

I. GAS IDEAL

1.1 Persamaan gas ideal dan gas nyata

Eksperimen :

- Pada suhu $T=T_1$ volume V sejumlah n mol gas diubah-ubah, dan tekanan P dicatat. Ini dilakukan dengan berbagai jenis gas
- Seluruh percobaan diulang pada suhu berbeda-beda T_2, T_3, \dots
- Hasilnya ditabelkan sebagai berikut :



$T=T_1$ n mol H_2 (N_2, O_2 , dll)

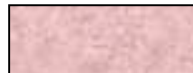
$v = \frac{V}{n}$	V_1	V_2	V_3	...	V_i	...
P	P_1	P_2	P_3	...	P_i	...
PV	P_1V_1	P_2V_2	P_3V_3	...	P_iV_i	...

$T=T_2$ n mol H_2 (N_2, O_2 , dll)

$v = \frac{V}{n}$	V_1	V_2	V_3	...	V_i	...
P	P	P	P	...	P_i	...
PV	P_1V_1	P_2V_2	P_3V_3	...	P_iV_i	...

$T=T_3, T_4$ dst

Kalau P_iV_i dijabarkan terhadap P_i diperoleh lengkungan seperti tampak sebelah.



Yang kita peroleh bukanlah garis lurus mendatar (yang akan berarti bahwa : $PV = \text{tetap}$), melainkan diperoleh lengkungan yang sedikit saja menyimpang dari garis lurus mendatar.

- Kurva-kurva semua jenis gas berkonvergensi ke titik (pada sumbu PV) yang sama : titik $A_0(1), A_0(2)$ dst
- Untuk suhu eksperimen yang belainan, didapatkan titik konvergensi yang belainan

Lengkung seperti tampak diatas secara matematis, dapat diungkapkan sebagai berikut L:

$$PV = f(P) = A_0 + A_1P + A_2P^2 + A_3P^3 + \dots + A_nP^n.$$

Persamaan (6.1) ini disebut persamaan gas nyata, yang dinyatakan sebagai deret pangkat dalam P . deret ini juga dikenal sebagai suatu ekspansi virial dari PV dalam P . sedangkan koefesien-koefesien A_i disebut koefesien virial.

Karena lengkung itu tidak banyak menyimpang dari garis lurus darar, maka koefesien virial A_1, A_2, A_3 dst adalah sangat kecil. Nilainya termasuk nilai A_0 harus ditentukan dari eksperimen.

Perhatikan titik A_0 . titik ini dapat diperoleh dengan ekstrapolasi ke nilai $P \rightarrow 0$. Dan nyata bahwa untuk titik ini berlaku :

$$A_0 = \lim_{P \rightarrow 0} PV$$

Dari diagram tampak bahwa titik-titik A_0 bergantung pada T ; makin besar T , makin besar A_0 .

Akan tetapi untuk suatu nilai T tertentu, nilai A_0 adalah sama untuk semua kurva (=Untuk semua jenis gas). Jadi nilai A_0 tidak bergantung pada zat : ia mestilah merupakan konstanta alam. Nilainya dapat ditentukan sebagai berikut :

Definisi suhu gas ideal (V tetap) adalah $T = 273,16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P}{P_3}$. Apabila ruas

kiri dikalikan dengan $\frac{V}{V_3} = 1$ (karena termometer gas dikerjakan pada V

tetap), diperoleh :

$$T = 273,16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV}{P_3 V_3}, \text{ atau } \lim_{P \rightarrow 0} PV = T \frac{P_3 V_3}{273,16} \cong A_0 T$$

P_3 adalah tekanan gas pada termometer gas yang bersuhu T_3 , dan V_3 selalu menghasilkan nilai yang sama, yakni :

$$P_3 V_3 = 2263,85 \text{ J/mol}$$

Maka $A_0 = \frac{P_3 V_3}{273,16} = \frac{2263,85}{273,16} = 8,2876 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Bilangan ini yang berlaku

untuk semua jenis gas diberi nama konstanta gas umum untuk 1 mol dengan lambang R

$$\text{Jadi } R \cong 8,3 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Maka untuk tekanan rendah ($P \rightarrow 0$), persamaan (6-1) menjadi :

$PV = RT$, yang dikenal sebagai persamaan keadaan gas ideal untuk 1

mol gas. Karena $v = \frac{V}{n}$, maka :

$PV = nRT$ adalah persamaan keadaan untuk n mol gas ideal.

Dapat dibuktikan bahwa rumus (6-3) dipenuhi gas-gas yang memenuhi beberapa syarat tertentu mengenai partikelnya, misalnya : tidak terstruktur dan tidak saling tarik menarik.

Ini tercapai dengan baik, kalau gas seperti He, Ne, Xe bertekanan tidak terlalu tinggi, misalnya < 2 atm. Semakin kecil tekanan gas, semakin dekat sifatnya pada sifat gas ideal.

