Sifat Gas secara Teori dan Distribusi Kecepatan Molekul

Dra. Isana Syl, M.Si.



as merupakan zat sederhana alami. Oleh karena itu, suatu model sederhana dan perhitungan mendasar dapat menghasilkan hasil yang sangat dipercaya secara eksperimen. Teori kinetik gas menggambarkan hubungan teori dan eksperimen secara fisik, seperti halnya teknik-teknik yang digunakan dalam menghubungkan antara struktur dan sifat-sifat materi.

Setelah mempelajari Modul 1 ini diharapkan Anda mampu:

- menjelaskan asumsi dasar teori kinetik gas;
- 2. menjelaskan gerak partikel gas dalam ruang;
- 3. menghubungkan energi kinetik dengan suhu gas;
- 4. menghitung tekanan gas;
- 5. menunjukkan hubungan antara tekanan, volume, dan energi kinetik gas
- 6. menghitung akar kecepatan rata-rata kuadrat dari suatu molekul gas
- 7. menjelaskan distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann;
- 8. menjelaskan kecepatan paling mungkin (C_{mp}) dari suatu molekul gas;
- 9. mengidentifikasi kecepatan rata-rata suatu molekul gas dengan benar;
- 10. menjelaskan prisip ekipartisi energi;
- 11. menyebutkan macam-macam gerak partikel gas;
- 12. menentukan derajat kebebasan suatu sistem;
- 13. menjelaskan hubungan antara kapasitas kalor dengan ekipartisi energi;
- 14. menentukan kapasitas kalor gas pada volume tetap;
- 15. menentukan kapasitas kalor gas pada tekanan tetap.

1.2 Kimia Fisika 3 ●

Untuk membantu Anda mencapai tujuan pembelajaran di atas maka secara sistematik dalam Modul 1 ini akan dibahas 3 kegiatan belajar sebagai berikut.

- 1. Gerak Partikel dalam Ruang;
- 2. Distribusi kecepatan Molekul;
- 3. Ekipartisi Energi dan Kapasitas Kalor Gas.

Agar Anda dapat berhasil dengan baik atau bahkan amat baik dalam mempelajari materi Modul 1, bacalah setiap materi dengan cermat sampai Anda benar-benar telah memahami. Hal ini tentunya dapat Anda periksa dari hasil akhir skor yang Anda peroleh dalam menyelesaikan setiap tes formatif di akhir setiap kegiatan belajar, dengan catatan bahwa dalam mengerjakan setiap tes dan penskoran diperlukan kejujuran dari diri sendiri.

Selamat Belajar Semoga Sukses!

Kegiatan Belajar 1

Gerak Partikel Gas dalam Ruang

A. TEORI KINETIKA GAS

Partikel gas bergerak menurut gerak Brown, gerak *zig-zag* atau acak. Adanya gerak partikel ini menyebabkan timbulnya energi (panas) dan momentum. Ukuran distribusi energi dapat ditunjukkan oleh suhu, sedangkan momentum ditunjukkan adanya tekanan gas. Timbulnya tekanan gas karena adanya gaya antarpartikel gas dan dinding wadah. Adanya gaya tumbukan yang tak terimbangi menyebabkan resultante gaya tidak sama dengan nol sehingga menyebabkan partikel bergerak ke suatu arah tertentu, tetapi dengan terjadinya tumbukan lagi menyebabkan partikel bergerak ke arah yang sesuai dengan resultante gaya, yang menyebabkan terjadinya gerak *zig-zag*. Apabila partikel gas menumbuk dinding maka dapat menyebabkan terjadinya tekanan gas. Dengan demikian, dapat dipahami bahwa kecepatan gerak molekul menjadi berbeda sehingga terjadi distribusi energi yang berbeda. Adapun distribusi energi molekul gas telah dipelajari oleh Maxwell dan Boltzmann. Model yang digunakan dalam teori kinetik gas dideskripsikan melalui asumsi fundamental tentang struktur gas, yang meliputi:

- gas terdiri dari sejumlah besar partikel (atom atau molekul) yang bergerak relatif cepat menurut garis lurus (gerak Newton) pada kondisi tanpa suatu medan gaya;
- 2. partikel-partikel gas dapat bertumbukan satu dengan yang lain, demikian juga dengan dinding wadah yang menyebabkan terjadinya tekanan gas;
- 3. tidak ada gaya tarik-menarik antara partikel-partikel gas maupun antara partikel gas dengan dinding wadah;
- 4. volume partikel gas sangat kecil sehingga dapat diabaikan terhadap volume total;
- 5. energi kinetik rata-rata partikel gas sangat bergantung pada suhu.

B. TEKANAN GAS

Gas terdiri dari partikel-partikel yang selalu bergerak dengan kecepatan yang sangat bervariasi, yang sangat bergantung pada suhu sistem. Kecepatan

1.4 Kimia Fisika 3 ●

merupakan suatu besaran vektor, yang didefinisikan sebagai perubahan jarak per perubahan waktu, dr/dt. Suatu besaran jarak, r dalam sistem Cartesian dapat dinyatakan dalam komponen x, y, z sesuai dengan arah sumbu X, Y, dan Z, demikian pula suatu besaran vektor \mathbf{r} . (Perlu diingat bahwa notasi vektor adalah tanda panah di atas huruf/nama vektor atau dicetak bold)

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} \tag{1.1}$$

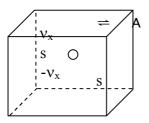
dengan \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} adalah vektor satuan sepanjang sumbu X, Y, dan Z. Bila besaran \mathbf{r} diturunkan terhadap waktu, t akan diperoleh Persamaan (1.2).

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{dx}{dt}\mathbf{i} + \frac{dy}{dt}\mathbf{j} + \frac{dz}{dt}\mathbf{k}$$
 (1.2)

$$\frac{dr}{dt} = \mathbf{v}_{\mathbf{x}} \,\mathbf{i} + \mathbf{v}_{\mathbf{y}} \,\mathbf{j} + \mathbf{v}_{\mathbf{z}} \,\mathbf{k} \tag{1.3}$$

$$\frac{dr}{dt} = v$$
 (vektor kecepatan)

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \tag{1.4}$$



Gambar 1.1 Tumbukan antara Sebuah Partikel Gas A dengan Dinding Wadah

Jika diandaikan antara partikel gas tidak terjadi tumbukan, hanya terjadi tumbukan dengan dinding wadah (karena pada kenyataannya selalu terjadi tumbukan antara partikel gas yang menyebabkan permasalahan makin kompleks dan pada akhirnya memiliki penyelesaian yang kira-kira sama bila diasumsikan tidak terjadi tumbukan antar partikel) maka partikel gas

bergerak ke arah dinding wadah dengan momentum mv_x (apabila diasumsikan terjadi gerakan sepanjang sumbu X). Oleh karena tumbukan dengan dinding wadah bersifat lenting sempurna maka momentum partikel sepanjang sumbu X menjadi - mv_x . Dengan demikian, perubahan momentum partikel sepanjang sumbu X setelah menumbuk wadah sebesar 2 mv_x .

$$\Delta p = m v_{x} - (-m v_{x}) = 2 m v_{x} \tag{1.5}$$

Waktu rata-rata yang diperlukan oleh partikel untuk bergerak antara kedua dinding wadah adalah s/v_x , dengan s adalah jarak kedua dinding wadah. Selama waktu 2 s/v_x partikel akan menumbuk dinding yang sama sehingga jumlah tumbukan per satuan waktu adalah v_x/s dan perubahan momentum per satuan waktu sebesar 2 $mv_x.v_x/s$ atau $2mv_x^2/s$. Dengan cara sama, tentunya Anda dapat menentukan perubahan momentum sepanjang sumbu Y dan Z. Oleh karena perubahan momentum sepanjang sumbu Y dan Z dapat ditentukan maka perubahan momentum total per satuan waktu dapat ditentukan pula.

$$\Delta p = \frac{2mv_x + 2mv_y + 2mv_z}{s} \tag{1.6}$$

Oleh karena masing-masing partikel gas memiliki kecepatan yang tidak sama maka untuk memudahkan dalam perhitungan diambil harga rata-rata, $\overline{\nu}$ yang didefinisikan, seperti Persamaan (1.7) berikut.

$$\overline{v}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_n^2}{N}$$
 (1.7)

dengan N adalah jumlah partikel gas (1 mol gas = N_o partikel, dengan N_o = L = bilangan Avogadro).

Masih ingatkah Anda tentang hukum Newton II? Berdasarkan hukum Newton II dapat ditentukan gaya yang bekerja pada dinding wadah, F yang ternyata sama dengan besar momentum per satuan waktu.

$$F = m.a \tag{1.8}$$

1.6 Kimia Fisika 3 ●

$$F = \frac{mr}{t^2} \tag{1.9}$$

$$F = \frac{2m\overline{v}^2}{s} \tag{1.10}$$

Adakah hubungan antara gaya dan tekanan? Tekanan gas, *P* merupakan gaya yang bekerja per satuan luas, yang dapat dirumuskan, seperti Persamaan (1.13).

$$P = \frac{2m\overline{v}^2/s}{6s^2} \tag{1.11}$$

$$P = \frac{2m\overline{v}^2}{6s^3} \tag{1.12}$$

$$P = \frac{\frac{1}{3}m\overline{v}^2}{V} \tag{1.13}$$

dengan V adalah volume wadah. Bila dalam wadah terdapat N partikel gas maka Persamaan (1.13) dapat ditulis ulang menjadi Persamaan (1.14) atau (1.15).

$$P = \frac{\frac{1}{3}Nm\overline{v}^2}{V} \tag{1.14}$$

atau

$$PV = \frac{Nm\overline{v}^2}{3} \tag{1.15}$$

3. Energi Kinetik dan Akar Kecepatan Kuadrat Rata-rata

Telah Anda ketahui bahwa, partikel suatu materi selalu bergerak, demikian juga partikel gas. Gerak suatu partikel materi tidak dapat dilepaskan dengan energi kinetik partikel itu atau dapat dikatakan bahwa ada hubungan antara energi kinetik suatu partikel dengan kecepatan gerak partikel, yang didefinisikan, seperti Persamaan (1.16).

$$E_k = \frac{1}{2} m \overline{v}^2 \tag{1.16}$$

dengan E_k , m, dan \overline{v} masing-masing menyatakan energi kinetik, massa, dan kecepatan rata-rata partikel. Bila Persamaan (1.15) dinyatakan dalam energi kinetik rata-rata akan diperoleh Persamaan (1.17).

$$PV = 2/3 N \frac{1}{2} m \overline{v}^2 = 2/3 N E_k$$
 (1.17)

Tentunya Anda telah memahami bahwa Persamaan (1.17) diperoleh melalui pendekatan teoretik, yakni teori kinetik gas. Bagaimanakah bila dikaitkan dengan perolehan secara eksperimen? Apabila perolehan secara teoretik dikonfirmasikan dengan hasil percobaan, PV = nRT untuk persamaan gas ideal ternyata akan diperoleh Persamaan (1.18).

$$2/3 NE_k = nRT \tag{1.18}$$

Bila bilangan Avogadro diberi notasi N_o maka $n = N/N_o$ dan tetapan Boltzmann, $k = R/N_o$ maka Persamaan (1.18) dapat ditata ulang atau di substitusikan maka dapat dilihat pada Persamaan (1.20).

$$2/3 E_k = R/N_o T ag{1.19}$$

$$E_k = 3/2 \ kT \tag{1.20}$$

Tahukah Anda tentang hubungan energi kinetik dengan suhu? Persamaan (1.20) menjelaskan adanya hubungan antara energi kinetik dan suhu atau berdasarkan Persamaan (1.20) dapat dipahami bahwa suhu gas disebabkan oleh gerak partikel-partikel gas. Bagaimanakah hubungan antara Persamaan (1.16) dengan (1.20)? Berdasarkan Persamaan (1.16) dan (1.20) dapat diturunkan rumus akar kecepatan kuadrat rata-rata gas (*root mean square velocity*), seperti pada Persamaan (1.23).

$$\frac{1}{2} m \overline{v}^2 = 3/2 kT$$
 (1.21)

$$\overline{v}^2 = 3kT/m \tag{1.22}$$

$$\overline{v}_{rmt} = \sqrt{(3kT/m)} \tag{1.23}$$

1.8 Kimia Fisika 3 ●

Oleh karena $k = R/N_o$ atau $R = kN_o$ dan $mN_o = M$, dengan M adalah massa molekul relatif gas maka Persamaan (1.23) dapat ditata ulang menjadi Persamaan (1.24).

$$\overline{v}_{rmt} = \sqrt{(3RT/M)}$$
 (1.24)

Berdasarkan Persamaan (1.24) dapat ditentukan besarnya akar kecepatan kuadrat rata-rata, \overline{v}_{rmt} apabila massa molekul relatif gas diketahui meskipun secara percobaan sangat sukar ditentukan. Perhitungan \overline{v}_{rmt} merupakan pendekatan dalam menentukan lintasan yang ditempuh oleh partikel gas pada suhu ruang pada suatu saat tertentu meskipun secara percobaan memiliki harga yang lebih pendek karena lintasan partikel gas tidak lurus, terusmenerus sebagai akibat terjadinya tumbukan antara partikel gas.



Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Bagaimana pengaruhnya terhadap energi kinetik rata-rata molekul air bila air panas dipindahkan dari ketel ke cangkir pada suhu tetap?
- Apakah energi kinetik rata-rata partikel gas akan berubah jika dengan pengaruh sinar matahari menyebabkan perubahan suhu dari 25° C menjadi 37° C?
- 3) Bagaimana perubahan energi kinetik rata-rata molekul gas dalam suatu aerosol jika suhu dinaikkan dari 300 K menjadi 900 K?
- 4) Suatu wadah bervolume 2 L mengandung 0,625 mol gas He pada suhu 25° C. He merupakan gas monoatomik sehingga hanya memiliki energi kinetik translasional. Berapa energi kinetik totalnya? Berapa energi kinetik rata-rata per atom He? Berapa energi yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu dari 25° menjadi 125° C?
- 5) Tentukan perbandingan $c_{\rm rms}$ gas H_2S dan NH_3 pada suhu 25° C.

Petunjuk Jawaban Latihan

1) Jika suhu tidak berubah, energi kinetik rata-rata tidak berubah.

- 2) Dengan bertambahnya suhu menyebabkan bertambahnya energi kinetik rata-rata partikel gas.
- 3) Sesuai dengan kenaikan suhunya karena kenaikan suhu menjadi tiga kali maka kenaikan energi kinetik rata-rata juga menjadi tiga kali.
- 4) $E_{\rm k}=3/2\ nRT=3/2.\ 0,625.\ 8,3145.\ 298,2\ J=2,32.10^3\ J=2,32\ kJ$ $E_{\rm k}=3/2\ kT=3/2.\ 1,38066.\ 10^{-23}.\ 298,2\ J=6,175.10^{-21}\ J/{\rm atom}$ $E_{{\rm k}(25)}=3/2\ nRT=3/2.\ nR.\ 298,2\ J$ $E_{{\rm k}(125)}=3/2\ nRT=3/2.\ nR^2.\ 98,2\ J$ $\Delta E=3/2\ nR\ (T_2-T_1)=3/2.\ 0,625.\ 8,3145.\ 100\ J=779\ J$

5) 0,71



Partikel gas bergerak menurut gerak Brown, gerak zig-zag atau acak, yang menyebabkan timbulnya energi (panas) dan momentum. Tekanan gas terjadi karena adanya gaya antar partikel gas dan dinding wadah, yang menyebabkan kecepatan gerak partikel gas menjadi berbeda. Oleh karena kecepatan gerak yang berbeda mengakibatkan distribusi energi menjadi berbeda pula. Adapun distribusi energi partikel gas telah dipelajari oleh Maxwell dan Boltzmann, yang dikenal dengan distribusi Maxwell-Boltzmann.

Teori kinetik gas dideskripsikan melalui asumsi fundamental tentang struktur gas, yang meliputi:

- gas terdiri dari sejumlah besar partikel (atom atau molekul) yang bergerak relatif cepat menurut garis lurus (gerak Newton) pada kondisi tanpa suatu medan gaya,
- b. partikel-partikel gas dapat bertumbukan satu dengan yang lain, demikian juga dengan dinding wadah yang menyebabkan terjadinya tekanan gas,
- tidak ada gaya tarik-menarik antara partikel-partikel gas maupun antara partikel gas dengan dinding wadah;
- d. volume partikel gas sangat kecil sehingga dapat diabaikan terhadap volume total;
- e. energi kinetik rata-rata partikel gas sangat bergantung pada suhu.

Kecepatan merupakan suatu besaran vektor, yang didefinisikan sebagai perubahan jarak per perubahan waktu, dr/dt. Kecepatan partikel gas sangat bergantung pada suhu sistem. Jika diandaikan hanya terjadi tumbukan antara partikel gas dengan dinding wadah maka partikel gas

1.10 Kimia Fisika 3 ●

bergerak ke arah dinding wadah dengan momentum sebesar mv_x (bila diasumsikan terjadi gerakan sepanjang sumbu X).

Oleh karena tumbukan dengan dinding wadah bersifat lenting sempurna maka momentum partikel sepanjang sumbu X menjadi - mv_x . Dengan demikian, perubahan momentum partikel sepanjang sumbu X setelah menumbuk wadah sebesar 2 mv_x . Waktu rata-rata yang diperlukan oleh partikel untuk bergerak antara kedua dinding wadah adalah s/v_x , dengan s adalah jarak kedua dinding wadah. Selama waktu 2 s/v_x partikel akan menumbuk dinding yang sama, sehingga jumlah tumbukan per satuan waktu adalah v_x/s dan perubahan momentum per satuan waktu sebesar 2 $mv_x.v_x/s$ atau 2 mv_x^2/s . Perubahan momentum total per satuan waktu adalah:

$$\Delta p = \frac{2mv_x + 2mv_y + 2mv_z}{s}$$

Kecepatan yang diperhitungkan adalah kecepatan rata-rata, yang didefinisikan sebagai:

$$\overline{v}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_n^2}{N}$$

Besar gaya yang bekerja pada dinding wadah sama dengan besar momentum per satuan waktu.

$$F = \frac{2m\overline{v}^2}{s}$$

Tekanan gas merupakan gaya per satuan luas, yang dirumuskan sebagai:

$$PV = \frac{Nm\overline{v}^2}{3}$$

Ada hubungan antara energi kinetik dengan kecepatan gerak partikel, yang didefinisikan sebagai

$$E_k = \frac{1}{2} m \overline{v}^2$$

$$E_k = 3/2 \ kT$$

Akar kecepatan kuadrat rata-rata gas (root mean square velocity) dapat dirumuskan sebagai:

$$\overline{\mathbf{v}_{rmt}} = \sqrt{(3kT/m)}$$

$$\mathbf{v}_{rmt} = \sqrt{(3RT/M)}$$



TES FORMATIF 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Akar kecepatan kuadrat rata-rata suatu molekul gas sederhana sebanding dengan
 - A. kuadrat suhu mutlak
 - B. massa molekul gas
 - C. suhu mutlak
 - D. akar kuadrat suhu mutlak
- 2) Energi kinetik molar 0,40 mol Argon pada suhu 400 K akan sama dengan energi kinetik molar 0,30 mol Helium pada suhu
 - A. 533 K
 - B. 400 K
 - C. 346 K
 - D. 300 K
- 3) Gas oksigen dalam silinder didinginkan dari 300 K menjadi 150 K maka energi kinetik rata-rata gas oksigen menjadi
 - A ¼ kali lebih kecil
 - B. ½ kali lebih kecil
 - C. ³/₄ kali lebih kecil
 - D. tetap
- 4) Akar kecepatan kuadrat rata-rata gas CO₂ pada suhu 25° C adalah
 - A. 277
 - B. 298
 - C. 321
 - D. 411

1.12 Kimia Fisika 3 ●

- Energi kinetik translasional 1 mol gas adalah tetap pada suhu tetap. Hal ini sesuai dengan postulat teori kinetik molekular yang mengasumsikan bahwa
 - A. tumbukan antarpartikel gas adalah lenting sempurna
 - B. molekul-molekul gas berupa bulatan padat
 - C. antara molekul-molekul gas tidak terjadi gaya tarik-menarik
 - D. jarak antar inti merupakan jarak paling dekat antar molekul
- 6) Gas nitrogen sebanyak 0,80 mol memiliki energi kinetik translasional total yang sama dengan 0,50 mol gas metana pada suhu 400 K bila ditentukan pada suhu
 - A. 400° K
 - B. 350° K
 - C. 300° K
 - D. 250°
- 7) Sebanyak 200 mol gas CO₂ pada tekanan 1 atm dan volume 5,40 dm³ memiliki energi kinetik translasional total sebesar
 - A. 205,25 J
 - B. 410,5 J
 - C. 61,75 J
 - D. 821,0 J
- 8) Energi kinetik translasional rata-rata per molekul dari 200 mol gas CO₂ pada tekanan 1 atm dan volume 5,40 dm³ adalah
 - A. $4.54.10^{-21}J$
 - B. $4.54.10^{-20}J$
 - C. $4.54.10^{-19}J$
 - D. $4,54.10^{-18}J$
- 9) Akar kecepatan kuadrat rata-rata gas N₂ pada suhu 25° C adalah ...
 - A. 515,35 m/detik
 - B. 585,35 m/detik
 - C. 645,35 m/detik
 - D. 695,35 m/detik
- 10) Gas H₂ pada suhu 80,0° C memiliki akar kecepatan kuadrat rata-rata sebesar....
 - A. 2098,60 m.det ⁻¹
 - B. 1049,30 m.det ⁻¹
 - C. 524,80 m.det ⁻¹
 - D. 263,40 m.det -1

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 1 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 1.

Tingkat penguasaan =
$$\frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali 80 - 89% = baik 70 - 79% = cukup < 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan Kegiatan Belajar 2. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 1, terutama bagian yang belum dikuasai.

1.14 Kimia Fisika 3 ●

Kegiatan Belajar 2

Distribusi Kecepatan Molekul

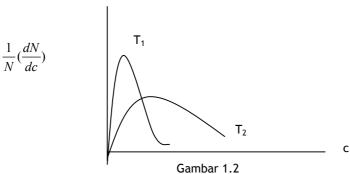
A. DISTRIBUSI KECEPATAN MAXWELL

Telah Anda ketahui bahwa, partikel gas bergerak dengan kecepatan yang bervariasi, bukan? Oleh karena itu, untuk mempermudah dalam perhitungan digunakan harga rata-rata, \overline{V}_{rmt} . Distribusi kecepatan partikel gas telah dipelajari oleh Maxwell dan Boltzmann, yang didefinisikan seperti Persamaan (1.25).

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT} dc \tag{1.25}$$

dengan dN/N, m, dan T masing-masing merupakan fraksi partikel yang bergerak dengan kecepatan antara c dan c+dc, massa satu patikel gas, dan suhu Kelvin. Dengan memperhatikan Persamaan (1.25), bagaimanakah pendapat Anda mengenai hubungan antara fraksi partikel yang memiliki kecepatan gerak tertentu dengan suhu sistem? Berdasarkan Persamaan (1.25) tampak bahwa fraksi partikel dengan kecepatan tertentu sangat bergantung pada suhu, yang secara diagram dapat diperiksa pada Gambar 1.2. Pada suhu rendah atau suhu ruang, pola distribusi partikel gas menunjukkan pola yang langsing, sedangkan pada suhu lebih tinggi memiliki pola yang lebih lebar. Apakah Anda dapat memahami makna kurva dengan pola makin melebar? Kurva dengan pola lebih lebar menunjukkan bahwa jumlah partikel dengan energi kinetik tinggi relatif lebih banyak. Partikel dengan energi kinetik relatif besar memungkinkan terjadinya reaksi, yakni apabila energi kinetik melampaui energi aktivasi. Energi aktivasi merupakan energi minimal yang dibutuhkan untuk berlangsungnya suatu reaksi.

PAKI4437/MODUL 1
 1.15



Distribusi Kecepatan Partikel Maxwell-Boltzmann pada Suhu Rendah, T₁ dan Tinggi, T₂

B. KECEPATAN PALING MUNGKIN DAN KECEPATAN RATA-RATA

Bagaimanakah pemahaman Anda terhadap Gambar 1.2 di atas? Bila dicermati kurva distribusi Maxwell-Boltzmann tersebut, titik maksimum menunjukkan bahwa sebagian besar partikel memiliki kecepatan tertentu. Apabila suhu dinaikkan menunjukkan bahwa titik maksimum akan bergeser ke arah kecepatan yang lebih besar dengan kurva makin melebar. Kecepatan partikel pada titik maksimum dikenal dengan kecepatan paling mungkin (c_{mp}) , yang dapat ditentukan berdasarkan Persamaan (1.25), yakni dengan mendiferensialkan (dN/N)/dc terhadap c.

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2k_B T}$$
 (1.26)

$$\frac{d}{dc}4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2k_B T} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(2c - \frac{mc^3}{k_B T}\right) e^{-mc^2/2k_B T}$$
 (1.27)

Dengan berdasarkan pada harga diferensial pada titik maksimum adalah nol maka dapat ditentukan harga kecepatan paling mungkin, c_{mp} .

