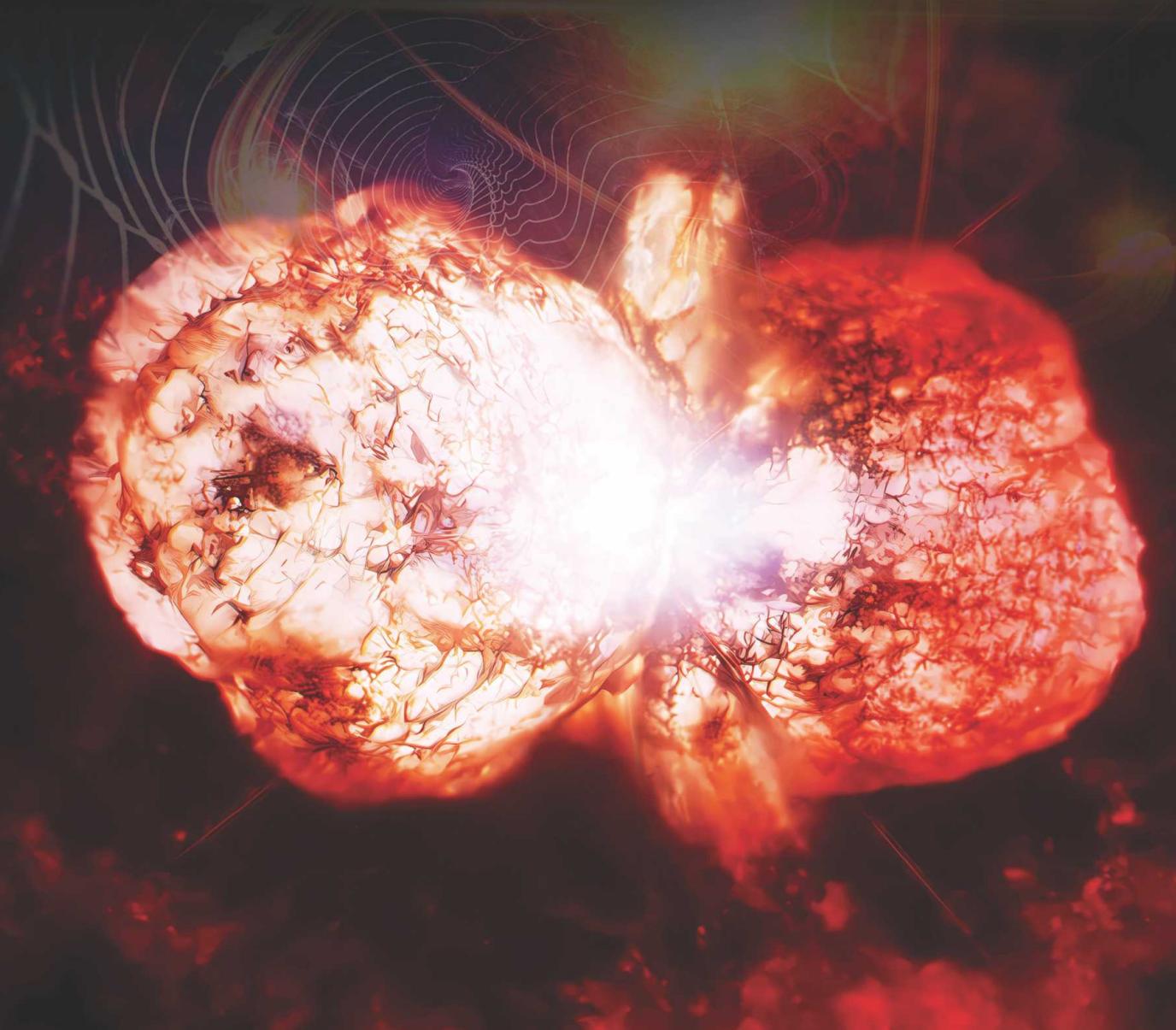




Konsep-Konsep **Termodinamika**

Mirza Satriawan



KONSEP-KONSEP TERMODINAMIKA

UU No. 28 Tahun 2014 tentang Hak Cipta

Fungsi dan Sifat Hak Cipta Pasal 4

Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 3 huruf a merupakan hak eksklusif yang terdiri atas hak moral dan hak ekonomi.

Pembatasan Pelindungan Pasal 26

Ketentuan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 23, Pasal 24, dan Pasal 25 tidak berlaku terhadap:

- i. Penggunaan kutipan singkat Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait untuk pelaporan peristiwa aktual yang ditujukan hanya untuk keperluan penyediaan informasi aktual;
- ii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk kepentingan penelitian ilmu pengetahuan;
- iii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk keperluan pengajaran, kecuali pertunjukan dan Fonogram yang telah dilakukan Pengumuman sebagai bahan ajar; dan
- iv. Penggunaan untuk kepentingan pendidikan dan pengembangan ilmu pengetahuan yang memungkinkan suatu Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait dapat digunakan tanpa izin Pelaku Pertunjukan, Produser Fonogram, atau Lembaga Penyiaran.

Sanksi Pelanggaran Pasal 113

1. Setiap Orang yang dengan tanpa hak melakukan pelanggaran hak ekonomi sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf i untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 1 (satu) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp100.000.000 (seratus juta rupiah).
2. Setiap Orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf c, huruf d, huruf f, dan/atau huruf h untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 3 (tiga) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

KONSEP-KONSEP TERMODINAMIKA

Mirza Satriawan



Cerdas, Bahagia, Mulia, Lintas Generasi.

KONSEP-KONSEP TERMODINAMIKA

Penulis : Mirza Satriawan

Desain Cover : Syaiful Anwar

Sumber : www.shutterstock.com (Artsiom P)

Tata Letak Isi : Penulis

Ukuran:

186 hlm., Uk.: 15.5x23 cm

ISBN:

978-623-02-9193-7

Cetakan Pertama:

September 2024

Hak Cipta 2024 pada Penulis

Copyright © 2024 by Deepublish

All Right Reserved

DEEPUBLISH

(Grup Penerbitan CV BUDI UTAMA)

Anggota IKAPI (076/DIY/2012)

Jl. Rajawali, Gg. Elang 6, No. 3, Drono, Sardonoharjo, Ngaglik, Sleman

Jl. Kaliurang Km. 9,3 – Yogyakarta 55581

Telp./Faks : (0274) 4533427

Website : www.penerbitdeepublish.com

www.deepublishstore.com

E-mail : cs@deepublish.co.id

Hak cipta dilindungi undang-undang.

*Dilarang keras menerjemahkan, memfotokopi, atau
memperbanyak sebagian atau seluruh isi buku ini
tanpa izin tertulis dari penerbit.*

Isi di luar tanggung jawab percetakan.

Kata Pengantar Penerbit

Segala puji kami haturkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, atas limpahan segala anugerah dan karunia-Nya. Dalam rangka mencerdaskan dan memuliakan umat manusia dengan penyediaan serta pemanfaatan ilmu pengetahuan dan teknologi untuk menciptakan industri processing berbasis sumber daya alam (SDA) Indonesia, Penerbit Deepublish dengan bangga menerbitkan buku dengan judul Konsep-Konsep Termodinamika.

Buku ini menyajikan konsep-konsep mendasar tentang termodinamika, diantaranya; konsep dasar ilmu termodinamika, persamaan keadaan, hukum pertama dan kedua termodinamika beserta aplikasinya dalam mencari beberapa besaran khususnya entropi, potensial-potensial termodinamika, sistem heterogen serta beberapa hukum-hukum praktis seputar sistem heterogen, serta aplikasi termodinamika untuk sistem non-gas.

Terima kasih dan penghargaan terbesar kami sampaikan kepada penulis, Mirza Satriawan, yang telah memberikan kepercayaan, perhatian, dan kontribusi penuh demi kesempurnaan buku ini. Semoga buku ini bermanfaat bagi semua pembaca, mampu berkontribusi dalam mencerahkan dan memuliakan umat manusia, serta mengoptimalkan pemanfaatan ilmu pengetahuan dan teknologi di tanah air.

Hormat Kami,

Penerbit Deepublish

Kata Pengantar

Buku ini kami susun dari pengalaman ketika mengajar kuliah Termodinamika di tingkat Sarjana Fisika, di Universitas Gadjah Mada. Walaupun begitu buku ini tidak disusun mengikuti urutan penyajian dalam suatu perkuliahan tingkat tertentu, tetapi kami upayakan agar urutan penyajiannya mengikuti urutan konsep-konsep Termodinamika sesuai pemahaman kami.

Di awal buku ini, di bab 1, dipaparkan tentang konsep-konsep dasar yang melandasi ilmu Termodinamika, agar pembaca dapat memahami posisi berbagai definisi penting dalam Termodinamika serta memahami posisi Termodinamika dalam kerangka pemahaman keilmuan Ilmu Fisika secara keseluruhan. Beberapa relasi matematika dari kalkulus diferensial juga disampaikan di bab 1 agar sedari awal membekali pembaca untuk memahami beberapa konsep Termodinamika yang hanya dapat dipahami melalui matematika. Teori kinetik gas juga sengaja disampaikan di awal, berbeda dengan kebanyakan buku Termodinamika lainnya, karena kami memandang pemahaman tentang konsep suhu, energi dalam, dan persamaan keadaan

hanya dapat dipahami dengan benar melalui teori kinetik gas.

Di bab 2 dideskripsikan persamaan keadaaan. Berbeda dengan kebanyakan buku Termodinamika, dalam buku ini kami sampaikan sejumlah persamaan keadaan selain persamaan gas ideal dan persamaan gas Van der Waals, demikian pula kami sampaikan persamaan keadaan untuk selain sistem gas. Di bab 3 disampaikan hukum pertama dan kedua Termodinamika beserta aplikasinya dalam mencari beberapa besaran khususnya entropi. Di bab 4 disampaikan mengenai kesemua potensial-potensial Termodinamika, diakhiri dengan penjabaran tentang relasi Maxwell. Di bab 5 disampaikan tentang sistem heterogen serta beberapa hukum-hukum praktis seputar sistem heterogen. Di bab 6 disampaikan aplikasi Termodinamika untuk sistem non gas. Dan terakhir di bab 7 diberikan sejumlah soal-soal yang belum diselesaikan untuk latihan.

Akhir kata, semoga buku ini dapat menambah kedalaman pemahaman anda mengenai ilmu Termodinamika.

Yogyakarta, 27 Juni 2024

Mirza Satriawan

Daftar Isi

Kata Pengantar Penerbit	5
Kata Pengantar	7
Daftar Isi	12
1 KONSEP-KONSEP DASAR	13
1.1 Termodinamika dan Cakupannya	13
1.2 Besaran Termodinamika	15
1.3 Kalkulus Besaran Keadaan	18
1.4 Sistem Termodinamika	21
1.5 Kesetimbangan Termodinamika	25
1.5.1 Kesetimbangan Termal	26
1.5.2 Kesetimbangan Mekanik	26

1.5.3	Kesetimbangan Kimia	27
1.6	Proses Termodinamika	28
1.7	Pengukuran Suhu	30
1.7.1	Skala Suhu	31
1.7.2	Termometer gas pada tekanan konstan	32
1.7.3	Kapasitas Panas	33
1.8	Pengukuran Tekanan	36
1.8.1	Usaha Termodinamika	38
1.9	Teori Kinetik Gas	40
1.9.1	Fungsi Distribusi Kecepatan	44
1.9.2	Fungsi Distribusi Kecepatan Maxwell	46
1.9.3	Perpindahan Panas menurut Teori Kinetika Gas	49
2	PERSAMAAN KEADAAN	51
2.1	Persamaan Keadaan Gas Ideal	51
2.2	Persamaan Gas Real	53
2.2.1	Persamaan Keadaan Dua Parameter	54
2.2.2	Persamaan Keadaan Tiga Parameter atau Lebih ..	57
2.2.3	Persamaan Virial	58
2.3	Persamaan Keadaan Material Non-Gas	59
2.4	Persamaan Keadaan Fenomenologis	61
2.4.1	Persamaan Keadaan Murnaghan	61
2.4.2	Persamaan Birch-Murnaghan	61
2.4.3	Persamaan Mie–Grüneisen	62
3	HUKUM TERMODINAMIKA	63
3.1	Kelestarian Energi - Hukum Pertama Termodinamika	64

3.2	Entropi dan Mesin Panas Carnot	69
3.3	Hukum Kedua Termodinamika	73
3.4	Entropi Gas Ideal	79
3.5	Aplikasi Hukum Pertama dan Kedua Termodinamika 80	
3.5.1	Sistem bervariabel keadaan volume dan suhu	81
3.5.2	Sistem bervariabel keadaan tekanan dan suhu	85
3.5.3	Sistem bervariabel keadaan tekanan dan volume .	89
3.5.4	Aplikasi persamaan $T ds$	93
3.6	Prinsip Caratheodory	96
3.7	Relasi Euler	99
4	POTENSIAL TERMODINAMIKA	103
4.1	Transformasi Legendre	103
4.2	Energi Dalam dan Entropi	105
4.3	Entalpi	109
4.4	Energi Bebas Helmholtz	112
4.5	Energi Bebas Gibbs	114
4.6	Potensial Agung	118
4.7	Kemungkinan Potensial Termodinamika Lainnya	120
4.8	Relasi Maxwell	121
5	SISTEM HETEROGEN	123
5.1	Aturan Fase Gibbs	123
5.2	Transisi Fase	127
5.3	Persamaan Clausius Clapeyron	130
5.4	Hukum Aksi Massa	135

5.5	Hukum Raoult	138
5.6	Hukum Henry Dalton	143
5.7	Tekanan Osmotik	144
5.8	Tekanan Uap dan Tekanan Total	146
5.9	Konstruksi Maxwell	147
5.10	Hukum Ketiga Termodinamika	150
6	SISTEM NON GAS	155
6.1	Radiasi Benda Hitam	155
6.2	Aplikasi Dalam Elektromagnetika	157
6.3	Elemen Volta	160
6.4	Tegangan Permukaan	163
6.5	Tekanan Uap dari Tetes Cairan	166
7	SOAL-SOAL	169
	Daftar Pustaka	175
	Daftar Istilah	181
	Indeks	186

1. KONSEP-KONSEP DASAR

1.1 Termodinamika dan Cakupannya

Termodinamika adalah cabang ilmu Fisika yang mengkaji sistem banyak partikel secara fenomenologis makroskopik. Dalam definisi ini, yang dimaksud dengan sistem adalah sesuatu yang ditinjau, yang menjadi obyek kajian secara fisis, yang memiliki batas-batas sehingga terbedakan dari sekelilingnya. Kemudian, dikatakan dalam definisi tersebut, secara fenomenologis karena pendekatan yang dipakai adalah pendekatan empirik, yaitu berdasarkan perumuman (generalisasi) hasil-hasil eksperimen. Kemudian, dikatakan secara makroskopik karena yang ditinjau adalah keadaan sistem secara makro - yaitu keadaan sistem banyak partikel dengan jumlah partikel yang sangat banyak sedemikian sehingga sifat fisis rata-ratanya dan sifat fisis totalnya lebih dominan daripada sifat fisis masing-masing partikelnya.

Jumlah partikel yang terlibat dalam sistem termodinamika sangat banyak, misalnya jumlah partikel pada orde mol atau lebih banyak lagi.

Sebagai contoh dapat dibayangkan sistem satu mol air kira-kira 18,015 gram air misalnya, mengandung molekul air sejumlah Bilangan Avogadro ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$) molekul air. Dengan jumlah molekul yang sebesar itu tentu tidak masuk akal bila kita meninjau sifat fisis satu mol air ini dengan meninjau sifat fisis masing-masing molekul airnya satu persatu. Akan tetapi jumlah partikel sistem termodinamika tidak harus pada orde mol (orde bilangan Avogadro), karena jumlah yang lebih kecil masih dapat juga dianggap sebagai sistem termodinamik, bila sifat fisis rata-rata dan sifat fisis total pada sistem lebih dominan daripada sifat partikel individualnya. Sehingga seribu partikel pun dapat dikatakan sebagai sistem termodinamik bila sifat-sifat rerata dan totalnya lebih dominan daripada sifat per partikelnya.

Kata partikel dalam sistem termodinamika juga tidak harus bermakna sesuatu yang sangat kecil seperti titik partikel elementer. Kata partikel di sini dipakai untuk istilah bagian sistem yang dianggap sebagai penyusun terkecil dari sistem. Dapat saja berupa obyek yang cukup besar, tetapi obyek tersebut dianggap berkelakuan seperti titik dengan dinamika struktur internalnya diabaikan. Misalnya bintang dalam galaksi dapat dianggap sebagai suatu titik partikel dalam kumpulan bermilyar-milyar bintang dalam galaksi, dan termodinamika sistem galaksi dapat dimodelkan sebagai termodinamika sistem dengan bermilyar-milyar bintang yang ada di dalamnya. Molekul-molekul uap air dapat dianggap sebagai suatu titik partikel dalam kumpulan sangat banyak molekul air dalam sistem awan di atmosfer.

Karena sistem banyak partikel ada pada semua tingkatan orde ukuran alam semesta, mulai dari ranah partikel elementer, ranah atom dan molekul, ranah bumi dan planet, ranah galaksi sampai ranah kosmologi, maka ilmu Termodinamika dapat ditemui aplikasinya hampir pada semua cabang ilmu Fisika dan juga pada aplikasinya. Pada bidang Geofisika, Kimia, Biologi, sampai pada berbagai cabang-cabang ilmu Teknik, Kedokteran, Farmasi, dan lain sebagainya. Pada cabang-cabang ilmu tersebut mungkin terdapat istilah-istilah khas pada bidang ilmu tersebut untuk berbagai konsep dalam termodinamika, tetapi konsep-konsep asalnya tentu saja sama. Karena

itu penting untuk dapat memahami termodinamika secara konseptual yang mendasar agar dapat menerapkannya pada berbagai bidang ilmu tadi ataupun agar dapat mengembangkan ilmu termodinamika lebih lanjut.

Bila kita mengetahui cukup lengkap tentang sifat fisis mikroskopik partikel-partikel penyusun sistem, maka keadaan termodinamik sistem dapat dicari nilainya dari konsep-konsep dasar statistika, untuk mengetahui besar-an yang bersifat rata-rata ataupun yang bersifat jumlahan total. Pendekatan terakhir ini dilakukan dalam bidang ilmu Mekanika Statistik. Walaupun dalam sejarahnya Termodinamika dibangun dari perumuman fenomena empiris, tetapi pada tahap berikutnya, terutama setelah ilmu Mekanika Statistik sudah cukup berkembang, banyak konsep-konsep Termodinamika yang dapat lebih jelas maknanya dengan penjelasan melalui sifat fisis mikroskopik partikel-partikel penyusunnya. Hanya saja dalam penjabarannya tidak akan mendalam seperti dalam Mekanika Statistik. Salah satu hasil penting dari Mekanika Statistik yang kemudian sering dipakai untuk menjelaskan konsep-konsep Termodinamika adalah Teori Kinetik Gas. Nanti dalam buku ini kita akan menggunakan Teori Kinetik Gas untuk menjelaskan beberapa konsep dasar dalam termodinamika seperti suhu, panas, perambatan panas, usaha, dan hukum pertama termodinamika.

1.2 Besaran Termodinamika

Besaran termodinamika selalu berupa besaran fisis makroskopik (banyak partikel), sehingga tidak ada dalam termodinamika pengkajian tentang sifat fisis satu, dua atau beberapa partikel. Tidak ada dalam termodinamika konsep tentang suhu untuk sebuah partikel misalnya, karena suhu terkait dengan sifat rerata banyak partikel bukan untuk satu partikel saja. Tidak ada maknanya membahas suhu satu partikel, tekanan (dalam termodinamika) yang diberikan satu partikel, energi dalam yang dimiliki satu partikel, potensial kimia satu partikel, dan sebagainya.

Terkait dengan sistem yang ditinjau, besaran termodinamika dapat

dikelompokkan menjadi dua:

- Besaran fisis yang menggambarkan keadaan sistem, yang kemudian disebut sebagai besaran keadaan sistem. Sebagai contoh: tekanan, volume, suhu, energi dalam, entalpi, entropi, dan sebagainya. Besaran keadaan secara umum akan berubah sesuai dengan perubahan keadaan sistem.
- Besaran fisis yang menggambarkan kuantitas perpindahan sesuatu antara sistem dan lingkungan atau antara sistem dengan sistem yang lain. Misalnya panas yang berpindah dari lingkungan ke sistem, dan usaha yang dilakukan sistem pada lingkungan. Besaran tipe ini selalu mengaitkan sistem dengan selain sistem, sehingga keberadaannya dapat menyebabkan perubahan keadaan sistem, tetapi besaran tipe ini sendiri bukan besaran keadaan sistem karena tidak menggambarkan keadaan sistem.

Besaran fisis makroskopik yang menggambarkan keadaan suatu sistem dapat dikelompokkan lagi menjadi dua:

- Besaran keadaan yang berupa rata-rata dari besaran mikroskopik partikel-partikel penyusun sistem. Besaran keadaan yang bersifat rata-rata ini disebut sebagai besaran intensif. Sebagai contohnya adalah suhu T , rapat jumlah partikel n , rapat massa ρ , potensial kimia μ , koefisien kompresibilitas κ , koefisien ekspansivitas β , dan sebagainya.
- Besaran keadaan yang berupa jumlahan total dari besaran mikroskopik partikel-partikel penyusun sistem. Besaran keadaan yang bersifat jumlahan total ini disebut sebagai besaran ekstensif. Sebagai contoh besaran ekstensif adalah jumlah partikel N dalam sistem, energi dalam U , volume (yang ditempati semua partikel dalam) sistem V , entropi S , energi bebas Gibbs G , kapasitas panas C , dan sebagainya.

Suatu besaran ekstensif dapat dijadikan besaran intensif dengan membaginya dengan suatu besaran ekstensif lainnya. Besaran ekstensif pembagi yang sering digunakan adalah jumlah partikel N , jumlah mol n , volume

V , dan massa total M (karena inilah besaran ekstensif sering juga disebut sebagai besaran yang sebanding dengan jumlah partikel, jumlah mol, volume ataupun massa total sistem). Misalkan untuk besaran ekstensif berupa kapasitas panas C , kita dapat mendefinisikan besaran intensif berupa kapasitas panas per mol, kapasitas panas per partikel, kapasitas panas per kilogram (massa) (kesemuanya simbolnya c). Ketika tidak jelas apakah yang dimaksud adalah besaran per mol, per jumlah partikel, atau per massa (per kilogram) maka satuan dari besaran intensif tersebut akan memberikan informasi. Jadi bila disebutkan kapasitas panas jenis suatu material adalah $c = 1,2 \text{ kkal K}^{-1}\text{kg}^{-1}$ berarti yang dimaksud adalah kapasitas panas per massa sistem, tetapi bila disebutkan $c = 1,5 \text{ kkal } ^0\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ berarti yang dimaksud adalah kapasitas panas per mol. Tentu saja nilainya berbeda, tetapi keduanya sama-sama besaran intensif untuk kapasitas panas.

Besaran ekstensif disimbolkan dengan menggunakan simbol alfabet huruf besar, sedangkan besaran intensif yang diperoleh dari pembagian besaran ekstensif dengan besaran ekstensif lainnya, menggunakan simbol alfabet huruf kecil yang terkait. Misalnya energi dalam U maka energi dalam per mol disimbolkan dengan u . Kecuali untuk suhu T , dan tekanan P , yang menggunakan alfabet huruf besar, semua besaran intensif yang didefinisikan melalui besaran ekstensif diberi simbol alfabet huruf kecil.

Semua besaran termodinamika didefinisikan dan diukur dalam kondisi kesetimbangan termodinamika. Kondisi kesetimbangan termodinamika tercapai ketika tidak tampak lagi perubahan pada sifat-sifat fisis makroskopik obyek yang ditinjau. Dengan kata lain pada kondisi kesetimbangan termodinamika, nilai besaran-besaran keadaan obyek yang ditinjau tidak lagi berubah. Lebih detail mengenai kesetimbangan termodinamika akan dibahas di subbab selanjutnya setelah pembahasan tentang sistem termodinamika.

1.3 Kalkulus Besaran Keadaan

Karena nilai besaran-besaran keadaan dapat berubah secara perlahan maka dapat dianggap nilainya bersifat kontinyu. Untuk satu keadaan sistem, besaran keadaaan yang terkait dengannya hanya satu nilainya, sehingga besaran-besaran keadaan bersifat sebagai variabel dari fungsi keadaan sistem, seperti variabel suatu fungsi dalam matematika. Sehingga beberapa sifat diferensial dalam fungsi banyak variabel berlaku juga bagi besaran-besaran keadaan. Berikut ini diandaikan x, y , dan z adalah variabel-variabel keadaan maka, misalkan ada variabel keadaan lain yang merupakan fungsi dari x, y , dan z maka dapat dituliskan $f(x, y, z)$.

Ditinjau suatu sistem yang keadaannya dapat dideskripsikan dengan tiga besaran keadaan, $x - y - z$. Perubahan nilai z bagi sistem tersebut dapat terjadi melalui lintasan (proses) A-B-D yaitu pertama dilakukan perubahan z dengan y konstan kemudian dilanjutkan dengan perubahan z pada x konstan.

$$\Delta z_{AD} = \Delta z_{AC} + \Delta z_{CD} = \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_{y_1} \Delta x + \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_{x_2} \Delta y$$

Tetapi perubahan yang sama dapat juga dilakukan melalui proses A-C-D, yaitu perubahan z dilakukan dengan x konstan, baru dilanjutkan dengan perubahan z pada y konstan.

$$\Delta z_{AD} = \Delta z_{AB} + \Delta z_{BD} = \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_{x_1} \Delta y + \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_{y_2} \Delta x$$

Sehingga

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_{x_1} \Delta y + \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_{y_2} \Delta x = \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_{y_1} \Delta x + \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_{x_2} \Delta y$$

atau

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \Big|_{y_2} - \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_{y_1} \right) \Delta x = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \Big|_{x_2} - \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_{x_1} \right) \Delta y$$

dengan $\Delta x = x_2 - x_1$ dan $\Delta y = y_2 - y_1$, maka diperoleh

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

Jadi secara umum bila suatu besaran $f(x,y)$ adalah besaran keadaan fungsi dari besaran keadaan lain x , dan y , sehingga Δf tidak bergantung proses dan hanya bergantung pada keadaan akhir dan awal, maka akan berlaku

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (1.1)$$

Dalam matematika, fungsi $f(x,y)$ di atas dikatakan memiliki sifat diferensial eksak.

Suatu besaran yang diferensialnya tidak eksak dapat dijadikan menjadi besaran dengan diferensial yang eksak dengan cara mengalikan suatu faktor (fungsi) pengintegralan. Misalkan $F(x,y)$ bukan diferensial eksak, maka dapat dicari suatu fungsi $g(x,y)$ sedemikian sehingga $d(g(x,y)F(x,y))$ adalah diferensial eksak. Untuk itu, $g(x,y)F(x,y)$ harus memenuhi relasi (1.1),

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

Bila x adalah fungsi dari y,z maka diferensial dari x adalah

$$dx(y,z) = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z dy + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y dz$$

Bila ditinjau y sebagai fungsi dari x,z maka

$$dy(x,z) = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z dx + \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x dz$$

Substitusi persamaan dy ke dalam dx diperoleh

$$dx = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z dx + \left(\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y \right) dz \quad (1.2)$$

atau dapat ditulis sebagai

$$\left(1 - \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z \right) dx - \left(\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y \right) dz = 0$$

Karena dx dan dz saling independen (besaran x dan z secara umum tidak saling terkait) maka koefisien dx dan dz di atas harus nol sehingga dari koefisien dx diperoleh relasi

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z = 1$$

atau

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = \frac{1}{\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z} \quad (1.3)$$

Sedangkan dari koefisien dz diperoleh relasi

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = -1 \quad (1.4)$$

Ditinjau besaran f sebagai fungsi dari (x, y) sehingga

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x dy$$

substitusi relasi diferensial y sebagai fungsi dari (x, z) ke persamaan di atas, maka

$$df(x, z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y + \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \right) dx + \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x dz$$

Besaran f dapat juga dilihat sebagai fungsi dari (x, z) sehingga dapat dituliskan

$$df(x, z) = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_z dx + \frac{\partial f}{\partial z} \Big|_x dz$$

Dengan membandingkan kedua diferensial f di atas dapat disimpulkan

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_z = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y + \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \quad (1.5)$$

dan

$$\frac{\partial f}{\partial z} \Big|_x = \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \quad (1.6)$$

Keempat relasi (1.3),(1.4),(1.5),(1.6) di atas akan sering kita gunakan untuk mendapatkan atau menyederhanakan koefisien-koefisien termodinamika yang dinyatakan dalam derivatif-derivatif parsial.

1.4 Sistem Termodinamika

Sistem termodinamika adalah suatu bagian dari alam semesta yang kita tinjau. Sistem termodinamika harus berupa sistem banyak partikel sesuai dengan pengertian di Subbab 1.1. Antara sistem dan selain sistem dipisahkan oleh dinding sistem. Di luar dinding sistem adalah lingkungan bagi sistem. Dinding sistem tidak harus berupa batas yang membatasi secara fisis, bisa saja dinding sistem hanya batas imajiner yang membedakan daerah sistem dari selain sistem. Misalnya air yang berada dalam gelas terbuka, bila sistem kita adalah air maka permukaan air adalah dinding sistemnya. Bila air dan udara di atasnya (yang berisi diantaranya uap air) dalam sebuah botol tertutup sebagai sistem, maka dinding sistem adalah dinding botolnya. Bila air dan udara di atasnya dalam sebuah botol dengan tutup terbuka sebagai sistem, maka dinding botol serta bidang imajiner di permukaan botol adalah dinding sistem.