1.2 Energi dalam gas ideal dan gas nyata

Dalam bab V terdahulu telah diketahui bahwa gas memiliki suatu besaran dinamai energi dalam U yang merupakan suatu fungsi keadaan, yakni suatu besaran yang dapat dinyatakan sebagai fungsi dari dua koordinat.

Bagaimana tepatnya fungsi ini untuk gas nyata maupun gas ideal ?

Percobaan Joule



Informasi eksperimentas tentang energi dalam gas dapat diperoleh dari eksperimen yang pernah dilakukan Joule. Ruang adiabatik dibagi dua, bagian pertama diisi gas, bagian kedua hampa.

Apabila dinding diatermik pemisah diadukan, maka gas segera mengisi seluruh ruang, berekspansi dalam vakum. Dalam pada ini, jelaslah :

$Q = 0$, karena ruangan disekat secara adiabatik.

$W = 0$, karena gas mengembang dalam vakum, dalam pengembangan ini gas tidak menemui rintangan ; $W = 0$ dan dari hukum ke-1 diperoleh :

$\Delta U = 0$, jadi dalam ekspansi bebas, energi dalam gas tetap.

Selanjutnya, pada ekspansi ini jelas tekanan P berubah (berkurang) dan volume gas juga berubah (bertambah). Bagaimana dengan T ?

Apabila T tidak berubah, maka dapat diambil kesimpulan bahwa U merupakan fungsi dari T saja. Sedangkan apabila T berubah, maka U adalah fungsi dua variabel.

Pada waktu Joule mengadakan percobaan, ia menemukan bahwa T tidak berubah, maka disimpulkan : $U=U(T)$ saja (sementara)

Hasil ini patut disangsikan kebenarannya, mengingat peralatan waktu itu besar kemungkinannya tidak terlalu peka.

Penelitian selanjutnya dilakukan dengan cara yang lebih canggih sebagai berikut :

Dimisalkan $U=U(T,V)$, maka $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. Pada

Percobaan Joule $dU = 0$, dan $dV \neq 0$, maka kalau suhu tidak berubah

($dT = 0$), haruslah $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow [dU = 0 dV]_T$ atau $U=f(T) + c$. Dengan

Kata lain perkataan : dalam ungkapan U tidak terdapat V secara eksplisit.

Kalaupun ada, selalu akan berkombinasi dengan P sedemikian sehingga melalui persamaan keadaannya U dapat diubah menjadi fungsi T saja.

Contoh :

Misalkan $U = aT$ untuk gas ideal, maka dapat ditulis sebagai

$U = \frac{a}{nR} PV$, yang tidak boleh dianggap sebagai ungkapan bahwa

$U=U(P,V)$. Mengapa tidak ?

Apabila dihitung $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ pasti diperoleh 0.

$$dU = \frac{a}{nR} p dV + \frac{a}{nR} V dP \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{nR} P + \frac{a}{nR} V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

Dari $PV = nRT \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V}$, setelah diisikan keatas diperoleh

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{nR} P + \frac{a}{nR} V \left(-\frac{P}{V} \right) = 0.$$

Jadi apabila pada percobaan joule tidak berubah, U bukanlah fungsi V secara eksplisit.

Kalau $U=U(T,P)$, maka $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$

Karena pada percobaan joule jelas $dU = 0$ dan $dP \neq 0$, maka kalau T tidak berubah, haruslah $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0$. Dan ini berarti bahwa U bukanlah fungsi P secara eksplisit.

Kesimpulan

Kalau dalam percobaan joule T tidak berubah $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ maupun

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0 \text{ dan } U \text{ bukanlah fungsi dua koordinat, melainkan } U$$

hanyalah fungsi T.

Pengetesan secara eksperimen.

Fransden, Rossini, Wahbur, Baker dll melakukan pengukuran atas

$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ dan $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T$ secara langsung melalui persamaan :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_p - C_v}{V\beta} - P \text{ dan } \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = PV\alpha - (C_p - C_v)\alpha$$

Tampak bahwa ruas kanan kedua diatas mengandung besaran-besaran yang mudah dapat ditentukan lewat pengukuran. Hasil yang diperoleh :

- Kalau $P_{mula} > 40 \text{ atm}$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0 \text{ melainkan fungsi koordinat ;}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \neq 0, \text{ melainkan fungsi koordinat;}$$

Hasil ini berarti, bahwa U adalah fungsi dua koordinat. Ini adalah gas nyata.

- Kalau $1 \text{ atm} < P_{mula} < 40 \text{ atm}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \text{fungsi } T \text{ saja. Ini berarti : } U=f(T)P+g(T)+c$$

Yakni : U fungsi koordinat, tetapi secara eksplisit merupakan fungsi linier P

Dengan sendirinya $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ adalah fungsi koordinat.

- Apa yang diperoleh kalau P mula $\rightarrow 0$?

Ternyata $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ dan $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$. Jadi U merupakan fungsi T saja.

