan bakar dengan tungku yang memanfaatkan 80% energi bahan bakar.
- 8.13 Unit AC $23.600 \text{ BTU jam}^{-1}$ memiliki energy efficiency ratio (EER) 7,5, yaitu BTU jam^{-1} yang dikeluarkan dari ruangan dibagi daya listrik dalam watt; 1

BTU = 1,055 kJ. (a) Hitung koefisien performa aktual. (b) Untuk temperatur luar 32 °C dan dalam 22 °C, tentukan persentasenya terhadap nilai maksimum teoretis.

- 8.14 Temperatur standar evaluasi pompa kalor adalah 70 °F di dalam dan 47 °F di luar untuk pemanasan temperatur tinggi, serta 70 °F dan 17 °F untuk pemanasan temperatur rendah. Hitung koefisien performa teoretis pada kedua kondisi. Mesin komersial mencapai 1,0-2,4 untuk temperatur rendah dan 1,7-3,2 untuk temperatur tinggi.
- 8.15 Kondisi standar evaluasi AC adalah 80 °F di dalam dan 95 °F di luar. Hitung koefisien performa teoretis dan nilai EER yang setara. Bandingkan dengan rentang EER mesin komersial yang diberikan dalam sumber.
- 8.16 (a) Definisikan skala temperatur termodinamika dengan efisiensi mesin reversibel sebagai sifat termometrik dan reservoir dingin tetap. Tetapkan titik es 0 derajat dan titik uap 100 derajat; turunkan hubungan t dengan T . (b) Ulangi untuk reservoir panas tetap dan temperatur reservoir dingin diukur pada titik uap serta titik es.
- 8.17 Satu mol gas ideal mula-mula 25 °C dan 1 atm menjalani siklus: tahap 1 ekspansi isothermal melawan tekanan nol sampai volumenya dua kali; tahap 2 kompresi isothermal reversibel dari 1/2 atm ke 1 atm. (a) Hitung $\oint \delta Q/T$ dan periksa tandanya terhadap Persamaan (8.42). (b) Hitung ΔS tahap 2. (c) Karena $\Delta S_{\text{siklus}} = 0$, tentukan ΔS tahap 1. (d) Tunjukkan bahwa ΔS tahap 1 tidak sama dengan Q tahap 1 dibagi T .

BAB 9

SIFAT-SIFAT ENTROPI DAN HUKUM KETIGA TERMODINAMIKA

9.1 SIFAT-SIFAT ENTROPI

Pertanyaan “apa itu entropi?” sering terasa sukar dijawab karena entropi lebih tidak berwujud daripada kalor atau kerja. Pendekatan yang lebih tepat ialah mengajukan pertanyaan terukur: bagaimana entropi berubah terhadap temperatur, volume, atau tekanan? Hubungan statistik dengan “keacakan” akan diberikan kemudian, tetapi definisi termodinamik tidak bergantung pada model struktur apa pun.

Entropi didefinisikan oleh kalor yang dipertukarkan melalui lintasan reversibel. Dari definisi ini, S merupakan sifat keadaan ekstensif bernilai tunggal dan dS adalah diferensial eksak.

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \quad (9.1)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (9.2)$$

Karena S_2 dan S_1 hanya bergantung pada kedua keadaan, ΔS sama baik perubahan nyata berlangsung reversibel maupun irreversibel. Namun, bila Persamaan (9.2) digunakan untuk menghitungnya, kalor harus dievaluasi sepanjang suatu lintasan reversibel yang menghubungkan kedua keadaan.

9.2 SYARAT KESTABILAN TERMAL DAN MEKANIK SISTEM

Untuk zat murni dalam satu keadaan agregasi, kapasitas kalor pada volume tetap C_v dan koefisien kompresibilitas κ harus positif. Jika C_v negatif, masuknya kalor justru menurunkan temperatur sehingga lebih banyak kalor terus mengalir masuk; gangguan kecil akan menimbulkan ketidakstabilan termal. Karena benda nyata stabil terhadap gangguan temperatur kecil, $C_v > 0$.

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T; \quad (9.3)$$

Pada temperatur tetap, kompresi kecil harus menaikkan tekanan. Jika κ negatif, penurunan volume akan menurunkan tekanan dan sistem akan terus runtuh; ekspansi kecil sebaliknya akan memicu ledakan. Jadi kestabilan mekanik mensyaratkan $\kappa > 0$.

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (9.4)$$

9.3 PERUBAHAN ENTROPI DALAM TRANSFORMASI ISOTERMAL

Untuk perubahan isotermal, temperatur dapat dikeluarkan dari integral definisi entropi. Perubahan entropi kemudian diperoleh dari kalor reversibel yang diperlukan untuk menjalankan perubahan keadaan tersebut.

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \quad (9.5)$$

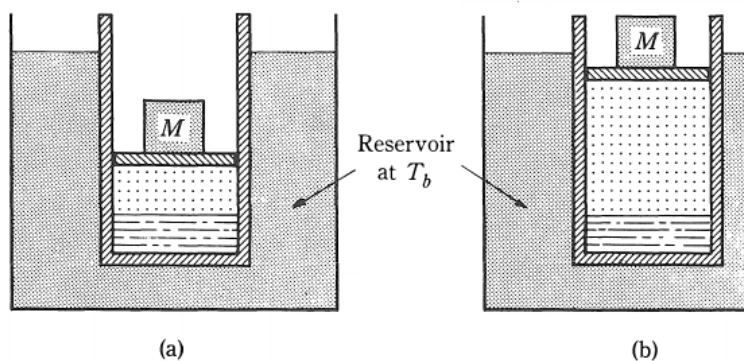


Figure 9.1 Reversible vaporization of a liquid

Gambar 9.1 Penguapan reversibel suatu cairan.

Pada titik didih normal, cairan dan uap berada dalam kesetimbangan. Pemanasan infinitesimal menguapkan sedikit cairan dan mengangkat piston; pendinginan infinitesimal mengembunkan uap dan memulihkan seluruh sistem. Karena tekanan konstan, kalor reversibel sama dengan perubahan entalpi. Argumen yang sama berlaku untuk peleburan dan setiap transisi fasa pada temperatur kesetimbangannya.

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_m} \quad (9.6)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_e} \quad (9.7)$$

$$\Delta S_{\text{vap}} \approx 90 \text{ J/K mol.} \quad (9.8)$$

9.3.1 Aturan Trouton

Bagi banyak cairan, entropi penguapan pada titik didih normal mendekati $90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Hubungan empiris ini disebut aturan Trouton dan berguna untuk memperkirakan entalpi penguapan dari titik didih.

$$\Delta H_{\text{vap}} \approx (90 \text{ J/K mol})T_b \quad (9.9)$$

Aturan Trouton gagal untuk cairan terasosiasi seperti air, alkohol, dan amina, serta untuk zat dengan titik didih 150 K atau lebih rendah. Tidak ada aturan umum setara untuk entropi peleburan; nilainya lazimnya antara R dan $4R$, sekitar R untuk logam, tetapi dapat mencapai $15R$ bagi molekul rantai panjang.

9.4 SELINGAN MATEMATIS: SIFAT LANJUT DIFERENSIAL EKSAK

Diferensial total fungsi dua variabel $f(x,y)$ dapat ditulis memakai dua turunan parsial. Karena urutan diferensiasi campuran tidak memengaruhi hasil, turunan silangnya sama. Kesamaan ini menjadi syarat perlu dan cukup agar suatu bentuk diferensial merupakan diferensial eksak.

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy. \quad (9.10)$$

$$M(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad N(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y}, \quad (9.11)$$

$$df = M(x, y) dx + N(x, y) dy. \quad (9.12)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}. \quad (9.13)$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}. \quad (9.14)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v. \quad (9.15)$$

$$R(x, y) dx + Q(x, y) dy. \quad (9.16)$$

$$\frac{\partial R}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}. \quad (9.17)$$

Dengan menulis hukum pertama sebagai $dU = T dS - p dV$, aturan turunan silang menghasilkan salah satu relasi Maxwell. Relasi-relasi semacam ini sangat penting karena menghubungkan besaran yang dapat diukur dengan turunan sifat keadaan.

9.4.1 Aturan Siklik

Untuk tiga variabel keadaan yang saling bergantung, diferensial total dapat disusun ulang untuk memperoleh aturan siklik. Hasilnya menyatakan bahwa hasil kali tiga turunan parsial yang diambil secara berurutan dalam satu siklus sama dengan -1 .