Dinding sistem dapat dibagi menjadi dua berdasarkan sifatnya dapat melewatkannya energi atau tidak:

- Dinding diatermal yaitu dinding yang dapat melewatkannya energi. Perhatikan bahwa energi dapat melewati dinding sistem tanpa keharusan partikel melewati dinding.
- Dinding adiabatik yaitu dinding yang tidak dapat melewatkannya energi. Otomatis partikel juga tidak dapat melewati dinding, karena lewatnya partikel pasti membawa energi.

Termos adalah contoh sistem yang dindingnya bersifat adiabatik, walaupun tidak sempurna karena sebagian kecil panas masih dapat lewat melalui dinding termos. Bila dinding sistem tidak real atau bersifat imajiner, yaitu tidak ada struktur materi yang menjadi dinding sistem, maka energi dan partikel dapat bebas keluar masuk sistem. Bila ada interaksi antara partikel-partikel sistem dengan partikel-partikel lingkungan melalui dinding sistem, maka energi dapat keluar masuk melalui dinding sistem tanpa ada partikel yang harus keluar masuk sistem. Interaksi antar partikel ini dapat berupa salah satu dari keempat interaksi fundamental di alam. Tetapi interaksi

yang berperan penting adalah interaksi elektromagnetik, karena kebanyakan energi partikel-partikel dipertukarkan melalui interaksi ini.

Mari kita tinjau suatu sistem berupa N buah partikel. Partikel-partikel tersebut dapat memiliki energi mekanik (energi kinetik ditambah energi potensialnya). Total energi mekanik partikel-partikel di dalam sistem disebut sebagai *Energi Dalam* sistem, disimbolkan sebagai U (Simbol lain untuk energi dalam adalah E).

Berdasarkan sifat dinding sistem dan dinamika partikel-partikel di sekitar dinding sistem, sistem dapat dikelompokkan menjadi beberapa jenis:

1. Sistem terisolasi, adalah sistem yang partikelnya tidak dapat bebas keluar masuk dan juga tidak dapat berinteraksi dengan partikel di luar dinding sistem. Secara praktis tidak ada partikel dan energi yang dapat keluar masuk sistem. Akibatnya jumlah partikel dan energi dalam sistem tetap. Sistem ini tentunya memiliki suatu nilai volume tertentu, sehingga pada sistem terisolasi, ada tiga besaran ekstensif sebagai variabel keadaan sistem, yaitu energi dalam U , volume V dan jumlah partikel N (atau dapat juga digunakan jumlah mol partikel dalam sistem n). Jadi sistem terisolasi normalnya dideskripsikan dengan besaran ekstensif (U, V, N).
2. Sistem tertutup, adalah sistem yang dindingnya tidak dapat dilewati partikel, sehingga partikel tidak dapat bebas keluar masuk sistem tetapi partikel-partikel sistem masih dapat berinteraksi dengan partikel-partikel di luar sistem melalui dinding sistem. Sehingga tidak ada partikel yang dapat keluar masuk sistem, tetapi akibat interaksi antara partikel sistem dan partikel di lingkungan yang dekat dinding sistem, energi dapat keluar masuk sistem. Akibatnya hanya jumlah partikel yang bernilai tetap N , sedangkan energi dalam sistem nilainya dapat berubah-ubah. Bila energi yang masuk dan keluar sistem secara rata-rata sama jumlahnya maka sistem dikatakan berada dalam kesetimbangan termal dengan lingkungannya. Besaran suhu T , kemudian didefinisikan untuk mendeskripsikan sifat aliran

energi antara sistem dan lingkungan. Ketika suhu sistem lebih besar daripada suhu lingkungan maka secara total lebih banyak energi yang keluar dari sistem menuju lingkungan, ketika suhu sistem lebih kecil daripada suhu lingkungan maka energi secara total lebih banyak yang masuk ke dalam sistem dari lingkungan. Sistem tertutup biasanya dideskripsikan dengan besaran (T, V, N) , dengan suhu T (besaran intensif) menggantikan peran dari energi dalam U (besaran ekstensif). Perhatikan perbedaan penggunaan istilah tertutup dan terisolasi yang berbeda dengan pengertian keseharian.

3. Sistem isobarik, adalah sistem yang partikelnya tidak dapat bebas keluar masuk, tetapi dinding sistem dapat berubah/bergerak sehingga volume sistem tidak tetap. Partikel sistem juga dapat berinteraksi dengan partikel di luar sistem, bila tidak maka tentu dinding sistem/batas sistem tidak dapat bergerak untuk mendesak atau terdesak partikel lingkungan. Sehingga energi dapat keluar atau masuk ke dalam sistem. Bila dinding sistem yang dapat bebas bergerak, hanya bergerak sedikit sekali dan secara rerata tetap, tidak bergerak, maka sistem dikatakan berada dalam kesetimbangan mekanik dengan lingkungan. Suatu besaran intensif yaitu tekanan P digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan mekanik sistem dan lingkungan. Bila tekanan sistem lebih tinggi dari tekanan lingkungan maka volume sistem bertambah dan volume lingkungan berkurang, bila tekanan sistem lebih rendah dari tekanan lingkungan maka volume sistem berkurang dan volume lingkungan bertambah. Jadi energi dalam dan volume sistem selalu berubah, sehingga sistem isobarik normalnya dideskripsikan dengan besaran (T, P, N) . Tekanan menjadi pengganti besaran ekstensif volume V , dan suhu menjadi pengganti besaran ekstensif energi dalam U .
4. Sistem terbuka, adalah sistem yang partikelnya dapat bebas keluar masuk, sehingga jumlah partikel nilainya dapat berubah-ubah. Tentu saja ketika partikel keluar ataupun masuk, energi (yang dimiliki parti-

kel) juga akan keluar masuk. Sehingga nilai energi dalam sistem juga tidak tetap. Ketika jumlah partikel yang keluar sistem sama secara re-rata dengan jumlah partikel yang masuk sistem dari lingkungan, maka sistem dikatakan berada dalam keadaan kesetimbangan kimia (atau kesetimbangan jumlah partikel) dengan lingkungan. Suatu besaran intensif yaitu potensial kimia μ digunakan untuk menggambarkan sifat pertukaran partikel antara sistem dan lingkungan. Ketika potensial kimia sistem lebih besar dari lingkungan maka lebih banyak partikel yang keluar dari sistem menuju lingkungan, sebaliknya ketika potensial kimia lingkungan lebih besar dari sistem maka lebih banyak partikel yang masuk ke dalam sistem dari lingkungan. Sistem terbuka normalnya dideskripsikan dengan besaran (T, V, μ) . suhu menjadi pengganti besaran ekstensif energi dalam U , dan potensial kimia μ menjadi pengganti besaran ekstensif jumlah partikel N atau jumlah mol n .

Dari definisi tentang sistem di atas, maka klasifikasi dalam keempat kelompok di atas bergantung pada sistem dan dinding pembatasnya. Misalnya ditinjau sebuah botol tertutup berisi air dan udara, bila sistem kita adalah air dalam botol dengan permukaan air adalah dinding batasnya, maka ini adalah sistem terbuka. Bila sistem kita adalah air dan udara dalam botol, dengan botol tertutup sebagai dinding batasnya, maka ini adalah sistem tertutup.

Bila seluruh bagian sistem memiliki nilai besaran keadaan yang sama maka sistem ini disebut sebagai sistem homogen, bila tidak maka disebut sebagai sistem heterogen. Bila pada sistem yang heterogen ada bagian sistem yang memiliki nilai besaran keadaan yang sama (homogen), maka bagian tadi disebut sebagai fase. Fase-fase dalam suatu sistem dipisahkan satu dengan lainnya dengan dinding fase. Sebagai contoh air dan udara berserta uap air di dalam botol adalah dua fase yang berbeda dari suatu sistem, dengan dinding fasenya adalah permukaan air.

1.5 Kesetimbangan Termodinamika

Dalam pembahasan mengenai berbagai jenis sistem di Subbab sebelum ini sudah dijelaskan mengenai beberapa kondisi kesetimbangan, yaitu kesetimbangan termal, kesetimbangan mekanik, dan kesetimbangan kimia atau jumlah partikel. Bila suatu sistem berada dalam ketiga kondisi kesetimbangan, yaitu kesetimbangan termal, mekanik, dan kimia, maka sistem tersebut disebut berada dalam keadaan kesetimbangan termodinamik. Ketika suatu sistem berada dalam keadaan kesetimbangan termodinamik maka nilai dari besaran-besaran keadaannya tidak berubah dalam jangka waktu yang cukup lama. Termodinamika hanya akan meninjau besaran-besaran keadaan setelah sistem berada dalam kesetimbangan termodinamik. Bahkan besaran-besaran termodinamika hanya terdefinisi dalam keadaan kesetimbangan termodinamik. Termodinamika tidak meninjau proses bagaimana suatu sistem berubah mencapai kondisi kesetimbangan termodinamiknya, karena itu tidak ada variabel waktu dalam relasi-relasi termodinamika.

Kondisi kesetimbangan termodinamika jelas adalah suatu yang sangat jauh dari realita, karena faktanya tidak ada sistem yang dapat lepas dari interaksinya dengan lingkungan, sehingga nilai besaran-besaran keadaannya tidak mungkin benar-benar tidak berubah. Hanya saja perubahannya mungkin relatif kecil dalam interval waktu yang ditinjau. Sehingga sistem dapat dikatakan mendekati kondisi kesetimbangan termodinamik. Dalam prakteknya biasanya relasi termodinamika dapat diterapkan pada sistem yang kondisinya mendekati kesetimbangan termodinamika. Sebagai contoh hukum radiasi benda hitam dapat diterapkan pada matahari ataupun bintang walaupun tidak benar-benar dalam keadaan kesetimbangan termodinamik (jelas matahari ataupun bintang selalu memancarkan energi dan suhunya tidak benar-benar konstan). Sehingga dengan menganalisa spektrum gelombang elektromagnetik yang dipancarkan matahari ataupun bintang, dapat diperkirakan besar suhu permukaannya. Berikut ini akan ditinjau lebih jauh lagi mengenai ketiga kesetimbangan yang menyusun kesetimbangan termodinamik.

1.5.1 Kesetimbangan Termal

Dua benda dikatakan berada dalam keadaan kesetimbangan termal satu dengan lainnya bila dalam kondisi adanya kemungkinan interaksi antara partikel kedua sistem, tidak ada lagi total perpindahan energi antara keduanya (tidak tampak lagi perubahan keadaan termodinamik pada kedua benda). Dari fakta empirik diketahui hal berikut ini: Bila benda A berada dalam kesetimbangan termal dengan benda B, serta benda B berada dalam kesetimbangan termal dengan benda C, maka benda A pasti akan berada dalam kesetimbangan termal dengan benda C. Relasi kesetimbang termal adalah suatu relasi ekuivalensi, sehingga seseorang dapat mengelompokkan benda-benda yang berada dalam keadaan setimbang termal dan memberi parameter untuk mengelompokkan benda-benda yang berada dalam kesetimbangan termal satu terhadap lainnya. Fakta empiris ini dikenal sebagai hukum termodinamika ke nol. Benda-benda yang berada dalam keadaan kesetimbangan termal satu sama lain, didefinisikan memiliki suhu T yang sama. Suhu adalah parameter kesetimbangan termal. Dua benda yang berada dalam keadaan kesetimbangan termal akan memiliki suhu yang sama. Jadi hukum termodinamika ke-nol ini tidak lain adalah pernyataan tentang adanya besaran suhu. Besaran suhu ini adalah besaran intensif, karena nilainya tidak bergantung pada jumlah partikel. Konsep suhu hanya berlaku untuk sistem makroskopik, karena suhu adalah besaran keadaan termodinamik.

Walaupun sebuah benda tidak secara keseluruhan berada dalam kesetimbangan termal, bagian-bagian dari benda tersebut mungkin berada dalam keadaan kesetimbangan termal lokal. Maka pada bagian-bagian benda tersebut dapat didefinisikan suhu yang berbeda-beda.

1.5.2 Kesetimbangan Mekanik

Sebelum mendefinisikan kesetimbangan mekanik, perlu didefinisikan terlebih dahulu besaran tekanan P . Bila ditinjau suatu bagian dari sistem yang dibatasi dengan suatu dinding pembatas (tidak harus berupa dinding sesungguhnya, dapat hanya berupa dinding andaian). Pada dinding tersebut secara

umum akan ada gaya dari sistem (atau bagian sistem) yang bekerja ke bagian sebelah luar dinding. Gaya tersebut secara umum dapat diuraikan menjadi komponen yang sejajar dan yang normal (tegak lurus) permukaan dinding. Karena komponen gaya normal permukaan diberikan oleh sistem yang terdiri dari banyak partikel, maka nilainya secara umum sebanding dengan luas permukaan dinding. Tekanan tidak lain adalah konstanta kesebandingan antara gaya normal dinding dan elemen luas permukaan, sehingga untuk elemen gaya $d\mathbf{F}$ dan elemen luas permukaan $d\mathbf{A}$ dapat dituliskan

$$\mathbf{n} \, dF_n = -P \, \mathbf{n} \, dA; \quad P = \frac{dF_n}{dA},$$

dengan subskrip n menunjukkan komponen arah normal. Tanda negatif pada persamaan di atas muncul karena arah gaya normal menuju ke permukaan sedangkan arah normal permukaan adalah menjauhi permukaan. Tekanan adalah besaran skalar, sehingga tidak tepat bila mengaitkan tekanan dengan arah tertentu. Arah tekanan sebenarnya adalah arah gaya yang bekerja pada permukaan dan selalu normal terhadap permukaan. Bila antara sistem dan lingkungan terdapat kesetimbangan sedemikian sehingga tidak terjadi perubahan (makroskopis) volume sistem dan lingkungan, maka dikatakan bahwa sistem dan lingkungan berada dalam keadaan kesetimbangan mekanik. Dalam kondisi kesetimbangan mekanik, sistem dan lingkungan akan memiliki nilai tekanan P yang sama. Tekanan adalah parameter kesetimbangan mekanik

1.5.3 Kesetimbangan Kimia

Bila antara sistem dan lingkungan dapat terjadi pertukaran partikel, maka jumlah partikel dalam sistem tidak tetap. Tetapi bila jumlah partikel yang keluar dari sistem dan yang masuk ke dalam sistem secara rerata sama, maka terdapat kesetimbangan jumlah partikel antara sistem dan lingkungan. Relasi kesetimbangan jumlah partikel ini adalah relasi ekuivalensi, sehingga dapat didefinisikan suatu parameter untuk memparameterisasi kelompok sistem-sistem yang berada dalam kesetimbangan jumlah partikel satu sama lain.

Bila dua sistem saling berada dalam keadaan kesetimbangan jumlah partikel dikatakan keduanya memiliki nilai potensial kimia μ yang sama. Potensial kimia adalah parameter kesetimbangan kimia atau kesetimbangan jumlah partikel. Ketika partikel berpindah, energi tentu saja juga ikut berpindah, karena itu kesetimbangan jumlah partikel akan terkait dengan suhu dan akibatnya potensial kimia secara umum merupakan fungsi dari suhu.

Bila sistem terdiri dari beberapa jenis partikel maka setiap jenis partikel akan memiliki potensial kimianya sendiri-sendiri. Bila tidak ada reaksi antara jenis partikel-partikel yang berbeda maka potensial kimia jenis-jenis partikel tadi saling independen satu sama lain. Bila ada reaksi antar partikel-partikel yang berbeda jenis maka ada relasi antara potensial kimia partikel jenis satu dengan jenis lainnya.

Potensial kimia tidak dapat diukur secara langsung seperti halnya suhu dan tekanan. Untuk mengetahui nilai potensial kimia suatu sistem dapat dilakukan secara tidak langsung melalui variabel-variabel keadaan lainnya, seperti suhu, tekanan, dan konsentrasi partikel, dengan bantuan relasi-relasi termodynamika untuk sistem terkait.

1.6 Proses Termodinamika

Suatu sistem termodinamika dikatakan mengalami proses termodinamika ketika nilai besaran-besaran keadaannya berubah. Karena besaran termodinamika hanya terdefinisi dalam kondisi kesetimbangan termodinamik maka sulit untuk menjelaskan bagaimana besaran-besaran termodinamika dapat berubah dalam suatu proses termodinamik. Di awal proses dapat dibayangkan bahwa nilai besaran-besaran keadaan suatu sistem tetap tidak berubah dalam waktu yang cukup lama. Di akhir proses juga dapat dibayangkan nilai besaran-besaran keadaan sistem juga tetap tidak berubah dalam waktu yang cukup lama. Tapi bagaimana dengan di tengah-tengah proses, tidak mungkin besaran keadaan terdefinisi sedangkan nilainya berubah-ubah tidak tetap. Berarti bila besaran-besaran keadaan harus selalu terdefinisi dalam proses,

maka proses tersebut harus berlangsung sangat perlahan sehingga sistem berpindah dari satu keadaan kesetimbangan termodinamik ke keadaaan kesetimbangan termodinamik berikutnya yang sangat dekat secara perlahan dan sangat lama. Praktis proses semacam ini tidak pernah ada. Karena itu dianداikan proses perpindahan dari satu keadaan kesetimbangan termodinamik ke keadaan kesetimbangan termodinamik berikutnya terjadi tidak sangat lama. Jadi di antara dua keadaan kesetimbangan termodinamik, sistem tidak berada dalam keadaan kesetimbangan termodinamik. Tetapi keadaan kesetimbangan termodinamik satu dengan berikutnya sangat dekat. Proses semacam ini dinamai sebagai proses kuasi-statik (proses hampir-hampir statik).

Bila dalam suatu proses sistem selalu dapat balik (*reversible*) dari satu keadaan kesetimbangan termodinamik ke keadaan termodinamik sebelumnya yang sangat berdekatan, maka prosesnya disebut sebagai proses dapat balik, sedangkan bila tidak dapat maka disebut sebagai proses tidak dapat balik (*irreversible*). Proses kuasi-statik belum tentu dapat balik, karena bisa jadi di antara dua keadaan kesetimbangan termodinamika yang sangat berdekatan ada disipasi energi yang menyebabkan sistem tidak dapat kembali ke keadaan kesetimbangan termodinamik sebelumnya. Jadi proses kuasi-statik bisa dapat balik dan bisa juga tidak dapat balik.

Secara umum proses yang terjadi pada suatu sistem termodinamika dapat sembarang, selama terjadi perubahan perlahan pada nilai-nilai besaran keadaan sistem. Tapi ada beberapa proses termodinamika yang spesial, yang dicirikan dengan salah satu sifat atau besaran keadaan bernilai konstan. Diantara proses-proses termodinamika yang spesial adalah :

1. Proses isobarik adalah proses dengan tekanan konstan.
2. Proses isotermal adalah proses dengan suhu konstan.
3. Proses isovolumetrik atau isokhorik atau isokhorik adalah proses dengan volume konstan
4. Proses adiabatik adalah proses tanpa adanya panas yang keluar ataupun masuk ke dalam sistem.

Dalam semua jenis proses, dapat balik maupun tak dapat balik, perubahan besaran keadaan hanya bergantung pada nilai akhir dan awal besaran keadaan tersebut dan tidak bergantung pada proses yang terjadi. Misalnya perubahan volume, tekanan ataupun suhu hanya bergantung pada nilai akhir dan nilai awal besaran-besaran tersebut. Sebaliknya bila ada perubahan nilai suatu besaran fisis yang bergantung pada proses dan tidak hanya bergantung pada keadaan akhir dan awal maka besaran fisis ini bukanlah besaran keadaan, dan terkadang disebut sebagai besaran proses. Untuk membedakannya dari besaran keadaan, pada besaran (proses) semacam ini perubahan infinitesimalnya (perubahan sangat kecil mendekati nol) tidak dituliskan dengan notasi diferensial tetapi dituliskan dengan simbol δ .

Bila suatu sistem mengalami proses yang berawal dan berakhir di keadaan termodinamik yang sama, maka proses tersebut disebut sebagai suatu siklus. Dalam satu siklus secara total tidak terjadi perubahan nilai-nilai besaran keadaaan termodinamika, atau perubahannya nol. Tetapi pada besaran proses (seperti panas dan usaha) dalam satu siklus nilai besaran ini dapat ada atau tidak nol.

1.7 Pengukuran Suhu

Telah dijelaskan sebelumnya bahwa suhu adalah ukuran derajat yang menggambarkan kondisi kesetimbangan termal suatu sistem relatif terhadap lingkungan atau sistem lain. Karena itu untuk mengukur suhu suatu benda (sistem), maka benda tersebut harus dibuat berada dalam keadaan setimbang termal dengan benda lain yang kita jadikan sebagai pengukur suhu. Benda sebagai pengukur suhu ini harus memiliki besaran fisis yang perubahannya mudah diamati ketika mengalami perubahan kondisi termal, seperti misalnya volume, panjang, hambatan, dan sebagainya. Benda yang dipakai sebagai pengukur suhu disebut sebagai termometer. Ketika termometer telah berada dalam kesetimbangan termal dengan benda yang akan diukur suhunya, maka tidak akan tampak lagi perubahan besaran fisis makroskopik pada termome-

ter. Misalkan sebuah termometer air raksa dipakai untuk mengukur suhu air yang panas. Pada awalnya ketika termometer dimasukkan ke dalam air panas akan tampak ketinggian air raksa dalam kolom kapiler naik (volume air raksa bertambah), sampai suatu saat tidak lagi tampak kenaikannya dan stabil pada suatu ketinggian. Pada saat itulah telah terjadi kesetimbangan termal antara termometer dan air panas, dan pada saat itulah suhu termometer sama dengan suhu air panas.

1.7.1 Skala Suhu

Karena pada awalnya tidak diketahui tentang konsep suhu mutlak nol, serta belum diketahuinya konsep bahwa suhu tidak lain hanyalah rerata energi kinetik sistem, maka terdapat beberapa sistem satuan suhu. Perbedaan sistem-sistem satuan ini terletak pada penentuan titik referensi satuan, tetapi kenaikan skala diantara mereka sama-sama linier. Diantara skala suhu yang banyak dipakai adalah skala Celcius, yang menggunakan titik referensi nol adalah titik cair es pada tekanan satu atmosfer dan titik referensi skala 100 berupa titik didih air pada tekanan satu atmosfer. Pada sistem skala Fahrenheit, titik cair es dan titik didih air pada tekanan satu atmosfer diberi angka 32^0 dan angka 212^0 . Pada skala Reamur titik cair es dan titik didih air pada tekanan satu atmosfer diberi angka 0^0 dan angka 80^0 . Karena semua sistem satuan tersebut bersifat linear maka, dapat dengan mudah dicari relasi konversi yang menghubungkan satu satuan dengan satuan lainnya. Dengan perbandingan linear kita dapatkan

$$\frac{t_A - t_{cA}}{t_{dA} - t_{cA}} = \frac{t_B - t_{cB}}{t_{dB} - t_{cB}}$$

dengan t_A dan t_B adalah suhu pada skala A dan B, t_{cA}, t_{dA} adalah nilai skala pada kondisi titik cair es dan titik didih air pada 1 atm untuk skala A, dan t_{cB}, t_{dB} adalah nilai skala pada kondisi titik cair es dan titik didih air pada 1 atm untuk skala B. Misalnya konversi dari satuan Fahrenheit ke Celcius diberikan sebagai berikut

$$t_C = (t_F - 32^0) \times \frac{100 - 0}{212 - 32} = (t_F - 32^0) \times \frac{5}{9}$$

Konversi dari skala Rearmur ke Fahrenheit diberikan sebagai berikut

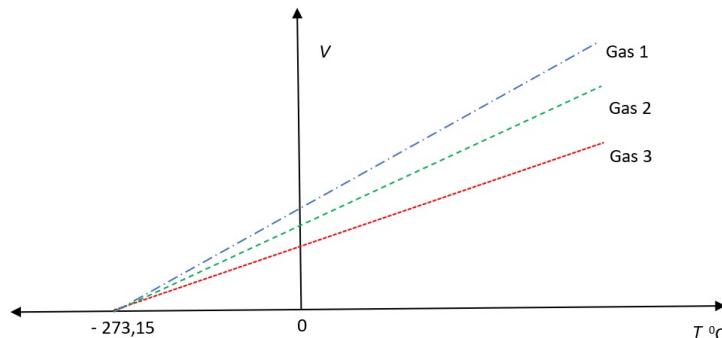
$$t_F - 32^0 = t_R \times \frac{212 - 32}{80 - 0}; \quad t_F = 32^0 + t_R \times \frac{9}{4}$$

1.7.2 Termometer gas pada tekanan konstan

Bila suatu gas real dalam sebuah wadah yang volumenya dapat berubah dipanaskan, ternyata didapati dari hasil pengamatan bahwa volume gas meningkat dengan meningkatnya suhu ketika tekanan gas dijaga selalu konstan. Jadi terdapat hubungan linear antara volume gas dan perubahan suhu ketika tekanan gas dibuat konstan,

$$\Delta V = K\Delta t \quad (1.7)$$

dengan K adalah suatu konstanta. Gas yang dipakai adalah gas real dengan kerapatan sangat rendah. Ketika dilakukan pengukuran suhu menggunakan berbagai macam gas real, diperoleh bahwa grafik relasi persamaan (1.7) membentuk garis yang bila diekstrapolasi ke suhu rendah akan bertemu di satu titik yang sama (lihat Gambar 1.1).



Gambar 1.1. Kurva tekanan versus suhu untuk beberapa gas real

Pertemuan garis-garis tersebut bersesuaian dengan kondisi ketika volume gas-gasnya mendekati nilai nol. Karena tidak mungkin suatu gas memiliki nilai volume negatif, maka titik pertemuan beberapa garis tadi

mestinya bersesuaian dengan kondisi suhu terendah yang dapat dicapai. Sehingga titik tersebut didefinisikan sebagai titik nol mutlak, dan dari titik tersebut kemudian didefinisikan skala suhu mutlak Kelvin T K (tanpa tanda derajat), yang besar skalanya dipilih sama dengan skala Celcius. Titik nol mutlak $T = 0$ K ini bersesuaian dengan nilai $-273,15^{\circ}$ C. Sebagai titik referensi kedua adalah titik triple air, yaitu titik suhu dan tekanan pada mana ketiga fase air, yaitu air - es - dan uap air berada dalam keadaan kesetimbangan termodinamik secara bersamaan. Untuk air kondisi ini terjadi pada tekanan 611.657 Pa dan suhu 273,16 K ($0,01^{\circ}$ C di atas titik cair es). suhu mutlak ini disebut juga sebagai suhu termodinamik, sedangkan suhu yang lainnya yang telah dijelaskan di atas disebut sebagai suhu empirik.

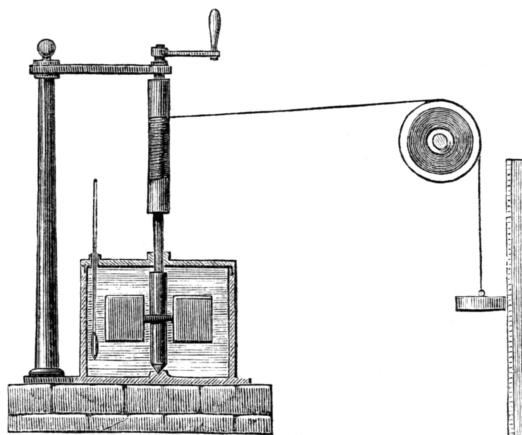
Selain skala Kelvin, ada skala lain yaitu skala Rankine (simbol: ${}^{\circ}$ Ra) yang menggunakan skala suhu mutlak yang mulai dari titik nol mutlak yang sama, tetapi besar skalanya sama dengan skala Fahrenheit. Sehingga konversi dari skala Kelvin ke skala Rankine adalah

$$T \ {}^{\circ}\text{Ra} = \frac{9}{5} T \text{ K}$$

1.7.3 Kapasitas Panas

Panas adalah suatu bentuk energi. Satuan dari panas adalah kalori, yang didefinisikan sebagai panas yang dibutuhkan untuk dapat menaikkan suhu satu gram air dari suhu $14,5^{\circ}$ C menjadi $15,5^{\circ}$ C. Panas dapat berpindah seakan mengalir, ini menyebabkan dahulu orang mengira panas adalah suatu bentuk fluida yang tak tampak. Anggapan ini diketahui salah, setelah pembuktian oleh Count Rumford yang mengamati alat pengebor meriam menjadi panas ketika mengebor, padahal tidak ada panas yang diberikan kepadaanya dari suatu sumber panas. Rumford kemudian menduga panas tersebut muncul akibat usaha (putaran bor) yang dilakukan alat bor pada meriam. Berikutnya ilmuwan lain, yaitu James Prescott Joule, melakukan eksperimen yang menunjukkan ekuivalensi antara energi mekanik dan panas. Gambar 1.2 menggambarkan sketsa alat eksperimen yang digunakan James Prescott Joule untuk mengukur ekuivalensi antara kalori dan energi mekanik.

Saat ini nilai ekuivalensi antara satuan panas kalori dengan satuan energi (Joule) adalah 1 kalori sama dengan 4,1860 Joule.



Gambar 1.2. Sketsa alat yang digunakan James Prescott Joule untuk mengukur ekuivalensi kalori dengan energi mekanik. Beban yang jatuh perlahan menggerakkan ruji-ruji yang mengaduk air sehingga menaikkan suhu air. Kenaikan suhu air dapat diamati pada termometer. (Sumber gambar: Harper's New Monthly Magazine, No. 231, August, 1869)

Proses perpindahan panas dapat terjadi melalui berbagai macam cara, yaitu melalui proses konduksi, konveksi dan radiasi. Dalam proses konduksi perpindahan panas terjadi tanpa adanya perpindahan material zat. Dalam proses konveksi perpindahan panas terjadi akibat perpindahan material zat. Dalam proses radiasi perpindahan panas terjadi akibat gelombang elektromagnetik (foton) yang membawa energi. Hakekat panas sebagai energi kinetik partikel-partikel akan dibahas dalam pembahasan Teori Kinetik Gas.