1.16 Kimia Fisika 3 ●

$$\left(2c_{mp} - \frac{mc_{mp}^2}{k_B T}\right) = 0$$
(1.28)

$$c_{mp} = \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} \tag{1.29}$$

atau

$$c_{mp} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \tag{1.30}$$

$$c_{mp} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \tag{1.31}$$

$$c_{mp} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} c_{rms} \tag{1.32}$$

$$c_{mp} = 0.82c_{rms} ag{1.33}$$

Oleh karena partikel-partikel gas bergerak dengan kecepatan bervariasi maka untuk memudahkan dalam perhitungan diambil harga rata-ratanya. Kecepatan rata-rata partikel gas, \overline{c} digunakan pada perhitungan jarak bebas rata-rata dan densitas gas. Kecepatan rata-rata partikel gas dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan distribusi kecepatan; apabila kecepatan paling mungkin ditentukan dengan cara mendiferensialkan, kecepatan rata-rata ditentukan dengan menggunakan harga rata-rata setiap fungsi. Hal ini sesuai dengan fraksi partikel yang bergerak dengan kecepatan antara c_1 dan c_2 , yang merupakan luas daerah di bawah kurva antara c_1 dan c_2 , yang didefinisikan, seperti Persamaan (1.34).

$$\overline{c} = \int_{0}^{\infty} c \frac{dN}{N}$$
 (1.34)

$$\overline{c} = \int_{0}^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} c^3 e^{-mc^2/2k_B T} dc$$
 (1.35)

$$\overline{c} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{1.36}$$

$$\overline{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \tag{1.37}$$

$$\overline{c} = 0.92c_{rms} \tag{1.38}$$



Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apabila energi kinetik rata-rata sebuah atom atau molekul adalah $3/2k_{\rm B}T$, jelaskan apakah energi kinetik rata-rata sama dengan $1/2m < v >^2$?
- 2) Bagaimana hubungan antara suhu dan fraksi molekul dengan kecepatan tertentu menurut Maxwell?
- 3) Tentukan kecepatan paling mungkin gas O₂ pada suhu 25°C!
- 4) Tentukan perbandingan kecepatan paling mungkin antara gas H₂ dan F₂ pada suhu 25°C!
- 5) Apabila kecepatan N_2 adalah 2.10^3 m det^{-1} , tentukan harga distribusi probabilitas, p(c) pada suhu $27^{\circ}C!$

Petunjuk Jawaban Latihan

- 1) Energi kinetik rata-rata adalah $\frac{1}{2}$ m<v $^2>$ = 3/2 k_BT dan <v $^2>$ \neq <v $>^2$.
- 2) Suhu makin tinggi, fraksi molekul dengan kecepatan tertentu makin besar.
- 3) 393,61 m det⁻¹
- 4) 19

1.18 Kimia Fisika 3 •

5)
$$p(c) = \frac{dN/N}{dc}$$

$$p(c) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2k_B T}$$

$$p(c) = 4\pi (2,39.10^{-9} \text{m}^{-3} \text{det}^3) (1,775.10^{-10}) (2.10^3 \text{m det}^{-1})^2$$

$$= 2.13.10^{-11} \text{ m}^{-1} \text{det}.$$



Distribusi kecepatan partikel gas telah dipelajari oleh Maxwell dan Boltzmann, yang didefinisikan sebagai

$$\frac{dN}{N} = 4\pi (\frac{m}{2\pi k_B T})^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT} dc$$

Fraksi partikel dengan kecepatan tertentu sangat bergantung pada suhu. Pada suhu rendah atau suhu ruang, pola distribusi partikel gas menunjukkan pola yang langsung, sedangkan pada suhu lebih tinggi memiliki pola yang lebih lebar. Kurva dengan pola lebih lebar menunjukkan bahwa jumlah partikel dengan energi kinetik tinggi relatif lebih banyak. Partikel dengan energi kinetik relatif besar memungkinkan terjadinya reaksi, yakni apabila energi kinetik melampaui energi aktivasi. Energi aktivasi merupakan energi minimal yang dibutuhkan untuk berlangsungnya suatu reaksi.

Kecepatan partikel pada titik maksimum dikenal dengan kecepatan paling mungkin (c_{mp}), yang didefinisikan sebagai:

$$c_{mp} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2}$$

Dalam perhitungan jarak bebas rata-rata dan densitas gas yang diperhitungkan adalah kecepatan rata-rata, yang didefinisikan sebagai

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$



Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Kecepatan rata-rata molekul gas paling besar adalah
 - A. 1,0 mol N₂ pada 560 K
 - B. 0,20 mol CO₂ pada 440 K
 - C. 0,5 mol Ne pada 500 K
 - D. 2,0 mol He pada 140 K
- Jika pada suhu 350 K kecepatan difusi gas NH₃ adalah 3,32 kali lebih cepat daripada gas X maka massa molekul gas X adalah
 - A. 45,5
 - B. 56,5
 - C. 112,0
 - D. 188,0
- 3) Pada suhu sama kecepatan difusi gas O₂ sama dengan ... kali kecepatan difusi gas Helium.
 - A. 8
 - B. 4
 - C. 2,8
 - D. 0.35
- 4) Kecepatan rata-rata gas SO₂ pada suhu 25° C adalah
 - A. 278,25 m.det ⁻¹
 - B. 314,13 m.det ⁻¹
 - C. 340,79 m.det ⁻¹
 - D. 411,21 m.det ⁻¹
- 5) Suatu gas dalam wadah tertutup dengan volume tertentu pada suhu 250 K dan tekanan 400 mmHg dipanaskan hingga suhu 375 K sehingga tekanan menjadi 600 mmHg maka kecepatan rata-rata molekul akan bertambah dengan faktor
 - A. 1,22
 - B. 1,50
 - C. 2,00
 - D. 2.25

1.20 Kimia Fisika 3 ●

6) Pada suhu 298 K gas berikut yang memiliki kecepatan rata-rata paling kecil adalah

- A. CO₂ pada 0,20 atm
- B. He pada 0,40 atm
- C. Ne pada 0,60 atm
- D. CH₄ pada 0,80 atm
- 7) Fungsi distribusi variabel x didefinisikan sebagai

$$M_n = (x^n) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^n f(x)$$
 maka harga M_2 adalah

- $A. k_BT$
- B. k_BT/m
- C. k_BTm
- D. m/k_BT
- 8) Bila fungsi distribusi didefinisikan seperti soal nomor 7 maka harga M_{2n+1} adalah
 - A. 0
 - B. 1
 - C. k_B
 - D. m
- 9) Pada suhu 300K H₂ memiliki kecepatan rata-rata sebesar
 - A. 1,777 m det ⁻¹
 - B. 17,77 m det ⁻¹
 - C. 177.7 m det ⁻¹
 - D. 1777 m det ⁻¹
- 10) Kecepatan paling mungkin He pada suhu 1200K sebesar
 - A. 2,2335 m det ⁻¹
 - B. 22,335 m det -1
 - C. 223,35 m det ⁻¹
 - D. 2233,5 m det -1

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 2 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 2.

Tingkat penguasaan =
$$\frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali 80 - 89% = baik 70 - 79% = cukup < 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan Kegiatan Belajar 3. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 2, terutama bagian yang belum dikuasai.

1.22 Kimia Fisika 3 ●

Kegiatan Belajar 3

Ekipartisi Energi dan Kapasitas Kalor Gas

A. EKIPARTISI ENERGI

Energi suatu partikel didistribusikan merata ke semua jenis gerak partikel itu. Suatu partikel dapat mengalami gerak translasi, vibrasi maupun rotasi. Oleh karena itu, energi dibedakan menjadi energi translasional, vibrasional, dan rotasional. Pembahasan energi suatu partikel merupakan pembahasan tentang sifat keadaan partikel itu. Sifat keadaan suatu sistem dapat dipahami melalui fungsi partisi. Fungsi partisi merupakan suatu jumlah keadaan-keadaan sistem, yang dalam matematika diberi notasi Z, yang berasal dari kata Zustandsumme yang pertama kali diperkenalkan oleh Boltzmann. Adanya fungsi partisi memungkinkan pembahasan mekanika statistik secara matematik. Dalam membicarakan sifat sistem suatu partikel yang berinteraksi lemah dapat ditinjau dari energi kuantum, fungsi partisi, tekanan, entropi maupun energi bebas Helmholtz. Untuk membicarakan energi dari suatu keadaan kuantum dapat digunakan mekanika kuantum. Fungsi partisi umumnya dinyatakan dalam suhu, T dan volume, V. Fungsi partisi merupakan inti mekanika statistik tentang partikel sistem sehingga sifat sistem, seperti energi dalam, U, entropi, S, dan tekanan, P dapat dengan menggunakan fungsi partisi. diungkap Dengan mendiferensialkan Z terhadap T akan diperoleh energi kuantum sistem, sedangkan tekanan sistem dapat ditentukan dengan mendiferensialkan Z terhadap V. Demikian pula dengan sifat sistem yang lain, seperti entropi, energi bebas Helmholtz, dan energi bebas Gibbs dapat ditentukan.

Fungsi partisi molekular dituliskan sebagai jumlah seluruh tingkat dengan memasukkan kedegenerasiannya, g_i :

$$Z = \sum g_i \, e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{1.39}$$

Pada keadaan kuantum Persamaan (1.39) dituliskan sebagai:

$$Z = \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \tag{1.40}$$

dengan $\beta = 1/kT$ dan k_B = tetapan Boltzmann.

1. Fungsi Partisi Translasi

Suatu partikel yang berada dalam suatu kotak segi empat dengan ukuran sisi-sisinya adalah a, b dan c dan bergerak sepanjang sumbu X, Y dan Z akan memerlukan energi untuk melakukan gerak tersebut. Energi total yang diperlukan oleh partikel tersebut dapat dinyatakan dalam komponen x, y, dan z sebagai berikut.

$$E = E_x + E_y + E_z \tag{1.41}$$

$$E = h^2 / 8m[n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2]$$
 (1.42)

dengan E_x , E_y dan E_z merupakan energi sepanjang sumbu X, Y dan Z. Gerak partikel sepanjang sumbu X, Y dan Z meliputi gerak translasi, rotasi dan vibrasi. Dengan demikian, energi yang diperlukan pada tiap-tiap sumbu koordinat merupakan jumlah dari energi yang dibutuhkan untuk melakukan gerak translasi, rotasi dan vibrasi sehingga energi total pada tiap-tiap sumbu koordinat dinyatakan sebagai:

$$E_x = E_t + E_r + E_v {(1.43)}$$

dengan E_t , E_r dan E_v masing-masing merupakan energi translasi, rotasi dan vibrasi. Demikian juga untuk E_y dan E_z . Jika energi tiap-tiap fungsi partisi suatu partikel dinyatakan sebagai:

$$E - E_o = RT^2 (\partial \ln Q / \partial T)_v \tag{1.44}$$

maka energi translasi, rotasi dan vibrasi dapat dinyatakan dalam bentuk:

$$E_t - E_o = RT^2 (\partial \ln Q_t / \partial T)_v \tag{1.45}$$

$$E_r - E_o = RT^2 (\partial \ln Q_r / \partial \Gamma)_{v}$$
(1.46)

$$E_{v} - E_{o} = RT^{2} (\partial \ln Q_{v} / \partial T)_{v}$$
(1.47)

1.24 Kimia Fisika 3 ●

dengan Q_t , Q_r dan Q_t adalah fungsi partisi dari energi translasi, rotasi dan vibrasi. Berdasarkan Persamaan (1.43) dan (1.44), fungsi partisi total (Q) dapat diturunkan sebagai berikut.

$$E_o + RT^2 (\partial \ln Q / \partial T)_v =$$

$$[E_{o(t)} + E_{o(t)} + E_{o(t)}] + RT^{2}[(\partial \ln Q_{t}/\partial T)_{v} + (\partial \ln Q_{t}/\partial T)_{v} + (\partial \ln Q_{t}/\partial T)_{v}]$$
(1.48)

$$E_o + RT^2 (\partial \ln Q/\partial T)_v = E_o + RT^2 [\partial \ln(Q_t Q_t Q_v) / \partial T]_v$$
(1.49)

$$Q = Q_t Q_r Q_v \tag{1.50}$$

Fungsi partisi translasi (Q_t) mencirikan besarnya energi yang dibutuhkan suatu partikel untuk melakukan gerak translasi sepanjang sumbu X, Y dan Z. Besarnya energi yang dibutuhkan sebesar:

$$\epsilon_1 = h^2 / 8m[n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2]$$
 (1.51)

$$Q_t = \sum e^{-\epsilon_1^{/k} \mathbf{B}^T} \tag{1.52}$$

$$Q_{t} = \sum \exp[-h^{2}/8mk_{B}T(n_{x}^{2}/a^{2})] \exp[-h^{2}/8mk_{B}kT(n_{y}^{2}/b^{2})]$$

$$\exp[-h^{2}/8mk_{B}T(n_{z}^{2}/c^{2})]$$
(1.53)

Persamaan (1.53) merupakan fungsi partisi translasi pada ketiga sumbu koordinat atau fungsi partisi translasi 3-dimensi. Bagaimanakah bila fungsi partisi translasi tersebut direduksi untuk 1-dimensi? Dapatkah Anda mereduksinya? Apabila ditinjau pada setiap sumbu maka fungsi partisi pada sumbu *X* dinyatakan sebagai:

$$n_{\infty} = 0$$

$$Q_x = \sum_{n_x=0} \exp[-h^2/8mk_B T(n_x^2/a^2)]$$
 (1.54)

Oleh karena perubahan tingkat energi yang diperoleh dari Persamaan (1.54) sangat kecil maka Persamaan (1.54) dapat dituliskan seperti Persamaan (1.55).

$$Q_x = \int_{0}^{\infty} \exp[-h^2/8mk_{\rm B}T(n_x^2/a^2)]dn_x$$
 (1.55)

$$Q_x = [2\pi m k_{\rm B} T/h]^{1/2} a \tag{1.56}$$

Berdasarkan Persamaan (1.56) dapatkah Anda menurunkan fungsi partisi sepanjang sumbu *Y* dan *Z*? Dengan cara sama dapat ditentukan fungsi partisi sepanjang sumbu *Y* dan *Z* sehingga secara total fungsi partisi translasi dapat dinyatakan seperti Persamaan (1.57) atau (1.58).

$$Q_{t} = \left[\left(2\pi m k_{\rm B} T \right)^{3/2} / h^{3} \right] (abc) \tag{1.57}$$

$$Q_{t} = \left[(2\pi m k_{\rm B} T)^{3/2} / h^{3} \right] V \tag{1.58}$$

dengan V adalah volume kotak.

