

**LABORATORIUM KIMIA FISIKA**  
Jurusan Kimia - FMIPA  
Universitas Gadjah Mada (UGM)

---

## TERMODINAMIKA KIMIA (KIMIA FISIK 1 ) Sistem Gas Nyata

---

**Drs. Iqmal Tahir, M.Si.**

Laboratorium Kimia Fisika., Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 55281

Tel : 087 838 565 047; Fax : 0274-545188  
Email :  
iqmal@ugm.ac.id                      atau                      iqmal.tahir@yahoo.com

Website :  
http://iqmal.staff.ugm.ac.id  
http://iqmaltahir.wordpress.com

### Gas Nyata

- Pengamatan bahwa gas-gas nyata menyimpang dari hukum gas ideal terutama sangat terlihat pada tekanan tinggi dan temperatur rendah (relatif mendekati titik kondensasi gas).

P rendah → Ideal

T tinggi → Ideal

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Gas Nyata

Gas nyata berbeda dari gas ideal karena terdapat interaksi di antara molekul-molekulnya.

- Gaya tolakan cukup berpengaruh saat molekul-molekul akan saling bertumbuk khususnya pada tekanan sangat tinggi.
  - Gas pada tekanan tinggi, gas yang kurang dapat terkompresi
- Gaya tarik yang akan bekerja saat jarak antara molekul yang relatif jauh (beberapa kali diameter molekul)
  - Gas pada tekanan menengah yang lebih dapat ditekan karena gaya tarik lebih dominan.
- Pada tekanan rendah, baik gaya tolakan maupun tarikan tidak lagi berpengaruh sehingga mendekati gas ideal.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Faktor pemampatan (kompresi), Z

- Faktor kompresi, Z, :  
Rasio volume molar aktual suatu gas dibandingkan terhadap volume molar gas tersebut pada T & P yang sama

$$Z = \frac{V_m}{V_m^o} \quad \text{dimana } V_m = V/n$$

Menggunakan hukum gas ideal,  
 $pV_m = RTZ$  atau  $PV = nRTZ$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Faktor Kompresi, Z

- Faktor kompresi suatu gas merupakan ukuran penyimpangan dari keadaan ideal
- Tergantung pada tekanan (pengaruh gaya tolakan atau tarik)
  - $z = 1$   
→ pada tekanan rendah, berkelakuan secara ideal
  - $z < 1$   
→ pada tekanan sedang maka gaya tarikan dominan,
  - $z > 1$   
→ pada tekanan tinggi terlihat gaya tolakan dominan

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan virial keadaan

- Untuk gas karbondioksida
  - Pada temperatur tinggi (>50°C) dan volum molar tinggi ( $V_m > 0.3 \text{ L/mol}$ ), garis isother terlihat mendekati gas ideal
  - Kammerlingh-Onnes (1911) telah mengkaji pola gas nyata dengan pendekatan menggunakan ekspansi virial (persamaan deret)

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$$

- B, C... tergantung pada temperatur
- B, C... disebut koefisien virial kedua, ketiga....
- Ekspansi virial ini umum digunakan pada beberapa kajian kimia fisik

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan virial keadaan

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

- Koefisien virial harus ditentukan secara eksperimen

Table 1.1 Second and Third virial Coefficients at 298.15 K

Gas	B/10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	C/10 <sup>-12</sup> m <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub>	14.1	350
He	11.8	121
N <sub>2</sub>	-4.5	1100
O <sub>2</sub>	-16.1	1200
Ar	-15.8	1160
CO	-8.6	1550

- Nilai koefisien ketiga dan seterusnya sangat kecil dibandingkan koefisien kedua :  
 $B/V_m \gg C/V_m^2$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan virial keadaan

- Gambaran koefisien virial kedua untuk berbagai gas pada variasi temperatur

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan virial keadaan

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$$

- Untuk campuran, koefisien tergantung pada fraksi mol

$$B = x_1^2 B_{11} + 2 x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}$$

$x_1 x_2 B_{12}$  menunjukkan interaksi di antara kedua gas

**Koefisien virial kedua Campuran ekimolar CH<sub>4</sub> dan CF<sub>4</sub>**

K	B <sub>1</sub> (CH <sub>4</sub> ) (cm <sup>3</sup> /mol)	B <sub>1</sub> (CF <sub>4</sub> ) (cm <sup>3</sup> /mol)	B <sub>12</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)
273.15	-53.35	-111.00	-62.07
298.15	-42.82	-88.30	-48.48
373.15	-21.00	-43.50	-20.43