Dari hasil pengamatan diketahui bahwa proses perpindahan panas ternyata bergantung pada prosesnya dan tidak hanya bergantung pada keadaan awal dan akhir sistem. Sebagai contoh panas yang masuk ke dalam sistem dalam kondisi volume konstan berbeda dengan dalam kondisi tekanan

konstan. Pada volume konstan

$$\delta Q = C_V \Delta T$$

sedangkan pada tekanan konstan

$$\delta Q = C_p \Delta T$$

dengan C_V dan C_p adalah kapasitas panas sistem pada volume konstan dan pada tekanan konstan, keduanya berbeda. Kapasitas panas adalah jumlah panas yang dilepaskan ataupun diterima suatu sistem per satuan suhu. Kapasitas panas pada suhu konstan tidak dapat didefinisikan karena $\Delta T = 0$ sehingga kapasitas panasnya adalah tak hingga (tidak terdefinisi). Kapasitas panas pada proses adiabatik adalah nol karena tidak ada panas yang keluar ataupun masuk ke dalam sistem dalam proses adiabatik.

Kapasitas panas per mol ataupun per massa sistem disebut sebagai kapasitas panas jenis, yang didefinisikan sebagai

$$c = \frac{C}{n} \quad \text{atau} \quad c = \frac{C}{M}$$

dengan n dan M adalah jumlah mol dan massa total sistem. Nilai kapasitas panas jenis bergantung pada jenis materialnya, dan juga secara umum tidak konstan. Nilainya dapat dianggap konstan untuk rentang perubahan suhu tertentu, tetapi secara umum kapasitas panas jenis dapat merupakan fungsi dari suhu. Kapasitas panas jenis pada volume konstan ataupun pada tekanan konstan, juga dapat merupakan fungsi dari volume atau tekanan.

Untuk kebanyakan material logam, kapasitas panas jenis yang diberikan dalam data-data hasil eksperimen adalah kapasitas panas jenis pada tekanan konstan, karena sulit untuk menjaga volume logam tetap konstan dalam proses pemanasan ataupun pendinginan logam. Sebaliknya untuk gas data-data hasil eksperimen berupa kapasitas panas pada volume konstan, karena mudah untuk menjaga volume wadah gas tetap konstan dalam proses pemanasan ataupun pendinginan gas, daripada menjaga tekanannya tetap konstan.

Ketika suatu material mengalami perubahan fase (misalnya es dari padat menjadi cair atau air dari cair menjadi padatan es), panas yang diberikan ke dalam material atau yang keluar dari material tidak menyebabkan perubahan suhu. suhu material tetap selama terjadi perubahan fase. Bila panas masuk maka akan digunakan untuk memutus ikatan-ikatan molekul, atau bila panas keluar maka akan menyebabkan terbentuknya ikatan-ikatan molekul. Kapasitas panas material, karena perubahannya nol, bernilai tak hingga, sehingga kapasitas panas material pada perubahan fase tidak didefinisikan. Sebagai gantinya digunakan konsep panas laten, yaitu panas yang dibutuhkan atau dilepaskan material ketika terjadi transisi fase. Besar panas laten didefinisikan sebagai,

$$Q = lM$$

dengan l adalah panas laten jenis, dan M adalah massa material.

Untuk mengukur besar panas yang dilepaskan atau diserap suatu material digunakan kalorimeter. Secara sederhana kalorimeter berupa suatu wadah yang berisi air dan termometer untuk mengukur perubahan suhu air. Material yang akan diukur panasnya diletakkan di dalam air. Panas yang dihasilkan material diberikan kepada air dan akan menaikkan suhu air. Panas yang dihasilkan material dapat dihitung dari panas yang diterima air, yaitu kapasitas panas air (kapasitas panas jenis dikali massa air) dikali dengan perubahan suhu air.

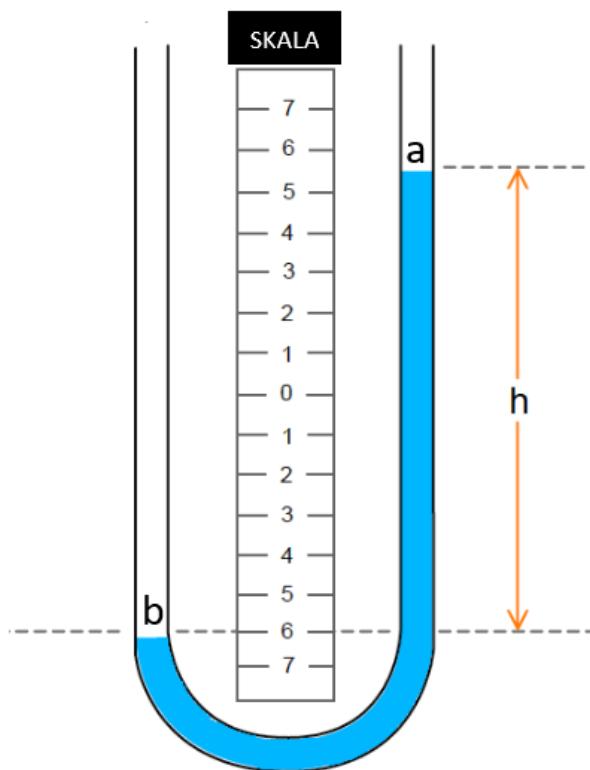
1.8 Pengukuran Tekanan

Tekanan diukur berdasarkan definisinya, yaitu melalui pengukuran gaya normal pada suatu permukaan. Alat ukur tekanan yang terkenal adalah manometer yang bekerja berdasarkan selisih ketinggian suatu cairan pada suatu pipa, lihat Gambar 1.3. Dari kesetimbangan gaya-gaya yang bekerja pada kolom suatu cairan dalam pipa yang berbentuk huruf U, diperoleh bahwa gaya total yang bekerja di titik a sama dengan berat kolom cairan

setinggi h ditambah gaya yang diberikan tekanan di titik b. Sehingga

$$P_a = P_b + \rho gh$$

dengan ρ adalah rapat massa dari kolom cairan, dan g adalah percepatan



Gambar 1.3. Skema sebuah manometer

gravitasi. Satuan SI dari tekanan adalah Pascal (simbol: Pa) yang didefinisikan sebagai satu newton per meter persegi ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$). Selain satuan SI terdapat pula satuan lain untuk tekanan, misalnya atmosfer (simbol: atm) yaitu tekanan di permukaan bumi, secara eksak 1 atmosfer didefinisikan sama dengan $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$. Selain itu ada satuan torr yang didefinisikan sebagai

1/760 atmosfer, dan psi (pound-forced per square inch) yang kira-kira sama dengan 6895 Pa. Untuk tekanan yang sangat besar sering digunakan satuan bar, yang secara eksak 1 bar sama dengan 10^5 Pa, sehingga 1 atm sedikit lebih besar dari 1 bar.

1.8.1 Usaha Termodinamika

Tinjau suatu sistem gas yang berada dalam suatu silinder berpiston yang dapat mudah bergerak. Diasumsikan tidak ada gesekan yang berarti antara piston dan dinding silinder. Bila terdapat kesetimbangan mekanik antara sistem gas dengan lingkungan maka tekanan di dalam sistem akan sama dengan tekanan di luar sistem. Dalam kondisi seperti ini tidak akan ada usaha yang terhasilkan, piston akan tetap diam dalam keadaan setimbangnya. Tetapi bila ada perbedaan tekanan yang sangat kecil antara sistem dan lingkungan maka akan ada selisih gaya pada kedua sisi piston sebesar $\Delta F = \Delta PA$ (dengan $\Delta P \rightarrow 0$). Selisih gaya ini akan menyebabkan piston bergerak sebesar Δx . Karena perbedaan tekanannya tadi dianggap sangat kecil maka sistem dapat dikatakan masih berada dalam kesetimbangan mekanik (dan kesetimbangan termodinamika) dengan lingkungan, sehingga definisi tekanan masih berlaku. Karena perbedaan tekanan ini sangat kecil sehingga pergerakan piston sangat kecil maka dianggap prosesnya dapat balik dan dalam kondisi semacam ini usaha termodinamika dapat didefinisikan sebagai

$$\delta W_{\text{dbl}} = -PA dx$$

dengan subskrip dbl bermakna dapat balik. Tekanan dalam perumusan usaha di atas bukan ΔP , karena yang didefinisikan adalah usaha oleh sistem, bila menggunakan ΔP maka yang diperoleh adalah selisih usaha dari sistem dan usaha dari lingkungan. Karena $Adx = dV$ maka definisi usaha termodinamika di atas dapat dituliskan sebagai

$$\delta W_{\text{dbl}} = -P dV$$

tanda negatif diberikan karena dengan bertambahnya volume ($\Delta V > 0$) sistem melakukan usaha (memberikan usaha) kepada lingkungan dan usahanya

bernilai negatif. Sedangkan lingkungan mendapatkan usaha yang bernilai positif dari sistem. Untuk perubahan volume yang berhingga (misalnya volume berubah dari V_a menjadi V_b), usaha total diperoleh dari integrasi persamaan di atas.

$$W_{\text{dbl}} = - \int_{V_a}^{V_b} P dV$$

Perhatikan bahwa perumusan usaha di atas hanya benar secara termodynamika bila proses perubahannya relatif sangat lambat, sehingga asumsi prosesnya dapat balik berlaku. Bila perubahan volume terjadi relatif sangat cepat, misalnya bila dinding wadah silinder pecah dan gas tersebar secara cepat ke segala arah, maka perumusan usaha sebagai perkalian tekanan dan perubahan volume tidak dapat dilakukan.

Usaha yang dilakukan sistem secara umum bergantung pada proses yang terjadi. Sebagai contoh akan dihitung usaha pada sistem gas ideal dalam berbagai proses.

1. Usaha pada proses isobarik. Pada proses ini tekanan konstan sehingga

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1)$$

2. Usaha pada proses isokhorik. Pada proses ini usahanya adalah nol karena tidak ada perubahan volume.
3. Usaha pada proses isotermal. Pada proses ini suhu sistem konstan, sehingga

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT}{V} dV = - \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

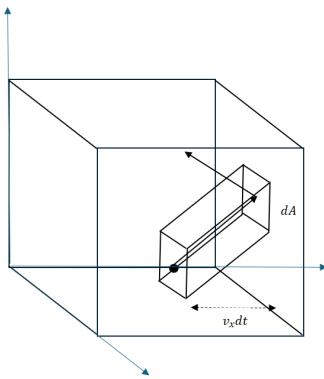
4. Usaha pada proses adiabatik. Pada proses ini tidak ada total panas yang keluar masuk sistem. Perumusan usaha pada proses adiabatik untuk gas ideal akan kita kaji setelah nanti kita mempelajari hukum Termodinamika I.

1.9 Teori Kinetik Gas

Teori Kinetik Gas sejatinya merupakan pendekatan mikroskopik teoretik terhadap sistem banyak partikel, bagian dari kajian Mekanika Statistik. Sedangkan konsep-konsep termodinamika seharusnya hanya dibangun dari perumuman hasil-hasil eksperimen dan pengamatan fenomenologis. Tetapi untuk memberikan pemahaman yang lebih dalam dan fundamental terhadap banyak konsep-konsep termodinamika maka dirasa perlu untuk menggunakan pendekatan mikroskopik teoretik terhadap sistem banyak partikel, sehingga dapat tergambaran hubungan konsep-konsep termodinamika dengan konsep-konsep mekanika yang sudah lazim dipahami fisikawan.

Kita tinjau suatu sistem gas ideal, yaitu sistem yang terdiri dari N buah partikel identik yang tidak saling berinteraksi dalam wadah bervolume V . Diasumsikan tidak ada interaksi antar partikel sistem, tetapi ada interaksi antara partikel sistem dengan dinding wadah. Hanya saja dinding wadah dianggap benda tegar yang sangat massif (tidak bergerak ketika mengalami tumbukan) sehingga tidak ada transfer energi dari partikel ke dinding wadah, walaupun tetap ada transfer momentum. Secara praktis ini maknanya interaksi antara partikel dan dinding wadah adalah tumbukan lenting sempurna antara partikel dan benda yang bermassa tak hingga. Pada tumbukan semacam ini, komponen momentum partikel tegak lurus dinding wadah akan berbalik setelah tumbukan, dengan besar momentum yang sama dengan semula. Perhatikan suatu wadah yang berbentuk kotak dengan dimensi $L \times L \times L$ dengan sistem koordinat tepat di tengah wadah dengan arah sumbu koordinat bersesuaian dengan arah tegak lurus dinding kotak, lihat gambar 1.4.

Tinjau salah satu partikel sistem yang bermassa m dan memiliki kecepatan \mathbf{v} . Pada arah $-x$ untuk setiap tumbukan partikel dengan dinding wadah, sejumlah $2mv_x$ momentum diberikan partikel ke dinding wadah. Ini sama dengan negatif perubahan momentum yang dialami partikel ketika



Gambar 1.4. Ilustrasi wadah sistem berbentuk kotak dan partikel tampak sampingnya

menabrak dinding,

$$-\Delta p_x = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x,$$

yang tidak lain juga adalah impuls yang diterima dinding. Pada arah x , jarak yang ditempuh partikel dari satu tumbukan ke tumbukan berikutnya di dinding yang sama adalah $2L$. Sehingga dibutuhkan waktu selama $\Delta t = 2L/v_x$ antara satu tumbukan ke tumbukan berikutnya. Perubahan momentum persatuan waktu yang diterima dinding sama dengan gaya yang diterimanya,

$$F_x = -\Delta p_x / \Delta t = mv_x^2 / L.$$

Bila ada N buah partikel dengan massa yang sama maka total gaya arah- x di dinding wadah adalah

$$F_{x,tot} = \sum_{i=1}^N m \frac{v_{xi}^2}{L}.$$

Total gaya tegak lurus suatu permukaan per satuan luas permukaan adalah definisi dari tekanan P . Lebih tepatnya tekanan adalah besaran skalar yang merupakan parameter kesebandingan antara gaya tegak lurus suatu permukaan dan vektor satuan luas normal permukaan. Untuk elemen gaya dan

elemen luasan normal permukaan dapat dituliskan

$$d\vec{F} \cdot \hat{n} = P d\vec{A} \cdot \hat{n}.$$

Sehingga besar tekanan di dinding wadah dapat dituliskan sebagai

$$P = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^N m_i \frac{v_{xi}^2}{L} = \sum_{i=1}^N m \frac{v_{xi}^2}{L^3}. \quad (1.8)$$

Karena $L^3 = V$ diperoleh relasi

$$PV = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_{xi}^2 = 2 \frac{N}{2} m \overline{v_x^2}.$$

dengan

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2,$$

adalah rerata kuadarat kecepatan partikel sistem pada arah x . Bila sistem dianggap isotropik, tentu tidak ada arah yang lebih istimewa dari yang lain, sehingga secara rerata kuadrat kecepatan partikel sistem di semua arah sama,

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

Karena $v_i^2 = v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2$, maka

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$$

sehingga (1.8) dapat dituliskan sebagai

$$PV = \frac{2}{3} \frac{N}{2} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} E, \quad (1.9)$$

dengan E adalah energi total sistem. Dalam kasus sistem gas ideal, energi total sistem hanya berupa energi kinetik translasi seluruh partikel dalam sistem. Relasi di (1.9) mengaitkan besaran-besaran keadaan sistem, relasi inilah persamaan keadaan untuk gas ideal. Hanya saja persamaan keadaan gas ideal di (1.9) tidak dinyatakan dalam bentuk yang biasa dikenal yaitu dalam besaran suhu. Untuk itu kita perlu mengaitkan antara suhu dengan

energi. Joule telah menunjukkan adanya kesetaraan antara panas dengan energi mekanik, sehingga disimpulkan bahwa panas tidak lain adalah suatu bentuk energi. Perpindahan panas tidak lain adalah transfer energi, dan energi dapat dipindahkan dari satu partikel ke partikel lainnya melalui interaksi. Energi yang diberikan satu partikel ke partikel lain adalah energi kinetiknya. Untuk sistem gas ideal di atas, bila energi mekaniknya diberikan ke luar sistem, maka transfer energi kinetik (ΔE) partikel-partikel sistem ke lingkungannya inilah yang kita katakan sebagai perpindahan panas ΔQ (untuk kasus ini dari sistem ke lingkungan). Berarti ada kesetaraan antara ΔE dan ΔQ . Untuk gas ideal nilai dari kapasitas panas jenis per partikel dapat didekati dari kapasitas panas jenis per partikel dari gas real pada kondisi tekanan dan kerapatan gas yang sangat rendah. Karena pada tekanan dan kerapatan gas real yang sangat rendah, gas sangat renggang sehingga kemungkinan sebuah partikel berinteraksi dengan partikel lain sangat kecil dan dapat diabaikan. Dari eksperimen diperoleh data bahwa untuk gas monoatomik seperti gas-gas mulia, pada tekanan dan kerapatan rendah nilai kapasitas panas jenis per mol adalah $1,5 R$ dengan R adalah tetapan gas universal ($R = 8,3144621 \text{ J/mol.K}$). Sehingga kita dapat untuk gas ideal panas atau energi yang diberikan sebanding dengan perubahan suhunya mengikuti

$$\Delta E = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}Nk\Delta T \quad (1.10)$$

dengan $n = N/N_A$ adalah jumlah mol, N_A adalah bilangan Avogadro $N_A = 6,022140857(74) \times 10^{23}$ partikel per mol, dan $k = R/N_A = 1,380648 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ disebut sebagai konstanta Boltzmann.

Dari (1.10) jelas bahwa ada kaitan antara suhu dengan energi kinetik rerata per partikel. Kita dapat mendefinisikan suhu mutlak sebagai rerata energi kinetik per partikel dalam sistem dikalikan suatu konstanta kesebandingan. Dari diskusi di atas, untuk gas ideal dapat dituliskan

$$E = \frac{3}{2}NkT. \quad (1.11)$$

Karena energi kinetik selalu positif maka nilai suhu mutlak juga selalu

positif. suhu mutlak sama dengan nol terkait dengan sistem yang energi kinetik partikel-partikelnya sama dengan nol. Dengan memakai relasi (1.11), persamaan keadaan gas ideal di (1.9) dapat dituliskan sebagai

$$PV = NkT. \quad (1.12)$$

Dalam sejarahnya persamaan keadaan gas ideal diperoleh dari perumuman hasil empiris untuk gas real dengan kerapatan rendah. Untuk material lain hubungan antara energi yang diterima atau dilepaskan sistem dengan kenaikan ataupun penurunan suhunya belum tentu sama seperti pers. (1.11). Ketika partikel-partikel di dalam sistem berinteraksi dengan partikel lingkungan terjadilah perpindahan energi. Energi yang dipindahkan dalam interaksi antar partikel adalah energi kinetik partikel. Sebaliknya energi potensial tidak dapat diberikan ke partikel lain kecuali setelah berubah menjadi energi kinetik.

1.9.1 Fungsi Distribusi Kecepatan

Secara umum kecepatan partikel-partikel di dalam wadah bervariasi dan kita dapat mengasumsikan bahwa distribusi kecepatan partikel-partikel di dalam wadah sistem dideskripsikan oleh suatu fungsi distribusi kecepatan. Berikut ini kita akan menjabarkan Teori Kinetik Gas dengan mempertimbangkan distribusi kecepatannya.

Tinjau wadah sistem seperti Gambar 1.4 pada salah satu sisinya di sebelah kanan yang luasnya L^2 . Perhatikan semua partikel yang memiliki vektor kecepatan \vec{v} seperti pada gambar. Dalam selang waktu Δt , semua partikel sejenis yang ada dalam daerah paralelepipedum akan menumbuk dinding. Volume daerah paralelepipedum tersebut adalah $v_x dt dA$. Jumlah partikel yang memiliki kecepatan \vec{v} yang berada dalam volume tersebut adalah

$$f(\vec{v}) \frac{N}{L^3} v_x dt dA$$

dengan $f(\vec{v})$ adalah fungsi distribusi kecepatan, yaitu fungsi yang menggambarkan probabilitas mendapatkan sebuah partikel memiliki kecepatan \vec{v} .

Sehingga $f(\vec{v})N/L^3$ memberikan jumlah partikel yang memiliki kecepatan \vec{v} per satuan volume, dan $f(\vec{v})(N/L^3)v_x dt dA$ adalah jumlah partikel yang memiliki kecepatan \vec{v} di daerah paralelepipedum tadi. Sebagai fungsi distribusi, $f(\vec{v})$ memenuhi

$$\int f(\vec{v}) d^3 v = 1$$

Perubahan momentum ke arah x positif yang dialami sebuah partikel berkecepatan \vec{v} dalam daerah paralelepipedum ketika menabrak dinding wadah adalah $\Delta p_x = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$ sehingga

$$F_x \Delta t = \Delta p_x = 2mv_x$$

sehingga total gaya untuk semua partikel di daerah paralelepipedum

$$F_x = \int_{v_x=0}^{\infty} \int_{v_y=-\infty}^{\infty} \int_{v_z=-\infty}^{\infty} 2mv_x f(\vec{v}) \frac{N}{L^3} v_x d^3 v dA = m \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v}) v_x^2 d^3 v dA$$

Perhatikan bahwa integral untuk v_x hanya untuk nilai positif karena kita meninjau tumbukan partikel pada dinding sebelah kanan atau pada arah x positif. Dengan menggunakan nilai rerata besar kecepatan kuadrat arah $-x$,

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v}) v_x^2 d^3 v.$$

dan dengan menganggap sistem bersifat simetri isotropik maka kecepatan arah x, y, z secara rerata sama sehingga

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

maka dapat dituliskan

$$F_x = PdA = \frac{N}{V} \frac{m}{3} \langle v^2 \rangle dA$$

atau

$$PV = \frac{1}{3} N \langle mv^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle E_k \rangle$$

dengan $\langle E_k \rangle = \langle (N/2)mv^2 \rangle$ adalah rerata total energi kinetik sistem.

Untuk sistem gas ideal, energi yang dimiliki sistem hanyalah energi kinetik partikel-partikelnya. Energi inilah yang biasa disebut sebagai energi dalam sistem, sehingga energi dalam sistem gas ideal diberikan oleh

$$E = \frac{3}{2}PV$$

Dari persamaan keadaan gas ideal yang telah diperoleh di Pers. (1.12), $PV = NkT$ dapat disimpulkan

$$T = \frac{2}{3k} < E_k/N > \quad (1.13)$$

Jadi suhu adalah rerata energi kinetik yang dimiliki partikel-partikel dalam sistem.

1.9.2 Fungsi Distribusi Kecepatan Maxwell

Fungsi distribusi kecepatan Maxwell yang telah digunakan di atas, belum kita ketahui secara eksplisit bentuknya. Fungsi distribusi kecepatan secara umum dapat berbeda bergantung pada sistem yang ditinjau. Kita hanya akan meninjau sistem distribusi kecepatan untuk gas ideal, yaitu sistem partikel yang tidak saling berinteraksi dan tidak mengalami gaya/medan luar. Sistem semacam ini bersifat isotropik, maka fungsi distribusi kecepatan hanya bergantung pada besarnya kecepatan dan tidak bergantung pada arahnya. Karena kecepatan arah x, y, z saling independen, maka dapat dituliskan

$$f(\vec{v}) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)$$

Fungsi umum yang dapat memenuhi sifat di atas adalah fungsi eksponensial, sehingga dapat dituliskan

$$f(v_i^2) = C \exp(-av_i^2)$$

dengan a suatu konstanta, dan adanya tanda negatif agar fungsi tersebut terbatas (probabilitas mesti terbatas) dan dapat memenuhi

$$\int_{-\infty}^{\infty} C \exp(-av_i^2) dv_i = 1$$

Integral di atas dapat diselesaikan dengan menggunakan integral gaussian

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

sehingga diperoleh $C = \sqrt{a/\pi}$. Untuk mendapatkan nilai konstanta a , kita gunakan hasil dalam bagian sebelum ini,

$$T = \frac{2}{3k} \langle E_k/N \rangle = \frac{1}{3k} m \langle v^2 \rangle,$$

dengan

$$\langle v^2 \rangle = \int d^3v v^2 f(v) = \int d^3v v^2 (a/\pi)^{3/2} \exp(-av^2)$$

$$\langle v^2 \rangle = (a/\pi)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} dv v^4 \exp(-av^2)$$

substitusi $av^2 = x$ maka

$$\langle v^2 \rangle = (a/\pi)^{3/2} \frac{4\pi}{2a} \int_0^{\infty} dx (x/a)^{3/2} \exp(-x) = (1/\pi)^{3/2} \frac{4\pi}{2a} \Gamma(5/2) = \frac{3}{2a}$$

sehingga

$$a = m/2kT$$

Sebagai kesimpulannya, bentuk fungsi distribusi kecepatan Maxwell adalah

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT).$$

Dengan berbekal fungsi distribusi Maxwell, kita dapat memperoleh beberapa sifat kecepatan partikel gas ideal. Kecepatan rerata partikel gas ideal adalah nol karena

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle v_x \hat{x} + v_y \hat{y} + v_z \hat{z} \rangle$$

dan untuk $i = x, y, z$,

$$\langle v_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_i v_i (m/2\pi kT) \exp(-mv_i^2/2kT) = 0.$$

Kelajuan rerata partikel gas ideal tidak nol karena

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3v v(m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT) \\ &= 4\pi \int_0^{\infty} dv v^3 (m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)\end{aligned}$$

substitusi $x = mv^2/2kT$ maka diperoleh

$$\langle v \rangle = (8kT/m\pi)^{1/2}$$

Sedangkan akar kuadrat rerata kecepatannya dapat diperoleh dari (1.13)

$$T = \frac{1}{3k} m \langle v^2 \rangle$$

sehingga

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m}.$$

Kelajuan yang paling besar probabilitasnya dapat diperoleh dari melihat fungsi distribusi kecepatan Maxwell untuk kelajuan v dan $v + dv$

$$f(v)4\pi v^2 dv = F(v)dv$$

dengan

$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)$$

Kelajuan dengan probabilitas terbesar diperoleh dari mencari nilai ekstremum dari $F(v)$, yaitu

$$\frac{dF(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} (2v - 2v^3 m/2kT) \exp(-mv^2/2kT) = 0$$

sehingga kelajuan dengan probabilitas terbesar diberikan oleh

$$v = \sqrt{2kT/m}$$

1.9.3 Perpindahan Panas menurut Teori Kinetika Gas

Ketika sebuah benda dipanaskan dan suhunya meningkat, energi kinetik rerata per partikelnya meningkat. Ketika panas diberikan ke sebuah benda, energi kinetik rerata partikel-partikel benda tadi bertambah. Jadi panas tidak lain adalah energi kinetik partikel-partikel mikroskopik. Berdasarkan konsep ini, proses perpindahan panas juga dapat dipahami sebagai perpindahan energi kinetik.

- **Konduksi.** Dalam proses konduksi panas terjadi perpindahan panas antara dua benda yang bersentuhan tanpa adanya perpindahan materi benda, ini berarti partikel-partikel penyusun benda tetap berada di titik kesetimbangannya (misalnya di titik kisi kristalnya). Partikel-partikel yang berada di bagian permukaan kedua benda yang saling bersentuhan dapat berinteraksi sehingga dapat mempertukarkan energi kinetiknya. Secara rerata partikel-partikel berenergi kinetik tinggi akan memberikan energinya kepada partikel-partikel berenergi kinetik rendah sampai terjadi distribusi energi kinetik rerata yang sama di seluruh bagian kedua benda.
- **Konveksi.** Proses perpindahan panas secara konveksi hanya dapat terjadi dalam sistem dengan gerak partikel-partikelnya lebih bebas, yaitu sistem fluida. Dalam proses konveksi energi kinetik dipertukarkan juga melalui interaksi antar partikel. Ketika sebuah partikel memiliki energi kinetik yang lebih tinggi maka akan bergerak lebih cepat. Sehingga jarak antara partikelnya menjadi lebih renggang dan partikel semacam ini, akibat gravitasi, cenderung untuk bergerak ke bagian atas fluida. Bila sumber panasnya ada di bawah maka setelah sampai di atas, akibat interaksi-interaksi dengan partikel-partikel lain, partikel tadi akan kehilangan sebagian energi kinetiknya, sehingga gerakannya tidak cepat lagi. Dan konsekuensinya jarak antar partikelnya menjadi berkurang dan akibat gravitasi partikel ini cenderung kembali menuju ke bawah. Proses ini berulang terus menerus sehingga menimbulkan pola konveksi.

- **Radiasi.** Proses perpindahan panas secara radiasi terjadi melalui interaksi antara foton gelombang elektromagnetik yang membawa energi kinetik tertentu dengan partikel-partikel di permukaan suatu benda. Interaksi ini menyebabkan foton tadi kehilangan sebagian energi kinetiknya (terhambur menjadi foton dengan frekuensi berbeda), atau bahkan kehilangan seluruh energinya (fotonnya diserap). Energi kinetik yang diberikan foton ini digunakan oleh benda untuk meningkatkan energi kinetik rerata partikel-partikel penyusun benda.