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (9.18)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \quad (9.19)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\kappa}. \quad (9.20)$$

9.4.2 Penerapan Aturan Siklik

Aturan siklik memungkinkan berbagai koefisien respons dihubungkan. Jika V dipandang sebagai fungsi T dan p , koefisien muai termal α , kompresibilitas κ , dan turunan tekanan terhadap temperatur pada volume tetap membentuk suatu relasi langsung.

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \quad (9.21)$$

$$dQ_{\text{rev}} = dU + p dV. \quad (9.22)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV, \quad (9.23)$$

9.5 PERUBAHAN ENTROPI DALAM KAITANNYA DENGAN PERUBAHAN VARIABEL KEADAAN

Karena S adalah fungsi keadaan, perubahan infinitesimalnya dapat dinyatakan dalam pasangan variabel keadaan apa pun. Bentuk yang paling berguna memakai (T, V) atau (T, p) . Koefisien kedua suku ditentukan melalui kapasitas kalor dan relasi Maxwell.

9.6 ENTROPI SEBAGAI FUNGSI TEMPERATUR DAN VOLUME

Dengan memilih T dan V sebagai variabel bebas, dS dipisahkan menjadi perubahan akibat temperatur pada volume tetap dan perubahan akibat volume pada temperatur tetap. Suku pertama sama dengan C_v/T ; suku kedua dapat diubah menjadi turunan tekanan melalui relasi Maxwell.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (9.24)$$

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (9.25)$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV. \quad (9.26)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T}, \quad (9.27)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]. \quad (9.28)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT. \quad (9.29)$$

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (9.30)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (9.31)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha}{\kappa}. \quad (9.32)$$

Persamaan akhirnya berlaku untuk zat apa pun. Untuk gas ideal, turunan tekanan terhadap temperatur pada volume tetap adalah R/V per mol, sehingga bentuk umum segera mereduksi ke hubungan gas ideal yang dikenal.

9.7 ENTROPI SEBAGAI FUNGSI TEMPERATUR DAN TEKANAN

Jika T dan p dipilih sebagai variabel bebas, suku temperatur pada tekanan tetap adalah C_p/T . Suku tekanan ditentukan dari koefisien muai termal dan volume molar. Integrasi memberi perubahan entropi bagi lintasan yang melibatkan perubahan temperatur sekaligus tekanan.

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} dV. \quad (9.33)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (9.34)$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp, \quad (9.35)$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp. \quad (9.36)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp. \quad (9.37)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad (9.38)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right]. \quad (9.39)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (9.40)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha. \quad (9.41)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V\alpha dp. \quad (9.42)$$

9.7.1 Perubahan Entropi Cairan terhadap Tekanan

Untuk cairan, volume dan α relatif kecil sehingga perubahan entropi akibat tekanan biasanya kecil, tetapi tidak selalu nol. Jika α dan V dianggap konstan pada temperatur tertentu, integrasi terhadap tekanan menghasilkan hubungan linear. Tanda perubahan ditentukan oleh α : kompresi zat dengan α positif menurunkan entropinya.

9.8 KETERGANTUNGAN ENTROPI PADA TEMPERATUR

Pada tekanan atau volume tetap, kenaikan temperatur meningkatkan entropi karena kapasitas kalor positif. Jika kapasitas kalor bergantung pada temperatur, perubahan entropi diperoleh dengan mengintegrasikan C_p/T atau C_v/T . Untuk rentang temperatur yang tidak melintasi transisi fasa, bentuk ini dapat dipakai langsung.

$$dS = \frac{C_x}{T} dT \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \frac{C_x}{T}. \quad (9.43)$$

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad \text{or} \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (9.44)$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{p}{T} dV. \quad (9.45)$$

9.9 PERUBAHAN ENTROPI GAS IDEAL

Untuk gas ideal, $pV = RT$ mengubah turunan keadaan sehingga perubahan entropi dapat ditulis dalam pasangan (T, V) atau (T, p) . Integrasi antara dua keadaan menghasilkan kontribusi temperatur ditambah kontribusi ekspansi atau kompresi.

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV. \quad (9.46)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{nR}{V}. \quad (9.47)$$

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (9.48)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp. \quad (9.49)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\frac{nR}{p}, \quad (9.50)$$

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right), \quad (9.51)$$

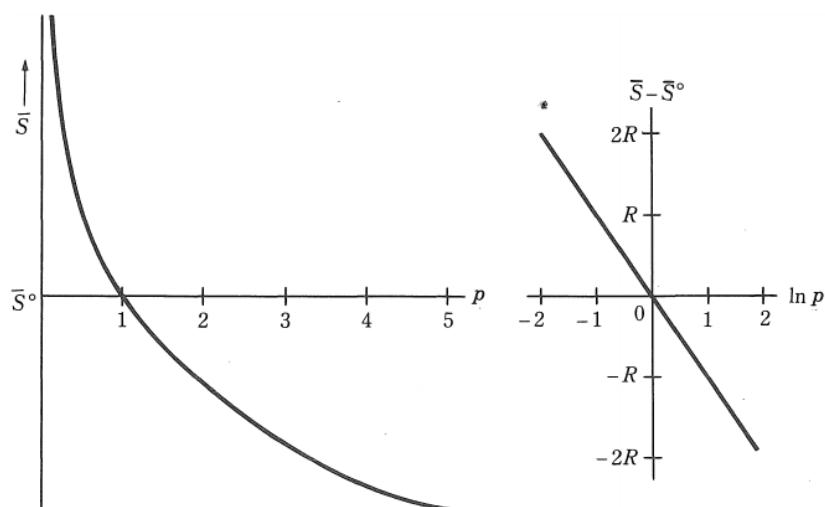
Pada ekspansi isothermal gas ideal, kenaikan entropi berasal dari bertambahnya volume yang tersedia bagi molekul. Pada kompresi adiabatik reversibel, penurunan distribusi ruang diimbangi oleh pelebaran distribusi energi sehingga perubahan entropi total nol.

9.9.1 Keadaan Standar Entropi Gas Ideal

Keadaan standar gas ideal ditetapkan pada tekanan standar 1 atm. Entropi standar pada suatu temperatur adalah nilai pada tekanan ini. Karena logaritma harus mengambil argumen tak berdimensi, rasio p/p° harus digunakan ketika tekanan dinyatakan dalam satuan lain.

$$\bar{S} - \bar{S}^\circ = -R \ln \left(\frac{p}{1 \text{ atm}} \right), \quad (9.52)$$

$$\bar{S} - \bar{S}^\circ = -R \ln p. \quad (9.53)$$



Gambar 9.2 (a) Entropi gas ideal sebagai fungsi tekanan. (b) Entropi gas ideal terhadap $\ln p$.

9.10 HUKUM KETIGA TERMODINAMIKA

Hukum ketiga menyatakan bahwa entropi zat kristalin murni yang teratur sempurna adalah nol pada nol mutlak. Dengan acuan absolut ini, entropi pada temperatur T dapat dihitung dari integral kapasitas kalor dibagi temperatur, ditambah entropi setiap transisi fasa yang dilalui.

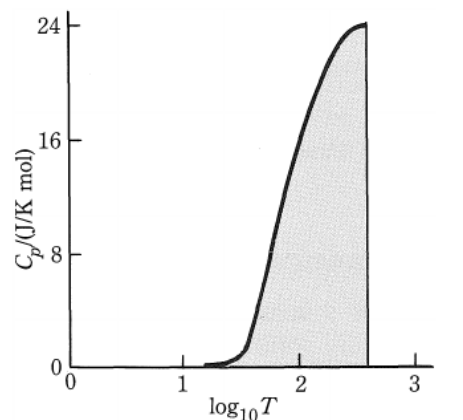
$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (9.54)$$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (9.55)$$

$$S_T^\circ = \int_0^{T_m} \frac{C_p^\circ(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fus}}^\circ}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{C_p^\circ(l)}{T} dT. \quad (9.56)$$

$$S_T^\circ = \int_0^{T_m} \frac{C_p^\circ(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fus}}^\circ}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_p^\circ(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p^\circ(g)}{T} dT. \quad (9.57)$$

$$C_v = aT^3, \quad (9.58)$$



Gambar 9.3 Plot C_p° terhadap $\log_{10} T$.

Pada temperatur sangat rendah, data kapasitas kalor harus diekstrapolasi menuju nol. Untuk padatan, hukum Debye $C_p = aT^3$ memberikan pendekatan yang akurat. Luas di bawah kurva C_p/T terhadap T , bersama kalor transisi dibagi temperatur transisinya, menghasilkan entropi hukum-ketiga.