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan virial keadaan

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$$

- Faktor kompresi, Z, adalah fungsi dari p dan T

- Untuk gas ideal  $dZ/dp$  (slope grafik) = 0
- Untuk gas nyata,  $dZ/dp$  dapat ditentukan dengan persamaan virial :
  - Substitusikan  $V_m$  ( $V_m = Z V_m^0$ ); dan  $V_m^0 = RT/p$

$$\text{Slope} = dZ/dP = B' + 2pC' + \dots$$

- Pada saat  $p \rightarrow 0$ ,  $dZ/dP \rightarrow B'$ ,
- Namun demikian nilai  $B'$  sendiri tidak perlu 0. Oleh karena itu meskipun gas nyata  $Z \rightarrow 1$  ketika  $p \rightarrow 0$ , maka kemiringan kurva Z terhadap p tidak mendekati nol (nilai gas sempurna)

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Temperatur Boyle

- Karena koefisien virial bergantung T, mungkin terdapat isoterm pada T tertentu yang memiliki Z mendekati 1 dengan kemiringan nol pada tekanan rendah atau volume molar tinggi. → disebut Temperatur Boyle,  $T_b$
- Pada  $T_b$ ,  $B' \rightarrow 0$  dan karena nilai koefisien kecil maka berlaku  $p V_m = RT$  untuk gas nyata
- Jadi pada  $T_b$ , sifat gas nyata sama dengan sifat gas sempurna sewaktu  $p \rightarrow 0$  atau  $V_m \rightarrow \infty$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Pengembunan

- Pada suatu temperatur T konstan, jika suatu gas nyata ditekan dengan mengikuti isoterm berawal dari A, terlihat :
  - Di dekat A, p meningkat mengikuti hukum Boyle (kelakuan sebagai gas nyata)
  - Mulai dari B sampai ke C mulai terjadi penyimpangan hukum Boyle, tetapi p tetap bertambah
  - Pada titik C, p berhenti tidak bertambah (untuk CO<sub>2</sub> - 60 atm)
- Sifat gas ideal hilang
- Cairan mulai muncul dan terdapat dua fasa sepanjang garis CE
- Gas tetap ada pada setiap titik karena kompresi diimbangi dengan pengembunan.
- Tekanan pada kondisi garis CDE ini yakni saat cairan dan uap berada pada keadaan kesetimbangan disebut tekanan uap dari cairan pada temperatur eksperimen.
- Pada titik E, seluruh gas mengembun menjadi cairan. Pengurangan volume lebih jauh akan memerlukan pengerahan tekanan yang sangat besar.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Konstanta Kritis

**CO<sub>2</sub>**

- Untuk kasus CO<sub>2</sub> pada isoterm T 404,19K atau 31,04 °C, terdapat keadaan istimewa pada teori keadaan materi, yang disebut temperatur kritis (T<sub>c</sub>).
- Pada kondisi ini dua fasa cair dan gas tidak berlangsung dan berimpit pada satu titik tunggal, tanda \* di kurva, yang disebut sebagai titik kritis.
- Kondisi pada titik kritis ini dinamakan konstanta kritis meliputi :
  - Temperatur kritis (T<sub>c</sub>)
  - Tekanan kritis (P<sub>c</sub>)
  - Volume molar kritis (V<sub>c</sub>)
- Di atas T<sub>c</sub> hanya ada fase gas, jadi fase cairan suatu zat tidak mungkin terbentuk.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Konstanta kritis untuk variasi gas

Gas	T <sub>c</sub> /K	P <sub>c</sub> /bar	V <sub>c</sub> /L mol <sup>-1</sup>	Z <sub>c</sub>
<sup>4</sup> He	5.2	2.27	0.0573	0.301
H <sub>2</sub>	33.2	13.0	0.0650	0.306
N <sub>2</sub>	126.2	34.0	0.0895	0.290
O <sub>2</sub>	154.6	50.5	0.0734	0.288
Cl <sub>2</sub>	417	77.0	0.124	0.275
Br <sub>2</sub>	584	103.0	0.127	0.269
CO <sub>2</sub>	304.2	73.8	0.094	0.274
H <sub>2</sub> O	647.1	220.5	0.056	0.230
NH <sub>3</sub>	405.6	113.0	0.0725	0.252