2. PERSAMAAN KEADAAN

Untuk mendeskripsikan keadaan suatu sistem termodinamika, digunakan sejumlah besaran keadaaan sistem tersebut. Tetapi untuk mendeskripsikan suatu sistem ternyata tidak diperlukan keseluruhan besaran keadaaan sistem, karena terdapat relasi yang menghubungkan besaran-besaran keadaan suatu sistem. Relasi semacam ini disebut sebagai persamaan keadaan. Secara umum persamaan keadaan dapat dituliskan sebagai fungsi dari besaran-besaran keadaan, yaitu

$$f(P, V, N, T, \dots) = 0.$$

Sejumlah besaran keadaan yang digunakan untuk mendeskripsikan sistem disebut sebagai *variabel keadaan*.

2.1 Persamaan Keadaan Gas Ideal

Gas ideal didefinisikan sebagai sistem banyak partikel yang partikelnya tidak saling berinteraksi. Dalam realitanya tidak ada sistem semacam ini, tetapi

sistem gas real yang kerapatananya sangat rendah akan sangat mendekati sifat-sifat dari gas ideal. Hal ini karena kerapatan partikel yang sangat rendah menyebabkan kemungkinan terjadinya interaksi antar partikelnya sangat kecil, sehingga praktis partikelnya tidak saling berinteraksi. Perumusan persamaan keadaan gas ideal diperoleh dari generalisasi hasil eksperimen terhadap gas real yang berkerapatan rendah. Perumusan pertama diperoleh R. Boyle (1664) dan E. Mariotte (1676) terkait dengan gas yang berada dalam keadaan suhu konstan. Diperoleh bahwa perubahan tekanan berbanding terbalik dengan perubahan volume pada gas bersuhu konstan, yaitu

$$PV = P_0V_0 \quad (2.1)$$

Kemudian di tahun 1802 Gay-Lussac memperoleh perumusan hubungan suhu dan volume untuk gas dalam tekanan konstan, yaitu bahwa perubahan volume sebanding dengan perubahan suhu,

$$V = \frac{T}{T_0}V_0 \quad (2.2)$$

Penggabungan kedua relasi di atas menghasilkan

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} \quad (2.3)$$

Karena persamaan di atas adalah besaran ekstensif, maka nilainya sebanding dengan jumlah partikel, sehingga

$$\frac{PV}{T} = kN \quad (2.4)$$

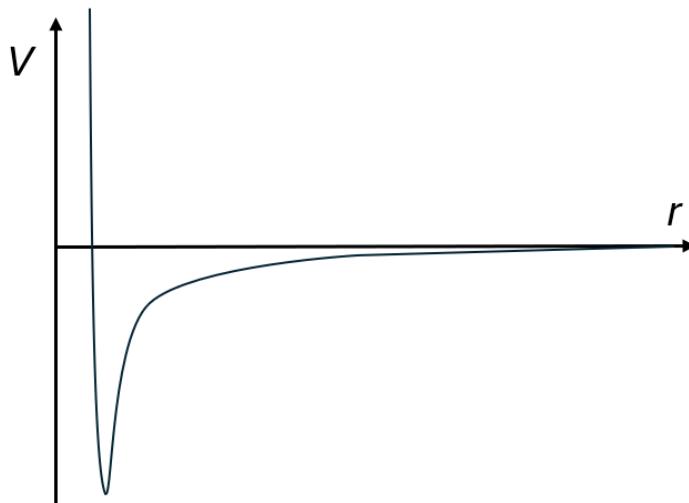
dengan k adalah konstanta Boltzman $k = 1,360658 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. Dengan membagi kedua ruas persamaan di atas dengan bilangan Avogadro $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, dengan menggunakan jumlah mol $n = N/N_A$, maka

$$PV = nRT \quad (2.5)$$

dengan R adalah tetapan gas universal, $R = kN_A = 8,3144598 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

2.2 Persamaan Gas Real

Persamaan keadaan gas ideal dapat digunakan untuk menggambarkan keadaan gas real ketika kerapatan gas realnya sangat rendah, karena ketika itu jarak antar partikel sangat renggang dan interaksi antar partikel dapat diabaikan. Tetapi untuk kerapatan gas yang tidak cukup rendah, persamaan keadaan gas ideal tidak lagi dapat dipakai. Terlebih lagi bila terjadi perubahan fase dari fase gas menjadi fase cair. Perbedaan dengan gas ideal disebabkan



Gambar 2.1. Potensial interaksi gas real

karena partikel-partikel gas real tidak dapat dianggap sebagai partikel titik dan terdapat interaksi antara mereka. Secara umum dapat digambarkan potensial interaksi antara dua partikel gas real yang tidak bermuatan, seperti di gambar 2.1. Untuk jarak yang sangat dekat potensialnya bersifat tolak menolak (bernilai positif yang menuju ∞), sehingga partikel dapat dibayangkan memiliki volume tertentu. Sedangkan untuk jarak yang agak jauh, potensialnya bersifat tarik menarik (bernilai negatif), sehingga terdapat gaya tarik lemah antar partikel (gaya Van der Waals). Bila energi kinetik partikel

lebih rendah dari energi potensialnya maka kedua partikel akan terikat, dan sistem akan berubah keadaannya dari fase gas menjadi fase cair ataupun fase padatan.

2.2.1 Persamaan Keadaan Dua Parameter

Persamaan Van der Waals

Salah satu persamaan keadaan yang berupaya untuk menggambarkan keadaan gas real adalah persamaan gas Van der Waals. Persamaan Van der Waals dapat diilustrasikan sebagai berikut. Karena setiap partikel tidak benar-benar partikel titik, tetapi memiliki suatu volume tertentu, maka volume dalam persamaan gas ideal harus dimodifikasi, dikurangi dengan volume yang ditempati partikel-partikel gas,

$$V \rightarrow (V - Nb)$$

dengan b adalah konstanta yang sebanding dengan volume yang ditempati setiap partikel. Gaya interaksi akibat partikel lain yang bekerja pada sebuah partikel gas real, secara umum akan bersifat sama ke segala arah. Tetapi bagi partikel yang berada di permukaan (yang berada dekat dinding wadah), tidak ada gaya tarik dari partikel dari luar sistem sehingga secara total ada gaya ke arah dalam sistem. Besarnya gaya tarik total ini sebanding dengan kerapatan partikel yang ada di dalam sistem. Gaya yang bekerja pada permukaan juga sebanding dengan jumlah partikel yang ada di permukaan yang secara kasar sebanding dengan kerapatan partikel dalam sistem, jadi total gayanya sebanding dengan kuadrat kerapatan partikel. Sehingga tekanan yang diberikan sistem ke dinding wadah akan lebih kecil dibandingkan bila seandainya sistemnya adalah gas ideal, karena itu

$$P \rightarrow \left(P + a \left(\frac{N}{v} \right)^2 \right)$$

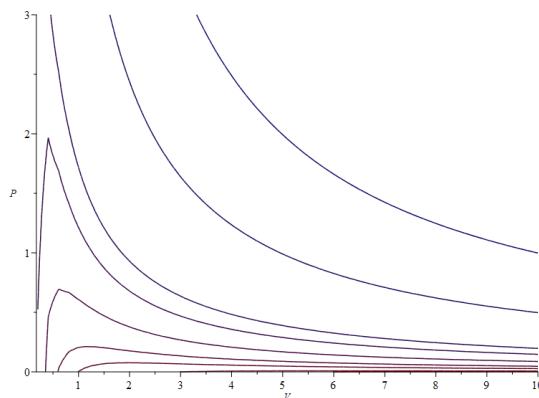
dengan a adalah suatu konstanta. Maka persamaan gas Van der Waals diberikan oleh

$$\left(P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - Nb) = NkT \quad (2.6)$$

Dalam satuan per mol, persamaan Van der Waals berbentuk

$$\left(P + \left(\frac{a}{v^2}\right)\right)(v - b) = RT \quad (2.7)$$

dengan v adalah volume per mol (volume molar). Diagram pada gambar 2.2 menunjukkan beberapa garis keadaan pada suhu konstan. Pada beberapa garis dengan nilai T yang rendah tampak bahwa ketika sistem mengalami kompresi volume, pada suatu titik (titik kritis) tekanannya tidak bertambah tetapi terus berkurang. Kondisi ini nanti dapat digunakan untuk menjelaskan proses perubahan fase.



Gambar 2.2. Plot persamaan gas Van der Walls, untuk beberapa isotermal

Nilai parameter a dan b dapat dinyatakan dalam tekanan kritis P_c dan suhu kritis T_c , yaitu tekanan dan suhu di titik ujung dari kurva kesetimbangan fase. Dalam diagram $P - V$, titik kritis merupakan titik balik kurva isotermal, sehingga titik kritis memenuhi

$$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = 0; \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \Big|_T = 0$$

Dalam tekanan dan suhu kritis, nilai parameter persamaan Van der Waals adalah

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}; \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Selain persamaan Van der Waals terdapat beberapa persamaan keadaan lainnya dengan dua parameter. Berikut diberikan beberapa persamaan keadaan dua parameter yang dapat dianggap pengembangan ataupun penyederhanaan dari persamaan Van der Waals.

Persamaan Dieterici

Persamaan keadaan ini termasuk persamaan keadaan yang memiliki dua parameter, seperti persamaan Van der Waals. Tetapi persamaan Dieterici sudah jarang digunakan.

$$P = \frac{RT}{v - b} \exp\left(-\frac{a}{vRT}\right) \quad (2.8)$$

dengan v adalah volume molar.

Persamaan Redlich-Kwong

Persamaan Redlich-Kwong serupa dengan persamaan Van der Waals, yaitu sama-sama menggunakan dua parameter a dan b untuk mengoreksi terhadap tekanan dan volume pada persamaan gas ideal. Tetapi parameter a dan b di sini tidak sama dengan yang ada di persamaan Van der Waals. Persamaan Redlich-Kwong adalah sebagai berikut

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt{T}V_m(v+b)}\right)(v-b) = RT \quad (2.9)$$

dengan v adalah volume molar. Nilai parameternya dinyatakan dalam tekanan dan suhu kritis diberikan oleh

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c}; \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

Persamaan Redlich-Kwong lebih akurat dibandingkan persamaan Van der Waals dalam menggambarkan persamaan keadaan gas real.

Persamaan Peng-Robinson

Persamaan keadaan Peng-Robinson termasuk persamaan keadaan dengan dua parameter, tetapi salah satu parameternya $a(T)$ merupakan fungsi dari

suhu. Persamaan keadaan Peng-Robinson memiliki sifat yang menarik karena dapat digunakan untuk mendeskripsikan keadaan gas real dan juga untuk cairan. Persamaan keadaan ini diberikan oleh

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.10)$$

dengan v adalah volume molar.

2.2.2 Persamaan Keadaan Tiga Parameter atau Lebih

Persamaan Clausius

Persamaan Clausius adalah persamaan keadaan sederhana dengan tiga parameter, a, b dan c , yang berbentuk

$$\left(P + \frac{a}{T(v+c)^2} \right) (v-b) = RT \quad (2.11)$$

Ketiga parameter dalam persamaan Clausius dapat dinyatakan dalam tekanan, volume, dan suhu kritis,

$$a = \frac{27R^2 T_c^3}{64P_c}; \quad b = V_c - \frac{RT_c}{4P_c}$$

$$c = \frac{3RT_c}{8P_c} - V_c$$

Persamaan Wahl

Persamaan keadaan Wahl termasuk persamaan keadaan dengan tiga parameter a, b dan c yang diberikan oleh

$$\left(P - \frac{c}{T^2 v^3} \right) (v-b) = RT - \frac{a}{Tv} \quad (2.12)$$

dengan v adalah volume molar, dan ketiga parameter a, b dan c dinyatakan dalam tekanan, suhu dan volume kritis sebagai,

$$a = 6P_c T_c v_c^2; \quad b = \frac{v_c}{4}$$

dengan

$$v_c = \frac{4}{15} \frac{RT_c}{P_c}$$

dan

$$c = 4P_c T_c^2 v_c^3.$$

Persamaan keadaan Wahl tidak dapat digunakan untuk nilai kerapatan tinggi.

Persamaan Beattie–Bridgeman

Persamaan Beattie–Bridgeman adalah persamaan keadaan yang didasarkan pada lima parameter yang diperoleh dari eksperimen,

$$P = \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) (v + B) - \frac{A}{v^2} \quad (2.13)$$

dengan v adalah volume molar, dan

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right); \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right)$$

Persamaan ini diketahui cukup akurat sampai kerapatan mendekati 0,8 kali rapat kritisnya, $0,8\rho_c$.

Persamaan Benedict–Webb–Rubin

Persamaan Benedict–Webb–Rubin, diberikan dalam sejumlah parameter empiris (yang harus ditentukan dari eksperimen),

$$\begin{aligned} P = & \frac{RT}{v} \\ & + \frac{2}{v^2} \left(RT \left(B + \frac{b}{v} \right) - \left(A + \frac{a}{v} - \frac{a\alpha}{v^4} \right) - \frac{1}{T^2} \left[C - \frac{c}{v} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}} \right] \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

dengan v adalah volume molar, a, b, c, A, B, C, α dan γ adalah parameter empiris.

2.2.3 Persamaan Virial

Untuk mendapatkan persamaan keadaan gas real dapat juga dilakukan pendekatan terhadap persamaan keadaan gas real melalui konsep deret pangkat (ataupun deret Taylor). Pendekatan semacam ini disebut sebagai ekspansi

virial. Bila dilakukan pendekatan persamaan gas real sebagai fungsi dari tekanan maka dapat dituliskan

$$PV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots \quad (2.15)$$

dengan $B(T), C(T), \dots$ adalah koefisien virial pertama, kedua dan seterusnya yang secara umum merupakan fungsi suhu. Bila dilakukan ekspansi terhadap rapat partikel maka dapat dituliskan

$$PV = NkT + B'(T)\left(\frac{N}{V}\right) + C'(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \quad (2.16)$$

dengan $B'(T), C'(T), \dots$ adalah koefisien virial terkait. Nilai-nilai koefisien virial ini diperoleh dari eksperimen.

2.3 Persamaan Keadaan Material Non-Gas

Bila suatu sistem bukan sistem gas (cairan ataupun padatan), dan bila besaran keadaannya hanya berupa tekanan, volume dan suhu, maka secara umum dapat diperoleh persamaan keadaan berdasarkan pendekatan orde pertama deret Taylor. Volume sistem secara umum akan merupakan fungsi dari tekanan dan suhu, sehingga dapat dituliskan

$$V(T, P) = V_0 + \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P (T - T_0) + \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T (P - P_0)$$

atau dapat juga dituliskan sebagai

$$V(T, P) = V_0 [1 + \beta(T - T_0) - \kappa(P - P_0)] \quad (2.17)$$

dengan β adalah koefisien ekspansi termal pada tekanan konstan dan κ adalah koefisien kompresibilitas isotermal

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$$

Untuk definisi koefisien kompresibilitas di atas, sengaja diberi tanda negatif, karena dengan bertambahnya tekanan kebanyakan material akan berkurang volumenya sehingga derivatif parsial volume terhadap tekanan di persamaan untuk κ akan bernilai negatif.

Soal 2.1 Gunakan sifat diferensial eksak dari volume jenis (volume per mol) untuk menunjukkan bahwa koefisien ekspansi termal β dan koefisien kompresibilitas isotermal κ saling terkait dengan relasi berikut

$$\frac{\partial \beta}{\partial P} \Big|_T = -\frac{\partial \kappa}{\partial T} \Big|_P$$

Jawaban:

Karena v adalah besaran keadaan maka dv adalah diferensial eksak. Sebagai fungsi dari tekanan dan suhu, dapat ditulis

$$dv = \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T dP + \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P dT \quad (2.18)$$

dengan memakai definisi β dan κ

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P; \quad \kappa = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T$$

Sehingga (2.18) dapat ditulis sebagai

$$dv = -v\kappa dP + v\beta dT$$

Karena dv diferensial eksak, maka berlaku

$$\begin{aligned} -\frac{\partial v\kappa}{\partial T} \Big|_P &= \frac{\partial v\beta}{\partial P} \Big|_T \\ -v \frac{\partial \kappa}{\partial T} \Big|_P - \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P \kappa &= v \frac{\partial \beta}{\partial P} \Big|_T + \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T \beta \end{aligned}$$

atau

$$-v \frac{\partial \kappa}{\partial T} \Big|_P - v\beta \kappa = v \frac{\partial \beta}{\partial P} \Big|_T - v\kappa\beta$$

sehingga terbukti

$$-\frac{\partial \kappa}{\partial T} \Big|_P = \frac{\partial \beta}{\partial P} \Big|_P$$

2.4 Persamaan Keadaan Fenomenologis

Beberapa persamaan keadaan dirumuskan untuk dapat menggambarkan keadaan suatu sistem tertentu dengan kondisi tertentu. Diantaranya adalah yang dideskripsikan berikut ini

2.4.1 Persamaan Keadaan Murnaghan

Persamaan keadaaan ini dirumuskan oleh Francis D. Murnaghan untuk menggambarkan keadaan suatu material dalam keadaan tekanan yang tinggi. Persamaan ini hanya memberikan hubungan antara tekanan dan volume, dengan kompresibilitas (atau modulus Bulk) dari materi sebagai parameter-nya.

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B'_0} - 1 \right)$$

dengan B_0 adalah modulus Bulk atau seper-kompresibilitas isotermal materi ($B_0 = 1/\kappa_0$) pada titik acuan tekanan dan suhu tertentu, sedangkan B'_0 adalah derivatif modulus Bulk terhadap tekanan.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \Big|_T$$

Persamaan Murnaghan banyak digunakan di bidang fisika bumi dan di dalam kajian fisika gelombang kejut (*shockwave*).

2.4.2 Persamaan Birch-Murnaghan

Persamaan keadaan Birch-Murnaghan dirumuskan oleh Albert Francis Birch berdasarkan pada persamaan Murnaghan. Persamaan ini adalah persamaan

keadaan isotermal yang hanya memberikan relasi antara tekanan dan volume. Perumusannya dinyatakan dalam parameter regangan yang didefinisikan sebagai

$$f = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right)$$

Persamaan Birch-Murnaghan dinyatakan dalam parameter regangan f sebagai

$$P(f) = 3B_0 f (1 + 2f)^{5/2} (1 + af + \dots)$$

dengan

$$a = \frac{3}{4} (B'_0 - 4)$$

Bila dinyatakan dalam volume, sampai orde pangkat tiga dalam volume persamaan ini berbentuk

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}.$$

2.4.3 Persamaan Mie–Grüneisen

Persamaan keadaan Mie–Grüneisen adalah persamaan keadaan material padat yang menghubungkan volume dengan tekanan pada suhu tertentu. Persamaan Mie–Grüneisen adalah kasus khusus dari model Grüneisen. Model Grüneisen dapat dinyatakan sebagai

$$\Gamma = V \left(\frac{dP}{dU} \right)_V$$

dengan Γ adalah parameter Grüneisen yang mewakili tekanan termal dari sejumlah atom yang bervibrasi. Bila Γ independen dari tekanan dan energi dalam maka model Grüneisen dapat diintegrasikan untuk mendapatkan

$$P - P_0 = \frac{\Gamma}{V} (U - U_0)$$

dengan P_0 adalah tekanan pada titik referensi tertentu, U_0 adalah energi dalam pada titik referensi tertentu (biasanya pada suhu $T = 0$ K). Persamaan ini banyak dipakai untuk menentukan tekanan pada material padatan dalam keadaan mendapat tekanan (*shock compression*).

3. HUKUM TERMODINAMIKA

Dalam mekanika terdapat suatu teorema yang sebanding dengan hukum Newton, yaitu teorema usaha energi. Teorema ini menghubungkan antara usaha yang dilakukan terhadap suatu sistem dengan perubahan energi kinetik yang dialami sistem tersebut. Besar usaha yang diberikan kepada sistem sama dengan perubahan energi kinetik sistem. Pembahasan teorema usaha energi berujung pada hukum kelestarian energi. Energi tidak dapat diciptakan (oleh makhluk) dan tidak dapat dimusnahkan (oleh makhluk), yang terjadi hanya perubahan dari satu bentuk energi ke bentuk energi yang lain. Dalam bab ini kita akan membahas mengenai hukum kelestarian energi ini dalam ranah termodinamika.

3.1 Kelestarian Energi - Hukum Pertama Termodinamika

Setelah dipahami bahwa panas tidak lain adalah energi kinetik mikroskopik yang dimiliki partikel-partikel penyusun materi, maka bila digunakan teorema usaha energi, penambahan energi kinetik pada suatu sistem sama dengan besar usaha yang dikenakan pada sistem tersebut. Tetapi selain akibat dari usaha, energi kinetik sistem dapat juga berubah akibat penambahan ataupun pengurangan energi kinetik mikroskopik partikel-partikel penyusun sistem karena adanya transfer energi kinetik akibat interaksi partikel-partikel sistem dengan partikel-partikel di luar sistem (terutama dengan partikel yang berada di dekat dan pada dinding pembatas sistem). Transfer energi kinetik secara mikroskopik ini biasanya disebut sebagai aliran panas. Sehingga dapat dituliskan

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W \quad (3.1)$$

Energi total yang dimiliki partikel-partikel penyusun sistem ini disebut sebagai energi dalam sistem, dan disimbolkan sebagai E ataupun U . Untuk perubahan yang sangat kecil dapat dituliskan

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Seandainya ada tambahan ataupun pengurangan partikel di dalam sistem, maka tentu saja akan menambah ataupun mengurangkan energi di dalam sistem, karena setiap partikel pasti membawa energi minimal energi massa diamnya. Karena itu ditambahkan suku pada persamaan di atas terkait perubahan jumlah partikel dN ,

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta E_p. \quad (3.2)$$

dengan δE_p adalah perubahan energi ketika ada perubahan jumlah partikel sistem tanpa adanya panas yang keluar-masuk ataupun usaha yang dikerjakan pada atau oleh sistem. Bila proses keluar masuknya partikel berjalan

3.1 Kelestarian Energi - Hukum Pertama Termodinamika 65

sangat lambat, sehingga dapat dianggap sebagai proses dapat balik dan energi kinetik yang dibawa partikel dapat diabaikan (panas tidak lain adalah energi kinetik rerata) maka untuk satu jenis partikel dengan perubahan jumlah partikel dN ,

$$\delta E_{p\text{dbl}} = \mu dN$$

dengan μ adalah potensial kimia yang menggambarkan energi yang dibawa sebuah partikel selain energi kinetiknya. Bila ada banyak jenis partikel maka untuk setiap jenis partikel memiliki potensial kimianya masing-masing, sehingga

$$\delta E_{p\text{dbl}} = \sum_i \mu_i dN_i$$

dengan μ_i adalah potensial kimia partikel jenis- i .

Persamaan (3.2) disebut sebagai persamaan hukum pertama termodinamika, yang tidak lain adalah hukum kelestarian energi. Persamaan (3.2) berlaku umum baik prosesnya terjadi secara spontan tidak dapat balik ataupun bila prosesnya dapat balik. Simbol perubahan untuk panas, usaha dan energi perubahan jumlah partikel, sengaja menggunakan simbol δ (tidak menggunakan d - diferensial) karena panas dan usaha, sebagaimana yang telah dibahas sebelumnya, bukanlah besaran keadaan, sedangkan δE_p hanya akan sama dengan μdN bila proses yang terjadi dapat balik. Bila semua proses yang terjadi adalah proses yang dapat balik, maka dapat dituliskan

$$dU = CdT - PdV + \mu dN$$

dengan C adalah kapasitas panas sistem untuk proses secara umum.

Soal 3.1 Energi dalam suatu gas diberikan oleh suatu fungsi

$$U = AT + BT^2$$

dengan A dan B adalah konstanta yang bernilai positif. Tunjukkan bahwa bila gas ini mengalami kompresi secara adiabatik, suhu gas tersebut akan meningkat.

Jawaban:

Kompresi adiabatik berarti selama proses $\delta Q = 0$. Kemudian kompresi berarti $\Delta V < 0$, berarti $\delta W = -pdV$ bernilai positif. Sehingga dari hukum pertama termodinamika

$$\Delta U = \delta Q + \delta W = \delta W = -pdV > 0$$

Dari persamaan $U = AT + BT^2$ maka

$$\Delta U = (A + 2BT)\Delta T > 0$$

Karena T selalu positif, dan A dan B bernilai positif maka $\Delta T > 0$.

■

Soal 3.2 Suatu gas sebanyak n mol diekspansikan dari volume V menjadi $2V$, dengan divariasi suhunya, serta selama proses selalu dijaga hubungan antara tekanan dan volumenya memenuhi $P = AV^2$, dengan A konstan. Kemudian suhunya diturunkan dengan menjaga volume konstan, sehingga tekanan gas kembali ke semula. Terakhir gas tersebut dikompresi pada tekanan konstan sehingga volumenya kembali ke V . Berapa total panas yang keluar atau masuk ke dalam sistem selama keseluruhan proses tersebut?

Jawaban:

Diagram proses adalah

Karena sistem kembali ke keadaan semula maka $\Delta U = 0$, dari hukum pertama termodinamika maka $\delta Q = -\delta W = PdV$. Sehingga

$$W = \int_1^2 PdV + \int_2^3 PdV + \int_3^1 PdV$$

Untuk proses 2-3 karena terjadi dengan volume konstan maka $\delta W =$

3.1 Kelestarian Energi - Hukum Pertama Termodinamika 67

0. Untuk proses 3-1 karena terjadi pada tekanan konstan maka $W = -P\Delta V = -P(V - 2V) = AV^3$. Sedangkan untuk proses 1-2,

$$W_{12} = -A \int_V^{2V} V^2 dV = -\frac{7A}{3}V^3.$$

Sehingga total usaha $W = -(4/3)AV^3$. Maka total panas $\delta Q = -\delta W = (4/3)AV^3$

■

Soal 3.3 Suatu sistem gas memiliki persamaan keadaaan

$$(p + b)v = kT$$

dan persamaan energi dalam

$$u = aT + bv + u_0$$

dengan a dan b suatu konstanta.

1. Carilah kapasitas panas per partikel pada volume konstan c_v .
2. Tunjukkan bahwa $c_p - c_v = k$.
3. Tunjukkan bahwa nilai

$$Tv^{k/c_v}$$

selalu konstan untuk proses adiabatik.

Jawaban:

1. Kapasitas panas per partikel pada volume konstan c_v .

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v = a$$

2.

$$c_P - c_V = \frac{\beta^2 T v}{\kappa}$$

Kemudian dari persamaan keadaan

$$v = \frac{kT}{(P+b)}$$

maka

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T = \frac{1}{(P+b)}$$

sehingga

$$c_P - c_V = \frac{v(P+b)}{T} = k$$

3. Dalam proses adiabatik $\delta Q = 0$, sehingga

$$du = -Pdv$$

$$a \, dT + b \, dv = - \left(\frac{kT}{v} - b \right) dv$$

$$a = c_V$$

$$c_V dT + \frac{kT}{v} dv = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{k}{c_V} \frac{dv}{v} = 0$$

$$d \ln \left(T v^{k/c_V} \right) = 0$$

sehingga

$$T v^{k/c_V}$$

selalu konstan.

■

3.2 Entropi dan Mesin Panas Carnot

Konsep entropi diperkenalkan dengan menunjukkan adanya besaran termodinamika pada suatu sistem yang menentukan dapat tidaknya suatu proses terjadi, walaupun hukum Termodinamika I berlaku. Hukum Termodinamika I, atau kelestarian energi mengharuskan tidak adanya proses yang menyebabkan munculnya energi dari ketiadaan atau hilangnya energi (menjadi hilang/tidak ada). Tapi masih ada besaran termodinamika lain yang menentukan apakah suatu proses dapat terjadi atau tidak walaupun proses tersebut memenuhi kelestarian energi. Sebagai contoh suatu sistem yang terdiri dari beban pemberat yang digantungkan dengan tali ke roda pemutar yang mengaduk suatu rotor. Ketika pemberat pada suatu ketinggian dibiarkan turun perlahan, maka gerakan pemberat akan menyebabkan tali bergerak memutar dan menyebabkan rotor dalam cairan berputar (lihat Gambar 1.2) yang menyebabkan naiknya suhu cairan. Tapi proses ini tidak dapat terjadi sebaliknya, pemberat ada di bawah, lalu cairan di silinder tiba-tiba turun suhunya menyebabkan rotor berputar balik, sehingga menarik tali dan menaikkan pemberat yang ada di bawah kembali ke posisi semulanya di atas. Karena itu pasti ada suatu besaran fisis yang dapat menjelaskan mengapa peristiwa pertama dapat terjadi sedangkan peristiwa kedua tidak terjadi, walaupun sama-sama memenuhi persamaan hukum Termodinamika I (kelestarian energi).