Tabel 9.1 Entropi standar hukum-ketiga pada 298,15 K ($\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

Zat padat	S°_{298}	Zat cair/gas	S°_{298}
C (intan)	0,286	Hg(l)	9,129
Si	2,262	Br ₂ (l)	18,3068
Sn (putih)	6,156	H ₂ O(l)	8,4131
Pb	7,79	TiCl ₄ (l)	30,35
Cu	3,987	CH ₃ OH(l)	15,2
Fe	3,28	C ₂ H ₅ OH(l)	19,3
Al	3,410	He(g)	15,1591
Ca	5,00	Ne(g)	17,5856
Na	6,170	Ar(g)	18,6101
K	7,779	Kr(g)	19,7213
I ₂	13,968	Xe(g)	20,3951
P ₄	19,77	H ₂ (g)	15,7041
S ₈ (rombik)	30,842	HF(g)	20,8872
C (grafit)	0,690	HCl(g)	22,4653
SnO	6,876	HBr(g)	23,8844
PbS	11,0	HI(g)	24,8340
HgO (merah)	8,449	Cl ₂ (g)	26,8167
AgCl	11,57	O ₂ (g)	24,6604

Zat padat	S°_{298}	Zat cair/gas	S°_{298}
FeO (wüstit)	6,91	N ₂ (g)	23,0325
MgO	3,241	NO(g)	25,336
CaO	4,58	CO(g)	23,7607
NaCl	8,68	H ₂ O(g)	22,6984
KCl	9,93	O ₃ (g)	28,72
KBr	11,53	NO ₂ (g)	28,86
KI	12,79	N ₂ O(g)	26,43
FeS ₂ (pirit)	6,37	CO ₂ (g)	25,6996
NH ₄ Cl	11,4	SO ₃ (g)	30,87
CaCO ₃ (kalsit)	11,2	NH ₃ (g)	23,173
NaNO ₃	14,01	P ₄ (g)	33,66
KClO ₃	17,2	PCl ₃ (g)	37,49
SiO ₂ (α -kuarsa)	4,987	C ₂ H ₂ (g)	24,15
Cu ₂ O	11,20	CH ₄ (g)	22,389
Ag ₂ O	14,6	SiH ₄ (g)	24,60
Na ₂ O	9,03	SiF ₄ (g)	33,995
Fe ₂ O ₃	10,51		

9.11 PERUBAHAN ENTROPI DALAM REAKSI KIMIA

Karena entropi merupakan sifat ekstensif, perubahan entropi standar reaksi adalah jumlah entropi standar produk dikalikan koefisien stoikiometrinya dikurangi jumlah yang sama untuk pereaksi. Entropi mutlak dari hukum ketiga memungkinkan nilai ini dihitung tanpa memilih acuan arbitrer untuk setiap unsur.

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{(\text{final})} - S^\circ_{(\text{initial})}. \quad (9.59)$$

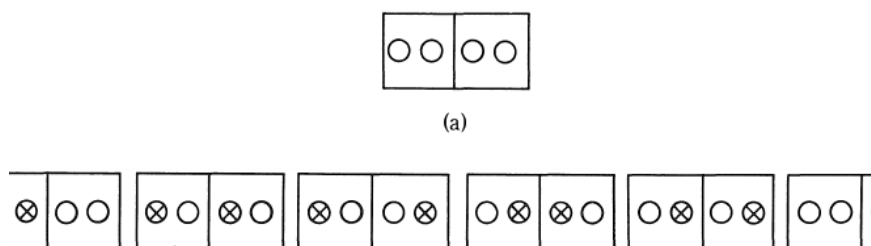
$$\Delta S^\circ = 2\bar{S}^\circ(\text{Fe}, s) + 3\bar{S}^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \bar{S}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) - 3\bar{S}^\circ(\text{H}_2, g) \quad (9.60)$$

$$= \frac{C_p^\circ(\text{products})}{T} - \frac{C_p^\circ(\text{reactants})}{T} = \frac{\Delta C_p^\circ}{T}. \quad (9.61)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT, \quad (9.62)$$

9.12 ENTROPI DAN PROBABILITAS

Suatu keadaan makroskopik dapat diwujudkan oleh banyak susunan mikroskopik, atau kompleks. Probabilitas keadaan sebanding dengan jumlah susunan Ω . Persamaan Boltzmann menghubungkan entropi dengan logaritma jumlah tersebut; $k = R/N_a$.



Gambar 9.4 Susunan dua bola dalam empat sel: (a) satu keadaan terlokalisasi; (b) enam susunan yang mungkin.

$$S = k \ln \Omega, \quad (9.63)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \left[\frac{N'(N' - 1)}{N(N - 1)} \right]. \quad (9.64)$$

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{N'}{N} \right)^2 = 2k \ln \left(\frac{N'}{N} \right). \quad (9.65)$$

$$\Delta S (\text{one mole}) = R \ln \left(\frac{V'}{V} \right), \quad (9.66)$$

Ekspansi gas meningkatkan jumlah sel ruang yang tersedia bagi molekul, sehingga Ω dan S bertambah. Keadaan setimbang adalah keadaan dengan probabilitas terbesar yang konsisten dengan kendala sistem dan karenanya mempunyai entropi maksimum.

9.13 BENTUK UMUM Ω

Untuk tiga partikel tak-terbedakan dalam N sel, jumlah susunan diperoleh dari pilihan berurutan yang dibagi $3!$ karena pertukaran label partikel tidak menghasilkan keadaan baru. Generalisasi ke N_a partikel memberi bentuk pendekatan ketika N jauh lebih besar daripada N_a dan bentuk eksak berupa koefisien binomial.

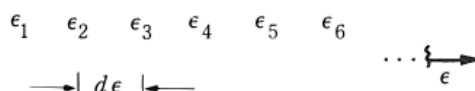
$$\Omega = \frac{N(N-1)(N-2)}{3!}. \quad (9.67)$$

$$\Omega = \frac{N^{N_a}}{N_a!}. \quad (9.68)$$

$$\Omega = \frac{N!}{N_a!(N - N_a)!}. \quad (9.69)$$

9.14 DISTRIBUSI ENERGI

Gagasan susunan dalam elemen volume dapat diterjemahkan ke distribusi energi. Rentang energi dibagi menjadi kompartemen kecil $d\varepsilon$, dan n_i menyatakan jumlah molekul dalam kompartemen i . Banyaknya cara menempatkan N molekul ke seluruh kompartemen menghasilkan rumus multinomial.



Gambar 9.5 Pembagian rentang energi menjadi kompartemen-kompartemen.

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! n_4! \dots} \quad (9.70)$$

Nilai Ω paling besar ketika molekul tersebar seluas mungkin di antara keadaan yang tersedia. Pemanasan memperlebar distribusi energi. Namun arah alamiah ditentukan oleh entropi gabungan sistem dan lingkungan; entropi sistem sendiri dapat menurun bila kenaikan entropi lingkungan lebih besar.

9.15 ENTROPI PENCAMPURAN DAN PENGECUALIAN TERHADAP HUKUM KETIGA TERMODINAMIKA

Hukum ketiga hanya berlaku bagi zat yang mencapai konfigurasi teratur sempurna dan satu keadaan kuantum pada nol mutlak. Untuk kristal campuran A dan B, jumlah susunan yang dapat dibedakan adalah $N!/(N_a!N_b!)$. Dengan pendekatan Stirling, entropi pencampuran dapat dinyatakan melalui fraksi mol.

$$\Omega = \frac{N!}{N_a! N_b!} \quad (9.71)$$

$$S = k \ln \frac{N!}{N_a! N_b!} \quad (9.72)$$

$$\ln N! = N \ln N - N. \quad (9.73)$$

$$S_{\text{mix}} = -Nk(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b). \quad (9.74)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -Nk(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b), \quad (9.75)$$

Karena logaritma fraksi mol bernilai negatif, entropi pencampuran positif. Kristal tidak murni karena itu memiliki entropi pada nol mutlak. Bahkan zat murni secara kimia dapat mempunyai entropi residu jika orientasi molekul tidak teratur, seperti CO, NO, dan es.

Hidrogen kristalin juga menunjukkan entropi residu karena orto-hidrogen tersebar di beberapa keadaan kuantum. Zat gelas atau amorf memiliki susunan acak dan tidak memenuhi syarat kristal sempurna. Dengan demikian, penerapan hukum ketiga dibatasi pada kristal murni, teratur sempurna, dan berada dalam satu keadaan kuantum.

PERTANYAAN

- 9.1 Dalam keadaan khusus apa $\Delta S = \Delta H/T$ berlaku?
- 9.2 Teorema Green pada bidang menyatakan bahwa integral keliling diferensial fungsi $f(x,y)$ sama dengan integral pada daerah tertutup dari selisih turunan

campurannya. Gunakan teorema ini untuk menjelaskan bahwa Persamaan (9.13) berlaku ketika f adalah fungsi keadaan termodinamik.