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Variabel tereduksi

- Sebagai skala relatif untuk membandingkan sifat beberapa obyek
- Menggunakan konstanta kritis sebagai sifat fisik suatu gas maka akan diperoleh skala baru.

$$P_R = \frac{P}{P_c} \quad (\text{Tekanan tereduksi})$$

$$T_R = \frac{T}{T_c} \quad (\text{Temperatur tereduksi})$$

$$V_R = \frac{V}{V_c} \quad (\text{Volume molar tereduksi})$$

- Pengamatan yang mewujudkan gas nyata pada volume dan temperatur yang sama melakukan tekanan tereduksi yang sama disebut asas keadaan yang bersesuaian.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Asas keadaan yang bersesuaian

Fig. 1.18 The compression factors of four of the gases shown in Fig. 1.14 plotted using reduced variables. The curves are labelled with the reduced temperature  $T_r = T/T_c$ . The use of reduced variables organizes the data on to single curves.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Contoh :

Sampel argon dengan volume molar 17,2 L.mol<sup>-1</sup> dipertahankan pada 10,0 atm dan 280 K. Pada volume molar, tekanan dan temperatur berapa sampel nitrogen dalam keadaan yang bersesuaian seperti sampel argon itu ?

Data :

Gas	P <sub>c</sub> /atm	V <sub>c</sub> /(cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	T <sub>c</sub> / K
Ar	48.0	75.3	150.7
N <sub>2</sub>	33.5	90.1	126.3

$$P_R = \frac{P}{P_c}$$

$$T_R = \frac{T}{T_c}$$

$$V_R = \frac{V}{V_c}$$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan keadaan lain

- Persamaan virial adalah bersifat fenomenologikal dimana konstantanya tertentu untuk suatu gas dan harus ditentukan secara eksperimen.
- Beberapa persamaan keadaan untuk gas nyata antara lain adalah:
  - Berthelot (1898)
    - Lebih baik dari pada persamaan van der Waals pada tekanan yang tidak lebih dari 1 atm

$$\left(p + \frac{n^2 a}{TV^2}\right)(V - nb) = nRT$$

- A, B merupakan suatu konstanta
- van der Waals (1873)
 
$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$
- Dieterici (1899)
 
$$p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan van der Waals

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

Koreksi untuk tolakan molekular

Koreksi untuk gaya tarikan molekular

Gaya tolak menolak antarmolekul, menyebabkan volume molekul gas walaupun kecil tidak dapat diabaikan. Molekul gas tidak lagi bergerak bebas dalam wadah dengan volume V, tetapi dalam ruangan yang lebih kecil (V - nb)  
 Sehingga :  $pV = nRT$   
 menjadi  $p(V - nb) = nRT$

Gaya tarik menarik antarmolekul akan mengurangi gaya tumbukan pada dinding wadah yaitu sebanding dengan konsentrasi molar molekul gas (n/V). Karena p tergantung pada frekuensi tumbukan dg dinding dan gaya tiap tumbukan, maka tekanan gas riil berkurang sebanding dengan (n/V)<sup>2</sup>.  
 Sehingga :  $pV = nRT$   
 menjadi  $(p + an^2/V^2)V = nRT$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan van der Waals

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

**Koefisien van der Waals**

gas	a / atm. L <sup>2</sup> . mol <sup>-2</sup>	b / 10 <sup>-2</sup> L <sup>2</sup> . mol <sup>-1</sup>
Ar	1.337	3.20
CO <sub>2</sub>	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan van der Waals

- Di atas T<sub>c</sub>, fitting cukup baik
- Di bawah T<sub>c</sub>, terdapat penyimpangan

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### J.D van der Waals

Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), seorang fisikawan dari Belanda yang memenangkan hadiah Nobel tahun 1920 dalam bidang fisika karena mengkaji persamaan keadaan gas dan cairan. Persamaan ini merupakan teori semiempirikal karena berbasis pada hasil pengamatan eksperimen yang dikombinasikan dengan perlakuan termodinamik.

Professor Van Der Waals

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Persamaan van der Waals

T = 260K; n = 0.25 moles

- Temperatus kritis CO<sub>2</sub> adalah 304.2 K (31.05°C)
- Di bawah T<sub>c</sub>, terjadi osilasi
  - Loop van der Waals
  - Model yang tidak realistik karena kenaikan p dapat menyebabkan kenaikan volume.
  - Umumnya diperbaiki dengan garis lurus pada area tersebut (Konstruksi Maxwell)

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Contoh

Estimate the molar volume of CO<sub>2</sub> at 500 K and 100 atm by treating it as a van der Waals gas.