Mesin panas adalah alat yang mengubah energi dalam suatu bahan menjadi energi mekanik. Mesin panas akan memproses suatu bahan (biasanya berwujud gas) melalui suatu proses siklus. Siklus adalah suatu proses termodinamik dengan keadaan akhir prosesnya berakhir di keadaan awalnya (proses yang kembali ke keadaan awal). Ditinjau suatu mesin panas yang mengambil panas Q_t dari suatu wadah panas pada suhu tinggi T_t dan melepaskan panas Q_r kepada wadah pada suhu rendah T_r . Untuk satu siklus, tidak ada perubahan pada energi dalam (besaran keadaan tidak berubah untuk suatu siklus), sehingga berdasarkan hukum termodinamika pertama

usaha mekanik yang diberikan oleh mesin panas ini adalah

$$W = Q_t - Q_r$$

Pada diagram tekanan-volume (diagram $P - V$), usaha yang diberikan gas untuk suatu proses diberikan oleh luas area di bawah kurva $P - V$. Efisiensi termal dari suatu mesin panas didefinisikan sebagai rasio antara usaha yang diberikan terhadap panas yang diambil, sehingga

$$\epsilon \equiv \frac{W}{Q_t} = \frac{Q_t - Q_r}{Q_t} = 1 - \frac{Q_r}{Q_t}.$$

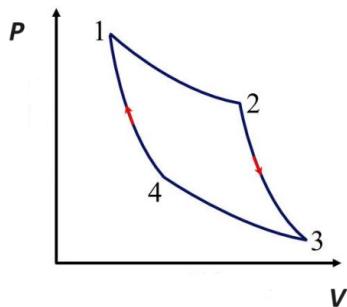
Sebagai kebalikan dari mesin panas adalah mesin pendingin yang dengan bantuan usaha kepada gas W , mengambil panas Q_r dari wadah yang dingin pada suhu T_r , dan membuang panas Q_t pada wadah panas pada suhu T_t . Kinerja mesin pendingin dideskripsikan oleh koefisien performa, yaitu rasio antara panas yang dibuang terhadap usaha yang dibutuhkan

$$\eta \equiv \frac{Q_r}{W} = \frac{Q_r}{Q_t - Q_r}$$

Salah satu mesin panas yang terpenting dalam termodinamika adalah mesin panas Carnot. Mesin ini adalah mesin ideal yang berupa suatu sistem yang mengalami proses siklus Carnot. Siklus Carnot dirancang sebagai siklus perandaian sebagai cara untuk memahami efisiensi maksimum suatu mesin yang mengkonversi panas menjadi energi mekanik. Sistem yang digunakan dalam siklus Carnot dapat menggunakan materi apapun, tetapi untuk memudahkan pemahaman akan digunakan gas ideal sebagai sistem pada siklus Carnot. Dua wadah panas bersuhu T_t dan T_r , dengan $T_t > T_r$ dihubungkan ke sistem pada dua saat (ketika menjalani proses isotermiknya). Gambar 3.1 menggambarkan suatu siklus Carnot pada diagram tekanan versus volume (P, V).

Detail proses dalam siklus Carnot adalah (lihat gambar 3.1).

1. Proses 1 - 2 adalah proses ekspansi isotermik, sistem mengambil panas Q_t pada suhu T_t , dan memberikan usaha W_{12} .



Gambar 3.1. Diagram siklus Carnot yang terdiri dari dua proses isotermik (proses 1-2 dan 3-4) dan dua proses adiabatik (proses 2-3 dan 4-1)

2. Proses 2 - 3 adalah proses ekspansi adiabatik, sistem memberikan usaha W_{23} .
3. Proses 3 - 4 adalah proses kompresi isotermik, sistem melepaskan panas Q_r pada suhu T_r , dan mendapatkan usaha W_{34} .
4. Proses 4 - 1 adalah proses kompresi adiabatik, sistem mendapat usaha W_{41} , dan sistem kembali ke keadaan asal.

Pada proses 1 - 2, karena isotermik maka besar usaha yang diberikan sama dengan panas yang diterima

$$Q_t = nRT_t \ln(V_2/V_1) \quad (3.3)$$

Demikian pula proses 3 - 4, karena isotermik maka usaha yang diterima sama dengan besarnya panas yang dilepaskan

$$Q_r = nRT_r \ln(V_4/V_3) \quad (3.4)$$

Kemudian untuk proses adiabatik berlaku PV^γ konstan dengan $\gamma = 5/3$ untuk gas ideal. Dengan menggunakan persamaan keadaan gas ideal, berlaku relasi berikut pada proses adiabatik

$$TV^{\gamma-1} = \text{konstan}$$

Ini berarti

$$T_t V_2^{\gamma-1} = T_r V_3^{\gamma-1} \quad (3.5)$$

dan

$$T_t V_1^{\gamma-1} = T_r V_4^{\gamma-1} \quad (3.6)$$

Dengan membagi pers. (3.5) dengan (3.6), maka akan diperoleh

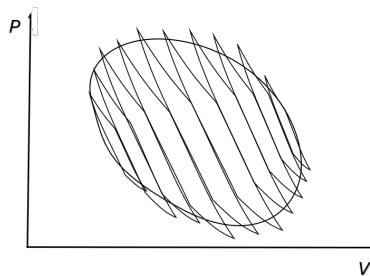
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

sehingga dari pers. (3.3) dan (3.4) diperoleh

$$-\frac{Q_r}{Q_t} = \frac{T_r}{T_t} \quad (3.7)$$

sehingga efisiensi mesin panas Carnot dan koefisien performa mesin pendingin Carnot adalah

$$e = 1 - \frac{T_r}{T_t}; \quad \eta = \frac{T_r}{T_t - T_r}.$$



Gambar 3.2. Diagram sembarang siklus yang dibagi-bagi menjadi banyak siklus Carnot. Semua garis proses yang ada di bagian dalam saling meniadakan, sehingga tersisa garis proses yang ada di batas terluar. Bila masing-masing siklus Carnotnya dibuat sangat kecil dan jumlahnya dibuat limit mendekati tak-hingga maka sembarang siklus dapat dianggap sebagai jumlah tak-hingga banyak siklus-siklus Carnot yang sangat kecil.

Perhatikan persamaan (3.7), untuk satu siklus Carnot berlaku

$$\frac{\Delta Q}{T} = \frac{Q_t}{T_t} + \frac{Q_r}{T_r} = 0.$$

Ini berarti dalam siklus Carnot, besaran $\Delta Q/T$ adalah besaran keadaan, karena perubahannya untuk satu siklus adalah nol. Karena sembarang siklus dapat dibagi-bagi menjadi tak-hingga banyak siklus-siklus Carnot yang sangat kecil (lihat gambar 3.2), maka apa yang berlaku pada siklus Carnot juga berlaku pada sembarang siklus, yaitu limit jumlah dari $\delta Q_{\text{dbl}}/T$ untuk sembarang siklus selalu sama dengan nol. Perhatikan bahwa dalam siklus Carnot proses masuk dan keluaranya panas terjadi pada proses isotermik sehingga prosesnya dapat balik (suhu sistem dan wadah panas sama). Karena itu relasi yang berlaku untuk sembarang siklus adalah untuk proses yang dapat balik. Untuk memudahkan penulisan, berikutnya dituliskan $\delta Q_{\text{dbl}} \equiv dQ$ dengan selalu mengingat bahwa dQ tidak bermakna Q akhir di kurangi Q awal, tetapi maknanya adalah jumlah panas yang keluar/masuk dalam proses yang dapat balik.

Secara matematis kesimpulan di atas dapat dituliskan sebagai,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Sehingga besaran dQ/T adalah suatu besaran keadaan sistem, karena itu didefinisikan suatu besaran keadaan yang disebut entropi, dengan simbol S , sebagai

$$dS \equiv \frac{dQ}{T}$$

dengan dQ adalah perpindahan panas dalam proses yang dapat balik.

3.3 Hukum Kedua Termodinamika

Dalam kebanyakan proses yang kita saksikan di alam, hampir-hampir semuanya adalah proses yang tidak dapat balik. Sebagai contoh misalkan kita punya sebuah wadah berisi gas pada suhu T yang berada dalam keadaan

kontak termal dengan suatu sumber panas pada suhu $T' > T$. Sumber panas adalah suatu obyek yang dapat memberi dan menerima panas dalam jumlah besar tanpa ada perubahan pada suhunya. Pada akhirnya wadah berisi gas tadi akan mencapai suhu yang sama dengan suhu sumber panas T' . Misalkan wadah dan sumber panas terisolasi dari lingkungan sekitarnya, maka hukum pertama termodinamika memastikan total energi wadah dan sumber panas tidak berubah. Tetapi proses tidak dapat dibalik, dari awalnya wadah dan sumber panas memiliki suhu T' kemudian perlahan wadah berisi gas memberikan panasnya ke sumber panas sampai akhirnya wadah berisi gas tadi memiliki suhu T semula yang lebih kecil dari T' .

Contoh lain, suatu wadah yang terisolasi berisi gas di separuh volumenya, dan separuh bagian lainnya dipisahkan dengan suatu dinding adalah vakuum. Kemudian dinding pemisah dirusak/dihilangkan sehingga gas kemudian mengisi seluruh wadah. Karena sistem terisolasi maka energi dalam sistem selalu konstan selama proses. Tetapi kita tidak pernah melihat peristiwa kebalikannya, yaitu gas yang sudah menempati seluruh volume wadah kemudian terpisah dengan sendirinya menempati hanya separuh volume wadah, sedangkan separuh lainnya menjadi vakuum.

Dalam kedua contoh di atas, peristiwa kebalikan tidak pernah kita amati walaupun tidak melanggar hukum pertama termodinamika. Ini menunjukkan adanya suatu hukum termodinamika lainnya, dan besaran termodinamika lainnya (selain energi) yang dapat menjelaskan mengapa proses kebalikan tidak dapat terjadi dalam kedua contoh kasus di atas. Besaran termodinamika tersebut adalah entropi dan aturan yang menjelaskan tidak dapatnya proses kebalikan terjadi adalah hukum kedua Termodinamika yang akan kita jelaskan berikut ini.

Entropi adalah besaran keadaan, maka untuk proses yang tak dapat balik, perubahan entropinya dapat dicari dengan mencari suatu proses dapat balik yang memiliki keadaan awal dan akhir yang sama dengan proses tak dapat balik yang ditinjau. Pada proses dapat balik, perubahan entropi total, yaitu perubahan entropi sistem dan lingkungannya adalah nol, karena untuk

setiap bagian prosesnya besar panas yang diberikan sistem ke lingkungan sama dengan besar panas yang diberikan lingkungan pada sistem ($\Delta Q_{\text{sistem}} = -\Delta Q_{\text{lingk}}$), dan selama proses sistem dan lingkungan memiliki suhu yang sama (proses isotermik agar dapat balik). Sehingga total perubahan entropi

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{\Delta Q_{\text{sistem}}}{T_{\text{sistem}}} + \frac{\Delta Q_{\text{lingk}}}{T_{\text{lingk}}} = 0.$$

Untuk proses yang tidak dapat balik, karena prosesnya tidak berada dalam keadaan kesetimbangan termal, maka ketika terjadi proses perpindahan panas suhu sistem dan lingkungan tidak sama, dan akibatnya total perubahan entropi akan selalu positif. Tinjau suatu perpindahan panas dari benda yang panas pada suhu T_t ke lingkungannya yang dingin pada suhu T_r (dengan $T_t > T_r$). Panas yang diberikan benda $-\Delta Q$ sama dengan panas yang diterima lingkungan ΔQ , sehingga

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{\Delta Q_{\text{sistem}}}{T_{\text{sistem}}} + \frac{\Delta Q_{\text{lingk}}}{T_{\text{lingk}}} = -\frac{\Delta Q}{T_t} + \frac{\Delta Q}{T_r} > 0.$$

Hasil di atas berlaku secara umum, yaitu perubahan entropi total untuk sembarang proses selalu positif, dan akan sama dengan nol bila prosesnya adalah proses dapat balik. Inilah pernyataan hukum Termodinamika kedua, yaitu total perubahan entropi untuk sembarang proses selalu lebih dari atau sama dengan nol. Secara matematis dituliskan sebagai

$$\Delta S_{\text{tot}} \geq 0.$$

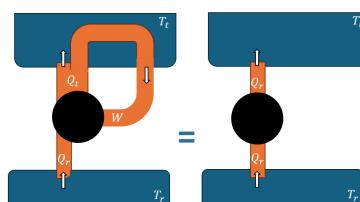
Persamaan di atas akan sama dengan nol khusus untuk proses yang dapat balik. Perhatikan bahwa pernyataan hukum Termodinamika kedua ini hanya benar untuk total perubahan entropi, jadi bisa saja perubahan entropi sistem bernilai negatif, asalkan perubahan entropi dari lingkungan (selain sistem) bernilai positif sedemikian sehingga totalnya selalu lebih dari atau sama dengan nol.

Pernyataan hukum termodinamika kedua di atas untuk total sistem dan lingkungan juga berlaku untuk sistem saja bila sistemnya adalah sistem terisolasi. Jadi hukum termodinamika kedua juga menyatakan bahwa untuk

suatu sistem yang terisolasi perubahan entropi yang terjadi adalah nol atau positif. Perubahan entropi nol terjadi bila proses yang berlangsung adalah proses yang dapat balik pada sistem yang terisolasi. Selain itu maka perubahan entropinya akan lebih besar dari nol. Perhatikan pula bahwa pernyataan $\Delta S = 0$ dan $\Delta S > 0$ masing-masing berbeda keadaan akhir dan keadaan awalnya. Sebab sebagai suatu besaran keadaan, perubahan entropi hanya bergantung pada keadaan akhir dan keadaan awal, sehingga tidak mungkin yang satu bernilai nol sedangkan yang satu lagi bernilai positif. Jadi dua proses, proses dapat balik dan proses tak dapat balik yang disebutkan di atas adalah untuk proses yang berbeda.

Hukum kedua Termodinamika dapat juga dinyatakan dalam beberapa cara yang berbeda. Di masa lalu beberapa ilmuwan menyatakan hukum termodinamika kedua ini dalam bentuk yang terkait dengan mesin panas ataupun mesin pendingin, misalnya

1. Kelvin-Planck: Tidak ada mesin panas yang bekerja dalam siklus yang mengambil panas dari suatu wadah dan mengubah seluruhnya menjadi usaha
2. Clausius: Tidak ada mesin pendingin yang bekerja mengambil panas dari wadah dingin dan memindahkannya ke wadah panas tanpa memerlukan adanya usaha.



Gambar 3.3. Gabungan mesin pendingin Carnot dengan mesin panas yang melanggar pernyataan Kelvin-Planck setara dengan mesin yang melanggar pernyataan Clausius.

Mesin panas yang melanggar pernyataan Kelvin-Planck yang menya-

lurkan usahanya ke mesin pendingin Carnot biasa akan setara dengan mesin pendingin yang melanggar pernyataan Clausius (lihat ilustrasi gambar 3.3). Demikian pula, mesin pendingin yang melanggar pernyataan Clausius yang mengambil buangan panas dari mesin panas Carnot biasa akan setara dengan mesin panas yang melanggar pernyataan Kelvin-Planck. Jadi kedua pernyataan Kelvin-Planck dan Clausius di atas setara.

Mesin pendingin yang melanggar pernyataan Clausius akan memiliki perubahan entropi sama dengan perubahan entropi wadah dingin yang lebih negatif dari perubahan entropi wadah panas, sehingga total perubahan entropinya negatif. Sehingga pernyataan Clausius setara dengan pernyataan perubahan entropi total selalu positif atau nol. Demikian juga mesin panas yang melanggar pernyataan Kelvin-Planck akan memiliki perubahan entropi total sama dengan perubahan entropi wadah panas yang bernilai negatif. Jadi pernyataan Kelvin-Planck juga setara dengan pernyataan perubahan entropi total selalu positif atau nol.

Sebagai tambahan, karena hukum termodinamika kedua, maka tidak ada mesin panas yang memiliki efisiensi 100 %. Karena untuk mendapatkan efisiensi 100 % maka $W = Q_t$ yang berarti $Q_r = 0$ dan mesin yang memenuhi ini sama dengan mesin yang melanggar pernyataan Kelvin-Planck.

Untuk wadah panas dan wadah dingin dengan suhu tertentu, mesin panas Carnot adalah mesin panas yang memiliki efisiensi tertinggi. Demikian juga untuk wadah panas dan wadah dingin dengan suhu tertentu, mesin pendingin Carnot adalah mesin pendingin dengan koefisien performa tertinggi. Sebagai buktinya, diandaikan ada mesin panas X yang memiliki efisiensi yang lebih tinggi dari mesin Carnot untuk kedua suhu wadah panas T_t dan dingin T_r . Untuk usaha yang sama, maka

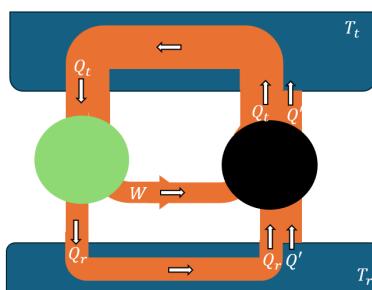
$$W = Q_t - Q_r = Q_{ct} - Q_{cr}$$

dengan Q_t adalah panas yang diambil mesin X dan Q_{ct} adalah panas yang diambil mesin Carnot dari wadah panas T_t , Q_r adalah panas yang dibuang mesin X dan Q_{cr} adalah panas yang dibuang mesin Carnot ke wadah dingin

T_r . Bila efisiensi X lebih besar maka

$$e = \frac{W}{Q_t} > \frac{W}{Q_{ct}}$$

berarti $Q_{ct} > Q_t$, atau dapat ditulis $Q_{ct} = Q_t + Q'$, dan $Q_{cr} = Q_r + Q'$. Sehingga bila usaha yang dihasilkan mesin panas X diberikan ke mesin Carnot yang dibalik (menjadi mesin pendingin), maka secara total gabungan dua mesin ini menghasilkan mesin yang mengambil panas Q' dari wadah T_r dan membawa seluruhnya tanpa ada usaha ke wadah T_t (lihat ilustrasi gambar 3.4). Ini bertentangan dengan pernyataan Clausius. Jadi tidak ada mesin yang lebih efisien dari mesin panas Carnot.



Gambar 3.4. Gabungan mesin panas X dengan mesin Carnot yang dibalik (pendingin) setara dengan mesin yang melanggar pernyataan Clausius.

Hukum kedua Termodinamika dapat dijelaskan secara mikroskopik melalui konsep Teori Kinetik Gas. Pernyataan Kelvin-Planck dapat dijelaskan karena secara mikroskopik, ketika partikel gas menumbuk piston (untuk memberikan usaha ke piston) tidak mungkin akan memberikan seluruh energi kinetiknya ke piston. Tumbukan yang seluruh energi kinetik partikel diserahkan ke benda lain hanya terjadi bila tumbukannya adalah tumbukan hadap-hadapan lenting sempurna dan massa partikel sama dengan benda yang ditumbuknya. Hal seperti ini tidak mungkin terjadi antara partikel-partikel gas dengan dinding piston, karena massanya pasti tidak

sama (massa piston sangat besar dibanding massa partikel-partikel gas, arah gerak partikel acak, dan tumbukannya tidak lenting sempurna).

Hukum kedua Termodinamika juga dapat dijelaskan secara mikroskopik melalui konsep Mekanika Statistik. Bila semua kemungkinan keadaan mikroskopik sistem dengan energi yang sama dapat terwujud dengan probabilitas yang sama, maka keadaan makroskopik yang terwujud adalah keadaan makroskopik yang terkait dengan jumlah keadaan yang terbanyak. Misalnya untuk wadah yang berisi separuh gas dan separuh vakuum, pada kondisi ini posisi yang bisa ditempati sebuah partikel gas terbatas di separuh volume wadah. Tetapi setelah dinding pembatas dihilangkan maka seluruh volume wadah dapat ditempati partikel. Sehingga keadaan mikroskopik yang mungkin dimiliki partikel lebih banyak, sehingga secara makroskopik keadaan yang terwujud adalah keadaan yang terakhir ini.

3.4 Entropi Gas Ideal

Entropi sistem tertutup gas ideal dapat dihitung dengan menggunakan persamaan hukum Termodinamika pertama dan kedua, yaitu dengan $\delta Q = TdS$ maka

$$dU = TdS - PdV$$

Untuk gas ideal $U = \frac{3}{2}NkT$ dan $P = NkT/V$ sehingga

$$\frac{3}{2}NkdT = TdS - \frac{NkT}{V}dV$$

yang dapat diintegralkan terhadap entropi,

$$\int_{S_0}^S dS = \frac{3}{2} \int_{T_0}^T \frac{Nk}{T} dT + \int_{V_0}^V \frac{Nk}{V} dV$$

atau

$$S = S_0 + Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right] \quad (3.8)$$

dengan menggunakan $V = NkT/P$, entropi gas ideal dapat dinyatakan dalam variabel tekanan dan suhu sebagai

$$S = S_0 + Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P} \right] \quad (3.9)$$

3.5 Aplikasi Hukum Pertama dan Kedua Termodinamika

Pada bagian ini kita akan menjabarkan beberapa relasi yang dapat diperoleh dari hukum pertama dan kedua Termodinamika. Untuk memudahkan, di bagian ini kita akan membagi semua besaran ekstensif dengan besaran ekstensif lain yaitu massa, mol, atau jumlah partikel. Sehingga semua relasi yang diperoleh berikut ini selalu dinyatakan dalam besaran intensif. Untuk mengetahui besaran ekstensif pembagi yang digunakan, dapat diketahui dari satuan yang digunakan. Tetapi relasi persamaan yang didapatkan tetap independen terhadap besaran ekstensif pembagi yang digunakan. Di sini kita hanya akan meninjau sistem dengan variabel keadaan (P, v, T) , dan karena adanya persamaan keadaan, hanya dua variabel keadaan yang merupakan variabel bebas.

Hukum Termodinamika pertama menyatakan untuk sistem dengan variabel keadaan (P, v, T)

$$du = \delta q + \delta w \quad (3.10)$$

Untuk sistem yang dapat balik usaha yang dilakukan oleh ataupun dikerjakan sistem dapat dituliskan sebagai $\delta w = -Pdv$ (proses dapat balik), dan panas yang masuk atau keluar sistem dapat dituliskan sebagai $\delta q = cdT$ (proses dapat balik) dengan c adalah kapasitas panas jenis (per jumlah partikel atau mol sistem). Bila digunakan hukum Termodinamika kedua maka panas yang keluar atau masuk sistem pada proses yang dapat balik dapat dituliskan sebagai $\delta q = Tds$, sehingga gabungan hukum Termodinamika pertama dan

hukum Termodinamika kedua menghasilkan relasi

$$Tds = du + Pdv \quad (3.11)$$

3.5.1 Sistem bervariabel keadaan volume dan suhu

Kita tinjau energi dalam (per jumlah partikel) sistem sebagai fungsi dari volume dan suhu $u(v, T)$, sehingga perubahan energi dalam sistem dapat dituliskan sebagai

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \quad (3.12)$$

Dengan menggunakan Persamaan (3.10) maka didapatkan

$$\delta q = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right) dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \quad (3.13)$$

Untuk proses dengan volume konstan (proses isokhorik) $dv = 0$ maka $\delta q = c_v dT$ dengan kapasitas panas jenisnya adalah kapasitas panas jenis pada volume konstan c_v , sehingga persamaan di atas menjadi

$$c_v dT_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT_v \quad (3.14)$$

atau

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v, \quad (3.15)$$

Sehingga Persamaan (3.13) dapat dituliskan sebagai

$$\delta q = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right) dv + c_v dT \quad (3.16)$$

Untuk proses dengan tekanan konstan (proses isobarik) maka kapasitas panas jenisnya adalah kapasitas panas jenis pada tekanan konstan c_P , $\delta q = c_P dT$ sehingga Persamaan (3.16) dapat dituliskan sebagai

$$c_P dT_P = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right) dv_P + c_v dT_P \quad (3.17)$$

atau

$$(c_P - c_v) dT_P = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right) dv_P \quad (3.18)$$

atau

$$c_P - c_v = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (3.19)$$

Untuk sistem gas ideal, energi dalam per partikelnya hanya bergantung pada suhu, sehingga

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0,$$

dan

$$c_P - c_v = P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = k. \quad (3.20)$$

Tetapi untuk sembarang sistem secara umum energi dalam dapat bergantung pada volume. Dengan menggunakan relasi matematik di (1.4) dapat diperoleh

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = -c_v \eta$$

dengan η disebut sebagai koefisien Joule, yang didefinisikan sebagai

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u$$

Koefisien Joule diperoleh melalui eksperimen, dengan variasi suhu sistem terhadap perubahan volume pada kondisi energi dalam sistem konstan.

Untuk proses dengan suhu konstan (proses isotermal) $dT = 0$, panas yang keluar atau masuk sistem tidak dituliskan sebagai $dq = cdT$ karena kapasitas panas jenisnya harus tak hingga untuk sembarang panas yang masuk atau keluar sistem. Dengan kata lain kapasitas panas jenis pada proses isotermal tidak didefinisikan.

Untuk proses adiabatik, tidak ada panas yang keluar atau masuk sistem, sehingga $\delta q = 0$ dan Persamaan (3.16) menjadi

$$\left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right) dv_s + c_v dT_s = 0 \quad (3.21)$$

dengan subskrip s maknanya proses dengan entropi konstan. Diperoleh relasi berikut ini

$$c_v = - \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s \quad (3.22)$$

Dari hukum Termodinamika kedua, untuk sistem yang dapat balik $\delta q = Tds$, sehingga

$$du = Tds - Pdv \quad (3.23)$$

Persamaan di atas adalah kombinasi dari hukum pertama dan kedua Termodinamika. Walaupun dijabarkan dari kasus untuk sistem dengan proses yang dapat balik, tetapi dalam bentuknya di Persamaan (3.23), berupa relasi antara besaran-besaran keadaaan, keberlakuannya tidak lagi bergantung pada proses, karena relasi antara besaran-besaran keadaan tidak bergantung pada proses. Persamaan (3.23), berlaku untuk sembarang perubahan keadaan Termodinamika, atau untuk sembarang keadaan awal dan akhir tanpa memandang bentuk proses antara kedua keadaan tadi.

Dengan beberapa manipulasi matematika, Persamaan (3.23) dapat memberikan relasi suatu derivatif parsial dinyatakan dalam derivatif parsial, parameter, besaran atau koefisien yang lainnya. Derivatif parsial suatu besaran keadaan terhadap suatu besaran keadaan yang lain menggambarkan laju perubahan besaran tersebut terhadap besaran keadaan yang lainnya (dengan variabel keadaan selainnya konstan). Untuk sistem P, v, T semua derivatif parsial dapat dituliskan sebagai relasi dalam koefisien ekspansi termal, koefisien kompresibilitas isotermal dan koefisien kompresibilitas adiabatik, kapasitas panas, dan variabel-variabel keadaan (P, v, T) . Karena persamaan keadaan, dari tiga variabel keadaan P, v , dan T , kita cukup memilih dua variabel keadaan sebagai variabel bebas.

Rapat entropi s , sebagai fungsi dari volume dan suhu $s(v, T)$, diferensialnya dapat dituliskan sebagai

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT \quad (3.24)$$

Sehingga dengan menggunakan (3.23) didapatkan

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T + P \right] dv + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v - T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right] dT = 0$$

Karena v dan T adalah variabel bebas, maka diperoleh

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T} \quad (3.25)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] \quad (3.26)$$

Sebagai besaran keadaan maka ds adalah diferensial eksak, sehingga derivatif parsialnya terhadap v dan T tidak bergantung pada urutannya, sehingga

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right)_v = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right]$$

dan dengan menyamakan kedua relasi di atas didapatkan

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right) = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right]$$

yaitu

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \quad (3.27)$$

Dengan menggunakan definisi dari koefisien ekspansi termal dan koefisien kompresibilitas isotermal, diperoleh

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{T\beta}{\kappa} - P \quad (3.28)$$

Dari Persamaan (3.19) dan relasi (3.28) didapatkan

$$c_p - c_v = \frac{T\beta^2 v}{\kappa} \quad (3.29)$$

yang nilainya selalu positif, sehingga c_p selalu lebih besar daripada c_v . Karena β dan κ hanya bergantung pada persamaan keadaan sistem, maka

persamaan di atas menunjukkan bahwa selisih antara panas jenis pada tekanan dan volume konstan hanya bergantung pada persamaan keadaan sistem, tidak bergantung pada keadaan energi sistem.

Dengan menggunakan relasi (3.27), Persamaan (3.26) dapat dituliskan sebagai

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3.30)$$

Dengan memakai Persamaan (3.24), (3.25), dan (3.30) kita dapatkan relasi diferensial entropi

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (3.31)$$

Persamaan di atas ini dapat dipakai untuk mencari perubahan entropi melalui informasi mengenai kapasitas panas dan persamaan keadaan (relasi P, V, T).

Karena entropi adalah diferensial eksak, maka diperoleh

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

atau

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V.$$

Jadi ketergantungan kapasitas panas pada volume konstan, terhadap volume bergantung pada persamaan keadaan sistem. Bila tekanan hanya merupakan fungsi linear dari suhu, maka C_V tidak akan bergantung pada volume.

Energi dalam sistem dapat diperoleh melalui persamaan (3.12), (3.15), dan (3.27)

$$du = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \quad (3.32)$$

3.5.2 Sistem bervariabel keadaan tekanan dan suhu

Berikut ini kita akan mencari relasi diantara derivatif-derivatif parsial dengan menggunakan tekanan dan suhu sebagai variabel bebasnya. Untuk itu

sebelumnya kita harus mengubah persamaan hukum termodinamika pertama agar tekanan dan suhu menjadi variabel alaminya. Ini dapat dilakukan dengan menggunakan besaran entalpi yang didefinisikan sebagai

$$H = U + PV$$

atau dalam bentuk besaran intensifnya (per jumlah mol atau jumlah partikel)

$$h = u + Pv$$

sehingga $du = dh - Pdv - vdp$, dan Persamaan (3.11) menjadi

$$dq = dh - vdp = Tds$$

Entalpi sebagai fungsi dari tekanan dan suhu $h(P, T)$ memiliki diferensial

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT \quad (3.33)$$

Sehingga dapat dituliskan

$$dq = \left(\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right) dP + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT \quad (3.34)$$

Untuk proses dengan tekanan konstan (proses isobarik) maka $dq = c_P dT$ dan $dP = 0$, sehingga persamaan di atas menjadi

$$c_P dT_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT_P \quad (3.35)$$

atau

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P,$$

Sehingga Persamaan (3.34) dapat dituliskan sebagai

$$dq = \left(\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right) dP + c_P dT \quad (3.36)$$

Untuk proses dengan volume konstan (proses isokhorik) maka $dq = c_v dT$ sehingga Persamaan (3.36) dapat dituliskan sebagai

$$c_v dT_v = \left(\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right) dP_v + c_P dT_v \quad (3.37)$$

atau

$$(c_P - c_v) dT_v = - \left(\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right) dP_v \quad (3.38)$$

atau

$$c_P - c_v = - \left(\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (3.39)$$

Untuk sistem gas ideal, entalpi per partikelnya, $h = u + Pv = \frac{5}{2}kT$, hanya bergantung pada suhu, sehingga

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0,$$

dan

$$c_P - c_v = v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = k \quad (3.40)$$

Tetapi untuk sembarang sistem secara umum entalpi dapat bergantung pada tekanan. Dengan menggunakan relasi matematik di (1.4) dapat diperoleh

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = -c_P \mu_J$$

dengan μ_J disebut sebagai koefisien Joule-Thompson, yang didefinisikan sebagai

$$\mu_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

Koefisien Joule-Thompson diperoleh melalui eksperimen, dengan variasi suhu sistem terhadap perubahan tekanan pada kondisi entalpi sistem konstan.

