

II. Persamaan Keadaan

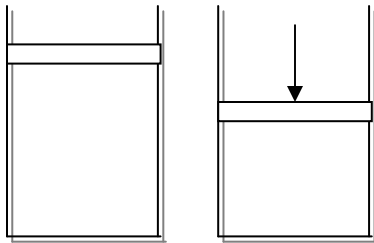
Bahasan Tentang:

- 2.1. Persamaan keadaan gas ideal dan diagram P - v - T
- 2.2. Pendekatan persamaan keadaan gas real
- 2.3. Ekspansi dan Kompresibilitas
- 2.4. Konstanta kritis gas van der Waals
- 2.5. Hubungan derivasi parsial dan Diferensial Eksak

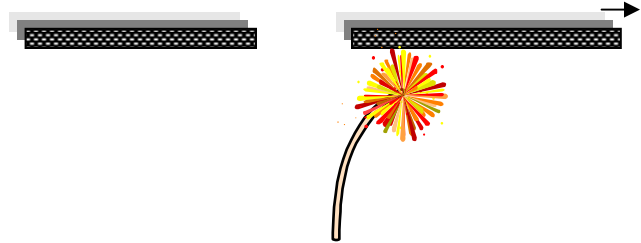
+++++

2.1. Persamaan keadaan gas ideal dan diagram P - v - T

Dari hasil eksperimen, nilai besaran-besaran termodinamika bergantung satu sama lain.



Volume dikecilkan
→ tekanan naik



Suhu dinaikkan
→ panjang bertambah

Apabila volume (V), suhu (T) dan massa (m) diatur dengan nilai tertentu, maka nilai tekanan (P) tidak bisa sebarang. Ada hubungan antara besaran-besaran ini sbb:

$$f(P, V, T, m) = 0$$

Hubungan ini disebut persamaan keadaan.

Biasanya persamaan keadaan dituliskan berdasarkan sifat-sifat alam bukan *berapa banyak* material berada, sehingga besaran ekstensif diganti dengan nilai spesifiknya.

Seperti V menjadi $v = \frac{V}{m}$, sehingga persamaan keadaan menjadi:

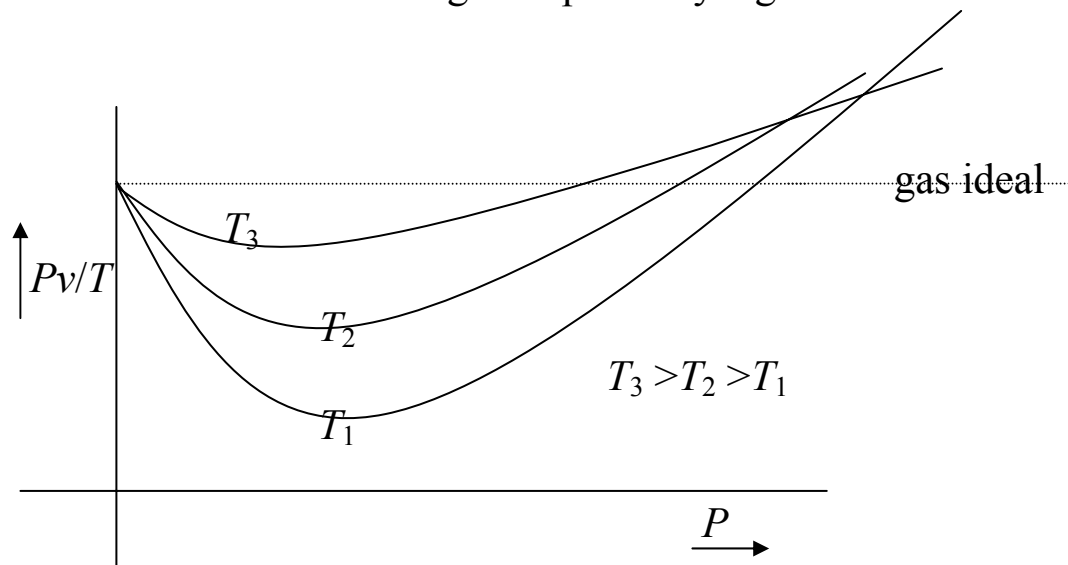
$$f(P, v, T) = 0$$

Persamaan ini bervariasi dari satu zat ke zat yang lain. Hubungan antar satu sama lain biasanya tidak sederhana.