Berdasarkan Persamaan (1.58) besarnya energi translasi, entropi translasi, energi bebas Helmholtz, dan energi bebas Gibbs dapat ditentukan.

$$\ln Q_t = \ln[(2\pi m k_{\rm B})^{3/2}/h^3] + \ln V + 3/2 \ln T$$
 (1.59)

$$\left[\partial \ln Q_t / \partial T\right]_v = 3/2[1/T] \tag{1.60}$$

Oleh karena besarnya $E_{o(i)} = 0$ maka berdasarkan Persamaan (1.45) dan (1.60) dapat ditentukan besarnya energi translasi seperti pada Persamaan (1.61).

$$E_t = 3/2RT \tag{1.61}$$

Berdasarkan Persamaan (1.61) dapat ditentukan entalpi sistem seperti pada Persamaan (1.63).

$$H_t = E_t + RT \tag{1.62}$$

$$H_t = 5/2 RT$$
 (1.63)

1.26 Kimia Fisika 3 ●

Berdasarkan Persamaan (1.61) dan (1.63) dapat ditentukan besarnya kapasitas kalor, $C_{v(t)}$ dan $C_{p(t)}$.

$$C_{v(t)} = [\partial E_t / \partial T]_v \tag{1.64}$$

$$C_{v(t)} = 3/2 R$$
 (1.65)

$$C_{p(t)} = [\partial H_t / \partial T]_p \tag{1.66}$$

$$C_{p(t)} = 5/2 R$$
 (1.67)

Entropi translasi sistem didefinisikan seperti Persamaan (1.68).

$$S_t = S_{o(t)} + \int_0^\infty C_{v(t)}/T \, dT \tag{1.68}$$

dengan $S_{o(t)}$ adalah entropi translasi pada T = 0. Berdasarkan Persamaan (1.45) dan (1.64) dapat diperoleh Persamaan (1.69).

$$C_{\nu(t)} = \partial/\partial T [RT^2 (\partial \ln Q_t / \partial \Gamma)_{\nu}]$$
(1.69)

Persamaan (1.68) dan (1.69) dapat ditata ulang menjadi Persamaan (1.70).

$$S_t = S_{o(t)} + \int_{0}^{\infty} \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 (\partial \ln Q_t / \partial T)_v \right] dT$$
(1.70)

Persamaan (1.70) dapat ditulis dalam penjumlahan bagian-bagiannya, seperti Persamaan (1.71).

$$S_t = S_{o(t)} + RT(\partial \ln Q_t / \partial T)_v + R \ln Q_t - R \ln Q_{o(t)}$$
(1.71)

dengan $Q_{o(t)}$ adalah harga Q_t pada T = 0, sehingga lebih lanjut $S_{o(t)}$ dapat dituliskan, seperti Persamaan (1.72).

$$S_{o(t)} = R \ln Q_{o(t)} - R \ln N + R$$
 (1.72)

Persamaan (1.65) dan (1.66) dapat ditata ulang seperti Persamaan (1.67).

$$S_t = RT(\partial \ln Q_t/\partial T)_v + R \ln(Q_t/N) + R \tag{1.73}$$

Apabila Persamaan (1.59) dan (1.60) disubstitusikan ke dalam Persamaan (1.73) dapat diperoleh Persamaan (1.74).

$$S_t = R[3/2 \ln M + 3/2 \ln T + \ln V] + C_1 \tag{1.74}$$

dengan
$$C_1 = R[5/2 + 3/2 \ln(2\pi k_B/h^2) - 5/2 \ln N]$$
 (1.75a)

$$C_1 = -11,073 \text{ kal/}^{\circ}$$
 (1.75b)

dan M merupakan massa molekul gas, M = mN. Bentuk lain dari Persamaan (1.74) dapat diperoleh dengan cara memasukkan harga $V_m = RT/P$ (gas sempurna), sehingga diperoleh Persamaan (1.76).

$$S_t = R[3/2 \ln M + 5/2 \ln T - \ln P] + C_2 \tag{1.76}$$

$$dengan C_2 = C_1 + R \ln R \tag{1.77a}$$

$$C_2 = -2.315 \text{ kal/}^{\circ}$$
 (1.77b)

Oleh karena harga E_t , H_t dan S_t dapat ditentukan maka harga energi bebas Helmholtz dan Gibbs dapat ditentukan pula.

$$A_{t} = E_{t} - TS_{t} \tag{1.78}$$

$$A_t / T = -R[3/2 \ln M + 3/2 \ln T + \ln V] + [3/2 R - C_1]$$
 (1.79)

$$G_t = H_t - TS_t \tag{1.80}$$

$$G_t / T = -R[3/2 \ln M + 5/2 \ln T - \ln P] + [5/2 R - C_2]$$
 (1.81)

1.28 Kimia Fisika 3 ●

Dalam penerapan Persamaan (1.79) dan (1.81), satuan V adalah cm³, P dalam atm dan R dalam cm³ atm/° mol (apabila dikerjakan dengan operator logaritma) dan kal/° mol (apabila tidak dikerjakan dengan operator logaritma). Hal ini untuk menyatakan kuantitas termodinamika dalam satuan kal/mol.

2. Fungsi Partisi Rotasi

Energi rotasi sebuah partikel (ε_{rot}) tergantung pada bilangan kuantum rotasi (J) dan degenerasi setiap tingkat energi dinyatakan sebagai 2J+1. Rotasi hanya dapat terjadi pada molekul-molekul diatomik atau poliatomik (memiliki atom lebih dari satu). Molekul diatomik dapat dianggap sebagai rotator atau pemutar kaku. Energi rotasi didefinisikan seperti Persamaan (1.82).

$$\varepsilon_{rot} = (J(J+1)h^2) / 8\pi I^2$$
 (1.82)

dengan I adalah momentum kelembaman = μr^2 , dengan r dan μ masing-masing merupakan panjang ikatan dan massa sistem tereduksi.

$$\mu = m_a m_b / (m_a + m_b) \tag{1.83}$$

Persamaan fungsi partisi rotasi didefinisikan seperti Persamaan (1.84).

$$f_{rot} = \sum (2J+1) e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 l k_{\rm B}T}$$
 (1.84)

Apabila Persamaan (1.84) diintegrasikan diperoleh Persamaan (1.85).

$$f_{rot} = 8\pi^2 I k_{\rm B} T / h^2 \tag{1.85}$$

Harga $h / 8\pi^2 I k_B T$ untuk setiap molekul menentukan besarnya konstanta rotasi, B dalam satuan cm, yang didefinisikan seperti Persamaan (1.86)

$$B = 10^{-2} \ h / 8\pi^2 I k_{\rm B} \tag{1.86}$$

Molekul diatomik dapat berupa molekul homonuklir atau heteronuklir. Untuk molekul homonuklir memiliki bilangan simetri $\sigma = 2$, sedangkan untuk molekul heteronuklir memiliki bilangan simetri $\sigma = 1$. Bila fungsi

partisi dinyatakan dalam bilangan simetri, σ akan diperoleh Persamaan (1.87).

$$f_{rot} = 8\pi^2 IT / \sigma h^2 \tag{1.87}$$

Molekul homonuklir F₂ pada suhu 298,2K diasumsikan hanya mengalami translasi dan rotasi, dan entropi untuk gerak rotasi didefinisikan seperti Persamaan (1.88).

$$S_{rot} = RT(\partial \ln f_{rot}/\partial T) + R \ln f_{rot}$$
 (1.88a)

$$S_{rot} = R + R \ln f_{rot} \tag{1.88b}$$

$$S_{rot} = R + R \ln(8\pi^2 IT / 2h^2)$$
 (1.88c)

Adanya asumsi bahwa molekul berotasi dan bervibrasi secara bebas adalah tidak benar, melainkan mengalami rotasi dan vibrasi secara serempak. Energi rotasi dinyatakan seperti Persamaan (1.89) atau (1.90).

$$T_{(\nu,J)} = G_{(\nu)} + F_{(J)} \tag{1.89}$$

$$T_{(\nu,J)} = W_e(\nu + \frac{1}{2}) - W_e X_e (\nu + \frac{1}{2})^2 + B_{\nu} J(J+1) - D_{\nu} J^2 +$$
(1.90)

Suku pertama pada Persamaan (1.90) menunjukkan adanya osilasi harmonis, suku kedua menunjukkan vibrasi tidak harmonis, suku ketiga menunjukkan rotasi dan suku keempat menunjukkan distorsi sentrifugal atau peregangan sentrifugal ikatan. Konstanta rotasi, *B* untuk setiap tingkat vibrasi adalah tidak sama. Oleh karena itu, diberi tanda v, demikian pula untuk konstanta distorsi, *D*. Harga konstanta rotasi yang berbeda dapat ditentukan berdasarkan Persamaan (1.91).

$$B_{\nu} = B_{e} - \alpha_{e}(\nu + \frac{1}{2}) + \beta_{e}(\nu + \frac{1}{2})^{2}$$
(1.91)

dengan B_e , α_e dan β_e masing-masing merupakan konstanta rotasi jika ikatan keseimbangan digunakan untuk menghitung momen kelembaman, konstanta pengkopelan vibrasi dan rotasi. Umumnya harga D_v , α_e dan β_e adalah kecil.

1.30 Kimia Fisika 3 ●

Fungsi partisi rotasi juga berlaku untuk molekul-molekul poliatomik linear dengan bilangan simetri $\sigma = 2$ jika molekul itu memiliki simetri planar, sebagai contoh molekul O=C=O, dan $\sigma = 1$ jika tidak simetri. Untuk molekul-molekul nonlinear, fungsi partisi rotasi klasik didefinisikan seperti Persamaan (1.92).

$$f_{rot} = 8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (k_B T)^{3/2} / \sigma h^3$$
 (1.92)

dengan A, B dan C adalah momen inersia utama dari sebuah molekul. Bilangan simetri, σ umumnya sama dengan jumlah ekuivalen unsur dalam suatu molekul, sebagai contoh molekul H_2O memiliki $\sigma = 2$, NH_3 memiliki $\sigma = 3$, CH_4 memiliki $\sigma = 4$ dan C_6H_6 memiliki $\sigma = 12$.

3. Fungsi Partisi Vibrasi

Jika sistem dianggap ideal (tidak ada interaksi antar molekul) dan pendekatan Born-Oppenheimer berlaku maka energi dari setiap tingkat dapat dituliskan sebagai jumlah energi translasi, rotasi, vibrasi, elektronik dan nuklir. Secara matematik dapat dituliskan seperti Persamaan (1.93).

