

BAB V

SIFAT-SIFAT ZAT MURNI

Hubungan antara volume spesifik atau volume molar terhadap temperature dan tekanan untuk zat murni dalam keadaan kesetimbangan ditunjukkan dengan permukaan tiga dimensi seperti terlihat pada Gambar 1.

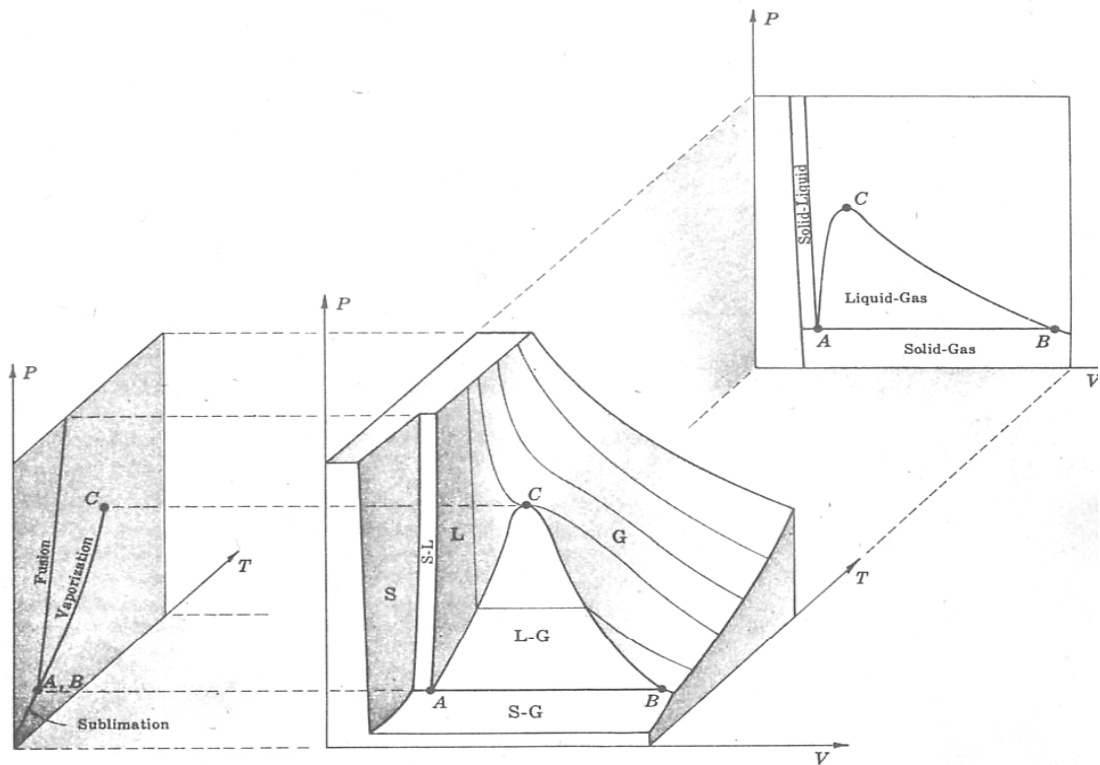
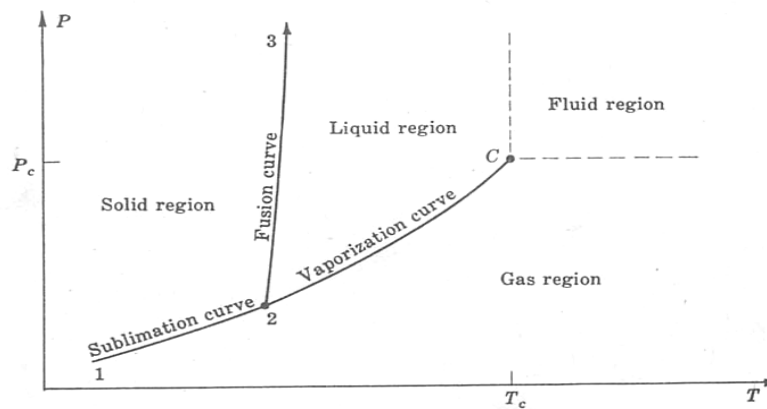