Untuk mempermudah, sering dipakai ilustrasi grafik.

Contoh eksperimen untuk 1 mole gas karbon dioksida:

Plot antara Pv/T vs. P untuk tiga temperatur yang berbeda.



Ilustrasi grafik tersebut menunjukkan:

- Tampak bahwa nilai Pv/T **tidak** konstan
- Pada tekanan rendah ketiga kurva menyatu pada nilai $Pv/T = R$ dengan R merupakan konstanta gas universal.
- Pada suhu tinggi, kurva mendekati garis lurus

Pada tekanan yang cukup rendah, untuk semua gas:

$$Pv/T = R \quad \text{atau} \quad Pv = RT$$

Oleh karena itu seringkali digunakan pendekatan “gas ideal” yang mengasumsikan bahwa rasio Pv/T selalu sama dengan R untuk semua tekanan dan temperatur.

Kita tahu bahwa di alam tidak ada “gas ideal” semacam itu, gas yang mendekati gas ideal terjadi pada tekanan rendah dan suhu tinggi, namun studi tentang gas ideal sangat bermanfaat sebagai salah satu pendekatan untuk mengetahui sifat-sifat gas sesungguhnya.

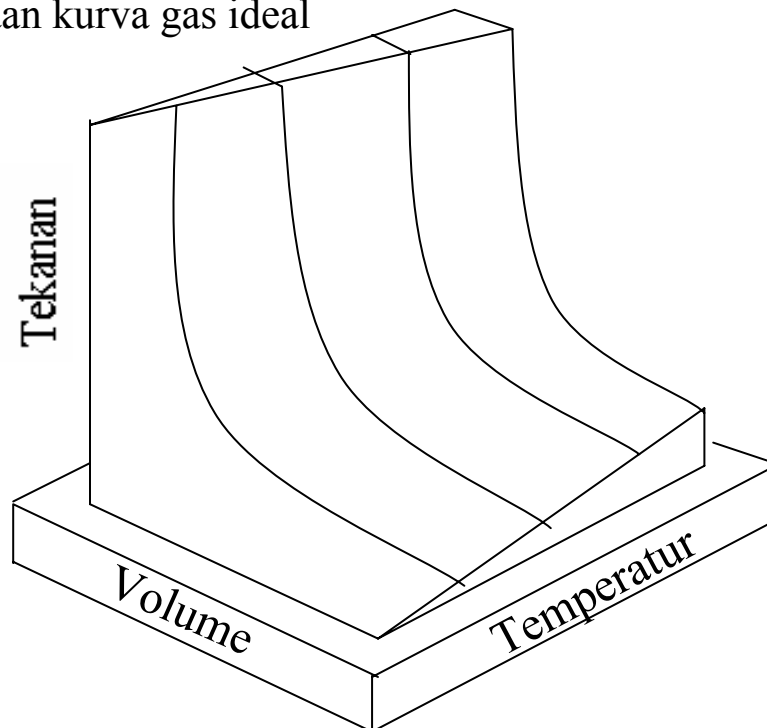
Persamaan gas ideal:

$$Pv = RT$$

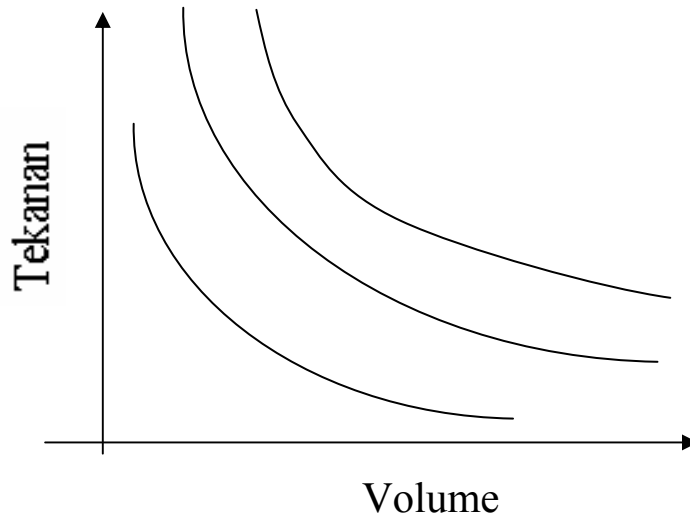
karena $v = \frac{V}{n}$ maka persamaan gas ideal juga dapat ditulis