Perhatikan bahwa hasil ini juga tampak dari ungkapan (6-7) diatas :

$$\lim_{P \rightarrow 0} U = g(T) + C, \text{ Fungsi } T \text{ saja}$$

Gas demikian disebut gas ideal.

Jadi, kalau percobaan joule dilakukan dengan gas bertekanan P mula < 1 atm akan didapatkan T tidak berubah, sedangkan kalau dilakukan dengan : P mula ≥ 1 atm, akan didapatkan perubahan suhu.

Rangkuman

	Gas nyata	Gas ideal
Persamaan keadaan	$PV=RT+A_1P_1+A_2P_2+\dots$ Nilai-nilai A_i bergantung pada T dan m	$PV = nRT$
Energi dalam	$U=U(2 \text{ Koordinat})$ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0$ $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \neq 0$	$U=U(T \text{ saja})$ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$
Realisasinya	P tinggi	$P \geq 1 \text{ atm}$

1.3 Kapasitas gas ideal dan gas nyata

Telah diketahui :

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v, \text{ dan}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \text{ Selain itu}$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Rumus-rumus ini berlaku umum. Bagaimana untuk gas ideal ?

Karena $U=U(T \text{ saja})$, maka $C_v = \frac{dU}{dT}$ atau $dU = C_v dT$

Ini berakibat bahwa hukum ke-1 untuk proses kuasistatik berebentuk :

$$DQ=C_v dT+PdV$$

Karena untuk gas ideal $PV=nRT$ atau $PdV+VdP=nRdT$, maka :
 $PdV = nRdT - VdP$, apabila ini diisikan dalam bentuk hukum ke-1 diatas diperoleh :

$dQ = C_v dT + nRdT - VdP = (C_v + nR)dT - VdP$. Dari sini didapatkan :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \cong C_p = C_v + nR, \text{ hingga bentuk hukum ke-1 adalah } dQ = C_p dT - VdP.$$

Catatan : Bahwasanya $C_p = C_v + nR$ untuk gas ideal dapat diperoleh langsung dari (5-11) diatas, dengan $U=U(T)$ dan $PV=nRT$

Selain C_p dan C_v , besaran yang sering dijumpai ialah $\gamma \cong \frac{C_p}{C_v} > 1$.

Bagaimanakah fungsi $C_v, (C_p \text{ dan } \gamma)$ terhadap T untuk gas ideal ?
 Eksperimen menunjukkan :

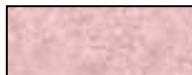


- Untuk gas dwi atom (Seperti H_2, CO, Cl_2) diperoleh hubungan seperti tampak diatas : pada suhu-suhu rendah $C_v = 3/2 R$ (tranlasi), pada suhu-suhu menengah $C_v = 5/2 R$ dan pada suhu-suhu tinggi $C_v = 7/2 R$.
- Untuk gas monoatomik $C_v = 3/2 R$ pada semua suhu
- Untuk gas poliatomik diperoleh hubungan yang tidak jauh berbeda dari yang tampak diatas.

Perlu diperhatikan, bahwa dalam daerah-daerah suhu tertentu (yang cukup lebar) C boleh dianggap tetap.

1.4 Dua proses penting gas ideal

1. Proses Isotermal : $T=T_0$, maka $PV=nRT_0=c_1$



Pada diagram P-V, persamaan ini merupakan (hiperbol Boyle), yang juga disebut (kurva) isoterm Boyle.

Kemiringannya :

$$\text{Tan } \alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$$

2. Proses adiabatik

- $dQ = C_v dT + PdV = 0$

- $dQ = C_p dT - VdP = 0$

setelah diintegrasi : (γ konstan)

$PV^\gamma = \text{Konstan}$

Persamaan adiabatik gas ideal (6-13) merupakan kurva pada diagram P-V yang mirip isoterm, tetapi lebih curam, karena memiliki kemiringan :

$$\text{Tan } \beta = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{\text{ad}} = -\gamma \frac{P}{V}$$

Kesimpulan : Pada sesuatu titik dalam diagram P-V, isoterm selalu lebih rendah daripada adiabatik

Catatan : Kita mengenal dua persamaan adiabatik lagi, selain (6-13). Karena $PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$. Bila diisikan dalam (6-13)

diperoleh : $\frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{Konst}$ atau $TV^{\gamma-1} = \text{Konst}$.

Juga apabila $V = \frac{nRT}{P}$ diisikan dalam (6-13) diperoleh :

$$P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{konst} \text{ atau } P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Konst}.$$

Bagaimanakah grafiknya ? misal untuk $\gamma = \frac{5}{3}$

Bagaimanakah kemiringannya ?



Dibawah ini ditampakkan beberapa proses penting gas ideal ; apakah namanya masing-masing ?



Proses

- 1f : Ekspansi Isobarik
- 2f : Kompresi Isobarik
- 3f : pendinginan Isokhorik
- 4f : pemanasan Isokhorik
- 5f : Ekspansi Isotermik
- 6f : Kompresi Esotermik
- 7f : Ekspansi Adiabatik
- 8f : KOMPRESI adiabatik