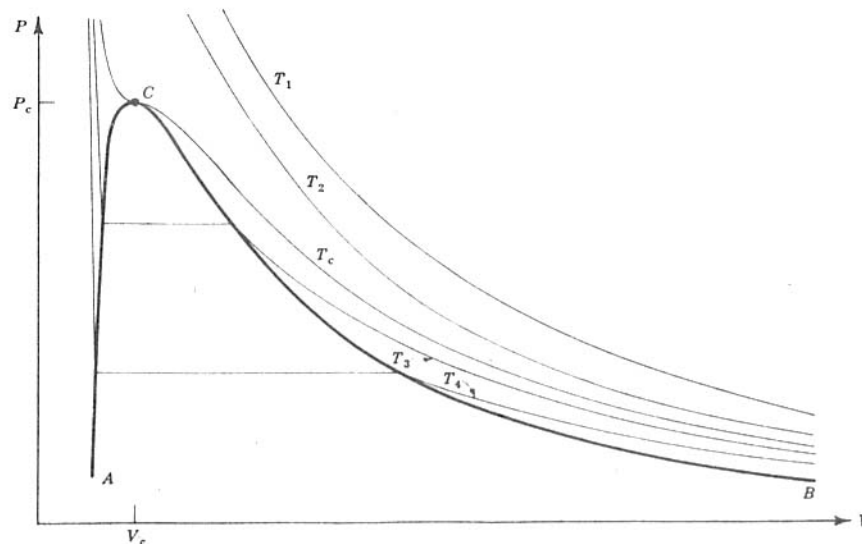
Fig. 4-1



Gambar 2.

Bidang yang ditandai dengan S, L dan G berturut-turut mewakili daerah padat, cair dan gas pada diagram. Daerah yang tidak diarsir merupakan daerah kesetimbangan dua fasa, dan ada tiga daerah seperti ini yaitu: padat-gas (S-G), padat-cair (S-L) dan cair-gas (L-G). Garis tebal yang melewati titik *A* dan *B* menandai perpotongan daerah dua fasa, dan merupakan garis tiga fasa dimana terdapat fasa padat, cair dan gas dalam keadaan kesetimbangan tiga fasa. Sesuai dengan hukum fasa, sistem ini mempunyai derajat kebebasan nol, fasa ini ada pada satu temperatur dan satu tekanan. Karena itu, proyeksi garis ini pada bidang PT merupakan sebuah titik (ditunjukkan di kiri diagram utama), dan disebut *triple point*.

Proyeksi PT pada gambar 1, ditunjukkan oleh gambar 2 dengan skala yang lebih besar, dan daerah cair dan gas pada proyeksi PV ditunjukkan lebih detail oleh gambar 3.



Gambar 3.

Garis pada gambar 2 merupakan garis batas fasa. Kurva fusi (garis 2-3) biasanya mempunyai kemiringan positif, tetapi untuk beberapa zat (seperti air) kurva ini mempunyai kemiringan negatif. Kurva 1-2 dan 2-C masing-masing garis merupakan tekanan uap untuk padat dan cair. Titik *C* adalah titik kritis, yang merupakan titik tekanan dan temperatur tertinggi bagi gas dan cairan berada dalam kesetimbangan. Zat yang berada di atas titik kritis T_c dan tekanan di atas tekanan kritis p_c disebut sebagai *fluid* karena tidak akan bisa menjadi cair dengan menurunkan temperatur pada p konstan atau menguap dengan menurunkan tekanan pada T konstan.

Kurva primer pada gambar 3, memberikan hubungan tekanan-volume bagi *cairan jenuh* (A ke C) dan *uap jenuh* (C ke B). Daerah di bawah kurva ACB merupakan daerah dua fasa dimana cairan jenuh dan uap jenuh berada pada kesetimbangan. Titik C adalah titik kritis, dimana mempunyai koordinat p_c dan V_c .