$$PV = nRT$$

Permukaan kurva gas ideal

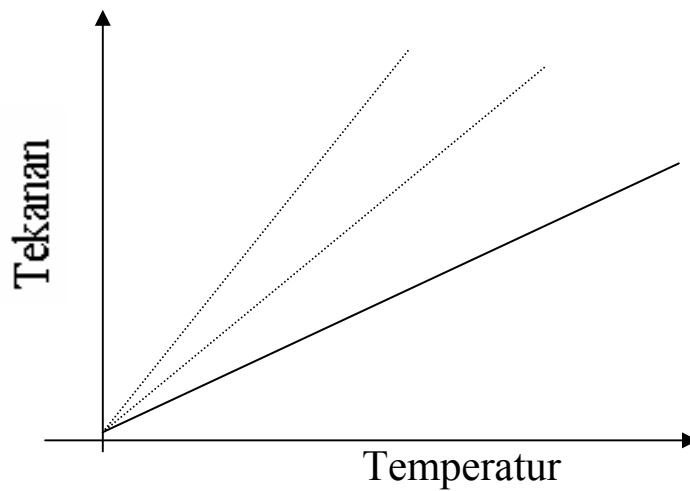


Pada proses isothermal:



disini $PV = RT = \text{konstan}$, sering disebut sebagai “Hukum Boyle”.

Pada proses isokhoris:



disini $P = \left(\frac{nR}{V}\right)T = \text{konstan} \times T$

Sebaliknya pada proses isobaris:

$$V = \left(\frac{nR}{P}\right)T = \text{konstan} \times T$$

2.2. Pendekatan Persamaan Keadaan Gas Real

Cukup banyak usulan tentang hubungan P - v - T pada gas real yang lebih akurat daripada gas ideal. Beberapa didapatkan dari fakta empiris murni, lainnya berasal dari asumsi-asumsi mengenai sifat-sifat molekul.

Van der Waals (1873) mengusulkan persamaan:

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

(Lihat kembali beberapa teks Fisika Dasar untuk justifikasi persamaan ini, misalnya: Giancoli, *General Physics*, hlm. 363)

Disini a dan b merupakan konstanta. Dengan *fitting* data eksperimen, kedua konstanta ini dapat dihitung.

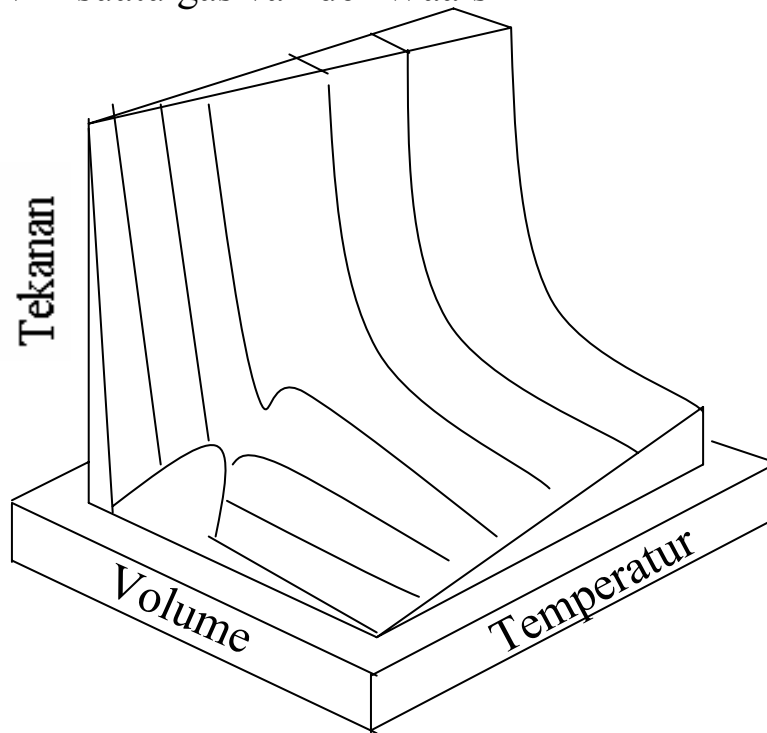
Zat	a (J m ³ kilomole ⁻¹)	b (m ² kilomole ⁻¹)
He	3440	0,0234
H ₂	24,8	0,0266
O ₂	138	0,0318
CO ₂	366	0,0429
H ₂ O	580	0,0319
Hg	292	0,0055