Untuk proses dengan suhu konstan (proses isotermal) $dT = 0$, Persamaan (3.16) dapat dituliskan dalam bentuk panas yang keluar atau masuk sistem sebagai

$$dq_T = \left(\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right) dP_T \quad (3.41)$$

Untuk proses adiabatik, tidak ada panas yang keluar atau masuk sistem, sehingga $dq = 0$ dan Persamaan (3.36) menjadi

$$\left(\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right) dP_s + c_P dT_s = 0 \quad (3.42)$$

sehingga diperoleh relasi berikut ini

$$c_P = - \left(\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s \quad (3.43)$$

Dengan meninjau entropi sebagai fungsi dari tekanan dan suhu, dapat dituliskan

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT \quad (3.44)$$

Sehingga dengan menggunakan (3.34) dan $dq = Tds$ didapatkan

$$\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T - v \right] dP + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \right] dT = 0$$

Karena P dan T adalah variabel bebas maka didapatkan,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \frac{c_P}{T} \quad (3.45)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right] \quad (3.46)$$

Sebagai besaran keadaan maka ds adalah diferensial eksak, sehingga derivatif parsialnya terhadap P dan T tidak bergantung pada urutannya, sehingga

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial P \partial T} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \right)_P = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 h}{\partial T \partial P} \right) - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right]$$

dan dengan menyamakan kedua relasi di atas didapatkan

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial P \partial T} \right) = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 h}{\partial T \partial P} \right) - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right]$$

yaitu

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v$$

atau

$$\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

Dari sini, Persamaan (3.46) dapat dituliskan sebagai

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (3.47)$$

Dengan memakai Persamaan (3.24), (3.25), dan (3.45) kita dapatkan relasi diferensial untuk entropi sebagai

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \quad (3.48)$$

Persamaan di atas dapat dipakai untuk mencari perubahan entropi melalui informasi mengenai kapasitas panas dan persamaan keadaan (relasi P, v, T).

Karena entropi adalah diferensial eksak, maka berlaku

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{c_P}{T}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right)_P$$

atau

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P.$$

Jadi ketergantungan kapasitas panas pada tekanan konstan, terhadap tekanan bergantung pada persamaan keadaan sistem. Bila volume sistem hanya merupakan fungsi linear dari suhu, maka c_P tidak akan bergantung pada tekanan.

3.5.3 Sistem bervariabel keadaan tekanan dan volume

Berikut ini kita akan mencari relasi diantara derivatif-derivatif parsial dengan menggunakan tekanan dan volume sebagai variabel bebasnya. Untuk itu sebelumnya kita harus mengubah persamaan hukum termodinamika pertama

agar tekanan dan volume menjadi variabel alaminya. Kita mulai dari energi dalam sebagai fungsi dari suhu dan volume seperti pada persamaan (3.12)

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \quad (3.49)$$

Dengan meninjau suhu sebagai fungsi dari tekanan dan volume,

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP$$

maka diferensial energi dalam di persamaan (3.49) dapat dituliskan sebagai

$$du = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P \right) dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP \quad (3.50)$$

Bila energi dalam ditinjau sebagai fungsi dalam tekanan dan volume, dapat dituliskan sebagai

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P dv + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v dP \quad (3.51)$$

Dengan membandingkan (3.50) dan (3.51) kita dapatkan

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P &= \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P \\ \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v \end{aligned} \quad (3.52)$$

Relasi di atas sebenarnya dapat diperoleh dari persamaan (1.5) dan (1.6).

Dari hukum Termodinamika pertama

$$du = \delta q - Pdv = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P dv + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v dP$$

Karena $u = h - Pv$ maka

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P = \left(\frac{\partial(h - Pv)}{\partial v} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_P - P$$

sehingga

$$\delta q - Pdv = \left(\left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_P - P \right) dv + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v dP$$

atau

$$\delta q = \left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_P dv + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v dP = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP$$

Untuk sistem adiabatik $\delta q = 0$, maka diperoleh relasi

$$c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv_s + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP_s = 0$$

atau

$$c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv_s = -c_v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s$$

atau

$$c_P \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = c_v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s$$

Dari sini dapat diperoleh relasi kompresibilitas adiabatik dengan kompresibilitas isotermal

$$\kappa_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s = -\frac{1}{v} \frac{c_v}{c_P} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{\kappa_T}{\gamma} \quad (3.53)$$

dengan $\gamma = c_P/c_v$.

Beberapa relasi yang dapat diperoleh langsung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = \frac{c_v \kappa}{T \beta}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = \frac{c_P}{T v \beta}$$

Dari kedua relasi di atas dapat dituliskan persamaan diferensial untuk entropi

$$ds = \frac{c_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv + \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP \quad (3.54)$$

Soal 3.4 Tunjukkan bahwa selisih antara kompresibilitas isotermal dan kompresibilitas adiabatik diberikan oleh

$$\kappa - \kappa_s = \frac{T\beta^2 v}{c_p}$$

Jawaban:

Dengan menggunakan relasi berikut

$$\left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_y = \left. \frac{\partial w}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y + \left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_z$$

Maka

$$-\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_P \left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T - \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_s$$

atau

$$\kappa - \kappa_s = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_P \left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T$$

Karena

$$\left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_P = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_P = v\beta \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_P$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_P = 1/\left(\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P \right) = \frac{T}{c_p}$$

dan

$$\left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T = -\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P = -v\beta$$

Sehingga didapatkan

$$\kappa - \kappa_s = \frac{v\beta^2 T}{c_p}$$

■

3.5.4 Aplikasi persamaan $T ds$

Dari persamaan (3.31), (3.48), dan (3.54) dapat kita tuliskan tiga diferensial yang terkait dengan perubahan panas $\delta q = T ds$,

$$Tds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (3.55)$$

$$Tds = c_P dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (3.56)$$

$$Tds = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP \quad (3.57)$$

Dengan menggunakan ketiga persamaan Tds di atas, sembarang sistem yang diketahui persamaan keadaannya dan kapasitas panasnya, dapat dicari perubahan entropinya ataupun panas yang masuk-keluar sistem, pada berbagai perubahan variabel keadaaan: suhu, volume, dan/atau tekanan.

Kita akan meninjau aplikasi persamaan-persamaan Tds pada sistem gas real yang mengikuti persamaan Van der Waals

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

Persamaan Van der Waals lebih mudah dianalisa bila dinyatakan dalam fungsi volume dan suhu,

$$P = \frac{kT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}$$

Dari persamaan keadaan di atas dengan mudah dapat diperoleh

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \frac{2a}{v^3} - \frac{kT}{(v - b)^2} \quad (3.58)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{k}{(v - b)} \quad (3.59)$$

dan

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{k}{(v - b)} \left[\frac{2a}{v^3} - \frac{kT}{(v - b)^2} \right]^{-1}$$

Sehingga koefisien ekspansi termal dan koefisien kompresibilitas isotermal untuk gas Van der Waals diberikan oleh

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{kv^2(v - b)}{kTv^3 - 2a(v - b)^2}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{v^2(v-b)^2}{kTv^3 - 2a(v-b)^2} = \frac{\beta(v-b)}{k}$$

Dari persamaan (3.59) kita dapatkan

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v = 0$$

sehingga untuk sistem gas Van der Waals, kapasitas panas pada volume konstan tidak bergantung pada volume.

Dari persamaan Tds di (3.55) dan (3.59) kita dapatkan

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{k}{(v-b)} dv$$

Bila kapasitas panas pada volume konstan bukan fungsi dari suhu maka entropi sistem gas Van der Waals dapat dituliskan sebagai

$$s = s_0 + c_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + k \frac{\ln(v-b)}{\ln(v_0-b)}$$

Energi dalam dapat diperoleh dari persamaan (3.32)

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

Untuk gas Van der Waals,

$$\left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] = \left[\frac{kT}{(v-b)} - P \right] = \frac{a}{v^2}$$

Bila kapasitas panas pada volume konstan bukan fungsi dari suhu maka energi dalam sistem gas Van der Waals dapat dituliskan sebagai

$$u = u_0 + c_v(T - T_0) + a \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v} \right)$$

Terakhir untuk selisih kapasitas panas pada tekanan dan volume konstan diberikan oleh persamaan (3.29)

$$c_P - c_v = \frac{T\beta vk}{(v-b)} = \frac{Tk^2v^3}{kTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

Soal 3.5 Suatu sistem gas Van der Waals energi dalamnya diberikan oleh

$$u = c_v T + \frac{a}{v} + C_0$$

dengan u, v, c_v adalah energi dalam, volume dan kapasitas panas per mol, a adalah konstanta dari persamaan keadaan Van der Waals dan C_0 suatu konstanta. Carilah untuk sistem gas Van der Waals ini, nilai

1. koefisien Joule η ,

$$\eta = \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_u$$

2. koefisien Joule-Thompson μ_J ,

$$\mu_J = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_h.$$

Jawaban:

1. Koefisien Joule

$$\eta = \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_u = -\frac{1}{c_v} \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T$$

dengan

$$\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = T \left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T - \frac{a}{v^2}$$

$$\left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right|_v$$

Untuk gas Van der Waals

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

sehingga

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \Big|_v = 0.$$

maka

$$\eta = \frac{a}{c_v v^2}$$

2. Koefisien Joule-Thompson

$$\mu = \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_h = -\frac{1}{c_P} \frac{\partial h}{\partial P} \Big|_T$$

dengan $h = u + Pv$

$$\frac{\partial h}{\partial P} \Big|_T = \frac{\partial h}{\partial v} \Big|_T \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T = -v\kappa \left(\frac{\partial u}{\partial v} \Big|_T + P \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T + v \right)$$

$$\frac{\partial h}{\partial P} \Big|_T = -v\kappa \left(-\frac{a}{v^2} - vP\kappa + v \right)$$

sehingga

$$\eta = \frac{v\kappa}{c_P} \left(-\frac{a}{v^2} - vP\kappa + v \right)$$

$$\kappa = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T \right)^{-1}$$

dengan

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

■

3.6 Prinsip Caratheodory

Untuk sistem dengan variabel keadaan bebasnya hanya dua, dapat ditunjukkan melalui konsep diferensial eksak bahwa suatu diferensial tidak eksak dapat dijadikan diferensial eksak dengan mencari suatu fungsi pengali yang menyebabkan besaran baru yang terbentuk menjadi diferensial eksak. Mi-

salkan kita memiliki fungsi $g(x,y)$ sebagai fungsi dari x dan y , dengan diferensialnya

$$dg(x,y) = g_1(x,y)dx + g_2(x,y)dy \quad (3.60)$$

dan dg bukan diferensial eksak. Persamaan (3.60) dapat dikalikan dengan suatu faktor pengali, untuk membuatnya menjadi suatu fungsi baru yang diferensial eksak. Misalkan faktor pengalinya $f(x,y)$ sedemikian sehingga

$$f(x,y)dg(x,y) = f(x,y)g_1(x,y)dx + f(x,y)g_2(x,y)dy \quad (3.61)$$

Maka syarat supaya fungsi baru yang terbentuk bersifat diferensial eksak, harus dipenuhi

$$\frac{\partial f(x,y)g_1(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial f(x,y)g_2(x,y)}{\partial x} \quad (3.62)$$

Untuk sistem dengan dua variabel bebas, misalnya volume V dan energi dalam yang hanya bergantung pada suhu T , energi panas yang dilepaskan/diterima sistem dapat diubah menjadi diferensial eksak (menjadi suatu besaran keadaan) dengan menggunakan faktor pengali $(1/T)$. Dari persamaan panas yang dilepaskan/diterima sistem (hukum termodinamika I)

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{\text{dbl}}}{T} = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (3.63)$$

Untuk sistem dengan lebih dari dua variabel bebas, cara matematika yang dijabarkan di paragraf sebelumnya tidak dapat dilakukan. Tetapi mekanisme siklus Carnot tetap masih dapat dilakukan untuk sistem dengan sembarang jumlah variabel bebas. Sehingga bila sistem kemudian dipasangkan di siklus Carnot, yaitu dihubungkan dengan dua bak panas dengan suhu T_1 dan T_2 kemudian dilakukan proses Carnot: proses ekspansi isotermik - ekspansi adiabatik - kompressi isotermik - kompressi adiabatik, hingga kembali ke keadaan awal. Maka besaran panas yang diterima ataupun dilepaskan ke kedua bak panas secara dapat balik, selalu memenuhi relasi

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}, \quad (3.64)$$

sehingga besaran $\delta Q_{\text{dbl}}/T$ selalu dapat dijadikan sebagai besaran keadaan, yang tidak lain adalah entropi. Jadi entropi selalu dapat didefinisikan pada sistem dengan sembarang jumlah variabel keadaan bebas. Perlu diperhatikan, berbeda dengan sistem dengan hanya dua variabel bebas, sistem dengan lebih dari dua variabel bebas tidak memiliki satu proses Carnot yang unik antara dua suhu bak panas. Ada tak hingga banyak proses Carnot untuk sistem bervariabel bebas lebih dari dua. Hal ini bisa dipahami sebagai berikut. Andaikan kita memiliki sistem dengan variabel bebas (X_1, X_2, T) dan persamaan TdS nya

$$TdS = dU + X_1 dY_1 + X_2 dY_2$$

dengan X_1, X_2 dan Y_1, Y_2 adalah pasangan besaran ekstensif dan intensif. Dalam sistem koordinat (X_1, X_2, T) keadaan dengan nilai entropi konstan akan berupa suatu permukaan, karena dari

$$dU + X_1 dY_1 + X_2 dY_2 = 0$$

maka salah satu variabel bebas akan dapat dinyatakan dalam dua variabel bebas lainnya (Perhatikan, secara umum energi dalam U dapat bergantung pada tiga variabel bebas, tapi minimal akan bergantung pada suhu T). Suatu proses Carnot dapat mulai dari satu titik di permukaan isotermik dengan nilai suhu T_1 yang juga berada pada permukaan isentropik dengan entropi S_1 , kemudian dilakukan ekspansi isotermik di permukaan isotermik ini ke titik dengan entropi lebih tinggi S_2 . Karena perpotongan antara permukaan isotermik dan isentropik berupa suatu kurva (perpotongan dua permukaan berdimensi dua secara umum berupa suatu kurva berdimensi satu) maka ada tak hingga banyak titik berentropi S_2 yang dapat dituju. Berikutnya untuk proses ekspansi adiabatik (isentropik) dari titik bersuhu T_1 ke titik bersuhu $T_2 < T_1$ di permukaan isentropik S_2 juga dapat dilakukan dalam banyak cara, karena titik yang memiliki suhu T_2 di permukaan isentropik S_2 berupa suatu kurva. Demikian seterusnya, hingga sistem kembali ke keadaan awal, dapat ditempuh melalui banyak lintasan proses. Walaupun prosesnya

tidak unik dan bisa sangat banyak, tetapi relasi (3.64) selalu berlaku. Untuk sistem dengan jumlah variabel bebas sejumlah m permukaan isentropik dan isotermiknya akan berupa permukaan berdimensi $m - 1$, dan perpotongan permukaan isentropik dan isotermiknya akan berdimensi $m - 2$. Argumen di atas juga akan berlaku dan akan ada tak hingga banyak proses siklus Carnot antara dua bak panas bersuhu T_1 dan T_2 .

Bila kita membatasi diri hanya pada proses adiabatik (sistem terisolasi), maka dari suatu titik di permukaan dengan entropi tertentu S , dari hukum termodinamika II ($dS > 0$) kita hanya dapat menuju ke titik-titik di sebelah satu sisi dari permukaan entropi S . Untuk titik-titik di belakang permukaan entropi tadi (untuk titik dengan nilai entropi lebih rendah dari S), tidak ada proses adiabatik yang dapat membawa sistem ke keadaan tersebut (bila ada maka hukum termodinamika II akan terlanggar). Pernyataan ini dikenal juga sebagai prinsip Caratheodory, yaitu di sekitar suatu titik kesetimbangan termal, ada titik-titik kesetimbangan termal lain yang tidak pernah dapat dicapai dengan menggunakan proses adiabatik apapun.

3.7 Relasi Euler

Kita mulai dari pernyataan hukum termodinamika pertama untuk sistem yang dideskripsikan oleh entropi, volume dan jumlah partikel (S, V, N). Bila jumlah partikel dalam sistem dapat berubah, maka energi dalam sistem juga dapat berubah dengan berubahnya jumlah partikel N . Kita juga dapat mengganti jumlah partikel dengan jumlah mol atau massa sistem, kesemuanya saling terkait dengan suatu konstanta tertentu. Karena energi dalam adalah besaran ekstensif maka perubahan energi dalam harus sebanding dengan perubahan jumlah partikel, dengan konstanta kesebandingan yang disebut sebagai potensial kimia μ . Persamaan hukum termodinamika I untuk proses yang dapat balik berubah menjadi

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (3.65)$$

Berarti energi di sini sebagai fungsi dari entropi, volume, dan jumlah partikel $U(S, V, N)$. Sehingga

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N} dS + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} dV + \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V} dN. \quad (3.66)$$

Dengan membandingkan (3.65) dengan (3.66) kita dapatkan bahwa

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N}; \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N}; \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V} \quad (3.67)$$

Sesuai definisi dari besaran ekstensif, bila salah satu besaran ekstensif dilipatkan sebesar α kali maka besaran ekstensif lainnya akan juga meningkat sebesar α kali. Kita tinjau energi dalam sebagai fungsi dari entropi, volume dan jumlah partikel, maka sebagai besaran ekstensif berlaku

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N) = \alpha U(S, V, N) \quad (3.68)$$

Bila $\alpha = 1 + \varepsilon$ dengan nilai $\varepsilon \ll 1$ (sangat kecil) maka dengan pendekatan deret

$$\begin{aligned} U((1 + \varepsilon)S, (1 + \varepsilon)V, (1 + \varepsilon)N) &= \\ U(S, V, N) + \varepsilon S \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N} + \varepsilon V \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} + \varepsilon N \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V} & \end{aligned} \quad (3.69)$$

Kemudian dengan memakai relasi (3.68) dan (3.67) diperoleh

$$(1 + \varepsilon)U(S, V, N) = U(S, V, N) + \varepsilon TS - \varepsilon PV + \varepsilon \mu N \quad (3.70)$$

atau

$$U = TS - PV + \mu N$$

yang dikenal sebagai relasi Euler.

Bila diambil diferensial dari relasi Euler, dan digunakan persamaan hukum termodinamika I di (3.65) diperoleh

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu = TdS - PdV + \mu dN$$

sehingga diperoleh

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

yang dikenal sebagai relasi Gibbs - Duhem. Relasi ini juga memberitahukan bahwa tidak ada besaran keadaan yang seluruh variabel bebasnya adalah besaran-besaran intensif (T, P, μ).

Dengan memanfaatkan relasi Gibbs - Duhem, kita dapat mencari perumusan potensial kimia untuk gas ideal dalam sistem tertutup (jumlah partikel tetap). Dari relasi Gibbs - Duhem (dengan jumlah partikel dalam mol n), didapatkan

$$d\mu = -\frac{S}{n}dT + \frac{V}{n}dP = -sdT + vdP$$

Perumusan untuk entropi gas ideal telah kita dapatkan di persamaan (3.9), yang kita ubah berikut ini dalam satuan per mol

$$s = s_0 + R \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P} \right)$$

Sehingga potensial kimia dapat dituliskan sebagai

$$\int_{\mu_0}^{\mu} d\mu = - \int_{T_0}^T s_0 + R \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P} \right) dT + \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP$$

Karena potensial kimia adalah besaran keadaan, maka perubahannya dapat dihitung melalui sembarang proses (lintasan integral). Kita pilih lintasan $T_0 \rightarrow T$ pada tekanan P_0 , lanjut dengan $P_0 \rightarrow P$ pada suhu T , diperoleh

$$\mu = \mu_0 - s_0(T - T_0) - \frac{5R}{2}T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{5R}{2}(T - T_0) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

disederhanakan menjadi,

$$\mu = \mu_0 - RT \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P} \right) + \left(\frac{5R}{2} - s_0 \right)(T - T_0).$$

Persamaan di atas masih dapat disederhanakan lagi dengan menggunakan relasi Euler,

$$U = TS - PV + \mu n$$

Untuk kondisi awal, diperoleh

$$\mu_0 = \frac{5}{2}RT_0 - s_0T_0.$$

Sehingga potensial kimia untuk gas ideal dapat dituliskan sebagai

$$\mu = \mu_0 \frac{T}{T_0} - RT \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P} \right). \quad (3.71)$$

4. POTENSIAL TERMODINAMIKA

4.1 Transformasi Legendre

Dalam transformasi Legendre, suatu fungsi diubah menjadi fungsi lain yang setara, dalam variabel lain. Dikatakan setara karena fungsi awal dapat direkonstruksi dari fungsi hasil transformasi Legendre, dan untuk itu diperlukan derivate pertama fungsi adalah fungsi inverse dari yang lainnya (dari fungsi transformasinya dan sebaliknya).

Sebagai contoh misalnya kita memiliki fungsi $f(x)$ sebagai fungsi dari variabel x . Diferensial fungsi ini dapat dituliskan

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx = ydx.$$

dengan

$$y = \frac{\partial f}{\partial x} \equiv f'(x). \quad (4.1)$$

Sekarang, dengan melakukan transformasi Legendre, kita akan mendapatkan

fungsi $g(y)$ dalam variabel y , yaitu melalui

$$g(y) = f(x) - yx. \quad (4.2)$$

Diferensial dari $g(y)$ adalah

$$dg(y) = df(x) - ydx - xdy = -xdy.$$

Sehingga jelas bahwa sekarang fungsi $g(y)$ adalah dalam variabel y .

Untuk mendapatkan bentuk eksplisit dari fungsi $g(y)$ maka variabel x harus dinyatakan secara eksplisit dalam y melalui inverse dari Persamaan (4.1), yaitu

$$x = f'^{-1}(y). \quad (4.3)$$

Sehingga $g(y)$ di Persamaan (4.2) dapat ditulis secara eksplisit dalam variabel y , yaitu

$$g(y) = f(f'^{-1}(y)) - yf'^{-1}(y).$$

Beberapa besaran termodinamika akan didefinisikan untuk memudahkan dalam mengkaji proses-proses termodinamika pada suatu sistem. Besaran-besaran yang akan didefinisikan ini memiliki dimensi energi dan ada kaitannya dengan besaran energi dalam. Karena besaran-besaran ini terkait dengan kemungkinan suatu sistem memberikan usaha termodinamika maka mereka juga sering disebut sebagai potensial termodinamika, analog dengan istilah energi potensial dalam mekanika, yang merupakan potensi suatu sistem untuk melakukan usaha. Hubungan antara potensial-potensial termodinamika ini juga analog dengan hubungan antara Hamiltonian dan Lagrangan, yang saling terkait melalui transformasi Legendre. Bahkan hubungan antara potensial-potensial termodinamika sebenarnya adalah transformasi Legendre.

Dengan menggunakan transformasi Legendre kita akan menggantikan variabel-variabel (S, V, N) pada energi dalam dengan variabel intensif pasangannya. Untuk setiap penggantian variabel tersebut melalui transformasi

Legendre akan kita dapatkan suatu potensial termodinamika, yang terkait dengan jenis sistem tertentu (berkaitan dengan variabel sistem). Kita akan mendefinisikan berbagai potensial termodinamika dengan menggunakan transformasi Legendre dari energi dalam.

4.2 Energi Dalam dan Entropi

Dari hukum termodinamika pertama, energi dalam adalah fungsi dari variabel entropi, volume dan jumlah partikel (S, V, N). Untuk nilai (S, V, N) tetap, sistem tidak melakukan pertukaran panas (entropi tidak berubah), pertukaran volume dan pertukaran jumlah partikel. Sistem semacam ini adalah sistem yang terisolasi. Sehingga energi dalam secara alami digunakan untuk mengkaji proses-proses termodinamika untuk sistem yang terisolasi.

Energi dalam sendiri dikategorikan juga sebagai potensial termodinamik, dan dari hukum termodinamika pertama,

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (4.4)$$

Karena energi dalam adalah fungsi dari entropi, volume dan jumlah partikel $U(S, V, N)$, maka dapat dituliskan diferensial berikut ini

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N} dS + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} dV + \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V} dN$$

dengan membandingkan persamaan di atas dengan Persamaan (4.4) didapatkan

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N}; \quad \frac{P}{T} = -\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N}; \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V}. \quad (4.5)$$

Selain itu entropi juga dikategorikan sebagai potensial termodinamika, dan dari hukum termodinamika pertama dapat diperoleh diferensial dari entropi

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (4.6)$$

Sebagai fungsi dari energi dalam, volume dan jumlah partikel, diferensial entropi dapat dituliskan sebagai

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,N} dU + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U,N} dV + \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{U,V} dN$$

dengan membandingkan persamaan di atas dengan Persamaan (4.6) didapatkan

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V,N}; \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U,N}; \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{U,V}. \quad (4.7)$$

Kita telah mendapatkan perumusan energi dalam gas ideal sebelumnya dari Teori Kinetik Gas, $U = \frac{3}{2}NkT$. Kita juga telah mendapatkan perumusan entropi gas ideal dengan menggunakan persamaan hukum Termodinamika Pertama dan Kedua, dengan hasilnya kita tuliskan ulang berikut ini (dari persamaan (3.9))

$$S = S_0 + Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P} \right] \quad (4.8)$$

Tetapi keduanya, baik energi dalam maupun entropi gas ideal, belum dinyatakan dalam variabel $U(S, V, N)$ dan $S(U, V, N)$ sehingga perumusan di (4.5) dan di (4.7) tidak dapat digunakan. Dalam bentuk perumusannya sekarang, ada informasi yang hilang dalam persamaan energi dalam dan entropi untuk gas ideal. Bagian yang hilang ada pada persamaan keadaan gas ideal $PV = NkT$. Dengan mensubstitusikan perumusan energi dalam dan persamaan keadaan gas ideal ke perumusan entropi gas ideal di persamaan (4.8), diperoleh

$$S(U, V, N) = S_0(U_0, V_0, N_0) + Nk \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right]. \quad (4.9)$$

Perumusan entropi di atas dapat diselesaikan untuk energi dalam, sehingga diperoleh persamaan energi dalam gas ideal sebagai berikut,

$$U(S, V, N) = U_0(S_0, V_0, N_0) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left[\frac{2}{3} \left(\frac{S - S_0}{Nk} \right) \right]. \quad (4.10)$$

Soal 4.1 Untuk gas Van der Waals.

1. Tunjukkan bahwa kapasitas panas pada volume konstan bukan fungsi dari volume.

Jawaban:

Ketergantungan kapasitas panas pada volume dapat dicari dari,

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v$$

Dengan persamaan keadaan

$$P = \frac{kT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2} \quad (4.11)$$

maka

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v = 0$$

sehingga terbukti bahwa c_v tidak bergantung pada volume v .

2. Carilah perumusan energi dalam gas Van der Waals, dengan meng-
asumsikan kapasitas panasnya konstan c_v .

Jawaban:

Energi dalam dapat diperoleh dari persamaan (3.32)

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

Dengan menggunakan persamaan keadaan diperoleh

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v = \frac{k}{v - b}$$

sehingga persamaan untuk diferensial energi dalam, du di atas menjadi

$$\int_{u_0}^{u'} du = c_v \int_{T_0}^{T'} dT + \int_{v_0}^{v'} \frac{a}{v^2} dv$$

atau

$$u = u_0 + c_v(T - T_0) + a \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v} \right)$$

3. Carilah perumusan entropi gas Van der Waals.

Jawaban:

Entropi dapat diperoleh dari salah satu persamaan Tds , yaitu persamaan (3.55) yang dapat dituliskan sebagai

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v dv$$

maka

$$\int_{s_0}^{s'} ds = c_v \int_{T_0}^{T'} \frac{dT}{T} + \int_{v_0}^{v'} \frac{k}{v-b} dv$$

sehingga didapatkan

$$s = s_0 + k \ln \left[\left(\frac{v-b}{v_0-b} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{(c_v/k)} \right]$$

4. Carilah perumusan potensial kimia gas Van der Waals

Jawaban:

Dari relasi Euler setelah dibagi dengan jumlah partikel N diperoleh

$$u = Ts - Pv + \mu$$

maka dari hasil-hasil sebelumnya diperoleh

$$\begin{aligned}\mu &= u_0 + c_v(T - T_0) + a \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v} \right) - s_0 T \\ &\quad - kT \ln \left[\left(\frac{v-b}{v_0-b} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{(c_v/k)} \right] + \frac{kTv}{(v-b)} - \frac{a}{v}\end{aligned}$$

atau dapat dituliskan sebagai

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_0 + (c_v - s_0)(T - T_0) + 2a \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v} \right) \\ &\quad - kT \ln \left[\left(\frac{v-b}{v_0-b} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{(c_v/k)} \right] + k \left(\frac{Tv}{(v-b)} - \frac{T_0 v_0}{(v_0-b)} \right)\end{aligned}$$

dengan

$$\mu_0 = u_0 - s_0 T_0 + P_0 v_0.$$

■

4.3 Entalpi

Pertama kita akan mendefinisikan entalpi sebagai suatu transformasi Legendre, yang menggantikan variabel volume V dalam energi dalam U dengan variabel tekanan P . Entalpi didefinisikan sebagai

$$H \equiv U + PV = TS + \mu N \quad (4.12)$$

pada baris ketiga kita telah menggunakan relasi Euler. Diferensial dari entalpi diberikan oleh

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu dN \quad (4.13)$$

dari hasil di atas, fungsi entalpi memiliki variabel bebas alami berupa entropi, tekanan dan jumlah partikel.