- 9.3 Nilai α air yang negatif antara 0 °C dan 4 °C dikaitkan dengan runtuhnya sebagian struktur ikatan hidrogen saat beralih dari padat ke cair. Bagaimana gagasan ini menjelaskan variasi S terhadap V dalam rentang temperatur tersebut?
- 9.4 Jelaskan arah perbedaan entropi standar untuk setiap pasangan: (a) C(intan) dan C(grafit); (b) Ar dan F₂; (c) NH₃ dan PCl₃.
- 9.5 Mengapa hukum ketiga berguna?
- 9.6 Bandingkan perubahan entropi pada kompresi gas ideal (a) isothermal reversibel dan (b) adiabatik reversibel. Bahas dalam kerangka distribusi ruang dan energi.

SOAL

- 9.1 Temperatur 1 mol gas ideal dinaikkan dari 100 K ke 300 K; $\bar{C}_v = 3R/2$. (a) Hitung ΔS pada volume konstan. (b) Hitung ΔS pada tekanan konstan. (c) Berapa ΔS jika digunakan 3 mol, bukan 1 mol?
- 9.2 Satu mol hidrogen gas dipanaskan pada tekanan konstan dari 300 K ke 1500 K. (a) Hitung perubahan entropinya dengan data kapasitas kalor Tabel 7.1. (b) Entropi standar hukum-ketiga H₂ pada 300 K adalah 130,592 J K⁻¹ mol⁻¹; tentukan entropinya pada 1500 K.
- 9.3 Padatan monoatomik mempunyai $\bar{C}_p = 3,1R$. Hitung kenaikan entropi 1 mol zat ini ketika temperatur dinaikkan dari 300 K ke 500 K pada tekanan konstan.
- 9.4 Untuk aluminium, $\bar{C}_p/(J K^{-1} mol^{-1}) = 20,67 + 12,38 \times 10^{-3}T$. (a) Hitung ΔS ketika 1 mol dipanaskan dari 25 °C ke 200 °C. (b) Jika $S^{\circ}_{298} = 28,35 J K^{-1} mol^{-1}$, berapa entropi aluminium pada 200 °C?
- 9.5 Dengan kapasitas kalor aluminium pada Soal 9.4, hitung kapasitas kalor rata-rata aluminium pada 300–400 K.
- 9.6 Pada titik didih 35 °C, entalpi penguapan MoF₆ adalah 25,1 kJ mol⁻¹. Hitung ΔS°_{vap} .
- 9.7 (a) Pada temperatur transisi 95,4 °C, entalpi transisi belerang rombik menjadi monoklinik adalah 0,38 kJ mol⁻¹. Hitung entropi transisi. (b) Pada titik leleh 119 °C, entalpi peleburan belerang monoklinik adalah 1,23 kJ mol⁻¹. Hitung entropi peleburan. (c) Nilai (a) dan (b) berlaku untuk 1 mol S (32 g), sedangkan belerang kristalin dan cair berupa S₈. Ubah ke nilai per mol S₈.

- 9.8 (a) Hitung perubahan entropi ketika 1 mol air dipanaskan dari 0 °C ke 100 °C pada tekanan konstan; $\bar{C}_p = 75,291 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (b) Titik leleh 0 °C, $\Delta H_{\text{fus}} = 6,0095 \text{ kJ mol}^{-1}$; titik didih 100 °C, $\Delta H_{\text{vap}} = 40,6563 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hitung ΔS untuk es (0 °C, 1 atm) $\rightarrow$ uap (100 °C, 1 atm).
- 9.9 Pada 25 °C dan 1 atm, entropi air cair $69,950 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Hitung entropi uap air pada 200 °C dan 0,5 atm. Gunakan $\bar{C}_p(l)=75,291$, $\bar{C}_p(g)=33,577 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}=40,6563 \text{ kJ mol}^{-1}$ pada 100 °C, dan anggap uap ideal.
- 9.10 Entropi standar Pb pada 25 °C adalah $64,80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $\bar{C}_p(s)=22,13+0,01172T+0,96\times 10^{-5}T^{-2}$; titik leleh 327,4 °C, $\Delta H_{\text{fus}}=4770 \text{ J mol}^{-1}$; $\bar{C}_p(l)=32,51-0,00301T$. (a) Hitung entropi standar Pb cair pada 500 °C. (b) Hitung ΔH dari Pb padat 25 °C menjadi Pb cair 500 °C.
- 9.11 Untuk grafit: $S^{\circ}_{298}=5,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ dan $\bar{C}_p/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})=-5,293+58,609\times 10^{-3}T-432,24\times 10^{-7}T^2+11,510\times 10^{-9}T^3$. Hitung entropi molar grafit pada 1500 K.
- 9.12 Antara 0 °C dan 100 °C, raksa cair mempunyai $\bar{C}_p/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})=30,093-4,944\times 10^{-3}T$. Jika 1 mol raksa dinaikkan dari 0 °C ke 100 °C pada tekanan konstan, hitung ΔH dan ΔS .
- 9.13 Satu mol gas ideal mengembang isothermal hingga dua kali volume awal. (a) Hitung ΔS . (b) Berapa ΔS jika digunakan 5 mol?
- 9.14 Satu mol CO berubah dari 25 °C dan 5 atm ke 125 °C dan 2 atm. Jika $\bar{C}_p/R=3,1916+0,9241\times 10^{-3}T-1,410\times 10^{-7}T^2$, hitung ΔS ; anggap gas ideal.
- 9.15 Satu mol gas ideal dengan $\bar{C}_v=3R/2$ berubah dari 0 °C dan 2 atm ke -40 °C dan 0,4 atm. Hitung ΔS .
- 9.16 Satu mol gas ideal pada 25 °C dan 1 atm berubah menjadi 40 °C dan 0,5 atm. Dalam transformasi, 300 J kerja dihasilkan di lingkungan. Jika $\bar{C}_v=3R/2$, hitung Q , ΔU , ΔH , dan ΔS .
- 9.17 Satu mol gas van der Waals pada 27 °C mengembang isothermal reversibel dari 0,020 m³ ke 0,060 m³. Untuk gas ini $(\partial U/\partial V)_T=a/V^2$; $a=0,556 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ dan $b=64\times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Hitung Q , W , ΔU , ΔH , dan ΔS .
- 9.18 Satu mol gas ideal, $\bar{C}_v=3R/2$, mula-mula 300 K dan 1 atm. Untuk (a)–(g), hitung Q , W , ΔU , ΔH , dan ΔS ; bandingkan ΔS dengan Q/T : (a) dipanaskan pada V tetap ke 400 K; (b) dipanaskan pada $p=1 \text{ atm}$ ke 400 K; (c) mengembang isothermal reversibel sampai $p=1/2 \text{ atm}$; (d) mengembang isothermal melawan $p_{\text{ext}}=1/2 \text{ atm}$ sampai $p=1/2 \text{ atm}$; (e) ekspansi Joule sampai $p=1/2 \text{ atm}$; (f) mengembang adiabatik melawan $p_{\text{ext}}=1/2 \text{ atm}$ sampai $p=1/2 \text{ atm}$; (g) mengembang adiabatik reversibel sampai $p=1/2 \text{ atm}$.
- 9.19 Untuk seng metalik, nilai $\bar{C}_p$ sebagai fungsi temperatur diberikan di bawah. Hitung S° seng pada 100 K.