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_o \tag{1.93}$$

dengan ε_0 adalah energi titik nol. Dengan demikian, fungsi partisi sistem dapat dituliskan seperti Persamaan (1.94).

$$q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \sum g_i e^{-\varepsilon_{rot} / k_B T} \sum g_i e^{-\varepsilon_{v} / k_B T}$$
(1.94a)

$$q = q_t q_{rot} q_v q_e q_o \tag{1.94b}$$

Fungsi partisi vibrasi dikelompokkan menjadi dua macam, yaitu untuk molekul diatomik dan poliatomik. Pada molekul diatomik terjadi vibrasi harmonis sederhana sehingga akan memiliki energi vibrasi, ε_v seperti Persamaan (1.95)

$$\varepsilon_{v} = h\nu(v + \frac{1}{2}) \tag{1.95}$$

dengan $v = 0, 1, 2, \ldots$ Molekul poliatomik dapat memiliki struktur linear maupun nonlinear. Untuk molekul poliatomik linear memiliki derajat kebebasan sebanyak (3*N*-5), sedangkan nonlinear sebanyak (3*N*-6), dengan *N* adalah jumlah atom dalam molekul itu. Apabila diberikan batasan vibrasi normal (tingkat energi dari masing-masing modus normal tidak saling tergantung satu dengan yang lain) maka energi vibrasi total didefinisikan sebagai jumlah energi yang disebabkan oleh setiap modus normal. Fungsi partisi vibrasi total dari masing-masing modus normal didefinisikan seperti Persamaan (1.96).

$$q_{v} = q_{v(1)}q_{v(2)} \dots q_{v(3N-5 \text{ atau } 6)}$$
 (1.96a)

$$q_{v} = \prod_{i=1}^{3N-5 \text{ atau } 6} \frac{1}{1 - e^{(-hv_{i}^{-}/kT)}}$$
(1.96b)

$$q_{v} = \prod_{i=1}^{3N-5 \text{ atau } 6} \frac{1}{1 - e^{(-\theta_{vi}/T)}}$$
(1.96c)

Pada suhu kamar, gerak vibrasi tidak sepenuhnya tereksitasi. Bila suhu naik, sumbangan vibrasi pada kapasitas kalor mendekati R. Hal ini sesuai dengan asas ekipartisi. Molekul poliatomik linear memiliki (3*N*-5) modus vibrasi normal, adapun poliatomik nonlinear memiliki (3*N*-6) modus vibrasi. Setiap modus normal memberikan sumbangan tersendiri pada sifat-sifat termodinamika. Apabila modus normal terdegenerasi maka sumbangannya dikalikan dengan kedegenerasiannya.

Transisi vibrasi utama antara v' dan v'', bilangan gelombang garis yang dihasilkan dengan mengabaikan konstanta rotasi $D_{\rm v}$ diberikan oleh Persamaan (1.97).

$$\nabla = \nabla_{0} + B_{v}J'(J'+1) - B_{v}J''(J'+1)$$
 (1.97)

dengan $\nabla_0 = G(\mathbf{v''}) - G(\mathbf{v'''})$ adalah frekuensi garis vibrasi murni tanpa mempedulikan rotasi (J' = J'' = 0). Apabila $\Delta J = +1$ didapatkan serangkaian garis yang disebut cabang R dan apabila $\Delta J = -1$ didapatkan serangkaian garis

1.32 Kimia Fisika 3 ●

lain yang disebut cabang *P*. Posisi garis-garis tersebut secara matematik didefinisikan, seperti Persamaan (1.98).

$$\nabla_R = \nabla_0 + 2B_{v'} (3B_{v'} - B_{v''}) + (B_{v'} - B_{v''}) J^2$$
 (1.98)

dengan J = 0, 1, 2, ...

$$\nabla_{P} = \nabla_{o} - (B_{v'} - B_{v''}) + (B_{v'} - B_{v''}) J^{2}$$
(1.99)

dengan $J = 1, 2, \dots$

Apabila dianggap bahwa tidak ada interaksi antara rotasi dan vibrasi maka Persamaan (1.98) dan (1.99) dapat ditata ulang menjadi Persamaan (1.100) dan (1.101).

$$\nabla_R = \nabla_Q + 2B + 2BJ^2 \tag{1.100}$$

$$\nabla_P = \nabla_{0} - 2BJ \tag{1.101}$$

4. Fungsi Partisi dan Entropi

Entropi suatu sistem merupakan fungsi termodinamika yang perubahannya sama dengan integral dari d*S* antara keadaan awal dan akhir. Hal penting yang perlu diperhatikan adalah hanya perubahan entropi yang didefinisikan, buka entropi mutlak (Zemensky 1986 : 2022).

$$dS = dQ_R / T \tag{1.102}$$

Molekul-molekul gas sempurna dalam bejana yang dibagi dalam dua kompartemen akan bercampur karena agitasi termik. Molekul-molekul bergerak sebarang dan semuanya identik. Jika pada awalnya semua molekul ditempatkan dalam satu kompartemen (kompartemen lain kosong) dan susunan semua molekul yang berada dalam satu kompartemen disebar teratur maka makin lama molekul-molekul itu akan cenderung menempatkan pada derajat ketidakteraturan maksimum, yaitu apabila berada dalam dua kompartemen (susunan molekul berada dalam berbagai komposisi atau tidak teratur). Apabila *N* (jumlah molekul) bertambah maka probabilitas status

mikro yang teratur berkurang. Entropi suatu sistem terisolasi cenderung mencapai maksimum. Hal ini menunjukkan adanya hubungan antara statistika dan termodinamika sehingga dianggap ada hubungan fungsional antara entropi, S dan probabilitas termodinamika W, yang harus dibuktikan lewat eksperimen. Hubungan tersebut dapat dirumuskan, seperti Persamaan (1.97).

$$S = f(W) \tag{1.103}$$

Fungsi ini ternyata dapat ditentukan dari sifat-sifat ekstensif entropi. Apabila dua sistem identik digabungkan menjadi satu sistem, entropi gabungan merupakan jumlah entropi kedua komponen.

$$S = f(W_1) + f(W_2) \tag{1.104a}$$

$$S = f(W_1, W_2) \tag{1.104b}$$

Apabila digunakan fungsi logaritma maka entropi merupakan fungsi yang sebanding dengan logaritma probabilitas.

$$S = k_{\rm B} \ln W \tag{1.105}$$

dengan $k_{\rm B}$ adalah konstanta Boltzmann. Dapatkah Anda pahami bahwa prinsip pertambahan entropi (hukum kedua termodinamika) pada dasarnya adalah hukum statistik?

Suatu sistem yang terdiri dari N mata uang yang identik dengan H dan T masing-masing menyatakan probabilitas kepala dan ekor mata uang, yang didefinisikan seperti Persamaan (1.106).

$$1 = (H + T)^{N} \tag{1.106a}$$

$$1 = H^{N} + NH^{N-1} T + \dots {(1.106b)}$$

$$1 = \sum_{i=0}^{N} \frac{N!}{N-i \ 1!i!} H^{N-i} T^{i}$$

1.34 Kimia Fisika 3 ●

Dalam penjumlahan di atas tiap suku menyatakan probabilitas absolut untuk memperoleh (N-i) kepala dan i ekor. Probabilitas termodinamika dinyatakan oleh koefisien N! / (N-i)!i!. Bila (N-i) digantikan dengan N_1 untuk jumlah kepala dan i digantikan dengan N_2 untuk jumlah ekor maka Persamaan (1.106c) dapat dituliskan seperti Persamaan (1.107)

$$1 = \sum_{i=0}^{N} \frac{N!}{N_1! N_2!} H^{N_1} T^{N_2}$$
 (1.107)

Kumpulan bilangan (N_1, N_2) dalam Persamaan (1.107) berkisar dari (N, 0) untuk semua kepala dan (0, N) untuk semua ekor. Probabilitas termodinamika untuk status tertentu yang terdiri dari N_1 kepala dan N_2 ekor dapat dirumuskan seperti Persamaan (1.108).

$$W = N! / N_1! N_2! \tag{1.108}$$

Persamaan (1.108) hanya berlaku untuk sistem dengan dua aspek, yaitu kepala dan ekor. Untuk sistem yang terdiri dari N objek (misal atom atau molekul) dengan s aspek maka Persamaan (1.108) dapat ditata ulang menjadi Persamaan (1.109).

$$W = N! / N_1! N_2! N_{...}! N_s!$$
 (1.109a)

$$W = N! / \prod_{i=1}^{s} Ni!$$
 (1.109b)

Persamaan (1.109) menunjukkan jumlah cara N objek yang dikelompokkan ke dalam s kumpulan. Persamaan (1.109) sering dikenal dengan statistik Maxwell-Boltzmann yang berlaku bila objek-objek sama tetapi dapat dibedakan satu dengan yang lain.

Untuk menghitung probabilitas, W untuk gas dengan bilangan N dan N_i sangat besar diperlukan rumus pendekatan untuk N!, yang sering digunakan adalah rumus pendekatan Stirling untuk ln N!, seperti pada Persamaan (1.110).

$$ln N! = N ln N - N$$
(1.110)

Pada kondisi seimbang harga entropi adalah maksimum maka perlu digunakan probabilitas maksimum sehingga Persamaan (1.105) dapat ditata ulang menjadi Persamaan (1.111).

$$S = k_{\rm B} \ln W_{maks} \tag{1.111}$$

Oleh karena fungsi kontinu akan memiliki harga maksimum jika logaritma fungsi tersebut memiliki harga maksimum maka Persamaan (1.109) dapat dituliskan, seperti Persamaan (1.112).

$$\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^{S} \ln N_{i}!$$
(1.112)

dengan $N = N_1 + N_2 + \dots + N_s$. Dengan menggunakan pendekatan Stirling, Persamaan (1.112) dapat ditata ulang, seperti Persamaan (1.113).

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_{i=1}^{S} (N_i \ln N_i - N_i)$$
(1.113)

Untuk menentukan bahwa W maksimum perlu diketahui variabel tergantung N_1, N_2, \ldots, N_s dan N. Hal ini dapat diketahui jika variasi ln W pada Persamaan (1.113) sama dengan nol.

$$\delta[N \ln N - N - \sum_{i=1}^{S} (N_i \ln N_i - N_i) = 0$$
(1.114)

Notasi δ menyatakan variasi sebarang. Oleh karena jumlah partikel adalah tetap maka perubahannya adalah nol.

$$\delta N = 0 \tag{1.115a}$$

$$\delta N_1 + \delta N_2 + \dots + \delta N_s = 0 \tag{1.115b}$$

$$\sum \delta N_i = 0$$

$$i=1$$
(1.115c)

1.36 Kimia Fisika 3 ●

Dengan demikian, Persamaan (1.114) dapat ditulis ulang seperti Persamaan (1.116).

$$\begin{array}{ll}
s & s \\
-\sum N_{i} \ln N_{i} - \sum \ln N_{i} N_{i} = 0 \\
i = 1 & i = 1
\end{array} (1.116)$$

Oleh karena $\sum_{i=1}^{S} N_i \ln N_i = \sum_{i=1}^{S} \delta N_i / N_i = 0$, maka Persamaan (1.116) dapat

ditulis kembali menjadi Persamaan (1.117).

$$\begin{array}{l}
s \\
-\sum \ln N_i \,\delta N_i = 0 \\
i=1
\end{array} \tag{1.117a}$$

$$-(\ln N_1 N_1 + \ln N_2 N_2 + \dots) = 0$$
 (1.117b)

Besaran δN_1 , δN_2 , ... merupakan pertambahan atau penurunan harga N_1 , N_2 , ... sebagai akibat gerak molekular atau terjadinya tumbukan. Dengan menggunakan metode pengali Lagrange (*Lagrangian multiplier*), Persamaan (1.115) dikalikan sesuatu (λ) menjadi Persamaan (1.118).

$$\lambda \delta N = 0 \tag{1.118a}$$

$$\sum_{i=1}^{S} \lambda \delta N_i = 0 \tag{1.118b}$$

Apabila Persamaan (1.118) digabungkan dengan Persamaan (1.117) akan diperoleh Persamaan (1.119).

$$\delta \ln W + \lambda \delta N = 0 \tag{1.119a}$$

$$\sum_{i=1}^{S} (-\ln N_i - \lambda) \delta N_i = 0$$

$$(1.119b)$$

Jika dianggap bahwa variasi-variasi adalah *independent* maka setiap variasi dalam Persamaan (1.119) bernilai nol.

$$-\ln N_i - \lambda = 0 \tag{1.120}$$

Dengan demikian, $N_1 = N_2 = \dots = N_s = e^{\lambda}$ atau dengan kata lain probabilitas termodinamika, W maksimum pada saat molekul merata di antara situs dan pengali λ dari persamaan $N = N_1 + N_2 + \dots + N_s$ atau $e^{\lambda} = N/s$. Dengan demikian dapat dimengerti bahwa $N_1 = N_2 = \dots = N/s$.