Perubahan Fasa Zat Murni, Persamaan Clayperon

Perubahan fasa terjadi apabila salah satu kurva pada gambar 2 dilewati, dan terlihat bahwa perubahan fasa untuk zat murni terjadi pada temperatur atau tekanan konstan. Fungsi Gibbs pada perubahan fasa tidak berubah seperti pada pelelehan, penguapan, sublimasi atau transformasi alotropi yang terjadi pada T dan p konstan.

Sehingga fungsi Gibbs bisa dirumuskan:

$$(dG^t)_{T,P} = 0$$

dimana: G = fungsi Gibbs.

Dua fasa α dan β yang menempati ruang yang sama, maka fungsi Gibbs-nya adalah: $G^\alpha = G^\beta$. Sehingga:

$$dG^\alpha = dG^\beta \quad (i)$$

Persamaan fungsi Gibbs adalah:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Dengan mensubstitusikan persamaan atas ke (i):

$$-S^\alpha dT + V^\alpha dp = -S^\beta dT + V^\beta dp \quad \text{atau} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha}$$

Karena tekanan di dalam persamaan ini selalu tekanan jenuh pada batas fasa, kita tulis p^{sat} (sat=saturate=jenuh) untuk p . Selanjutnya $S^\beta - S^\alpha$ dan $V^\beta - V^\alpha$ merupakan perubahan sifat zat pada transisi fasa, dan umumnya bisa ditulis dengan $\Delta S^{\alpha\beta}$ dan $\Delta V^{\alpha\beta}$, sehingga:

$$\frac{dp^{sat}}{dT} = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}} \quad (ii)$$

Transisi fasa yang terjadi pada T dan p konstan memerlukan pertukaran kalor antara zat dengan lingkungannya. Jika pertukaran ini terjadi reversibel, kalor ini disebut sebagai *kalor laten* dan harganya sama dengan perubahan enthalpi, atau:

$$Q = \Delta H^{\alpha\beta} = T \cdot \Delta S^{\alpha\beta}$$

Sehingga:

$$\frac{dp^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\Delta V^{\alpha\beta}} \quad (\text{persamaan Clayperon}) \quad (\text{iii})$$

Persamaan ini berlaku pada perubahan semua perubahan fasa pada zat murni dan berkaitan dengan kemiringan kurva yang berkaitan pada diagram p - T .

Catatan: 1. Notasi ini yang banyak digunakan oleh ahli teknik misalnya yang terdapat pada *tabel uap*, yaitu tabel yang berisikan sifat-sifat termodinamik dari air. Notasi yang digunakan berupa *subscript* daripada *superscript*, untuk menandai fasa jenuh dan subscript ganda tanpa tanda Δ untuk menyatakan perubahan fasa.

s = pada jenuh

f = cairan jenuh

g = uap atau gas jenuh

sf = fusi

fg = penguapan

sg = sublimasi

2. Persamaan Clayperon dengan menggunakan notasi ini untuk tiga perubahan fasa:

$$\text{Fusi :} \quad \frac{dp^{sat}}{dT} = \frac{H_{sf}}{TV_{sf}} = \frac{H_f - H_s}{T(V_f - V_s)}$$

$$\text{Penguapan:} \quad \frac{dp^{sat}}{dT} = \frac{H_{fg}}{TV_{fg}} = \frac{H_g - H_f}{T(V_g - V_f)}$$

$$\text{Sublimasi:} \quad \frac{dp^{sat}}{dT} = \frac{H_{sg}}{TV_{sg}} = \frac{H_g - H_s}{T(V_g - V_s)}$$

Tekanan Uap dan Kalor Laten

Persamaan Clayperon biasanya digunakan untuk menghitung kalor laten penguapan dan sublimasi dari data tekanan uap dan volumetrik.

$$\Delta H^{\alpha\beta} = T\Delta V^{\alpha\beta} \frac{dP^{sat}}{dT}$$

Untuk mendapatkan harga $\Delta H^{\alpha\beta}$, dibutuhkan harga P^{sat} sebagai fungsi T yang tepat. Plot harga $\ln \Delta H^{\alpha\beta}$ terhadap $1/T$ umumnya memberikan kurva garis yang mendekati linier. Hal ini memberikan persamaan tekanan-uap dalam bentuk:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}$$

dimana A dan B adalah konstanta. Persamaan ini berguna bagi berbagai tujuan, tetapi tidak memberikan data yang cukup baik untuk harga turunan.