Apabila volume spesifik, v , sangat besar (secara fisis berarti total mole gas kecil sekali sehingga tidak ada interaksi antar molekul)

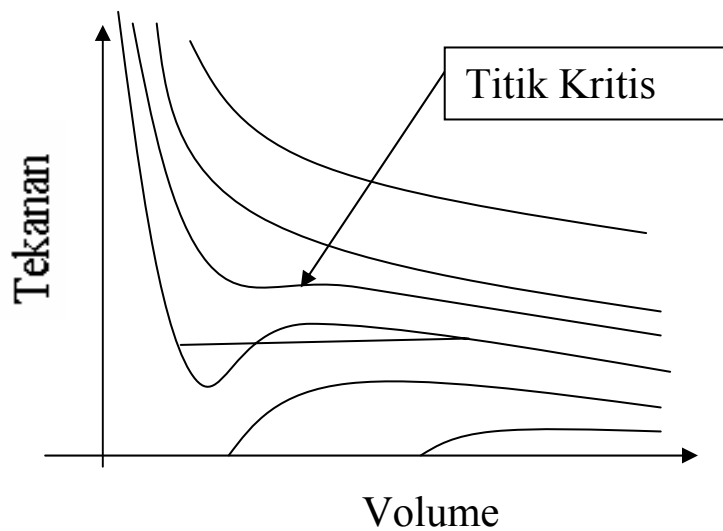
maka suku $\frac{a}{v^2}$ dapat diabaikan terhadap P , dan juga suku b

diabaikan terhadap v , hal ini membuat persamaan van der Waals menjadi gas ideal.

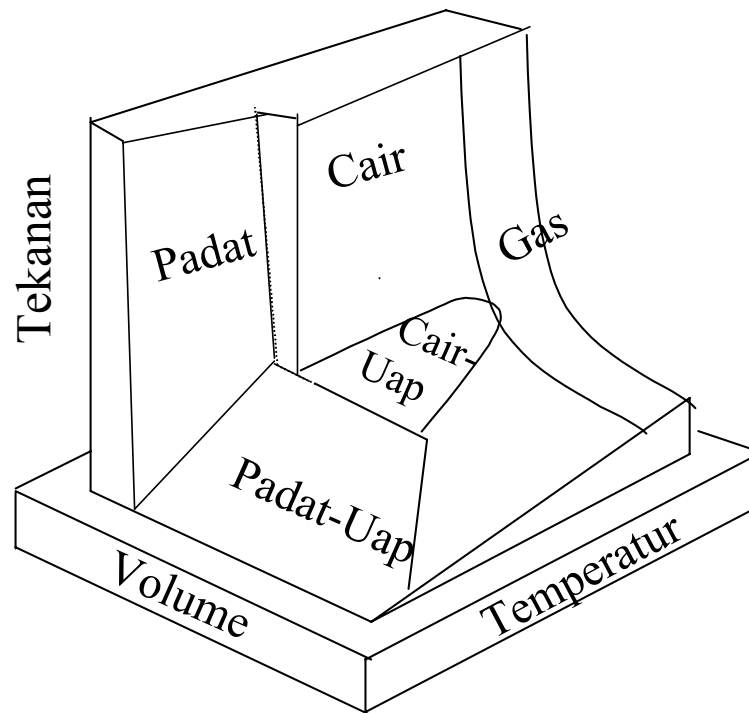
Permukaan P - v - T suatu gas van der Waals