Data Soal 9.19

T/K	$\bar{C}_p/(J K^{-1} mol^{-1})$	T/K	$\bar{C}_p/(J K^{-1} mol^{-1})$	T/K	$\bar{C}_p/(J K^{-1} mol^{-1})$
1	0,000720	10	0,1636	50	11,175
2	0,001828	15	0,720	60	13,598
3	0,003791	20	1,699	70	15,426
4	0,00720	25	3,205	80	16,866
6	0,01895	30	4,966	90	18,108
8	0,0628	40	8,171	100	19,154

- 9.20 Sesuaikan data 0–4 K pada Soal 9.19 dengan kurva $\bar{C}_p = \gamma T + aT^3$. Suku pertama adalah kontribusi gas elektron. Petunjuk: susun menjadi $\bar{C}_p/T = \gamma + aT^2$ dan plot $\bar{C}_p/T$ terhadap T^2 atau gunakan kuadrat terkecil.
- 9.21 Silika, SiO_2 , mempunyai $\bar{C}_p(\alpha\text{-kuarsa}, s)/(J K^{-1} mol^{-1}) = 46,94 + 34,31 \times 10^{-3}T - 11,30 \times 10^5 T^{-2}$. Koefisien muai termal $0,3530 \times 10^{-4} K^{-1}$ dan volume molar $22,6 cm^3 mol^{-1}$. Dari 25 °C, 1 atm ke 225 °C, 1000 atm, hitung ΔS untuk 1 mol.
- 9.22 Untuk air cair 25 °C, $\alpha = 2,07 \times 10^{-4} K^{-1}$ dan $\rho = 1,00 g cm^{-3}$. Satu mol dikompresi isothermal dari 1 atm ke 1000 atm. Hitung ΔS dengan (a) $\kappa = 0$; (b) $\kappa = 4,53 \times 10^{-5} atm^{-1}$.
- 9.23 Untuk tembaga 25 °C, $\alpha = 0,492 \times 10^{-4} K^{-1}$, $\kappa = 0,78 \times 10^{-6} atm^{-1}$, dan $\rho = 8,92 g cm^{-3}$. Hitung ΔS kompresi isothermal 1 mol dari 1 atm ke 1000 atm untuk kedua kondisi pada Soal 9.22.
- 9.24 Dalam limit $T = 0 K$, koefisien muai termal padatan secara empiris menuju nol. Tunjukkan bahwa entropi akibatnya tidak bergantung pada tekanan pada 0 K, sehingga pernyataan hukum ketiga tidak memerlukan spesifikasi tekanan.
- 9.25 Gunakan $dS = (\bar{C}_p/T)dT - \bar{V}\alpha dp$. Air mempunyai $\bar{V} = 18 cm^3 mol^{-1}$, $\bar{C}_p = 75,3 J K^{-1} mol^{-1}$, dan $\alpha = 2,07 \times 10^{-4} K^{-1}$. Hitung penurunan temperatur ketika air 25 °C dan 1000 atm dibawa reversibel-adiabatik ke 1 atm; anggap $\kappa = 0$.
- 9.26 Tunjukkan bahwa $(\partial\alpha/\partial p)_T = -(\partial\kappa/\partial T)_p$.
- 9.27 Dalam termos terisolasi, 20 g es pada –5 °C ditambahkan ke 30 g air pada +25 °C. $C_p(es) = 4,18 J K^{-1} g^{-1}$, $C_p(air) = 2,09 J K^{-1} g^{-1}$, dan $\Delta H_{fus} = 334 J g^{-1}$. Tentukan keadaan akhir pada tekanan konstan serta hitung ΔS dan ΔH .
- 9.28 Berapa gram air 25 °C harus ditambahkan ke termos berisi 20 g es pada –5 °C agar: (a) Takhir = –2 °C dan semua air membeku; (b) Takhir = 0 °C dan separuh air membeku; (c) Takhir = 0 °C dan separuh es mencair; (d) Takhir = 10 °C dan semua es mencair? Hitung ΔS tiap kasus dan prediksi tandanya sebelum menghitung. Gunakan data Soal 9.27.
- 9.29 Dua puluh gram uap 120 °C dan 300 g air 25 °C dicampur dalam termos terisolasi pada 1 atm. Gunakan $C_p(l) = 4,18 J K^{-1} g^{-1}$, $C_p(g) = 1,85 J K^{-1} g^{-1}$,

dan $\Delta H_{\text{vap}} = 2257 \text{ J g}^{-1}$ pada 100°C . (a) Tentukan temperatur akhir dan fasa yang hadir. (b) Hitung ΔS .

- 9.30 Ingot tembaga 1 kg dengan kapasitas kalor rata-rata $0,39 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ berada pada 500°C . (a) Jika dicelupkan ke air 25°C , berapa massa air agar keadaan akhir terdiri atas air cair, uap, dan Cu padat pada 100°C dengan separuh air menjadi uap? Gunakan $C_p \text{ air} = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ dan $\Delta H_{\text{vap}} = 2257 \text{ J g}^{-1}$. (b) Hitung ΔS .
- 9.31 Gambarkan semua susunan tak-terbedakan yang mungkin untuk (a) dua bola dalam enam sel dan (b) empat bola dalam enam sel. (c) Berapa probabilitas distribusi seragam pada masing-masing kasus?
- 9.32 Tiga molekul tak-terbedakan didistribusikan pada tiga tingkat energi 0, 1, dan 2 satuan. (a) Berapa kompleks jika energi total tidak dibatasi? (b) Berapa jika energi total satu satuan? (c) Berapa jika energi total dua satuan, dan berapa kenaikan entropi dari satu ke dua satuan?
- 9.33 N bola dapat dibedakan didistribusikan dalam N sel. (a) Berapa kompleks jika lebih dari satu bola per sel diperbolehkan? (b) Berapa kompleks jika maksimum satu bola per sel? (c) Dengan hasil ini, hitung probabilitas bahwa dalam kelompok 23 orang tidak ada dua orang berulang tahun pada tanggal yang sama.
- 9.34 Orto-hidrogen murni dapat berada dalam sembilan keadaan kuantum pada nol mutlak. Hitung entropi campuran sembilan “jenis” orto-hidrogen ini, masing-masing dengan fraksi mol $1/9$.
- 9.35 Entropi campuran biner relatif terhadap komponen murninya diberikan oleh Persamaan (9.74). Karena $x_a + x_b = 1$, tulis entropi hanya sebagai fungsi x_a atau x_b dan tunjukkan maksimum pada $x_a = x_b = 1/2$. Hitung S_{mix} untuk $x_a = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; \text{ dan } 1$, lalu plot S_{mix} terhadap x_a .

BAB 10

SPONTANITAS DAN KESETIMBANGAN

10.1 SYARAT UMUM KESETIMBANGAN DAN SPONTANITAS

Tujuan pembahasan ini ialah menemukan sifat yang membedakan transformasi irreversibel atau nyata dari transformasi reversibel atau ideal. Pada setiap tahap transformasi reversibel, sistem hanya menyimpang secara infinitesimal dari kesetimbangan. Karena itu, syarat reversibilitas sekaligus merupakan syarat kesetimbangan.

$$TdS = dQ_{\text{rev}} \quad (10.1)$$

$$TdS > dQ \quad (10.2)$$

$$TdS \geq dQ \quad (10.3)$$

Ketaksamaan Clausius menyatakan syarat perubahan irreversibel. Perubahan nyata, alamiah, atau spontan memenuhi tanda lebih besar, sedangkan kesetimbangan menggunakan tanda sama dengan dan kalor reversibel. Dengan memasukkan hukum pertama, syarat umum dapat dinyatakan melalui perubahan sifat sistem dan seluruh jenis kerja.

$$-dU - dW + TdS \geq 0 \quad (10.4)$$

$$-dU - P_{\text{op}}dV - dW_a + TdS \geq 0 \quad (10.5)$$

10.2 SYARAT KESETIMBANGAN DAN SPONTANITAS DI BAWAH KENDALA

Dalam laboratorium, sistem biasanya dikenai kombinasi kendala tertentu, seperti energi, temperatur, volume, atau tekanan konstan. Di bawah kendala-kendala tersebut, syarat umum dapat disederhanakan menjadi kriteria yang praktis untuk menguji spontanitas dan kesetimbangan.

10.2.1 Transformasi dalam Sistem Terisolasi

Pada sistem terisolasi, $dU=0$, $\delta W=0$, dan $\delta Q=0$. Entropi hanya dapat bertambah dan mencapai nilai maksimum pada kesetimbangan.

$$dS \geq 0 \quad (10.6)$$

Jika sistem terisolasi dibagi menjadi daerah α dan β , perpindahan kalor spontan dari α ke β menaikkan entropi total hanya ketika $T_\alpha > T_\beta$. Jadi kalor mengalir spontan dari daerah bertemperatur lebih tinggi ke daerah bertemperatur lebih rendah. Pada kesetimbangan, $dS=0$ dan $T_\alpha = T_\beta$; temperatur harus seragam di seluruh bagian sistem.

10.2.2 Transformasi pada Temperatur Konstan

Untuk perubahan isothermal, $TdS=d(TS)$. Kombinasi $U-TS$ muncul berulang kali dan didefinisikan sebagai energi Helmholtz A , suatu fungsi keadaan.

$$-d(U - TS) \geq dW. \quad (10.7)$$

$$A \equiv U - TS. \quad (10.8)$$

$$-dA \geq dW, \quad (10.9)$$

$$-\Delta A \geq W. \quad (10.10)$$

Kerja yang dihasilkan dalam transformasi isothermal lebih kecil daripada atau sama dengan penurunan energi Helmholtz. Tanda sama dengan berlaku bagi proses reversibel. Dengan demikian, kerja maksimum yang dapat diperoleh pada perubahan isothermal sama dengan penurunan A dan mencakup semua jenis kerja yang dihasilkan.