Dengan menggunakan dua pembatas, jumlah partikel dan energi, probabilitas akan maksimum jika jumlah partikel dan energi adalah tetap, secara matematika dituliskan, seperti Persamaan (1.121) dan (1.1122).

$$\sum N_i = N \tag{1.121}$$

$$\sum_{i} N_{i} E_{i} = U \tag{1.122}$$

dengan E_i menyatakan tingkat energi molekul dan U menyatakan energi dalam sistem. Syarat W maksimum adalah $\delta W = 0$ atau ln W = 0.

$$\ln W = \ln N! - \sum \ln N_i \tag{1.123a}$$

$$\delta \ln WN = 0 \tag{1.123b}$$

$$-\sum_{i} \delta \ln N_{i}! = 0 \tag{1.123c}$$

Dengan menggunakan pendekatan Stirling, Persamaan (1.123) dapat dituliskan seperti Persamaan (1.124).

$$-\sum_{i} \delta(N_i \ln N_i - N_i) =$$
(1.124)

1.38 Kimia Fisika 3 ●

Oleh karena

$$\sum_{i} \delta N_{i} \ln N_{i} = \sum_{i} N_{i} \delta \ln N_{i} + \sum_{i} \ln N_{i} \delta N_{i}$$
(1.125a)

$$\sum_{i} \delta N_{i} \ln N_{i} = \sum_{i} N_{i} \delta N_{i} / N_{i} + \sum_{i} \ln N_{i} \delta N_{i}$$
(1.125b)

$$\sum_{i} \delta N_{i} \ln N_{i} = \sum_{i} \ln N_{i} \delta N_{i}$$
(1.125c)

dan Persamaan (1.115) maka Persamaan (1.125c) menjadi berharga nol.

$$-\sum_{i}\ln N_{i}\delta N_{i}=0\tag{1.126}$$

Dengan demikian, Persamaan (1.121) dan (1.122) dapat ditulis ulang, seperti Persamaan (1.127) dan (1.128).

$$\sum_{i} \delta N_i = 0 \tag{1.127}$$

$$\sum_{i} \varepsilon_{i} N_{i} = 0 \tag{1.128}$$

Apabila Persamaan (1.127) dikalikan dengan λ dan Persamaan (1.128) dikalikan dengan μ maka pengurangannya terhadap Persamaan (1.126) dapat dinyatakan seperti Persamaan (1.129).

$$\sum (-\ln N_i - \lambda - \mu \varepsilon_i) \delta N_i = 0$$
(1.129)

Agar Persamaan (1.129) dapat berlaku maka koefisien tiap suku N_i harus berharga nol.

$$-\ln N_i - \lambda - \mu \varepsilon_i = 0 \tag{1.130a}$$

$$N_i = e^{-\lambda - \mu \varepsilon_i} \tag{1.130b}$$

Persamaan (1.130b) sering dikenal dengan hukum distribusi Boltzmann. Tingkat energi $\epsilon_1,\ \epsilon_2,\ \dots$ dapat ditentukan dengan beberapa cara. Hal ini disebabkan oleh adanya kombinasi bilangan kuantum yang lebih dari satu macam sehingga perlu digunakan faktor pemberat statistik gi yang menunjukkan situs energi tertentu. Situs energi dengan g=1 disebut nondegenerate, sedangkan g>1 disebut degenerate. Masing-masing partikel N_i memiliki probabilitas sama untuk berada dalam situs g_i sehingga jumlah total distribusi yang berbeda pada tingkat enrgi $\epsilon 1$ adalah g_i^{Ni} . Probabilitas termodinamika sistem dengan N partikel dapat dirumuskan, seperti Persamaan (1.131).

$$W = N! \prod_{i} g_i^{Ni} / N_i! \tag{1.131}$$

Hal ini sesuai dengan distribusi

$$N_i = g_i e^{-\lambda - \mu \varepsilon_i} \tag{1.132}$$

Penentuan nilai μ sangat ditentukan oleh tetapan λ . Bila $\sum N_i = N$ i sehingga $\sum \alpha e^{-\lambda - \mu \epsilon i} = N$ atau $e^{-\lambda} = N / \sum \alpha e^{-\mu \epsilon i}$ maka Persamaan (1.132)

sehingga $\sum_{i} g_{i}e^{-\lambda - \mu \epsilon i} = N$ atau $e^{-\lambda} = N / \sum_{i} g_{i}e^{-\mu \epsilon i}$ maka Persamaan (1.132)

dapat ditata ulang menjadi Persamaan (1.133).

$$N_i = Ng_i e^{-\mu \varepsilon_i} / \sum_i g_i e^{-\mu \varepsilon_i}$$
i (1.133)

1.40 Kimia Fisika 3 ●

 $\sum g_i e^{-\mu \epsilon_i}$ sering dikenal dengan fungsi partisi, yang diberi notasi Z i

(Zustandsumme, sum over states).

$$Z = \sum g_i e^{-\mu \varepsilon_i} \tag{1.134}$$

Fungsi partisi bergantung pada μ dan tingkat energi, ε_i . Distribusi partikel pada kondisi seimbang dinyatakan seperti Persamaan (1.135).

$$N_{\mathbf{i}} = Ng_{i}e^{-\mu\varepsilon_{i}}/Z \tag{1.135}$$

Dengan demikian, energi rata-rata didefinisikan, seperti Persamaan (1.136) atau (1.137).

$$\overline{\varepsilon} = (U/N)(\sum N_i \varepsilon_i / \sum N_i)$$

$$i \qquad I$$
(1.136)

$$\overline{\varepsilon} = \sum_{i} \varepsilon_{i} g_{i} e^{-\mu \varepsilon_{i}} / \sum_{i} g_{i} e^{-\mu \varepsilon_{i}}$$
(1.137)

Persamaan (1.137) menunjukkan bahwa μ hanya bergantung pada energi molekular rata-rata sehingga merupakan besaran intensif. Dengan menggunakan pendekatan Stirling dan Persamaan (1.105), Persamaan (1.131) dapat ditulis kembali menjadi Persamaan (1.138).

$$\ln W = N \ln N - N + \sum_{i} (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i)$$
 (1.138a)

$$\ln W = N \ln N + \sum_{i} N_{i} \ln g_{i} - \sum_{i} N_{i} \ln N_{i}$$
(1.138b)

Berdasarkan Persamaan (1.135) dapat diperoleh Persamaan (1.139).

$$\ln N_i = \ln N - \ln Z + \ln g_i - \mu \varepsilon_i \tag{1.139}$$

Apabila Persamaan (1.139) disubstitusikan ke dalam Persamaan (1.138b) akan diperoleh Persamaan (1.140).

ln
$$W = N \ln N + \sum N_i \ln g_i - \sum N_i (\ln N - \ln Z + \ln g_i - \mu \epsilon_i)$$
 (1.140a)

$$\ln W = N \ln N - \ln N \sum_{i} N_{i} + \ln Z \sum_{i} N_{i} + \sum_{i} N_{i} \varepsilon_{i}$$
(1.140b)

Oleh karena $\sum N_i = N$ maka kedua suku pertama pada ruas kanan saling i

menghapuskan, sehingga dengan menggunakan Persamaan (1.122), Persamaan (1.140b) dapat ditulis kembali menjadi Persamaan (1.141).

$$\ln W = \ln Z + \mu U \tag{1.141}$$

Besaran entropi dapat didefinisikan seperti Persamaan (1.142)

$$S = N^{k_{\rm B}} \ln W \tag{1.142a}$$

$$S = N^{k_{\rm B}} \ln Z + \mu k U \tag{1.142b}$$

Berdasarkan persamaan termodinamika klasik bahwa $(dq)_v = T (dS)_v = (dU)_v$ maka dapat ditentukan turunan S terhadap U pada volume tetap.

$$(\partial S/\partial U)_{v} = 1/T \tag{1.143}$$

Apabila hasil diferensial parsial Persamaan (1.142b) terhadap ∂U pada V tetap dibandingkan dengan Persamaan (1.143) akan diperoleh Persamaan (1.144).

$$(\partial S/\partial U)_{v} = (N k_{\rm B}/Z)(dZ/d\mu)(\partial \mu/\partial U) + \mu k_{\rm B} + k_{\rm B} U(\partial \mu/\partial U) \quad (1.144)$$

1.42 Kimia Fisika 3 ●

Hasil diferensial Persamaan (1.134) terhadap $\partial \mu$ dan berdasarkan Persamaan (1.137) dapat diperoleh Persamaan (1.145).

$$dZ/d\mu = -\sum_{i} g_{i}e^{-\mu\varepsilon_{i}}$$
 (1.145a)

$$dZ/d\mu = -UZ/N \tag{1.145b}$$

Suku pertama dan terakhir pada ruas kanan Persamaan (1.144) saling menghapuskan sehingga dapat ditulis kembali, seperti Persamaan (1.146).

$$(\partial S/\partial U)_{v} = \mu k_{B} \tag{1.146}$$

Persamaan (1.143) menunjukkan bahwa hasil mekanika statistik harus sesuai dengan hasil termodinamika klasik. Dengan menata ulang Persamaan (1.143) dan (1.146) diperoleh Persamaan (1.147).

$$\mu = 1/k_{\rm B}T\tag{1.147}$$

Berdasarkan Persamaan (1.147) maka hukum distribusi Maxwell-Boltzmann dapat dirumuskan seperti Persamaan (1.148) dan (1.149).

$$N_i = g_i e^{-\lambda - \varepsilon_i / k_{\rm B} T} \tag{1.148a}$$

$$N_i = (g_i N/Z) e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$
(1.148b)

$$Z = \sum_{I} g_{i} e^{-\varepsilon_{i}/k_{\rm B}T} \tag{1.149}$$

Berdasarkan Persamaan (1.142) dan (1.147), harga entropi dapat ditentukan apabila harga ln *Z* diketahui.

$$S = N k_{\rm B} \ln Z + U/T \tag{1.150}$$

5. Faktor Boltzmann

Faktor Boltzmann merupakan salah satu hal yang paling fundamental dan banyak berguna dalam kimia fisika. Faktor Boltzmann memberikan wawasan bahwa jika suatu sistem memiliki kondisi dengan energi E_1 , E_2 , E_3 , Hubungan antara probabilitas, p_j dan energi sistem E_j merupakan hubungan eksponensial.

$$p_i \propto e^{-E_j/k} \frac{R}{B} \tag{1.151}$$

dengan k_B adalah tetapan Boltzmann dan T adalah temperatur Kelvin. Ditinjau secara makroskopik, suatu sistem dapat digambarkan dengan karakteristik jumlah partikel, N, volume, V, dan kecepatan partikel, V. Apabila sistem mengandung sejumlah bilangan Avogadro partikel N, masih dapat dipertimbangkan berlakunya operator Hamilton dengan menghubungkannya dengan fungsi gelombang yang bergantung pada koordinat semua partikel. Persamaan Schrödinger untuk sistem makro-N partikel dapat dituliskan, seperti Persamaan (1.152)

$$\hat{\mathbf{H}}_N \mathbf{\psi}_j = E_j \mathbf{\psi}_j \tag{1.152}$$

dengan $j = 1, 2, 3, ... E_j$ sangat bergantung pada N dan V, sehingga sering dituliskan $E_i(N, V)$.

Untuk gas sempurna, energi total $E_j(N,V)$ secara sederhana merupakan jumlah energi molekular individual karena molekul-molekul gas sempurna adalah bebas satu sama lain.

$$E_j(N,V) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots + \epsilon_N$$
 (1.153)

Untuk sistem secara umum dengan partikel-partikel saling berinteraksi satu sama lain, $E_j(N,V)$ tidak dapat dituliskan sebagai jumlah energi-energi partikel individual, tetapi masih dapat dipertimbangkan seperangkat energi-energi makroskopik yang diperbolehkan.

Pada penentuan probabilitas sistem yang berada pada keadaan j dengan energi $E_j(N,V)$ dan jumlah partikel sebanyak N dalam wadah yang bervolume V dan seimbang secara termal pada suhu T, harus diasumsikan terlebih dahulu bahwa setiap bagian sistem memiliki harga N, V, dan T yang sama,

1.44 Kimia Fisika 3 ●

tetapi dapat memiliki keadaan kuantum berbeda yang sesuai dengan harga N dan V. Pengukuran besaran mekanik (misalnya V) sistem secara mikroskopis diperlukan pengetahuan tentang keadaan-keadaan kuantum sistem. Hal ini merupakan pekerjaan yang sangat sulit atau dapat dikatakan mustahil. Oleh karena itu, perlu adanya pendekatan lain. Gibbs memperkenalkan konsep ensembel sistem sebagai suatu cara untuk menghitung besaran-besaran termodinamika. Suatu *ensemble* sistem didefinisikan sebagai kumpulan sistem-sistem kecil yang jumlahnya sangat banyak, yang masing-masing merupakan tiruan sistem yang dimaksud dalam termodinamika. Apabila jumlah sistem-sistem dalam keadaan j dengan energi $E_j(N,V)$ diberi notasi a_j dan jumlah total sistem-sistem dalam *ensemble* diberi notasi A maka hubungan antara a_j dan $E_j(N,V)$ dapat didefinisikan. Apabila ada 2 keadaan (situs) tertentu, 1 dan 2, dengan energi $E_1(N,V)$ dan $E_2(N,V)$, jumlah relatif sistem-sistem dalam keadaan energi E_1 dan E_2 sangat bergantung pada E_1 dan E_2 , yang didefinisikan, seperti Persamaan (1.154).

$$a_2/a_1 = f(E_1, E_2) \tag{1.154}$$

dengan a_1 dan a_2 adalah jumlah sistem-sistem dalam ensembel pada keadaan 1 dan 2. Bentuk fungsi f yang tergantung terhadap energi perlu ditentukan dari titik terendah (nol) energi, sehingga ketergantungan terhadap E_1 dan E_2 dapat dituliskan, seperti Persamaan (1.155).