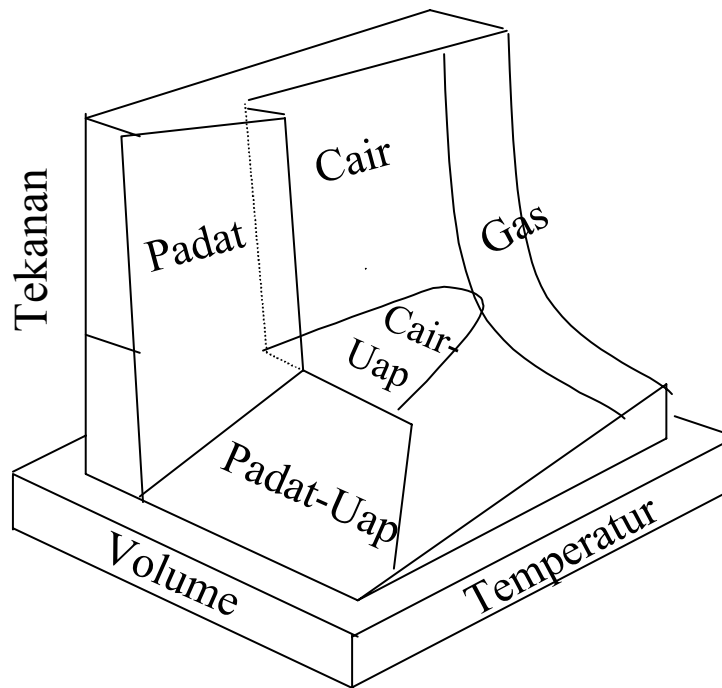
Proses Isotermal Gas van der Waals



Permukaan P - v - T suatu zat (real) yang menyusut pada saat membeku:



Permukaan P - v - T suatu zat (real) yang mengembang pada saat membeku:



2.3. Ekspansi dan Kompresibilitas

Sebagaimana koefisien muai linear/volume (lihat kembali buku-buku SMU), secara umum dapat didefinisikan koefisien ekspansi volume:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ satuan } (\text{K}^{-1})$$

Fisis? Perubahan volume terhadap kenaikan temperatur persatuan volume pada tekanan tetap. Koefisien ekspansi volume menunjukkan seberapa jauh material berkembang terhadap agitasi termal.

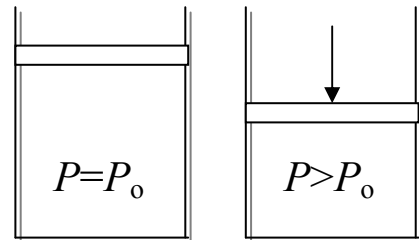
Untuk gas ideal:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \text{ (khusus gas ideal, tidak berlaku umum)}$$

Dalam volume spesifik: $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$

Kompresibilitas isothermal suatu material:

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$



Tanda negatif disebabkan karena volume selalu menyusut bila tekanan naik, jadi $(\partial V / \partial P)_T$ secara inheren bernilai negatif. Sehingga kompresibilitas merupakan besaran bernilai positif.

Untuk gas ideal:

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(- \frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

2.4. Konstanta Kritis Gas Van der Waals

Meskipun pendekatan gas van der Waals cukup sederhana, gas ini menunjukkan adanya titik kritis dan berkorespondensi dengan daerah cair-uap pada gas real.

Nilai titik kritis terjadi ketika:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{dan} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

Persamaan gas van der Waals dapat ditulis:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

sehingga

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}$$

Masukkan $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$ dan $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$, didapat

Tekanan kritis:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Volume kritis

$$v_c = 3b$$

Suhu kritis

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

2.5. Hubungan Derivasi Parsial dan Diferensial Eksak

Lihat kembali ke kalkulus:

$$\text{Bila } z = z(x,y) \text{ maka } dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

Hal serupa, pada persamaan keadaan, dapat ditulis:

$$f(P,V,T) = 0 \rightarrow V = V(P, T)$$

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



Kalau ada yang kesulitan dengan simbol-simbol ini, lihat kembali buku-buku teks Matematika Dasar/Kalkulus, ***before everything too late!***