Persamaan Antoine lebih baik dan memberikan penggunaan yang lebih luas:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

dimana A , B dan C adalah konstanta.

Jika data tekanan-uap dengan akurasi yang tinggi tersedia, persamaan diatas tidak memberikan hasil yang tepat. Persamaan berikut bisa memberikan ketepatan yang lebih baik.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} + DT + E \ln T$$

dimana A , B , C , D dan E adalah konstanta.

Sifat-sifat Sistem Dua Fasa

Jika perubahan fasa zat murni terjadi pada T dan p konstan, sifat-sifat molar fasa individu tidak berubah. Jika terjadi perubahan fasa dari α ke β , keadaan intermediet sistem akan terdiri dari dua fasa α dan β , dimana masing-masing fasa akan mempunyai sifat molar yang sama. Jika x adalah fraksi jumlah total mol (atau masaa total) dari sistem dengan fasa β , maka sifat rata-rata sistem dua fasa diberikan oleh:

$$V = (1-x)V^\alpha + xV^\beta \quad U = (1-x)U^\alpha + xU^\beta$$

$$H = (1-x)H^\alpha + xH^\beta \quad s = (1-x)s^\alpha + xs^\beta$$

Secara umum persamaan tersebut bisa ditulis sebagai:

$$M = (1-x)M^\alpha + xM^\beta$$

atau bisa ditulis sebagai:

$$M = M^\alpha + x(M^\beta - M^\alpha)$$

atau

$$M = M^\alpha + x\Delta M^{\alpha\beta}$$

Ekspansivitas Volume dan Kompresibilitas Isothermal Bahan Padat dan Cair

Ekspansivitas volume dirumuskan:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Kompresibilitas isothermal didefinisikan dengan:

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

Nilai eksperimen untuk harga-harga ini diberikan dalam bentuk tabel di data handbook. Untuk bahan padat dan cair, persamaan diatas bisa dihubungkan sehingga menjadi:

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$$

Kapasitas Kalor Bahan Padat dan Cair

Pada umumnya kapasitas kalor mesti didapatkan dari eksperimen untuk setiap zat. Data untuk bahan padat dan cair biasanya diambil pada tekanan atmosfer dan dinyatakan sebagai fungsi temperatur dengan persamaan:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

Atau
$$C_p = a + bT + cT^2$$

Dimana konstanta a , b dan c spesifik untuk masing-masing zat. Kapasitas kalor biasanya meningkat dengan meningkatnya temperatur. Pengaruh tekanan pada kapasitas kalor cairan dan padatan biasanya sangat kecil dan bisa diabaikan.

Perbedaan kapasitas kalor bisa dinyatakan dalam variabel ekspansivitas volume dan kompresibilitas isothermal dengan persamaan:

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{\kappa}$$

Perbedaan ini cukup signifikan kecuali pada temperatur sangat rendah.

Kapasitas Kalor Gas

Kapasitas kalor gas juga diperoleh dari fungsi empirik temperatur, dan biasanya dalam bentuk yang sama dengan persamaan yang digunakan pada bahan cair dan padat. Kapasitas kalor gas juga sangat dipengaruhi oleh tekanan. Namun pengaruh tekanan pada sifat-sifat termodinamik tidak diperlukan dalam persamaan kapasitas kalor. Sebagai gantinya, kapasitas kalor gas dibuat pada kondisi keadaan gas ideal. Kapasitas kalor ini dilambangkan dengan C'_p dan C'_v dan tidak bergantung dengan tekanan dan berlaku hubungan:

$$C'_p - C'_v = R$$

C'_p dinyatakan dengan salah satu persamaan berikut:

$$C'_p = a + bT + cT^2 \qquad C'_v = a + bT + cT^2$$

dimana konstanta adalah spesifik untuk setiap gas. Karena gas pada tekanan rendah biasanya mendekati ideal, kapasitas kalor gas ideal bisa digunakan untuk hampir semua perhitungan gas *real* pada tekanan atmosfer.