$$f(E_1, E_2) = f(E_1 - E_2) \tag{1.155}$$

Persamaan (1.155) harus benar untuk setiap keadaan energi, sehingga dapat juga dituliskan, seperti Persamaan (1.156).

$$a_3/a_2 = f(E_2 - E_3) \tag{1.156a}$$

$$a_3/a_1 = f(E_1 - E_3)$$
 (1.156b)

Secara matematik $a_3/a_1 = (a_2/a_1)(a_3/a_2)$ sehingga dengan menggunakan Persamaan (1.155) dan (1.156) dapat disusun Persamaan (1.157).

$$f(E_3 - E_1) = f(E_1 - E_2) f(E_2 - E_3)$$
(1.157)

Oleh karena $e^{x+y} = e^x e^y$ maka dapat ditunjukkan bahwa:

$$f(E) = e^{\beta E} \tag{1.158}$$

dengan β adalah tetapan untuk memeriksa kebenaran bentuk fungsi f tersebut. Apabila bentuk fungsional f(E) disubstitusikan ke dalam Persamaan (1.157) akan diperoleh Persamaan (1.159).

$$e^{\beta(E_1-E_3)} = e^{\beta(E_1-E_2)} e^{\beta(E_2-E_3)}$$
(1.159)

Dengan demikian, Persamaan (1.155) dapat ditulis ulang, seperti Persamaan (1.160).

$$a_2/a_1 = e^{\beta(E_1 - E_2)} \tag{1.160}$$

Secara umum Persamaan (1.160) dapat ditulis seperti Persamaan (1.161).

$$a_n/a_m = e^{\beta(E_m - E_n)} \tag{1.161}$$

Persamaan (1.161) menunjukkan bahwa kedua a_m dan a_n memiliki bentuk

$$a_j = C e^{-\beta E_j} \tag{1.162}$$

dengan j menyatakan situs m dan n, sedangkan C merupakan tetapan. Dalam menentukan tetapan C, Persamaan (1.156) harus dijumlahkan terhadap a_i yang harganya harus sama dengan A, yang merupakan jumlah total sistemsistem dalam ensemble.

$$\sum a_j = C e^{-\beta E_j} \tag{1.163}$$

$$\sum a_{j} = C e^{-\beta E_{j}}$$

$$j$$

$$C = \sum a_{j} / \sum e^{-\beta E_{j}}$$

$$j$$

$$j$$

$$j$$

$$(1.164a)$$

$$C = A / \sum_{j} e^{-\beta E_{j}}$$
(1.164b)

1.46 Kimia Fisika 3 ●

Jika Persamaan (1.164) disubstitusikan ke dalam Persamaan (1.162) akan diperoleh Persamaan (1.165).

$$a_{j}/A = e^{-\beta E_{j}} / \sum_{j} e^{-\beta E_{j}}$$

$$(1.165)$$

Perbandingan a_j/A merupakan fraksi sistem dalam *ensemble* yang akan ditentukan dalam situs j dan energi E_j . Kebolehjadian keseluruhan, P_j sistem yang berada pada keadaan kuantum ini ditentukan dari harga rata-rata a_j/A untuk seluruh distribusi yang mungkin. Harga A dapat tidak berhingga karena dapat dibuat *ensemble* sampai tidak berhingga sehingga harga a_j/A menunjukkan suatu probabilitas. Persamaan (1.165) dapat ditulis ulang, seperti Persamaan (1.166).

$$P_{j} = e^{-\beta E_{j}} / \sum_{j} e^{-\beta E_{j}}$$

$$(1.166)$$

dengan P_j merupakan probabilitas sistem yang dipilih secara random akan berada pada keadaan j dengan energi $E_j(N,V)$. Persamaan (1.166) sangat berperan dalam kimia fisika, terutama jika penyebut dalam persamaan tersebut dinyatakan dalam Q sehingga secara spesifik ketergantungan energi terhadap N dan V dapat dinyatakan.

$$Q(N, V, \beta) = \sum_{j} e^{-\beta E_{j}(N, V)}$$
(1.167)

Substitusi Persamaan (1.167) ke dalam Persamaan (1.166) akan diperoleh Persamaan (1.168).

$$P_{i}(N,V,\beta) = e^{-\beta E_{j}(N,V)} / O(N,V,\beta)$$
(1.168)

Jika $β = 1/k_BT$ dengan k_B merupakan tetapan Boltzmann dan T temperatur Kelvin, Persamaan (1.168) dapat ditulis ulang, seperti Persamaan (1.169)

$$P_{i}(N,V,T) = e^{-E_{j}(N,V)/k_{B}T} / Q(N,V,T)$$
(1.169)

Secara teoretik, β atau $1/k_BT$ sering kali digunakan untuk memperoleh harga yang sesuai dibandingkan bila hanya digunakan T. Harga $Q(N,V,\beta)$ atau Q(N,V,T) disebut fungsi partisi sistem dan pada pembahasan lebih lanjut dapat dinyatakan sifat-sifat makroskopis sistem dengan istilah $Q(N,V,\beta)$. Faktor eksponensial $e^{-\beta E_j}$ dikenal dengan faktor Boltzmann.

6. Partikel Gas

Telah Anda ketahui bahwa partikel-partikel gas bergerak dengan kecepatan bervariasi sehingga energi kinetik untuk setiap partikel gas juga bervariasi. Untuk mempermudah dalam perhitungan, biasanya diambil harga rata-ratanya, satu partikel gas memiliki energi kinetik rata-rata sebesar $2/3k_{\rm B}T$. Energi yang dimiliki oleh sebuah partikel akan didistribusikan secara merata ke semua jenis gerak partikel itu. Hal demikian, sering dikenal dengan prinsip ekipartisi (penyamarataan) energi. Partikel gas sejati/nyata dapat melakukan gerak translasi, vibrasi maupun rotasi. Sebuah partikel yang terdiri dari N atom memiliki derajat kebebasan total sebanyak 3N. Untuk gerak translasi dan rotasi, tiap derajat kebebasan memiliki energi sebesar $k_{\rm B}T$, sedangkan untuk gerak vibrasi meliputi 2 komponen, yakni energi kinetik dan potensial sehingga setiap derajat kebebasan memiliki energi sebesar $k_{\rm B}T$. Untuk lebih jelasnya akan dibahas gerak partikel untuk gas monoatomik, diatomik, dan triatomik.

a Gas monoatomik

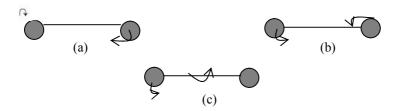
Contoh gas monoatomik, antara lain He, Ne, dan Ar. Gas monoatomik memiliki tiga derajat kebebasan yang meliputi derajat kebebasan translasional, yang masing-masing memiliki energi sebesar $\frac{1}{2}$ $k_{\rm B}T$ sehingga energi translasional total untuk satu molekul monoatomik sebesar 3/2 $k_{\rm B}KT$. Dengan demikian dapat Anda pahami, bahwa hanya energi translasional yang dimiliki oleh partikel gas monoatomik. Dalam sistem koordinat Cartesian, tiga derajat kebebasan ini dinyatakan sebagai gerak translasi sepanjang sumbu X, Y, dan Z, yang masing-masing memiliki energi sebesar $\frac{1}{2}$ $k_{\rm B}T$.

b. Gas Diatomik

Contoh gas diatomik, antara lain H₂, Cl₂, dan O₂. Gas diatomik memiliki enam derajat kebebasan yang meliputi 3 derajat kebebasan translasional, 2 derajat kebebasan rotasional, dan 1u derajat kebebasan vibrasional yang

1.48 Kimia Fisika 3 ●

masing-masing memiliki energi sebesar $3(\frac{1}{2} k_B T)$, $2(\frac{1}{2} k_B T)$, dan $k_B T$. Gas diatomik dapat melakukan gerak translasi, rotasi, maupun vibrasi. Gas diatomik umumnya berbentuk linear sehingga memiliki 2 derajat kebebasan rotasional (Gambar 1.3).

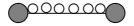


Gambar 1.3

Gerak Rotasi Partikel Gas Diatomik

- (a) Derajat Kebebasan Rotasional Pertama,
- (b) Derajat Kebebasan Rotasional Kedua
- (c) Derajat Kebebasan Elektronik

Perputaran pada sumbu tidak termasuk gerak rotasional, melainkan gerak elektronik. Derajat kebebasan elektronik dapat diabaikan pada suhu yang tidak terlalu tinggi. Derajat kebebasan vibrasional (perhatikan Gambar 1.4) menunjukkan bahwa ikatan antara atom-atom berfungsi sebagai pegas dan atom-atom akan bervibrasi menurut arah sumbu ikatan.



Gambar 1.4 Gerak Vibrasi Partikel Gas Diatomik

c. Gas Triatomik

Gas triatomik dapat berbentuk linear maupun nonlinear sehingga akan memiliki jenis derajat kebebasan yang berbeda meskipun memiliki derajat kebebasan total sama, yakni sembilan derajat kebebasan.

1) Molekul triatomik linear

Molekul gas triatomik linear memiliki sembilan derajat kebebasan yang terdiri dari tiga derajat kebebasan translasional, dua derajat kebebasan rotasional, dan empat derajat kebebasan vibrasional, yang masing-

masing memiliki energi sebesar $3(1/2 k_B T)$, $2(1/2 k_B T)$, dan $4(k_B T)$. Molekul *N*-atomik linear memiliki derajat kebebasan vibrasional sebesar (3*N*-5). Contoh molekul triatomik linear, antara lain O_3 dan CO_2 .

2) Molekul triatomik nonlinear

Molekul gas triatomik nonlinear memiliki sembilan derajat kebebasan yang terdiri dari tiga derajat kebebasan translasional, tiga derajat kebebasan rotasional, dan tiga derajat kebebasan vibrasional, yang masing-masing memiliki energi sebesar $3(1/2\ k_BT)$, $3(1/2\ k_BT)$, dan $3(k_BT)$. Molekul *N*-atomik nonlinear memiliki derajat kebebasan vibrasional sebesar (3N-6). Contoh molekul triatomik nonlinear antara lain, H_2O , H_2S , dan SO_2 .

B. KAPASITAS KALOR

Kapasitas kalor, *C* secara umum didefinisikan sebagai perbandingan antara perubahan kalor dan perubahan suhu (turunan kalor terhadap suhu) atau hubungan antara sejumlah kalor yang dipindahkan dan perubahan suhu, yang secara matematik dapat dituliskan seperti Persamaan (1.170).

$$C = dq / dT \tag{1.170}$$

Kapasitas kalor sering juga dikatakan sebagai tenaga yang harus ditambahkan sebagai kalor untuk menaikkan temperatur benda sebanyak satu derajat (banyak energi kalor yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu sistem sebanyak satu derajat). Biasanya dinyatakan untuk per mol zat. Kapasitas kalor suatu gas dapat digunakan sebagai ukuran kemampuan gas untuk menyimpan energi. Makin banyak jumlah atom dalam suatu partikel gas, makin besar kemampuan atom-atom untuk menyimpan energi, terutama pada derajat kebebasan vibrasional sehingga kapasitas kalor gas menjadi makin besar

Kapasitas kalor dibedakan menjadi dua macam, yakni kapasitas kalor yang diukur pada tekanan tetap, C_p dan yang diukur pada volume tetap, C_v , yang masing-masing didefinisikan seperti pada Persamaan (1.171) dan (1.172). Kapasitas kalor pada tekanan tetap memiliki harga relatif lebih besar daripada kapasitas kalor pada volume tetap karena pada tekanan tetap masih memungkinkan gas untuk melakukan kerja ekspansi terhadap lingkungan.

1.50 Kimia Fisika 3 ●

$$C_p = (\partial H/\partial T)_P \tag{1.171}$$

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V \tag{1.172}$$

Menurut Black (1799) untuk senyawa berbeda akan memiliki harga C berbeda. Untuk zat padatan dan cairan umumnya memiliki harga C_P dan C_V yang hampir sama, sedangkan untuk gas sangat berbeda. Untuk n mol gas sempurna (ideal), hubungan antara C_P dan C_V dapat dirumuskan seperti Persamaan (1.178).

$$PV = nRT (1.173)$$

$$H = U + nRT ag{1.174}$$

$$dH = dU + nRdT (1.175)$$

$$(dq)_P = (dq)_V + nRdT (1.176)$$

$$C_P = C_V - nR \tag{1.177}$$

$$C_P - C_V = nR \tag{1.178}$$

Untuk gas argon pada suhu kamar, harga C_P dan C_V masing-masing sebesar 20,8 dan 12,5 JK⁻¹mol⁻¹ sehingga C_P - C_V = 8,3 JK⁻¹mol⁻¹ (=R). Untuk n = 1 dikenal C_P molar dan C_V molar.



LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Satu mol gas HBr berada dalam suatu wadah pada tekanan 1 atm dan suhu 400K.
 - Tentukan fungsi partisi translasi gas HBr!
 - b. Jika tekanan wadah diperkecil menjadi 0,5 atm, tentukan fungsi partisi gas HBr sekarang!

2) Tentukan fungsi partisi gas argon pada tekanan 1 atm dan suhu 300 K. Bandingkan bila ditentukan pada suhu 1000 K!

- 3) Bila diketahui jarak antar inti molekul HBr adalah 0,142 nm, tentukan fungsi partisi rotasi pada suhu 300 K!
- 4) Jika diketahui jarak ikatan keseimbangan dalam molekul A_2 adalah 0,074 nm ($B_e = 20,3243 \text{ cm}^{-1}$) dan frekuensi vibrasi adalah 2553,8cm⁻¹, tentukan fungsi partisi total molekul A_2 pada tekanan 1 atm dan suhu 1000 K!
- 5) Bila diketahui jarak antar inti molekul HBr adalah 0,142 nm, tentukan kapasitas panas molar molekul HBr pada volume tetap dan tekanan tetap!

Petunjuk Jawaban Latihan

- 1) a. $5,98.10^6 N_{av}$
 - b. $11,96.10^6 N_{av}$
- 2) a. $1,01.10^7 N_{av}$
 - b. $2,05.10^8 N_{av}$, fungsi partisi translasi berbanding lurus terhadap suhu, makin tinggi suhu makin besar fungsi partisi translasi.
- 3) 24,63
- 4) $2,08.10^8 N_{av}$
- 5) 20,785 J K⁻¹



RANGKUMAN

Energi suatu partikel didistribusikan secara merata ke semua jenis gerak partikel itu. Suatu partikel dapat mengalami gerak translasi, vibrasi maupun rotasi. Oleh karena itu, dikenal adanya energi translasional, vibrasional maupun rotasional. Pembahasan energi suatu partikel merupakan pembahasan tentang sifat keadaan partikel itu. Sifat keadaan suatu sistem dapat dipahami melalui fungsi partisi. Fungsi partisi merupakan inti mekanika statistik tentang partikel sistem, sehingga sifat sistem seperti energi dalam, U, entropi, S, dan tekanan, P dapat diungkap dengan menggunakan fungsi partisi. Sesuai dengan jenis gerak partikel, fungsi partisi dibedakan menjadi fungsi partisi translasi, rotasi, dan vibrasi.

1.52 Kimia Fisika 3 ●

Sebuah partikel yang terdiri dari N atom memiliki derajat kebebasan total sebanyak 3N. Untuk gerak translasi dan rotasi, tiap derajat kebebasan memiliki energi sebesar ½ kT, sedangkan untuk gerak vibrasi meliputi 2 komponen, yakni energi kinetik dan potensial sehingga setiap derajat kebebasan memiliki energi sebesar kT. Partikel gas dapat berupa molekul monoatomik, diatomik maupun triatomik. Molekul triatomik dapat berupa molekul linear maupun nonlinear. Gas monoatomik memiliki 3 derajat kebebasan, yang meliputi derajat kebebasan translasional, yang masing-masing memiliki energi sebesar ½ kT, sehingga energi translasi total untuk 1 molekul monoatomik sebesar 3/2 kT. Gas diatomik memiliki 6 derajat kebebasan, yang meliputi 3 derajat kebebasan translasional, 2 derajat kebebasan rotasional, dan 1 derajat kebebasan vibrasional. Molekul gas triatomik linear memiliki 9 derajat kebebasan yang terdiri dari 3 derajat kebebasan translasional, 2 derajat kebebasan rotasional, dan 4 derajat kebebasan vibrasional, yang masingmasing memiliki energi sebesar 3(1/2 kT), 2(1/2 kT), dan 4(kT). Molekul N-atomik linear memiliki derajat kebebasan vibrasional sebesar (3N-5). Molekul gas triatomik nonlinear memiliki 9 derajat kebebasan yang terdiri dari 3 derajat kebebasan translasional, 3 derajat kebebasan rotasional, dan 3 derajat kebebasan vibrasional, yang masing-masing memiliki energi sebesar 3(1/2 kT), 3(1/2 kT), dan 3(kT). Molekul Natomik nonlinear memiliki derajat kebebasan vibrasional sebesar (3*N*-6).

Kapasitas kalor secara umum didefinisikan sebagai perbandingan antara perubahan kalor dan perubahan suhu (turunan kalor terhadap suhu) atau hubungan antara sejumlah kalor yang dipindahkan dan perubahan suhu yang secara matematik dapat dituliskan sebagai:

$$C = dq / dT$$

Kapasitas kalor sering juga dikatakan sebagai tenaga yang harus ditambahkan sebagai kalor untuk menaikkan temperatur benda sebanyak satu derajat (banyak energi kalor yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu sistem sebanyak satu derajat).

Biasanya dinyatakan untuk per mol zat. Kapasitas kalor suatu gas dapat digunakan sebagai ukuran kemampuan gas untuk menyimpan energi. Makin banyak jumlah atom dalam suatu partikel gas, makin besar kemampuan atom-atom untuk menyimpan energi, terutama pada derajat kebebasan vibrasional sehingga kapasitas kalor gas menjadi makin besar.

Kapasitas kalor dibedakan menjadi dua macam, yakni kapasitas kalor yang diukur pada tekanan tetap, C_p dan yang diukur pada volume tetap, C_v , yang masing-masing didefinisikan sebagai:

$$C_p = (\partial H/\partial T)_P$$

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

Untuk n mol gas sempurna (ideal), hubungan antara C_P dan C_V dapat diturunkan sebagai:

$$C_P - C_V = nR$$



TES FORMATIF 3

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- Fungsi partisi untuk gerak translasional molekul N₂ yang bergerak bebas sepanjang satu dimensi dari suatu wadah berbentuk kubus yang bervolume 1 L dan suhu 25° C adalah
 - A. 5.26.10⁹
 - B. 5,26.10⁸
 - C. $5,26.10^7$
 - D. 5,26.10⁶
- 2) Gas monoatomik memiliki derajat kebebasan sebesar
 - A. 1
 - B. 2
 - C. 3
 - D 4
- 3) Gas monoatomik dapat mengalami gerak
 - A. translasi
 - B. vibrasi
 - C. rotasi
 - D translasi dan rotasi

1.54

- 4) Gas diatomik dapat mengalami gerak
 - A. translasi dan rotasi
 - B translasi dan vibrasi
 - C. rotasi dan vibrasi
 - D. translasi, rotasi, dan vibrasi
- 5) Gas triatomik memiliki derajat kebebasan sebesar
 - A. 6
 - B. 7
 - C. 8
 - D. 9
- 6) Pada suhu sama molekul triatomik linear dan nonlinear memiliki selisih energi sebesar
 - A. 0,5 kT
 - B. kT
 - C. 1,5 kT
 - D. 2 kT
- 7) Molekul gas monoatomik hanya melakukan gerak translasi sehingga memiliki kapasitas kalor pada volume tetap sebesar ... J/K.
 - A. 4,672
 - B. 6,235
 - C. 9,353
 - D. 12,471
- 8) C_p selalu memiliki harga lebih besar dibandingkan C_v sebab
 - A. pada tekanan tetap sistem dapat melakukan kerja ekspansi
 - B. pada tekanan tetap terjadi perubahan entalpi
 - C. pada tekanan tetap terjadi perubahan energi dalam
 - D. pada volume tetap terjadi perubahan entalpi
- 9) Untuk *n* mol gas sempurna berlaku hubungan
 - A. $C_{\rm v}$ - $C_{\rm p} = nR$
 - B. $C_{\rm p}$ - $C_{\rm v}$ = nR
 - C. C_{v} - $C_{p} = R$
 - D. $C_p C_v = R$

10) Diketahui tetapan rotasi B untuk H₂ sebesar 60,80 cm⁻¹, maka fungsi partisi rotasi untuk molekul H₂ pada suhu 300 K adalah

A. 1,8925

B. 2,8487

C. 3,7850

D. 5,6775

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 3 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 3.

$$Tingkat penguasaan = \frac{Jumlah Jawaban yang Benar}{Jumlah Soal} \times 100\%$$

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan modul selanjutnya. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 3, terutama bagian yang belum dikuasai.

1.56 Kimia Fisika 3 ●

Kunci Jawaban Tes Formatif

Tes Formatif 1

- 1) D. Gunakan persamaan (1.24).
- 2) B. Gunakan persamaan (1.20).
- 3) B. Gunakan persamaan (1.20).
- 4) D.
- 5) A. Tumbukan antarpartikel gas diasumsikan paling sempurna dalam arti tidak terjadi perubahan energi pada saat terjadi tumbukan.
- 6) D. Gunakan persamaan (1.20).
- 7) D. Gunakan persamaan (1.17).
- 8) A. Gunakan persamaan (1.18).
- 9) A. Gunakan persamaan (1.24) dengan $R = 8,314 \ J \ K^{-1} \ \text{mol}^{-1}, \ T = 298,15 \ K.$ $M = 28.10^{-3} \ \text{kg mol}^{-1}$
- 10) A. Gunakan persamaan (1.24).

Tes Formatif 2

- 1) D. Gunakan persamaan (1.37).
- 2) D. Gunakan persamaan (1.37).
- 3) D. Gunakan persamaan (1.37).
- 4) B. Gunakan persamaan (1.37) dengan $M = 64.10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
- 5) A. Gunakan persamaan (1.37).
- 6) A. Gunakan persamaan (1.37).

7) B.
$$M_n = (x^n) = \int_{-n}^{+n} dx x^n f(x)$$

$$M_2 = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-mx^2/2k_B T}$$

- 8) A. Lihat nomor 7.
- 9) D. Gunakan persamaan (1.37), dengan $M = 2.10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$.
- 10) D. gunXakan persamaan (1.30), dengan $M = 4.10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$.

Tes Formatif 3

- 1) A. Gunakan persamaan (1.57).
- 2) C. Molekul dengan N atom memiliki derajat kebebasan sebesar 3N.
- 3) A.
- 4) D. Molekul dengan 2 atom (*diatomic*) memiliki derajat kebebasan sebesar $3 \times 2 = 6$, yang terdiri atas 3 derajat kebebasan translasi, 2 derajat rotasional, dan 1 derajat kebebasan vibrasional.
- 5) D.
- 6) A. Molekul triatomik linear memiliki 9 derajat kebebasan, yang terdiri dari 3 derajat kebebasan translasi, 2 derajat kebebasan rotasional, dan 4 derajat kebebasan vibrasional, yang masing-masing memiliki energi kinetik sebesar 3 $(1/2 k_B T)$, $2(1/2k_B T)$ dan $4(k_B T)$ sehingga energi kinetik total sebesar 6,5 $k_B T$. Molekul triatomik nonlinear memiliki 9 derajat kebebasan, yang terdiri dari 3 derajat kebebasan translasi, 3 derajat kebebasan rotasional, dan 3 derajat kebebasan vibrasional, yang masing-masing memiliki energi kinetik sebesar $3(1/2k_B T)$, $3(1/2k_B T)$, dan $3(k_B T)$ sehingga energi kinetik total sebesar 6 $k_B T$. Dengan demikian, memiliki selisih sebesar $0.5 k_B T$.
- 7) D. Gunakan persamaan (1.65), dengan $R = 8.314 J K^{-1}$.
- 8) A.
- 9) B.
- 10) A. Gunakan persamaan (1.85), dan (1.86).

1.58 Kimia Fisika 3 ●

Daftar Pustaka

- Ashmore, P.G. (1967). *Principles of Reaction Kinetics*. Second Edition. London: W. Heffer & Sons Ltd.
- Atkins, P.W. (1986). *Physical Chemistry*. Third Edition. Oxford: Oxford University Press.
- Avery, H.E. (1981). *Basic Reaction Kinetics and Mechanisms*. Hong Kong: The Macmillan Press Ltd.
- Castellan, G.W. (1981). *Physical Chemistry*. California: Addison-Wesley Publishing Company.
- Dogra, S.K. & Dogra, S. (1990). *Kimia Fisik dan Soal-soal*. Penerjemah: Umar Mansyur. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia.
- Kittsley, S.L. (1955). *Physical Chemistry*. New York: Barnes & Noble, Inc.
- Laidler, K.J. *Chemical Kinetics*. Second Edition. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd.
- Moore, J.W. & Pearson, R.G. (1981). *Kinetics and Mechanism*. Third Edition. California: John Wiley & Sons.
- Segal, B.G. *Chemistry, Experiment and Theory*. Second Edition. Singapore: John Wiley & Sons.
- Stevens, B. (1971). Chemical Kinetics. Tokyo: Toppan Company, Limited
- Tony Bird. (1987). Kimia Fisik untuk Universitas. Jakarta: PT Gramedia.
- Wibraham, A.C. et al. (1993). *Chemistry*. Third Edition. California: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.