Dapat juga ditulis $P = P(V, T)$, sehingga

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

Eliminasi dP dari dua persamaan tersebut, dihasilkan

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] dV = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT$$

Pada suatu proses dengan suhu tetap ($dT=0$) tetapi volume berubah ($dV \neq 0$) didapatkan:

$$1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$$

atau
$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

Sebaliknya pada proses dengan $dV = 0$ dan $dT \neq 0$ didapatkan:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

Apabila digabung didapatkan bentuk simetri:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$$

Contoh pemanfaatan: Cari $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Jawab:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = - \frac{\beta V}{-\kappa V} = \frac{\beta}{\kappa}$$

(berlaku umum, tidak terbatas pada gas ideal)

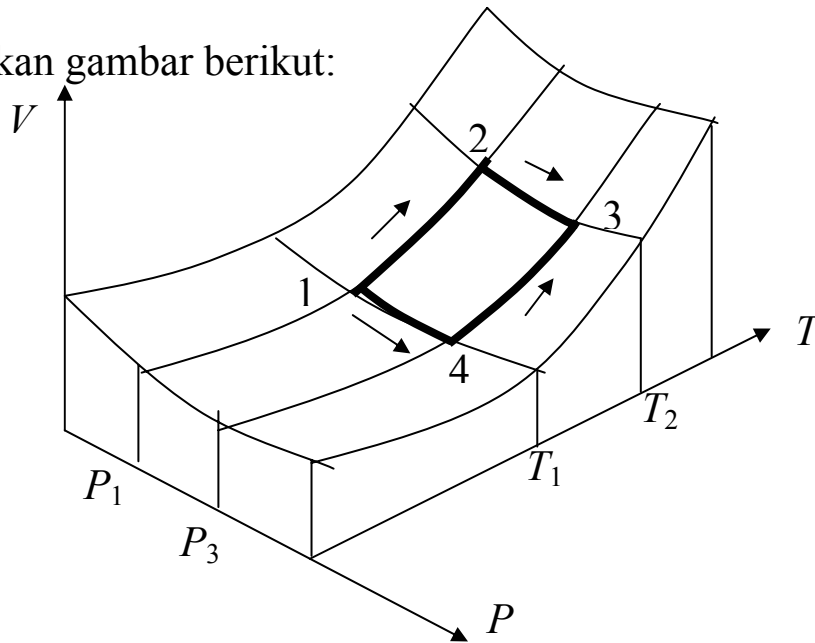
Latihan:

Tunjukkan kebenaran relasi $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$ pada persamaan gas Clausius: $P(v - b) = RT$.

Jawab: secara terpisah carilah $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ dan $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ kemudian kalikan.

Diferensial Eksak

Perhatikan gambar berikut:



Pada proses sepanjang jejak 1-2-3:

$$dV_{1-2-3} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_2} dP$$

Sepanjang jejak 1-4-3:

$$dV_{1-4-3} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_3} dT$$

Karena perubahan volume ini sama, maka:

$$\frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_3} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_1} \right]}{dP} = \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_2} - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_1} \right]}{dT}$$

Apabila dP dan dT mendekati nol maka terjadi turunan dua tahap:

- ◆ Perhatikan suku sebelah kiri
diturunkan ke T dahulu, lalu ke P
- ◆ Perhatikan suku sebelah kanan
diturunkan ke P dahulu, lalu ke T

Terlihat dengan mudah bahwa:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]_P$$

atau

$$\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}$$

Turunan parsial campuran tidak tergantung pada urutan.

Perbedaan dV untuk semua proses adalah sama

→ disebut diferensiasi eksak.

Pada kenyataannya diferensial dari semua sifat-sifat sistem (volume, tekanan, suhu, magnetisasi etc.) adalah eksak.

Energi pertukaran (*interchange*) antara sistem dan sekelilingnya merupakan satu contoh besaran diferensial *tidak* eksak

Sejalan dengan hal tersebut secara matematik

$$dz = M(x,y) dx + N(x,y) dy$$



disebut diferensial eksak apabila

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$

Contoh

Bila $df = 2x^2y dx + (x^2 - y^2) dy$

Maka dapat dihitung

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 2x^2$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = 2x$$

Jadi df bukan diferensial eksak