10.2.3 Transformasi pada Temperatur dan Tekanan Konstan

Jika temperatur dan tekanan luar yang sama dengan tekanan kesetimbangan sistem dipertahankan konstan, $p dV=d(pV)$ dan $T dS=d(TS)$. Kombinasi $U+pV-TS$ didefinisikan sebagai energi Gibbs G ; bentuk-bentuk ekuivalennya adalah $H-TS$ dan $A+pV$.

$$-d(U + pV - TS) \geq dW_a. \quad (10.11)$$

$$G \equiv U + pV - TS = H - TS = A + pV. \quad (10.12)$$

$$-dG \geq dW_a, \quad (10.13)$$

$$-\Delta G \geq W_a. \quad (10.14)$$

$$-\Delta G = W_{a, \text{rev}}, \quad (10.15)$$

Pada T dan p konstan, penurunan energi Gibbs sama dengan kerja maksimum selain kerja ekspansi yang dapat dihasilkan. Contoh kimianya adalah sel elektrokimia: reaksi seng dan ion tembaga dapat diatur agar menghasilkan kerja listrik. Jika sel bekerja reversibel, kerja listriknya sama dengan $-\Delta G$.

Jika tidak ada kerja khusus selain kerja ekspansi, $\delta W_a=0$. Perubahan spontan pada T dan p konstan menurunkan energi Gibbs sampai nilai minimum tercapai. Kriteria praktisnya ialah: $\Delta G < 0$ untuk arah spontan, $\Delta G = 0$ pada kesetimbangan, dan $\Delta G > 0$ berarti arah spontan berlawanan dengan transformasi yang dituliskan.

$$-dG \geq 0, \quad (10.16)$$

$$-\Delta G \geq 0. \quad (10.17)$$

10.3 TINJAUAN KEMBALI

Perbandingan transformasi nyata dengan transformasi reversibel menghasilkan ketaksamaan Clausius. Melalui manipulasi aljabar, kriteria tersebut dapat

dinyatakan sebagai perubahan S, A, atau G. Tanda aljabar ΔS , ΔA , atau ΔG menentukan apakah suatu transformasi mungkin berlangsung spontan sekaligus memberikan syarat kesetimbangannya.

Tabel 10.1 Ringkasan syarat spontanitas dan kesetimbangan

Kendala	Syarat spontanitas	Syarat spontanitas	Syarat kesetimbangan	Syarat kesetimbangan
	Perubahan infinitesimal	Perubahan hingga	Perubahan infinitesimal	Perubahan hingga
Sistem terisolasi	$dS > 0$	$\Delta S > 0$	$dS = 0$	$\Delta S = 0$
T konstan	$dA + \delta W < 0$	$\Delta A + W < 0$	$dA + \delta W = 0$	$\Delta A + W = 0$
T, p konstan	$dG + \delta W_a < 0$	$\Delta G + W_a < 0$	$dG + \delta W_a = 0$	$\Delta G + W_a = 0$
$W_a = 0$; T, V konstan	$dA < 0$	$\Delta A < 0$	$dA = 0$	$\Delta A = 0$
$W_a = 0$; T, p konstan	$dG < 0$	$\Delta G < 0$	$dG = 0$	$\Delta G = 0$

Istilah spontan dalam termodinamika hanya berarti perubahan itu mungkin, bukan bahwa perubahan berlangsung cepat. Reaksi H_2 dan O_2 membentuk air spontan pada 25 °C dan 1 atm, tetapi mungkin tidak teramati tanpa pemicu atau katalis. Termodinamika menyatakan apa yang dapat terjadi; kinetika menentukan seberapa cepat. Perubahan nonspontan dapat dijalankan dengan menggabungkannya pada perubahan spontan yang lebih kuat sehingga ΔG gabungan tetap negatif.

10.4 GAYA PENDORONG PERUBAHAN ALAMIAH

Pada temperatur dan tekanan konstan, perubahan alamiah mensyaratkan ΔG negatif. Dua kontribusi dapat dibedakan: kontribusi energetik ΔH dan kontribusi entropik $T\Delta S$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (10.18)$$

Keadaan spontan paling mudah diperoleh bila ΔH negatif dan ΔS positif. Namun penurunan entropi dapat ditoleransi jika penurunan entalpi cukup besar, dan kenaikan entalpi dapat ditoleransi jika kenaikan entropi cukup besar. Kesetimbangan merupakan kompromi menuju entalpi rendah dan entropi tinggi yang meminimumkan energi Gibbs.

10.5 PERSAMAAN-PERSAMAAN FUNDAMENTAL TERMODINAMIKA

Selain sifat mekanik p dan V, sistem memiliki sifat fundamental T, U, dan S yang didefinisikan oleh hukum-hukum termodinamika, serta sifat gabungan H, A, dan G. Untuk sistem yang hanya menghasilkan kerja ekspansi, gabungan hukum pertama dan kedua menghasilkan persamaan fundamental termodinamika.

$$dU = T dS - p dV. \quad (10.19)$$

$$dH = T dS + V dp, \quad (10.20)$$

$$dA = -S dT - p dV, \quad (10.21)$$

$$dG = -S dT + V dp. \quad (10.22)$$

Keempat bentuk tersebut memandang persamaan fundamental yang sama melalui variabel alami berbeda: U sebagai fungsi S dan V; H sebagai fungsi S dan p; A sebagai fungsi T dan V; serta G sebagai fungsi T dan p. Karena ruas kanan merupakan diferensial eksak, kesamaan turunan silang langsung menghasilkan empat relasi Maxwell.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V; \quad (10.23)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p; \quad (10.24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad (10.25)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (10.26)$$

Dua relasi pertama berkaitan dengan perubahan adiabatik reversibel. Dua relasi terakhir sangat penting karena menghubungkan ketergantungan entropi terhadap volume atau tekanan secara isothermal dengan besaran yang mudah diukur.

10.6 PERSAMAAN KEADAAN TERMODINAMIKA

Persamaan keadaan empiris menghubungkan p, V, dan T. Hukum kedua memberikan syarat kesetimbangan yang lebih umum, sehingga persamaan keadaan dapat diturunkan dari persamaan fundamental untuk zat apa pun.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p, \quad (10.27)$$

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \quad (10.28)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V. \quad (10.29)$$

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T, \quad (10.30)$$

Persamaan (10.28) menyatakan tekanan sebagai fungsi temperatur dan volume, sedangkan Persamaan (10.30) menyatakan volume sebagai fungsi temperatur dan tekanan. Keduanya berlaku untuk gas, cairan, maupun padatan.

10.6.1 Penerapan Persamaan Keadaan Termodinamika

Jika turunan energi dalam terhadap volume atau turunan entalpi terhadap tekanan diketahui, persamaan keadaan zat segera diperoleh. Dalam praktik, persamaan keadaan empiris justru digunakan untuk mengevaluasi turunan-turunan tersebut.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (10.31)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\alpha}{\kappa} - p = \frac{\alpha T - \kappa p}{\kappa}, \quad (10.32)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V(1 - \alpha T). \quad (10.33)$$

Untuk gas ideal, Persamaan (10.31) memberikan $(\partial U/\partial V)_T=0$, yaitu hukum Joule. Dengan koefisien muai α dan kompresibilitas κ , diferensial total U dan H dapat ditulis hanya dengan besaran yang mudah diukur.

$$dU = C_v dT + \frac{(\alpha T - \kappa p)}{\kappa} dV, \quad (10.34)$$

$$dH = C_p dT + V(1 - \alpha T) dp. \quad (10.35)$$

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}, \quad (10.36)$$

$$C_p \mu_{JT} = V(\alpha T - 1). \quad (10.37)$$

Hubungan $C_p - C_v = TV\alpha^2/\kappa$ menunjukkan bahwa C_p selalu lebih besar daripada C_v . Koefisien Joule–Thomson juga dapat dihitung dari C_p , V , dan α ; pada temperatur inversi, μ_{JT} berubah tanda dan $\alpha T - 1 = 0$.

10.7 SIFAT-SIFAT A

Persamaan fundamental energi Helmholtz memandang A sebagai fungsi T dan V . Perbandingan dengan diferensial total identiknya menghasilkan dua sifat turunan.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad (10.38)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (10.39)$$

Karena entropi selalu positif, kenaikan temperatur menurunkan A ; penurunannya lebih cepat untuk gas yang entropinya besar. Kenaikan volume juga menurunkan A , dan laju penurunannya makin besar pada tekanan yang lebih tinggi.