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

**Method** To express eqn 1.21b as an equation for the molar volume, we multiply both sides by (V<sub>m</sub> - b)V<sub>m</sub><sup>2</sup> to obtain

$$(V_m - b)V_m^2 p = RTV_m^2 - (V_m - b)a$$

and, after division by p, collect powers of V<sub>m</sub> to obtain

$$V_m^3 - \left( b + \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \left( \frac{a}{p} \right) V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Although closed expressions for the roots of a cubic equation can be given, they are very complicated. Unless analytical solutions are essential, it is usually more expedient to solve such equations with commercial software.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

**Answer** According to Table 1.6,  $a = 3.592 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$  and  $b = 4.267 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Under the stated conditions,  $RT/p = 0.410 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . The coefficients in the equation for  $V_m$  are therefore

$$b + RT/p = 0.453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$a/p = 3.61 \times 10^{-2} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$$

$$ab/p = 1.55 \times 10^{-3} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^3$$

Therefore, on writing  $x = V_m / (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$ , the equation to solve is

$$x^3 - 0.453x^2 + (3.61 \times 10^{-2})x - (1.55 \times 10^{-3}) = 0$$

The acceptable root is  $x = 0.366$ , which implies that  $V_m = 0.366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . For a perfect gas under these conditions, the molar volume is  $0.410 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

## Ciri-ciri persamaan van der Waals

1. Isoterm gas ideal diperoleh pada  $T \gg T_c$  dan  $V_m$  besar

$$P = RT/V_m - b - a/V_m^2$$

$a/V_m^2$  dapat diabaikan, karena  $V_m \gg b$  maka  $V_m - b \rightarrow V_m$

sehingga :  $P = RT/V_m$  (GAS IDEAL)

2. Cairan dan gas dapat berada bersama bila gaya kohesi dan efek dispersi berada dalam keadaan kesetimbangan, yaitu bila :  
 $RT/V_m - b = a/V_m^2$  (bentuk loop pada isoterm)

## Ciri-ciri persamaan van der Waals

3. Konstanta kritis berhubungan dengan koefisien-koefisien van der Waals

Untuk  $T < T_c$ , kurva isoterm berosilasi melalui suatu titik **minimum** dan diikuti oleh suatu **maksimum**. Pada  $T_c$ , kurva isoterm mempunyai **titik infleksi** dengan **slope** dan **kelengkungannya** sama dengan **NOL**.

$$(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

Pada  $T_c$  ( $P_c$ ,  $V_c$ , dan  $T_c$ ) :

$$\text{Slope} = dP/dV_m = -RT/(V_m - b)^2 + 2a/V_m^3 = 0$$

$$\text{Kelengkungan} = d^2P/dV_m^2 = 2RT/(V_m - b)^3 - 6a/V_m^4 = 0$$

**Hasil Penyelesaian:**

$$\begin{aligned} V_{m,c} &= 3b \\ P_c &= a/3V_m^2 \cdot c = a/27 b^2 \\ T_c &= 8P_c V_m \cdot c / 3R = 8a/27 R \cdot b \\ Z_c &= P_c V_m \cdot c / R \cdot T_c = 3/8 = 0.375 \end{aligned}$$

## Ciri-ciri persamaan van der Waals

4. Temperatur Boyle juga berkaitan dengan temperatur kritis.

Persamaan van der Waals dapat diubah menjadi persamaan Virial

$$P = RT/V_m \{ 1/(1 - b/V_m) - a/(RT \cdot V_m) \}$$

selama  $b/V_m < 1$ , maka:

$$(1 - b/V_m)^{-1} = 1 + b/V_m + b^2/V_m^2 + \dots \text{ sehingga:}$$

$$P = RT/V_m \{ 1 + b/V_m + (b/V_m)^2 + \dots - a/RTV_m \}$$

$$P = RT/V_m \{ 1 + (b - a/RT) 1/V_m + \dots \}$$

Koefisien virial kedua:

$$B = b - a/RT$$

Pada suhu Boyle,  $B=0$ , sehingga:

$$T_B = a/Rb$$

Sementara itu:  $T_c = 8a/27R \cdot b$ , shg:

$$T_B = 27/8 T_c$$