Variabel entalpi, tekanan dan jumlah partikel digunakan untuk mendeskripsikan sistem tertutup (jumlah partikel tetap) yang volumenya dapat berubah tapi tidak dapat mempertukarkan panas dengan lingkungan (dingding adiabatik). Fungsi entalpi cocok dipakai untuk sistem dengan jumlah partikel tetap, yang mengalami proses isobarik dan adiabatik. Dalam kebanyakan reaksi kimia, proses reaksi dilakukan dalam keadaan terbuka dengan

tekanan atmosfer, dan terjadi sangat cepat sehingga hampir-hampir tidak ada pertukaran panas antara sistem dan lingkungan selama proses reaksi berlangsung. Karena itu fungsi entalpi sering dipakai dalam menganalisa suatu reaksi kimia.

Sebagai fungsi dari entropi, tekanan dan jumlah partikel, $H(S, P, N)$ maka

$$dH = \frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{P,N} dS + \frac{\partial H}{\partial P} \Big|_{S,N} dP + \frac{\partial H}{\partial N} \Big|_{S,P} dN \quad (4.14)$$

sehingga bila dibandingkan dengan Persamaan (4.13) diperoleh relasi

$$T = \frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{P,N}; \quad V = \frac{\partial H}{\partial P} \Big|_{S,N}; \quad \mu = \frac{\partial H}{\partial N} \Big|_{S,P}. \quad (4.15)$$

Dari (4.13) untuk sistem tertutup (jumlah partikel tetap),

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$$

Untuk proses isobarik yang dapat balik maka $\delta W_{\text{dbl}} = -PdV + \delta A_{\text{dbl}}$ dan $dP = 0$, dengan A mewakili semua usaha non volumetrik pada/oleh sistem. Diperoleh, untuk proses isobarik dapat balik

$$dH = \delta Q_{\text{dbl}}|_P + \delta A_{\text{dbl}}|_P. \quad (4.16)$$

perubahan entalpi sistem sama dengan besar panas yang diterima atau di-berikan sistem dalam proses isobarik ditambah usaha non volumetrik yang diterima atau dilakukan sistem. Bila tidak ada usaha non volumetrik yang dilakukan sistem maka

$$dH = \delta Q_{\text{dbl}}|_P.$$

Jadi untuk sistem yang mengalami proses isobarik dan tidak ada usaha non volumetrik, panas yang diterima atau dilepaskan sistem dapat dipakai untuk mengukur perubahan entalpi sistem.

Dari Persamaan (4.16), untuk proses yang terjadi secara isobarik dan adiabatik maka

$$dH = \delta A_{\text{dbl}}|_P \leq \delta A_{\text{tbl}}. \quad (4.17)$$

dengan A_{tbl} adalah usaha non volumetrik yang tak dapat balik. Bila usaha non volumetrik tidak ada maka

$$dH \leq 0. \quad (4.18)$$

Jadi pada sistem yang dibiarkan mengalami proses isobarik dan adiabatik, sistem akan mengalami proses tak dapat balik sehingga entalpi sistem akan menuju keadaan nilai entalpi terendah, mencapai nilai kesetimbangan minimumnya, sampai

$$dH = 0, \quad H_{\min}.$$

Bila dilihat dari sudut pandang entropi sistem,

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{dbl}}}{T} \geq \frac{\delta Q_{\text{tbl}}}{T}$$

Sehingga untuk sistem isobarik yang tidak melakukan usaha non volumetrik,

$$dH = \delta Q \leq TdS$$

Bila proses terjadi dalam keadaan entropi konstan $dS = 0$ (dan tekanan konstan) maka proses spontan hanya dapat terjadi bila

$$dH \leq 0.$$

Entalpi gas ideal dapat diperoleh dari definisi entalpi dan persamaan energi dalam untuk gas ideal,

$$H = U + PV = \frac{5}{2}NkT = \frac{5}{3}U.$$

Tetapi bentuk ini tidak dalam bentuk $H(S, P, N)$, sehingga relasi di (4.15) tidak dapat digunakan. Tetapi dengan menggunakan (4.10) dan melakukan substitusi terhadap volume, dapat diperoleh entalpi gas ideal sebagai berikut,

$$H(S, P, N) = H_0(S_0, P_0, N_0) \left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)^{2/5} \exp \left[\frac{2}{5} \left(\frac{S - S_0}{Nk} \right) \right].$$

dengan $H_0 = \frac{5}{3}U_0$.

4.4 Energi Bebas Helmholtz

Energi Bebas Helmholtz, atau sering juga disebut saja sebagai energi bebas, didefinisikan melalui transformasi Legendre dari energi dalam dengan menggantikan variabel entropi dengan variabel suhu, sebagai berikut

$$F \equiv U - TS \quad (4.19)$$

maka

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN \quad (4.20)$$

sehingga fungsi energi bebas F memiliki variabel bebas alami berupa suhu, volume dan jumlah partikel $F(T, V, N)$. Dari diferensial fungsi $F(T, V, N)$ berikut

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,N} dT + \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} dV + \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T,V} dN. \quad (4.21)$$

bila dibandingkan dengan Persamaan (4.20) diperoleh relasi

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,N}; \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N}; \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T,V}. \quad (4.22)$$

Variabel (T, V, N) terkait dengan sistem yang tertutup dengan volume serta jumlah partikel tetap, tetapi dinding sistem dapat mempertukarkan panas dengan lingkungan (dinding diatermal). Penamaannya sebagai fungsi energi bebas terkait dengan perannya yang memberikan informasi seberapa besar energi yang dapat dibebaskan dari sistem dalam bentuk usaha.

Tinjau suatu sistem yang berada dalam kesetimbangan termal dengan suatu sumber panas pada suhu konstan T dan jumlah partikel tetap N (sistem tertutup). Sistem dan sumber panas membentuk sistem yang terisolasi sehingga berlaku hukum termodinamika kedua

$$dS_{\text{tot}} = dS_{\text{sis}} + dS_{\text{wdh}} \geq 0 \quad (4.23)$$

Nilai sama dengan terjadi untuk proses yang dapat balik.

Untuk sistem yang mengalami proses isotermal

$$dF_{\text{sis}} = d(U_{\text{sis}} - TS_{\text{sis}}) = dU_{\text{sis}} - TdS_{\text{sis}}$$

karena

$$dU_{\text{sis}} = \delta Q_{\text{sis}} + \delta W_{\text{sis}}$$

maka

$$dF_{\text{sis}} = \delta Q_{\text{sis}} + \delta W_{\text{sis}} - T dS_{\text{sis}}.$$

Untuk proses dapat balik maka $\delta Q_{\text{sis}} = T dS_{\text{sis}}$ sehingga,

$$dF_{\text{sis}} = \delta W_{\text{sis, dbl}} \leq \delta W_{\text{sis, dbl}}.$$

Jadi perubahan energi bebas Helmholtz menggambarkan usaha dapat balik yang dikenakan ke sistem pada suhu konstan. Sehingga bila tidak ada usaha yang dikenakan pada atau yang dikerjakan sistem maka

$$dF \leq 0.$$

Sistem yang dibiarkan mengalami proses isotermal, dan yang tidak memberi/menerima usaha akan mengalami perubahan energi bebas Helmholtz menuju ke nilai kesetimbangan minimumnya, sampai tercapai kondisi kesetimbangan termodinamik dengan energi bebas Helmholtz nya mencapai nilai terendahnya.

$$F_{\min}; \quad dF = 0.$$

Sistem yang tidak terisolasi yang mengalami proses isotermal dapat mengalami proses secara spontan dengan pertambahan energi dalam asalkan nilai pertambahan entropinya TdS lebih besar dari pertambahan energi dalamnya $TdS > dU$. Sebaliknya suatu sistem yang tidak terisolasi yang mengalami proses isotermal akan mengalami proses secara spontan dengan pengurangan entropi, asalkan pengurangan energi dalamnya lebih besar dari pengurangan TdS .

Energi Bebas Helmholtz untuk gas ideal dapat diperoleh dari definisinya $F = U - TS = \frac{3}{2}NkT - TS$. Tetapi ini belum dalam bentuk $F(T, V, N)$,

sehingga kita tidak dapat menggunakan persamaan (4.22). Untuk itu kita perlu perumusan entropi dalam bentuk $S(T, V, N)$ seperti di persamaan (3.8)

$$S = S_0 + Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right] \quad (4.24)$$

$$S(U, V, N) = S_0(U_0, V_0, N_0) + Nk \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right]. \quad (4.25)$$

substitusikan $U = \frac{3}{2}NkT$ diperoleh

$$S(U, V, N) = S_0(U_0, V_0, N_0) + Nk \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right]. \quad (4.26)$$

dengan menggunakan perumusan entropi di atas diperoleh

$$F(T, V, N) = \frac{F_0 T}{T_0} + \frac{3}{2}(N - N_0)kT - NkT \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right]. \quad (4.27)$$

4.5 Energi Bebas Gibbs

Energi Bebas Gibbs, atau sering juga disebut sebagai Entalpi bebas, definisikan melalui transformasi Legendre terhadap energi dalam dengan mengantikann variabel entropi dan volume dengan variabel suhu dan tekanan, sebagai berikut

$$G \equiv U - TS + PV \equiv F + PV = \mu N \quad (4.28)$$

sehingga

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP + \mu dN.$$

Untuk sistem yang terdiri dari satu jenis partikel saja, dari Persamaan (4.28), energi bebas Gibbs per partikel sama dengan potensial kimia $G/N = \mu$.

Fungsi G memiliki variabel bebas alami (T, P, N) . Sehingga sebagai fungsi dari suhu, tekanan dan jumlah partikel, $G(T, P, N)$ dapat dituliskan diferensialnya sebagai

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{P,N} dT + \frac{\partial G}{\partial P} \Big|_{T,N} dP + \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{T,P} dN.$$

dan diperoleh relasi berikut

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{P,N}; \quad V = \frac{\partial G}{\partial P} \Big|_{T,N}; \quad \mu = \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{T,P}.$$

Variabel (T, P, N) adalah variabel alami untuk sistem tertutup (jumlah partikel tetap) yang berada dalam kesetimbangan termal (pada suhu T) dan kesetimbangan mekanik (pada tekanan P) dengan lingkungan. Besaran energi bebas Gibbs cocok dipakai untuk mendeskripsikan sistem yang mengalami proses isotermal-isobarik. Seperti pada proses reaksi kimia yang lambat, sehingga karena lambat selama proses reaksi berlangsung sistem senantiasa berada dalam kesetimbangan termal dengan lingkungan (pada suhu tertentu). Jadi selain entalpi, energi bebas Gibbs (atau entalpi bebas) sering dipakai untuk menganalisa reaksi-reaksi kimia (khususnya reaksi kimia yang lambat).

Mirip seperti energi bebas sebelumnya, energi bebas Gibbs memberikan nilai maksimum usaha yang dapat dibebaskan dari sistem dalam kondisi tertentu. Tinjau suatu sistem yang berada dalam keadaan kesetimbangan termal dengan suatu wadah panas pada suhu T , dan berada pada kesetimbangan mekanik dengan lingkungan pada tekanan P . Energi Bebas Gibbs untuk sistem ini adalah

$$dG_{\text{sis}} = d(F + PV)_{\text{sis}} = dF_{\text{sis}} + PdV_{\text{sis}} = \delta W_{\text{sis}} + PdV_{\text{sis}}$$

Untuk proses yang dapat balik maka

$$dG_{\text{sis}} = \delta A_{\text{sis,dbl}} \leq \delta A_{\text{sis,tbl}}$$

Jadi usaha non volumetrik dapat balik yang dilakukan pada sistem pada suhu dan tekanan konstan sama dengan perubahan energi bebas Gibbs. Bila tidak ada usaha non volumetrik yang dilakukan pada sistem maka

$$dG \leq 0.$$

Berarti suatu sistem yang dibiarkan berproses secara isotermik dan isobarik akan berubah secara tak dapat balik menuju ke keadaan dengan nilai energi bebas Gibbs nya minimum.

Energi Bebas Gibbs untuk gas ideal dapat diperoleh dari definisi energi bebas Gibbs $G = U - TS + PV = F + PV$, sehingga $G = F + NkT$. Dengan menggunakan perumusan energi bebas Helmholtz untuk gas ideal di persamaan (4.27) diperoleh

$$G(T, P, N) = \frac{F_0 T}{T_0} + \frac{3}{2}(N - N_0)kT - NkT \ln \left[\left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right] + NkT \quad (4.29)$$

dengan substitusi $V = NkT/P$ diperoleh

$$G(T, P, N) = \frac{G_0 T}{T_0} + \frac{5}{2}(N - N_0)kT - NkT \ln \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \right] \quad (4.30)$$

Soal 4.2 Diberikan fungsi energi bebas Gibbs per satuan mol suatu gas

$$g = RT \left(A + B \frac{P}{P_0} + C \frac{P^2}{P_0^2} \right) + DP$$

dengan A, B, C dan D adalah suatu parameter fungsi suhu T . Carilah untuk gas ini relasi untuk

1. Persamaan keadaan dan persamaan entropinya.

Jawaban:

Persamaan keadaan dapat diperoleh dengan mencari persamaan untuk volume dengan menggunakan energi bebas Gibbs,

$$v = \frac{\partial g}{\partial P} \Big|_T = \frac{RT}{P_0} \left(B + 2C \frac{P}{P_0} \right) + D$$

atau dapat juga dituliskan

$$P = \frac{P_0^2}{2CRT} (v - D) - \frac{BP_0}{2C}$$

Entropi dapat diperoleh dari

$$s = -\frac{\partial g}{\partial T} \Big|_P = -R \left(A + B \frac{P}{P_0} + C \frac{P^2}{P_0^2} \right)$$

2. Koefisien panas jenis c_v dan c_p .

Jawaban:

Untuk mendapatkan c_v pertama dicari dahulu energi dalam, $u = g + sT - Pv$,

$$u = -RT \frac{P}{P_0} \left(B + 2C \frac{P}{P_0} \right) = (D - v)P$$

kemudian didapatkan c_v dari

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_v = (D - v) \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_v = \frac{P_0^2}{2CRT^2} (v - D)^2$$

Untuk mendapatkan c_P dicari terlebih dahulu entropi $h = g + sT$,

$$h = DP$$

sehingga

$$c_P = \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P = 0.$$

3. Koefisien kompresibilitas κ_T dan koefisien ekspansivitas β .

Jawaban:

Koefisien kompresibilitas dapat diperoleh dari

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T = \frac{2RTC}{vP_0^2}$$

Koefisien ekspansivitas dapat diperoleh dari

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P = \frac{R}{vP_0} \left(B + 2C \frac{P}{P_0} \right)$$

4. Koefisien Joule Thompson μ .

Jawaban:

Koefisienn Joule-Thompson dapat diperoleh melalui

$$\mu = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_h = \left(\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_h \right)^{-1} = \infty.$$

■

4.6 Potensial Agung

Potensial Agung didefinisikan melalui transformasi Legendre terhadap energi dalam, dengan menggantikan variabel entropi dan jumlah partikel dengan suhu dan potensial kimia, sebagai berikut

$$\Phi \equiv U - TS - \mu N \equiv F - \mu N = -PV \quad (4.31)$$

sehingga Potensial Agung per volume adalah negatif tekanan $\Phi/V = -P$. Diferensial dari Φ , dari transformasi Legendre tadi,

$$d\Phi = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu = -SdT - PdV - Nd\mu$$

Dari Persamaan (4.31), Potensial Agung per volume adalah negatif dari tekanan. Tampak bahwa fungsi Potensial Agung Φ memiliki variabel bebas alami berupa suhu, volume dan potensial kimia (T, V, μ).

Variabel suhu, volume dan potensial kimia adalah variabel alami yang ada pada sistem terbuka (partikel bebas keluar masuk sistem), yang berada dalam kesetimbangan termal (pada suhu T) dan kesetimbangan jumlah partikel (pada potensial kimia μ) dengan lingkungan.

Sebagai fungsi dari suhu, volume dan potensial kimia $\Phi(T, V, \mu)$, diferensialnya dapat dituliskan sebagai

$$d\Phi = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V,\mu} dT + \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T,\mu} dV + \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T,V} d\mu.$$

sehingga diperoleh relasi berikut

$$S = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V,\mu}; \quad P = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T,\mu}; \quad N = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T,V}.$$

Untuk suatu sistem yang berada dalam kesetimbangan termal dan kesetimbangan kimia dengan lingkungan, pada nilai suhu T dan potensial kimia μ , diferensial dari Potensial Agung adalah

$$\begin{aligned} d\Phi &= d(U - TS - \mu N) = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \\ &= \delta Q + \delta W - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \end{aligned} \quad (4.32)$$

dengan δW meliputi semua usaha pada sistem termasuk usaha karena potensial kimia. Untuk proses yang dapat balik, maka $\delta Q = TdS$ dan $\delta W = -PdV + \delta A_{\text{dbl}} + \mu dN$, sehingga

$$d\Phi = -PdV + \delta A_{\text{dbl}} \leq \delta W_{\text{tbl}}$$

Sehingga bila sistem tidak melakukan dan dibiarkan dalam keadaan isotermal dan kesetimbangan kimia dengan potensial μ tertentu,

$$d\Phi \leq 0$$

Jadi sistem akan secara spontan (tak dapat balik) menuju ke keadaan dengan nilai Potensial Agung minimum.

Potensial agung gas ideal dapat diperoleh dari definisi potensial agung, $\Phi = -PV = -NkT$, tetapi ini belum dalam bentuk variabel alaminya, $\Phi(T, V, \mu)$. Untuk itu digunakan relasi potensial kimia untuk gas ideal di persamaan (3.71), setelah diubah dalam variabel (T, V, N)

$$\mu = \mu_0 \frac{T}{T_0} - RT \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{N_0 V}{V_0 N} \right). \quad (4.33)$$

sehingga dapat diperoleh relasi,

$$N = N_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \exp \left(\frac{1}{R} \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T_0} \right) \right). \quad (4.34)$$

Maka potensial agung dari gas ideal adalah

$$\Phi(T, V, \mu) = -N_0 kT \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \exp \left(\frac{1}{R} \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T_0} \right) \right). \quad (4.35)$$

Tabel 4.1. Tabel keterkaitan antara berbagai potensial termodinamika.

Potensial	Variabel	Definisi	Relasi
U	S, V, N	-	$dU = TdS - PdV + \mu dN$
H	S, P, N	$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP + \mu dN$
F	T, V, N	$F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$
G	T, P, N	$G = U - TS + PV$	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$
Φ	T, V, μ	$\Phi = U - TS - \mu N$	$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu$

4.7 Kemungkinan Potensial Termodinamika Lainnya

Potensial termodinamika yang sudah kita jabarkan dirangkum di Tabel 4.1. Sejauh ini, belum ada potensial termodinamika dengan variabel bebasnya berupa (S, V, μ) dan (S, P, μ) . Walaupun secara matematika, dengan menggunakan transformasi Legendre kita bisa mendefinisikan potensial termodinamika dengan kedua set variabel tersebut, tetapi hal tersebut tidak dilakukan. Karena variabel μ yang menggambarkan kesetimbangan jumlah partikel, selalu harus muncul bersamaan dengan variabel suhu yang menggambarkan kesetimbangan termal. Karena bila sistem dapat saling bertukar partikel dengan lingkungan, otomatis akan ada pertukaran panas (energi kinetik rerata per partikel). Tidak mungkin ada pertukaran partikel tanpa ada transfer energi kinetik antara sistem dan lingkungan.

Selain itu tidak ada potensial termodinamika dengan variabel bebasnya kesemuanya berupa variabel intensif (T, P, μ) . Karena berdasarkan persamaan Gibbs-Duhem, sistem semacam itu tidak berbeda (atau tidak dapat dibedakan) dari lingkungannya. Semua hal, yaitu panas, volume, dan partikel dapat saling dipertukarkan dengan lingkungan.

4.8 Relasi Maxwell

Besaran potensial termodinamika yang telah kita jabarkan sebelumnya, semuanya adalah besaran keadaan. Sehingga sebagai besaran keadaan, mereka memiliki sifat diferensial eksak, yaitu derivatif kedua terhadap fungsi diferensial eksak tidak bergantung pada urutan pendiferensialannya. Misal diberikan fungsi $f(x, y, z)$ maka diferensial fungsi tersebut dapat ditulis sebagai

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{y,z} dx + \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_{x,z} dy + \frac{\partial f}{\partial z} \Big|_{x,y} dz$$

maka dapat ditunjukkan berlaku

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}.$$

Sejumlah relasi kemudian dapat diperoleh dari sifat diferensial eksak ini, yang kemudian terkenal sebagai relasi Maxwell. Berikut ini akan kita jabarkan relasi Maxwell untuk sistem dengan satu jenis partikel saja. Pertama untuk energi dalam, memenuhi persamaan

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

Karena

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N}; \quad -P = \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N}; \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V},$$

maka

$$\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_{S,N} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\frac{\partial P}{\partial S} \Big|_{V,N}.$$

Dengan cara yang sama kita dapatkan

$$\frac{\partial T}{\partial N} \Big|_{S,V} = \frac{\partial \mu}{\partial S} \Big|_{V,N}; \quad \frac{\partial \mu}{\partial V} \Big|_{S,N} = -\frac{\partial P}{\partial N} \Big|_{S,V}.$$

Energi Bebas Helmholtz, memenuhi persamaan

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

sehingga kita dapatkan

$$\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{T,N} = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V,N}; \quad -\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{T,V} = \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_{V,N}; \quad \frac{\partial \mu}{\partial V} \Big|_{T,N} = -\frac{\partial P}{\partial N} \Big|_{T,V}.$$

Entalpi, memenuhi persamaan

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

sehingga kita dapatkan

$$\frac{\partial T}{\partial P} \Big|_{S,N} = \frac{\partial V}{\partial S} \Big|_{P,N}; \quad \frac{\partial T}{\partial N} \Big|_{S,P} = \frac{\partial \mu}{\partial S} \Big|_{P,N}; \quad \frac{\partial \mu}{\partial P} \Big|_{S,N} = \frac{\partial V}{\partial N} \Big|_{S,P}.$$

Energi Bebas Gibbs memenuhi persamaan

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

sehingga kita dapatkan

$$-\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T,N} = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,N}; \quad -\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{T,P} = \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_{P,N}; \quad \frac{\partial \mu}{\partial P} \Big|_{T,N} = \frac{\partial V}{\partial N} \Big|_{T,P}.$$

Terakhir Potensial Agung memenuhi persamaan

$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu$$

sehingga kita dapatkan

$$\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{T,\mu} = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V,\mu}; \quad \frac{\partial S}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = \frac{\partial N}{\partial T} \Big|_{V,\mu}; \quad \frac{\partial N}{\partial V} \Big|_{T,\mu} = \frac{\partial P}{\partial \mu} \Big|_{T,V}.$$

5. SISTEM HETEROGEN

Sistem heterogen adalah sistem yang terdiri dari dua atau lebih bagian yang homogen. Setiap bagian yang homogen disebut sebagai fase. Antara satu fase dan fase yang lain dibatasi oleh dinding fase, dan dibedakan dalam minimal satu besaran termodinamika yang berbeda nilainya di kedua sisi dinding fase. Pada dasarnya setiap fase sebenarnya adalah suatu sistem yang dideskripsikan oleh besaran-besaran termodinamika milik fase tersebut.

5.1 Aturan Fase Gibbs

Untuk sistem yang terdiri dari k komponen atau k jenis partikel maka energi dalam sistem akan merupakan fungsi dari S, V, n_1, \dots, n_k dengan n_i adalah jumlah mol partikel jenis-i. Perubahan energi dalam kemudian dapat dituliskan sebagai

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n} dV + \sum_{i=1}^k \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,n_j \neq i} dn_i \quad (5.1)$$

Persamaan hukum termodinamika pertama untuk sistem tersebut dapat dituliskan sebagai,

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

dengan μ_i adalah potensial kimia untuk komponen atau jenis partikel ke- i . Dengan membandingkan persamaan di atas dengan Persamaan (5.1) didapatkan

$$\mu_i \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,n_j \neq i}$$

Energi Bebas Gibbs untuk sistem semacam itu dapat dituliskan sebagai

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

dan

$$\mu_i \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j \neq i}.$$

Bila sistem berada dalam kesetimbangan termodinamik pada tekanan dan suhu tertentu, maka

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

Untuk sistem yang terdiri dari banyak fase (misalkan sebanyak p) dan banyak komponen (jenis partikel), maka persamaan untuk energi bebas Gibbs di atas berlaku untuk setiap fasanya

$$dG^{(j)} = \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)}$$

dengan indeks (j) menunjukkan indeks fase. Energi Bebas Gibbs total tentu saja adalah jumlahan dari energi bebas Gibbs semua fasanya

$$dG = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)}. \quad (5.2)$$

Misalkan kita memiliki sistem semacam di atas dalam keadaan kesetimbangan termodinamika, yaitu ketika nilai energi bebas Gibbs sistem mencapai nilai terendahnya $dG_{T,p} = 0$, sehingga

$$\sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} = 0. \quad (5.3)$$

Bila tidak terjadi perubahan reaksi yang mengubah jumlah partikel suatu jenis/komponen, maka jumlah partikel suatu jenis untuk seluruh fase harus tetap (bisa terjadi perubahan fase untuk satu jenis partikel tapi tidak berubah jenis), sehingga untuk jenis i untuk keseluruhan fase memenuhi

$$n_i^{(1)} + \cdots + n_i^{(p)} = n_i$$

dengan nilai n_i tetap (tidak ada reaksi kimia), sehingga

$$\sum_{j=1}^p dn_i^{(j)} = 0. \quad (5.4)$$

Ada k buah persamaan semacam ini. Persamaan (5.4) ini dapat dipakai untuk mengganti salah satu $dn_i^{(j)}$ di pers (5.2). Misalkan kita ambil fase pertama $dn_i^{(1)}$, sehingga pers. (5.2) dapat dituliskan

$$dG(T,P) = \sum_{i=1}^k \left(-\mu_i^{(1)} \sum_{j=2}^p dn_i^{(j)} + \sum_{j=2}^p \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} \right) = 0.$$

atau

$$dG(T,P) = \sum_{i=1}^k \sum_{j=2}^p (\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(j)} = 0.$$

Sekarang karena masing-masing $n_i^{(j)}$ sudah bebas linear maka setiap koefisien persamaan di atas harus nol agar dapat terpenuhi, sehingga untuk setiap jenis partikel/komponen didapatkan

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(1)}, \quad (5.5)$$

untuk sembarang fase j . Ini artinya potensial kimia setiap komponen di sembarang fase sama nilainya. Ini berarti ketika dua atau lebih fase dari suatu

material berada dalam keadaan kesetimbangan termal dan kesetimbangan mekanik maka potensial kimia mereka akan sama. Bila sistem tidak berada dalam keadaan kesetimbangan, maka potensial kimia setiap jenis partikel pada fase-fase yang berbeda akan berbeda, dan akan ada kecenderungan sistem menuju ke keadaan kesetimbangan sehingga potensial kimia semua fase-fase sama (dan energi bebas Gibbs sistem minimum).

Jumlah persamaan untuk sistem yang berada dalam keadaan kesetimbangan pada Persamaan (5.5) adalah $k(p - 1)$. Jumlah variabel ekstensif yang dibutuhkan di setiap fase ada $k - 1$ karena total fraksi mol di setiap fase harus sama dengan satu. Sehingga ditambah dengan tekanan dan suhu ada $2 + p(k - 1)$ variabel.

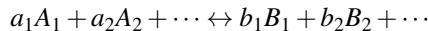
Bila jumlah persamaan dan jumlah variabel bebas sama maka semua variabel sudah tertentu, sistemnya disebut sistem yang nonvarian dengan jumlah varian nol. Bila jumlah variabel lebih besar satu dibanding jumlah persamaan, maka ada satu variabel bebas yang dapat memiliki nilai sembarang. Sistemnya disebut sistem monovarian dengan jumlah variannya satu. Secara umum jumlah varian untuk suatu sistem (yang tidak mengalami reaksi kimia) diberikan oleh

$$f = 2 + p(k - 1) - k(p - 1) = 2 + k - p$$

Inilah yang terkenal sebagai aturan fase Gibbs.

Sebagai contoh untuk suatu sistem satu komponen, misalnya air dengan dua fase, fase uap dan fase cair, dalam kesetimbangan termodinamik, maka jumlah variannya adalah $f = 2 + 1 - 2 = 1$. Hanya ada satu variabel intensif bebas untuk menggambarkan kondisi sistem, yaitu variabel tekanan atau suhu. Pada tekanan satu atmosfer misalnya, air akan mendidih pada suhu tepat 373 K. Untuk sistem dengan tiga fase, misalnya uap air, air dan es, maka jumlah variannya adalah $f = 2 + 1 - 3 = 0$, sistem nonvarian. Air, uap air dan es dapat berada pada kesetimbangan termodinamika hanya pada satu kondisi tekanan dan suhu tertentu saja, yang dikenal sebagai titik triple air pada suhu 273,16 K dan tekanan 611,2 Pa.