10.7.1 Syarat Kesetimbangan Mekanik

Bayangkan sistem pada temperatur dan volume total konstan dibagi menjadi daerah α dan β . Jika α mengembang sebesar dV_α , β menyusut dengan jumlah yang sama. Perubahan total A sebanding dengan $(p_\beta - p_\alpha)dV_\alpha$. Agar spontan, $dA < 0$, sehingga daerah bertekanan tinggi mengembang dengan mengorbankan daerah bertekanan rendah. Pada kesetimbangan $dA = 0$ dan $p_\alpha = p_\beta$; tekanan harus sama di seluruh bagian sistem.

10.8 SIFAT-SIFAT G

Persamaan fundamental energi Gibbs memandang G sebagai fungsi temperatur dan tekanan. Turunan parsialnya memberikan dua informasi paling penting dalam termodinamika.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp. \quad (10.40)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad (10.41)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (10.42)$$

Pada tekanan konstan, kenaikan temperatur menurunkan G dengan laju sebesar entropi. Pada temperatur konstan, kenaikan tekanan menaikkan G dengan laju sebesar volume. Karena gas mempunyai volume besar, energi Gibbs gas jauh lebih peka terhadap tekanan daripada energi Gibbs cairan atau padatan.

$$G = G^\circ(T) + \int_{p^\circ}^p V dp, \quad (10.43)$$

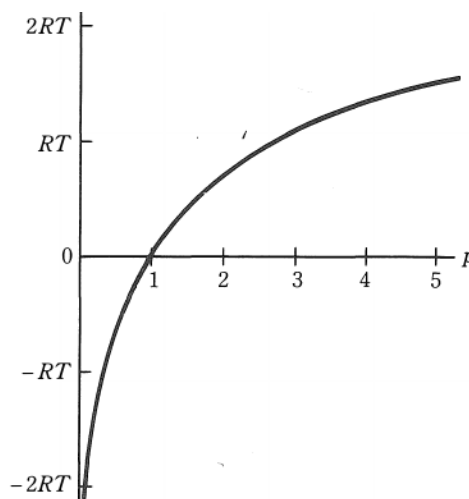
$$G(T, p) = G^\circ(T) + V(p - p^\circ) \quad (\text{liquids and solids}). \quad (10.44)$$

$$G = G^\circ(T) \quad (10.45)$$

Untuk cairan dan padatan, volume kecil dan hampir tidak bergantung pada tekanan; kecuali pada tekanan sangat tinggi, pengaruh tekanan terhadap G dapat diabaikan. Untuk gas ideal, integrasi menghasilkan ketergantungan logaritmik terhadap tekanan. Energi Gibbs molar dilambangkan μ .

$$\mu = \frac{G}{n}. \quad (10.46)$$

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p. \quad (10.47)$$



Gambar 10.1 Energi Gibbs gas ideal sebagai fungsi tekanan.

Jika bentuk fungsi $G(T,p)$ diketahui, seluruh fungsi termodinamika lain dapat diperoleh melalui diferensiasi dan penggabungan dengan definisi fungsi-fungsi tersebut.

10.9 ENERGI GIBBS GAS NYATA

Untuk mempertahankan bentuk matematis sederhana seperti gas ideal, didefinisikan suatu fungsi keadaan f yang disebut fugasitas. Fugasitas mengukur energi Gibbs gas nyata dengan cara yang sama seperti tekanan mengukur energi Gibbs gas ideal.

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln f. \quad (10.48)$$

Dengan membandingkan volume molar gas nyata dan ideal serta mengintegrasikan dari tekanan nol—ketika gas nyata mendekati perilaku ideal—fugasitas dapat dihubungkan dengan sifat terukur dan faktor kompresibilitas Z .

$$\mu - \mu^{\text{id}} = \int_0^p (\bar{V} - \bar{V}^{\text{id}}) dp. \quad (10.49)$$

$$\ln f = \ln p + \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{V} - \bar{V}^{\text{id}}) dp. \quad (10.50)$$

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp. \quad (10.51)$$

Integral dapat dihitung secara grafis dengan memplot $(Z-1)/p$ terhadap p . Di bawah temperatur Boyle pada tekanan sedang, $Z-1$ negatif sehingga $f < p$; di atas temperatur Boyle, $f > p$. Persamaan gas ideal tetap dapat dipakai secara aljabar untuk gas nyata dengan mengganti tekanan oleh fugasitas.

10.10 KETERGANTUNGAN ENERGI GIBBS PADA TEMPERATUR

Ketergantungan energi Gibbs terhadap temperatur dapat ditulis dalam beberapa bentuk untuk keperluan yang berbeda. Bentuk pertama langsung berasal dari persamaan fundamental G , sedangkan bentuk berikutnya menggunakan $G=H-TS$.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (10.52)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T}, \quad (10.53)$$

Diferensiasi G/T terhadap temperatur menghasilkan persamaan Gibbs–Helmholtz. Dengan mengganti variabel temperatur menjadi $1/T$ diperoleh bentuk lain yang sering digunakan.

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}, \quad (10.54)$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = H, \quad (10.55)$$

Persamaan (10.52)–(10.55) merupakan empat versi ekuivalen dari persamaan fundamental yang sama: bentuk pertama, kedua, ketiga, dan keempat persamaan Gibbs–Helmholtz.

PERTANYAAN

- 10.1 Untuk kondisi eksperimen seperti apa (a) A atau (b) G menjadi indikator spontanitas yang tepat?
- 10.2 Hukum kedua menyatakan bahwa entropi alam semesta—sistem dan lingkungan—bertambah dalam proses spontan: $\Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ling}} \geq 0$. Tunjukkan bahwa pada T dan p konstan, $\Delta S_{\text{ling}} = -\Delta H_{\text{sis}}/T$. Selanjutnya tunjukkan bahwa Persamaan (10.17) berlaku, dengan G sebagai energi Gibbs sistem.
- 10.3 Jelaskan makna istilah “spontan” dalam termodinamika.
- 10.4 Susun tabel ΔH dan ΔS yang memuat empat kemungkinan tanda keduanya. Bahas tanda ΔG yang dihasilkan dan spontanitas proses.
- 10.5 Proses endotermik pembentukan larutan NaCl dalam air berlangsung spontan pada temperatur kamar. Jelaskan bagaimana hal ini mungkin berdasarkan entropi ion dalam larutan yang lebih tinggi daripada ion dalam padatan.
- 10.6 Apakah kenaikan μ ketika p meningkat pada gas ideal merupakan efek entalpi atau efek entropi?
- 10.7 Jelaskan mengapa Persamaan (10.17) dan (10.47) tidak berarti bahwa gas ideal pada temperatur konstan akan menurunkan tekanannya sendiri secara spontan.

SOAL

- 10.1 Gunakan persamaan van der Waals bersama persamaan keadaan termodinamika untuk mengevaluasi $(\partial U/\partial V)_T$ bagi gas van der Waals.
- 10.2 Dengan mengintegrasikan diferensial total dU untuk gas van der Waals, tunjukkan bahwa jika C_v konstan, $U = U' + C_v T - na/\bar{V}$, dengan U' konstanta integrasi. Gunakan hasil Soal 10.1.
- 10.3 Hitung ΔU untuk ekspansi isothermal 1 mol gas van der Waals dari $20 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ke $80 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ jika $a = 0,141 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ untuk nitrogen dan $a = 3,19 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ untuk heptana.
- 10.4 (a) Tentukan $(\partial S/\partial V)_T$ bagi gas van der Waals. (b) Turunkan perubahan entropi ekspansi isothermal 1 mol gas dari V_1 ke V_2 . (c) Bandingkan dengan gas ideal: untuk kenaikan volume yang sama, gas mana yang kenaikan entropinya lebih besar?
- 10.5 Evaluasi turunan $(\partial U/\partial V)_T$ untuk persamaan Berthelot dan persamaan Dieterici.

- 10.6 (a) Tuliskan persamaan keadaan termodinamika untuk zat yang mematuhi hukum Joule. (b) Integralkan persamaan diferensialnya dan tunjukkan bahwa pada volume konstan, tekanan berbanding lurus dengan temperatur mutlak.
- 10.7 Pendekatan pertama faktor kompresibilitas gas van der Waals adalah $p\bar{V}/RT = 1 + (b-a/RT)(p/RT)$. Dari bentuk ini dan persamaan keadaan termodinamika, tunjukkan bahwa $(\partial\bar{H}/\partial p)_T = b - 2a/RT$.
- 10.8 Dengan faktor kompresibilitas pada Soal 10.7, tunjukkan untuk gas van der Waals bahwa $(\partial\bar{S}/\partial p)_T = -[R/p + Ra/(RT)^2]$.
- 10.9 Gunakan hasil Soal 10.7 dan 10.8 untuk menghitung ΔH dan ΔS pada kenaikan tekanan isothermal CO_2 dari 0,100 MPa ke 10,0 MPa dengan perilaku van der Waals; $a = 0,366 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ dan $b = 42,9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. (a) 300 K; (b) 400 K; (c) bandingkan dengan nilai gas ideal.
- 10.10 Pada 700 K, hitung ΔH dan ΔS kompresi amonia dari 0,1013 MPa ke 50,00 MPa memakai persamaan Beattie–Bridgeman dan konstanta pada Tabel 3.5.
- 10.11 Tunjukkan untuk gas nyata bahwa $\bar{C}_p \mu_{JT} = (RT^2/p)(\partial Z/\partial T)_p$, dengan μ_{JT} koefisien Joule–Thomson dan $Z = p\bar{V}/RT$ faktor kompresibilitas. Bandingkan dengan Persamaan (7.50).
- 10.12 Dengan nilai Z gas van der Waals pada Soal 10.7, hitung μ_{JT} dan tunjukkan bahwa tandanya berubah pada temperatur inversi $T_{inv} = 2a/Rb$.
- 10.13 (a) Tunjukkan bahwa Persamaan (10.31) dapat ditulis $(\partial U/\partial \bar{V})_T = T^2[\partial(p/T)/\partial T]_V = -[\partial(p/T)/\partial(1/T)]_V$. (b) Tunjukkan bahwa Persamaan (10.30) dapat ditulis $(\partial H/\partial p)_T = -T^2[\partial(\bar{V}/T)/\partial T]_p = [\partial(\bar{V}/T)/\partial(1/T)]_p$.
- 10.14 Pada 25 °C, hitung ΔA untuk ekspansi isothermal 1 mol gas ideal dari 10 L ke 40 L.
- 10.15 Dengan mengintegrasikan Persamaan (10.39), turunkan bentuk energi Helmholtz untuk (a) gas ideal dan (b) gas van der Waals. Jangan lupakan “konstanta” integrasi.
- 10.16 Hitung ΔG untuk ekspansi isothermal gas ideal pada 300 K dari 5000 kPa ke 200 kPa.
- 10.17 Dengan bentuk persamaan van der Waals pada Soal 10.7, turunkan ekspresi ΔG ketika 1 mol gas dikompresi isothermal dari 1 atm ke tekanan p .
- 10.18 Hitung ΔG ekspansi isothermal gas van der Waals pada 300 K dari 5000 kPa ke 200 kPa. Bandingkan dengan Soal 10.16 untuk O_2 , dengan $a = 0,138 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ dan $b = 31,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 10.19 Pada 300 K, 1 mol zat dikenai kenaikan tekanan isothermal dari 100 kPa ke 1000 kPa. Hitung dan bandingkan ΔG untuk: (a) gas ideal; (b) air cair, $\bar{V} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; (c) tembaga, $\bar{V} = 7,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; (d) NaCl, $\bar{V} = 27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

- 10.20 Dengan persamaan van der Waals dalam bentuk Soal 10.7, turunkan ekspresi fugasitas gas van der Waals.
- 10.21 Dari definisi fugasitas dan persamaan Gibbs–Helmholtz, tunjukkan bahwa entalpi molar gas nyata terkait dengan gas ideal oleh $\bar{H} = \bar{H}^\circ - RT^2(\partial \ln f / \partial T)_p$, dan entropinya oleh $\bar{S} = \bar{S}^\circ - R[\ln f + T(\partial \ln f / \partial T)_p]$. Tunjukkan pula dari dG bahwa $\bar{V} = RT(\partial \ln f / \partial p)_T$.
- 10.22 Gabungkan hasil Soal 10.20 dan 10.21 untuk menunjukkan bahwa entalpi gas van der Waals adalah $\bar{H} = \bar{H}^\circ + (b - 2a/RT)p$.
- 10.23 Dari sifat matematis diferensial eksak $dU = C_v dT + (\partial U / \partial V)_T dV$, tunjukkan bahwa jika $(\partial U / \partial V)_T$ hanya fungsi volume, maka C_v hanya fungsi temperatur.
- 10.24 Ambil kebalikan kedua sisi Persamaan (10.23) sehingga $(\partial S / \partial p)_V = -(\partial V / \partial T)_S$. Gunakan hubungan siklik antara V, T, S untuk menunjukkan $(\partial S / \partial p)_V = \kappa C_v / \alpha T$.
- 10.25 Diberikan $dU = C_v dT + [(T\alpha - p\kappa) / \kappa] dV$. Tunjukkan bahwa $dU = [C_v + (TV\alpha^2 / \kappa) - pV\alpha] dT + V(p\kappa - T\alpha) dp$. Petunjuk: uraikan dV terhadap dT dan dp .
- 10.26 Gunakan hasil Soal 10.25 dan data CCl_4 pada 20°C : $\alpha = 12,4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\kappa = 103 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$; $\rho = 1,5942 \text{ g cm}^{-3}$; $M = 153,8 \text{ g mol}^{-1}$. Tunjukkan dekat 1 atm bahwa $(\partial U / \partial p)_T \approx -VT\alpha$, lalu hitung perubahan energi molar per atm pada 20°C .
- 10.27 Dengan pendekatan faktor kompresibilitas Soal 10.7, tunjukkan untuk gas van der Waals: (a) $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R + 2ap/RT^2$; (b) $(\partial \bar{U} / \partial p)_T = -a/RT$; (c) $(\partial \bar{U} / \partial T)_p = \bar{C}_v + ap/RT^2$.
- 10.28 Diketahui $dS = (C_p/T)dT - V\alpha dp$. Tunjukkan: (a) $(\partial S / \partial p)_V = \kappa C_v / T\alpha$; (b) $(\partial S / \partial V)_p = C_p / TV\alpha$; (c) $-(1/V)(\partial V / \partial p)_S = \kappa / \gamma$, dengan $\gamma = C_p / C_v$.
- 10.29 Gunakan persamaan diferensial fundamental dan definisi fungsi untuk menentukan bentuk fungsional $\bar{S}, \bar{V}, \bar{H}, \bar{U}$ bagi (a) gas ideal dengan $\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p$; (b) gas van der Waals dengan $\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p + (b - a/RT)p$.
- 10.30 Tunjukkan bahwa jika $Z = 1 + B(T)p$, maka $f = p \cdot e^{(Z-1)}$. Tunjukkan pula bahwa pada tekanan rendah hingga sedang $f \approx pZ$ dan $p^2 = f \cdot p_{\text{ideal}}$; hubungan terakhir menyatakan tekanan sebagai rata-rata geometrik tekanan ideal dan fugasitas.

DAFTAR PUSTAKA

- Atkins, P., de Paula, J., & Keeler, J. (2018). *Atkins' Physical Chemistry* (11th ed.). Oxford University Press.
- Castellan, G. W. (1983). *Physical Chemistry* (3rd ed.). Addison-Wesley.
- Levine, I. N. (2009). *Physical Chemistry* (6th ed.). McGraw-Hill.
- McQuarrie, D. A., & Simon, J. D. (1997). *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books.
- Mortimer, R. G. (2008). *Physical Chemistry* (3rd ed.). Academic Press.
- Denbigh, K. (1981). *The Principles of Chemical Equilibrium* (4th ed.). Cambridge University Press.
- Zemansky, M. W., & Dittman, R. H. (1997). *Heat and Thermodynamics* (7th ed.). McGraw-Hill.
- Laidler, K. J. (1987). *Chemical Kinetics* (3rd ed.). Harper & Row.
- McQuarrie, D. A. (2000). *Statistical Mechanics*. University Science Books.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2005). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* (7th ed.). McGraw-Hill.
- IUPAC. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (Green Book)*. International Union of Pure and Applied Chemistry.
- BIPM. *The International System of Units (SI Brochure)*. Bureau International des Poids et Mesures.
- Dokumen sumber pengguna: pyschem.pdf. Berkas PDF yang diberikan dalam percakapan ini; digunakan sebagai rujukan cakupan materi dan pola penyajian, bukan sebagai teks yang direproduksi verbatim.

- KASMUI -
Dosen Kimia, Komputasi, IT, AI UNNES

<https://hisabmu.com/>
<https://kasmui.cloud/>

Ketua PCM Gunungpati 2	Anggota Majelis Tabligh PDM Kota Semarang & PWM Jawa Tengah	Tim Pengembang Software KHGT MTT PP Muhammadiyah	Praktisi Ilmu Falak
---------------------------	---	--	------------------------

KASMUI