Bila ada reaksi kimia misalnya



maka untuk sejumlah reaksi dR misalnya akan ada perubahan

$$dn_{A_1} = -a_1dR; dn_{A_2} = -a_2dR; \cdots$$

$$dn_{B_1} = b_1dR; dn_{B_2} = b_2dR; \cdots$$

sehingga Persamaan (5.3) (setelah dijumlahkan untuk semua fase, karena potensial kimia setiap jenis partikel sama untuk semua fase) menjadi

$$-\sum_{i=1} \mu_{A_i} a_i dR + \sum_{j=1} \mu_{B_j} b_j dR = 0. \quad (5.6)$$

atau

$$\sum_{i=1} \mu_{A_i} a_i = \sum_{j=1} \mu_{B_j} b_j \quad (5.7)$$

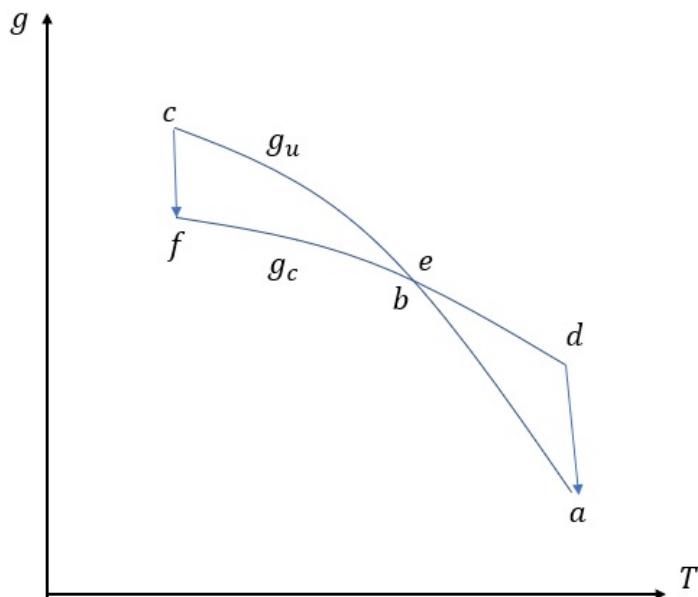
ada tambahan relasi/persamaan yang menghubungkan potensial kimia partikel-partikel. Bila ada sejumlah r reaksi kimia semacam ini maka jumlah varian untuk sistem menjadi

$$f = 2 + k - r - p$$

5.2 Transisi Fase

Kita tinjau grafik energi bebas Gibbs per mol untuk sistem dalam keadaan kesetimbangan termodinamik sebagai fungsi dari suhu, grafik $g - T$ di Gambar 5.1. Pertama energi bebas Gibbs per mol untuk sistem tertutup (n tetap), hanya bergantung pada besaran tekanan dan suhu. Untuk proses dengan tekanan konstan maka energi bebas Gibbs hanya bergantung pada suhu, dan dalam grafik $g - T$, kemiringan grafiknya adalah negatif entropi

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_P = -s$$



Gambar 5.1. Transisi fase

Untuk fase cair dan uap, secara umum entropi di fase cair lebih rendah dari entropi di fase uap $s^c < s^u$. Misalkan sistem berada di fase uap pada tekanan dan suhu tertentu di titik a, sistem kemudian diturunkan suhunya sampai di titik b ketika fase uap dan cair berada dalam kesetimbangan termal yang sama. Di titik b ini tentunya $g^c = g^u$. Dari titik b tadi sistem mengalami kondensasi sehingga sistem berada dalam keadaan kesetimbangan dengan kedua fase ada, sampai akhirnya seluruh sistem berada di fase cair (titik e). Dari titik ini energi bebas Gibbs per mol sistem adalah g^c yang nilai negatif kemiringan grafiknya lebih kecil dari negatif kemiringan grafik kurva g^u . Bila dari titik e ini suhunya diturunkan, sistem akan memiliki nilai energi bebas Gibbs per mol yang makin tinggi sampai di titik kesetimbangan f.

Seandainya dari titik b sistem terus diturunkan suhunya dan tidak ada

inti kondensasi sehingga sistem bisa terus dalam fase uap dengan suhu yang lebih dingin sampai di titik c. Titik c ini bukan keadaan kesetimbangan, dan termasuk keadaan metastabil yang disebut sebagai keadaan *supercooled*. Titik c ini tentu memiliki nilai energi bebas Gibbs yang lebih tinggi daripada keadaan kesetimbangan termodinamik sistem dengan suhu dan tekanan yang sama (titik f). Bila ada gangguan (misalnya diberi inti kondensasi) maka sistem akan secara spontan berubah menjadi keadaan kesetimbangan f.

Bila dari keadaan kesetimbangan f suhu sistem dinaikkan sampai ke titik kesetimbangan e, kemudian terus dipanaskan melewati titik uapnya, sampai sistem memiliki suhu yang sama dengan titik kesetimbangan a tetapi masih dalam fase cairan. Maka sistem berada dalam keadaan metastabil d, yang disebut sebagai keadaan *superheated*. Keadaan metastabil d memiliki nilai energi bebas Gibbs per mol yang lebih tinggi dari titik kesetimbangan a, sehingga bila ada gangguan, keadaan metastabil d secara spontan akan berubah menjadi keadaan kesetimbangan a.

Ehrenfest mengklasifikasikan transisi fase berdasarkan sifat dari derivatif energi bebas Gibbs-nya (derivatif terhadap besaran termodinamika lainnya, misalnya suhu T). Transisi fase seperti dicontohkan di atas merupakan contoh transisi fase orde satu. Disebut orde satu karena pada transisi fase ini entropi yang merupakan derivatif pertama dari fungsi Energi Bebas Gibbs, tidak kontinyu. Energi Bebas Gibbs nya sendiri kontinyu. Bila ternyata derivatif pertama dari Energi Bebas Gibbs nya kontinyu, tetapi derivatif kedua nya tidak kontinyu, maka transisi fasenya disebut transisi fase orde kedua. Contohnya pada superkonduktor. Bila derivatif kedua dari energi bebas Gibbs nya kontinyu, tetapi derivatif ketiga energi bebas Gibbs nya tidak kontinyu, maka transisi fasenya termasuk jenis transformasi fase orde tiga, dan demikian seterusnya.

Dalam prakteknya transisi fase di atas orde dua jarang sekali ditinjau, karena derivatif ketiga dari energi bebas Gibbs tidak terkait dengan suatu besaran termodinamika tertentu. Untuk transisi fase orde pertama, entropi yang tidak kontinyu mengindikasikan adanya panas laten transformasi. Un-

tuk transisi fase orde kedua, entropi ketika transisi kontinyu, yang berarti tidak ada panas latent transformasi. Tetapi panas jenis sistem tidak kontinyu (terkait derivatif kedua dari energi bebas Gibbs).

5.3 Persamaan Clausius Clapeyron

Kita tinjau suatu sistem yang terdiri dari satu jenis partikel tetapi dengan dua fase yang berbeda. Untuk setiap fase dapat dianggap sebagai suatu subsistem dengan nilai besaran-besaran keadaan tertentu yang secara umum berbeda dengan fase lainnya. Misalkan kedua fase tadi berada dalam kesetimbangan termodinamika pada suhu dan tekanan tertentu. Tentu saja karena berada dalam kesetimbangan termodinamika kedua fase juga dapat saling mempertukarkan partikel, sehingga kedua fase juga berada dalam kesetimbangan kimia.

Dari persamaan Gibbs-Duhem kita dapatkan hubungan

$$Nd\mu = -SdT + VdP,$$

atau karena potensial kimia tidak lain adalah energi bebas Gibbs per partikel, maka

$$dg = -sdT + vdp$$

dengan semua besaran ekstensif telah dibagi dengan jumlah partikel, sehingga menjadi besaran intensif. Bila kedua ruas persamaan di atas dikalikan bilangan Avogadro maka besaran intensifnya menjadi per mol, dengan bentuk persamaan yang sama. Persamaan di atas berlaku untuk masing-masing fase. Karena kedua fase berada pada kesetimbangan kimia maka kedua fase akan memiliki nilai suhu, tekanan, dan energi bebas Gibbs per mol yang sama. Bila ada perubahan suhu dan tekanan sebesar dT dan dP maka akan ada perubahan dg yang sama di kedua fase, misalkan kedua fase tersebut adalah fase a dan fase b maka $dg_a = dg_b$,

$$dg^a = -s_a dT + v_a dP = dg^b = -s_b dT + v_b dP,$$

dengan indeks a dan b terkait untuk fase a dan b. Persamaan di atas dapat disusun menjadi

$$(s_b - s_a)dT = (v_b - v_a)dP,$$

atau

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_b - s_a}{v_b - v_a}$$

Di sekitar transisi fase, nilai $s_b - s_a$ adalah perubahan entropi ketika terjadi transisi fase dari fase a ke fase b, yang bergantung pada panas latent transisi fase. Jadi $s_b - s_a$ tidak lain adalah

$$s_b - s_a = \frac{l_{ab}}{T}$$

dengan l_{ab} adalah panas latent per mol untuk transisi dari fase a ke b, dan T adalah suhu ketika terjadi transisi fase ini. Karena itu dapat dituliskan

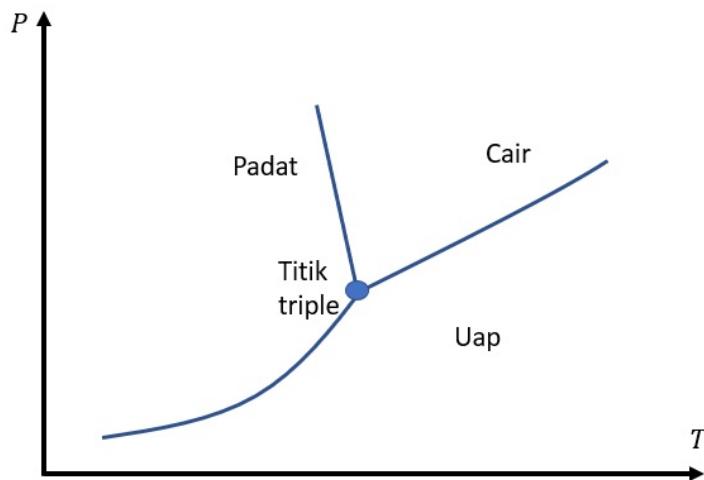
$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_{ab}}{T(v_b - v_a)} \quad (5.8)$$

Relasi ini dikenal sebagai persamaan Clausius Clapeyron.

Dengan persamaan Clausius Clapeyron kita dapat memperkirakan besar perubahan tekanan ketika terjadi perubahan suhu ataupun sebaliknya besar perubahan suhu ketika terjadi perubahan tekanan, ketika terjadi transisi fase. Persamaan (5.8) menggambarkan kemiringan kurva pada grafik $P - T$ ketika terjadi transisi fase.

Bila dibutuhkan panas untuk mengubah material dari fase a menuju fase b ($l_{ab} > 0$) dan bila $v_b > v_a$ (kebanyakan material akan memenuhi ini bila $l_{ab} > 0$), maka sisi kanan persamaan (5.8) bernilai positif dan kurva $P - T$ akan memiliki kemiringan positif (miring ke kanan) pada garis transisi fase ini. Ada beberapa material yang menyusut ketika dipanaskan, seperti misalnya air tipe I (air biasa), yang menyusut ketika dipanaskan pada suhu di atas suhu titik cair es, sehingga $v_c - v_p$ bernilai negatif. Pada material seperti ini nilai persamaan (5.8) negatif dan kurva $P - T$ pada garis transisi tersebut memiliki kemiringan bernilai negatif (kemiringan kurva ke kiri). Gambar

5.2 menggambar kurva transisi fase pada diagram $P - T$ untuk material yang menyusut ketika mencair (contoh kasus air). Karena $v_c - v_p$ sangat kecil garis transisi padat cair biasanya memiliki kemiringan yang sangat besar.



Gambar 5.2. Kurva transisi fase pada diagram $P - T$ di sekitar titik triple untuk material yang menyusut ketika mencair (misalnya air tipe I).

Untuk kasus transisi fase dari cair atau padat ke gas/uap, volume permol fase gas/uap selalu lebih besar daripada fase cair atau padat, sehingga faktor $v_b - v_a$ di persamaan (5.8) akan bernilai positif. Dengan nilai panas laten per mol l_{ab} transisi cair atau padat ke gas yang selalu bernilai positif maka dP/dT pada kasus ini selalu positif. Kurva transisi fase cair atau padat ke gas dalam diagram $P - T$ selalu memiliki gradien positif (miring ke kanan).

Persamaan (5.8) dapat diintegralkan bila panas laten untuk transisi dan volume per mol masing-masing fase diketahui sebagai fungsi dari suhu. Untuk perubahan yang tidak terlalu besar, besaran yang ada di sebelah (5.8) dapat dianggap hampir konstan. Untuk kasus transisi fase dari cair atau

padat ke gas/uap, fase uapnya volume per molnya jauh lebih besar dari fase padat ataupun cair, sehingga volume per mol fase padat ataupun cair dapat diabaikan. Fase gas/uapnya bisa didekati dengan persamaan gas ideal, sehingga untuk kasus terakhir ini persamaan (5.8) dapat dituliskan

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_{ab}}{T(RT/P)}; \quad (5.9)$$

atau

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_{ab}dT}{RT^2} \quad (5.10)$$

yang selesaiannya adalah

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{l_{ab}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

atau

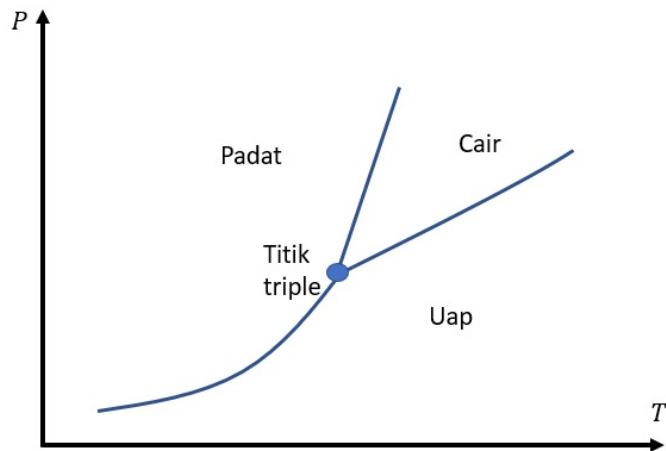
$$P = P_0 \exp \left(\frac{l_{ab}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (5.11)$$

Gambar 5.3 menunjukkan grafik $P - T$ kurva transisi fase suatu material yang mengembang ketika mencair. Secara umum volume per mol untuk gas/uap sangat jauh lebih besar daripada volume per mol untuk padatan ataupun cairan, sedangkan volume per mol untuk cairan dan padatan biasanya tidak berbeda jauh, $v_g \gg v_c \simeq v_p$. Garis transisi padat-uap lebih besar kemiringannya dibanding garis transisi cair-uap, karena panas laten padat-uap lebih besar daripada panas laten cair-uap.

Soal 5.1 Es pada suhu -5°C ditekan secara isotermal. Pada tekanan berapakah es tersebut akan mulai mencair? Diketahui perubahan volume per kg (volume jenis) ketika proses mencair adalah $-9.05 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Pada suhu tersebut, untuk air $\beta = 13,7 \text{ } 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 110 \text{ } 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$. Panas pencairan es $l_{12} = 3,34 \text{ } 10^5 \text{ J kg}^{-1}$.

Jawaban:

Dengan menggunakan persamaan Clausius Clapeyron (5.8) untuk transisi



Gambar 5.3. Kurva transisi fase pada diagram $P - T$ di sekitar titik triple untuk material yang mengembang ketika mencair.

fase es ke air (cair)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_{ab}}{T(v_b - v_a)}$$

dengan $l_{ab} = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J kg}^{-1}$, $v_b - v_a = -9,05 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, $T = 268,15 \text{ K}$, maka

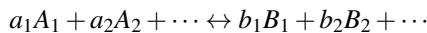
$$P = P_0 + \frac{l_{ab}}{T(v_b - v_a)}(T - T_0)$$

$$P = 1,01325 \cdot 10^5 + \frac{3,34 \cdot 10^5}{268,15(-9,05 \cdot 10^{-5})}(-5) = 1,3864 \cdot 10^7 \text{ Pa}$$

■

5.4 Hukum Aksi Massa

Mari kita tinjau suatu sistem yang terdiri dari beberapa jenis partikel $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$ yang dapat saling berinteraksi dengan persamaan reaksi



kesetimbangan termodinamika mengharuskan berlakunya Pers. (5.7), yang kita tuliskan ulang berikut ini

$$\sum_{i=1} \mu_{A_i} a_i = \sum_{j=1} \mu_{B_j} b_j$$

Potensial kimia untuk setiap jenis partikel akan kita dekati dengan potensial kimia untuk gas ideal, yang telah kita peroleh di persamaan (3.71).

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i(T_0, P_0) \frac{T}{T_0} - RT \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P_i} \right).$$

dengan P_i adalah tekanan parsial gas partikel jenis-i. Perhatikan bahwa tekanan yang digunakan adalah tekanan parsial karena persamaan (3.71) untuk kasus banyak jenis partikel, persamaan keadaan gas ideal berlaku untuk masing-masing jenis partikel $P_i V = n_i RT$ dengan suhu dan volume yang sama. Untuk sistem dengan banyak jenis partikel tekanan pada dinding wadah diberikan oleh jumlah total tekanan dari semua jenis partikel $\sum_i P_i = P$. Tekanan P_i adalah tekanan yang diberikan sejumlah n_i mol gas ideal partikel jenis-i.

Untuk suatu partikel berupa molekul ataupun partikel elementer, ketika suhu dan tekanan lenyap, partikel-partikel tersebut masih memiliki energi, berupa energi massa, atau energi potensial ikatan-ikatan antar partikel (misalnya ikatan kimia dalam molekul) dan sebagainya. Karena itu perumusan energi dalam partikel-partikel ini harus dimodifikasi (dari perumusan gas ideal). Total energi dalam partikel jenis-i menjadi

$$U_i = n\varepsilon_i + \frac{3}{2}nRT$$

dengan ε_i adalah energi yang dimiliki (satu mol) partikel jenis-i ketika T dan P lenyap ($T = P = 0$). Dari relasi Euler kita dapati bila $T = P = 0$,

$$U_i = TS - PV + \mu n = \mu n$$

Ini berarti perumusan potensial kimia untuk gas ideal harus ditambahi dengan energi per mol partikel, ε_i , menjadi

$$\mu_i(P, T) = \varepsilon_i + \mu_{i0} \frac{T}{T_0} - RT \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P_i} \right).$$

Karena fraksi mol gas partikel-i $x_i = n_i/n_{\text{tot}} = P_i/P$ maka potensial kimia partikel jenis-i adalah

$$\begin{aligned} \mu_i(P_i, T) &= \varepsilon_i + \mu_{i0} \frac{T}{T_0} - RT \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P} \right) + RT \ln x_i. \\ &= \mu_i(P, T) + RT \ln x_i. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Larutan yang potensial kimianya mengikuti persamaan di atas disebut sebagai larutan ideal.

Dengan memakai Persamaan (5.12) dan (5.7), diperoleh relasi

$$\begin{aligned} \sum_i a_i \mu_{A_i}(P_i, T) &= \sum_j b_j \mu_{B_j}(P_i, T) \\ \sum_i a_i \mu_{A_i}(P, T) - \sum_j b_j \mu_{B_j}(P, T) &= RT \left(\sum_j b_j \ln x_{B_j} - \sum_i a_i \ln x_{A_i} \right) \end{aligned} \quad (5.13)$$

Dengan mengeksponensialkan kedua ruas persamaan (5.13) didapatkan

$$\exp \left(-\frac{1}{RT} \left(\sum_j b_j \mu_{B_j}(P, T) - \sum_i a_i \mu_{A_i}(P, T) \right) \right) = \frac{x_{B_1}^{b_1} x_{B_2}^{b_2} \cdots}{x_{A_1}^{a_1} x_{A_2}^{a_2} \cdots} \quad (5.14)$$

Persamaan (5.14) di atas dikenal sebagai persamaan aksi massa. Persamaan aksi massa memberi perbandingan konsentrasi dalam kondisi kesetimbangan termodinamik untuk semua zat yang terlibat dalam suatu reaksi kimia.

Besaran di sisi kiri Persamaan (5.14) disebut sebagai konstanta kesetimbangan reaksi pada tekanan dan suhu tertentu,

$$K(P, T) = \exp \left(-\frac{1}{RT} \left(\sum_j b_j \mu_{B_j}(P, T) - \sum_i a_i \mu_{A_i}(P, T) \right) \right).$$

atau dapat ditulis sebagai

$$K(P, T) = \exp \left(-\frac{\Delta \varepsilon}{RT} - \frac{\Delta \mu}{RT_0} \right) \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P} \right)^{\sum_j b_j - \sum_i a_i}$$

dengan

$$\Delta \varepsilon = \sum_j b_j \varepsilon_{B_j} - \sum_i a_i \varepsilon_{A_i}; \quad \Delta \mu = \sum_j b_j \mu_{B_j, 0} - \sum_i a_i \mu_{A_i, 0}.$$

Besaran $\Delta \varepsilon$ adalah energi yang dilepaskan (bila positif) atau dibutuhkan (bila negatif) ketika reaksi terjadi. Konstanta kesetimbangan reaksi pada tekanan dan suhu tertentu dapat disederhanakan lagi menjadi

$$K(P, T) = K(P_0, T_0) \exp \left(-\Delta \varepsilon \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_0} \right) \right) \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \frac{P_0}{P} \right)^{\sum_j b_j - \sum_i a_i}$$

dengan

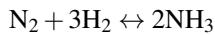
$$K(P_0, T_0) = \exp \left(-\frac{\Delta \varepsilon}{RT_0} - \frac{\Delta \mu}{RT_0} \right).$$

Persamaan hukum aksi massa maupun konstanta kesetimbangan reaksi hanya memberikan informasi perbandingan zat-zat dalam reaksi ketika sudah mencapai kondisi kesetimbangan termodinamika. Persamaan-persamaan di atas belum meninjau kecepatan reaksi mencapai kondisi kesetimbangan termodinamikanya. Tinjau misalnya reaksi pembentukan asam klorida berikut ini



Untuk reaksi ini, $\sum_j b_j - \sum_i a_i = 2 - 2 = 0$, sehingga rasio fraksi-fraksi mol reaktan dan produk dari reaksi pembentukan asam klorida di atas tidak

bergantung pada suhu dan waktu. Kasus lainnya adalah reaksi pembentukan asam amonia (untuk pupuk) dari komponen-komponennya



Untuk reaksi ini, $\sum_j b_j - \sum_i a_i = 2 - (3 + 1) = -2$, sehingga konstanta kesetimbangan reaksinya sebanding dengan $(T_0/T)^5(P/P_0)^2$. Dalam kondisi kesetimbangan kimia, Amonia akan lebih banyak terbentuk pada suhu rendah dan tekanan tinggi. Tapi dalam realitanya reaksi pembentukan amonia tadi harus dilakukan pada suhu tinggi dan tekanan tinggi (biasanya pada suhu sampai 500°C dan tekanan 10^8 Pa), karena pada suhu rendah laju reaksinya sangat lambat. Masalah ini diluar kajian termodinamika, karena termodinamika hanya mengkaji kondisi kesetimbangan termodinamik dan tidak mengkaji berapa lama waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kondisi kesetimbangan termodinamik tersebut.

Penjabaran hukum aksi massa di atas menggunakan asumsi larutan ideal. Persamaan-persamaan yang dihasilkan di atas tidak benar untuk larutan real. Tetapi bisa diasumsikan bahwa persamaan untuk potensial kimia bergantung pada fraksi mol larutan, hanya saja perlu ditambahkan faktor yang diperoleh dari hasil eksperimen,

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i(P, T) + RT \ln(f_i x_i).$$

dengan f_i adalah faktor fenomenologis yang mungkin bergantung pada fraksi mol larutan, tekanan, dan suhu. Sehingga persamaan hukum aksi massa di atas masih dapat digunakan untuk larutan real, dengan menggantikan fraksi mol x_i dengan fraksi mol efektif $f_i x_i$.

5.5 Hukum Raoult

Kita tinjau suatu sistem yang berada dalam kesetimbangan termodinamika pada suhu dan tekanan tertentu, berupa suatu jenis material yang terdiri dari dua fase, cair dan uap, misalnya air dengan fase cair dan uap air. Kemudian

di dalam air tadi terlarut suatu material lain yang tidak mudah menguap (non volatil), sehingga material terlarut tidak menyumbang pada tekanan uap di atas cairan.

Misalkan jumlah mol uap air n_u , jumlah mol air n_a , jumlah mol material terlarut n_t , dan jumlah total mol cairan $n_c = n_a + n_t$. Fraksi mol air dan material terlarut adalah

$$x_a = \frac{n_a}{n_c}; \quad x_t = \frac{n_t}{n_c}; \quad x_a + x_t = 1.$$

Karena sistem dalam keadaan kesetimbangan termodinamika maka potensial kimia air di fase uap dan fase cair sama,

$$\mu(T, P)_u = \mu(T, P_i)_a.$$

Potensial kimia dari suatu larutan dengan fraksi mol x diberikan melalui relasi (5.12) maka

$$\mu(T, P)_u = \mu(T, P_i)_a = \mu(T, P)_a + RT \ln x_a.$$

Diferensialnya terhadap tekanan, dengan suhu konstan adalah

$$d\mu(T, P)_u = d\mu(T, P)_a + RT \frac{dx_a}{x_a}.$$

$$\left. \frac{\partial \mu(T, P)_u}{\partial P} \right|_T dP = \left. \frac{\partial \mu(T, P)_a}{\partial P} \right|_T dP + RT \frac{dx_a}{x_a}. \quad (5.15)$$

Dari persamaan Gibbs-Duhem, kita dapatkan

$$nd\mu = -SdT + VdP$$

atau membagi kesemua sisi dengan mol didapat

$$d\mu = -sdT + vdP$$

artinya

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = v.$$

Sehingga (5.15) menjadi

$$v_u dP = v_c dP + RT \frac{dx_a}{x_a}.$$

atau

$$\frac{dP}{dx_a} = \frac{RT}{(v_u - v_c)x_a}.$$

Persamaan ini menentukan perubahan tekanan uap dengan berubahnya konsentrasi pelarut. Dengan menggunakan pendekatan $v_u \gg v_c$ dan mengasumsikan uap air mendekati kondisi gas ideal, $v_u = RT/P$, sehingga

$$\frac{dP}{dx_a} = \frac{P}{x_a}.$$

atau

$$\frac{dP}{P} = \frac{dx_a}{x_a}.$$

yang bila diintegralkan dengan $x_a = 1$ ketika tekanan awal P_0 (ketika tidak ada zat terlarut), maka

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \ln\left(\frac{x_a}{1}\right)$$

atau

$$P = P_0 x_a = P_0 (1 - x_t) \quad (5.16)$$

sehingga

$$\Delta P = P_0 - P = P_0 x_t; \quad \frac{\Delta P}{P_0} = x_t. \quad (5.17)$$

Inilah hukum Raoult. Perhatikan bahwa ΔP di sini bukan perubahan tekanan akhir dikurangi tekanan awal, tetapi penurunan tekanan uap, sehingga tandanya kebalikan dari perubahan tekanan.

Hukum Raoult ini berlaku hanya sebagai pendekatan, yaitu sejauh keberlakuan uap air sebagai gas ideal serta sejauh mana material terlarut tidak mudah menguap. Supaya cocok dengan eksperimen, fraksi zat terlarut

sering diganti dengan fraksi efektif $a_t = f x_t$ dengan f adalah koefisien aktivitas.

Dengan adanya zat terlarut, perubahan suhu akibat adanya zat terlarut dapat dicari dengan menggunakan persamaan Clausius Clapeyron. Dengan memakai Persamaan (5.11), untuk perubahan suhu dengan tekanan yang sama

$$P(T, x_a = 1) = P(T + \Delta T, x_a)$$

$$\begin{aligned} P_0 \exp\left(-\frac{l_{cu}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) &= (P_0 - \Delta P) \exp\left(-\frac{l_{cu}}{R}\left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \\ 1 - \frac{\Delta P}{P_0} &= \exp\left(\frac{l_{cu}}{R}\left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T}\right)\right) \end{aligned}$$

dengan memakai (5.17)

$$1 - \frac{\Delta P}{P_0} = 1 - x_t$$

maka

$$\ln(1 - x_t) = \frac{l_{cu}}{R}\left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T}\right)$$

dengan $\ln(1 - x_t) \simeq -x_t$ dan

$$\left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T}\right) \simeq -\frac{\Delta T}{T^2}$$

maka didapatkan

$$\Delta T = \frac{RT^2}{l_{cu}} x_t$$

Persamaan ini memberikan nilai perubahan suhu titik didih air (transisi fase dari cair menjadi uap) akibat adanya tambahan zat terlarut dengan fraksi mol sebesar x_t . Sebaliknya persamaan tadi dapat digunakan untuk mencari fraksi mol zat terlarut dalam air dengan mengukur perubahan suhu titik didih air.

Hukum Raoult tidak hanya berlaku untuk pelarut air seperti dicontohkan di atas. Dapat juga berupa campuran dua cairan yang berbeda. Hukum

Raoult di atas memberikan penurunan tekanan uap pelarut (air) yang sebanding dengan fraksi mol zat yang terlarut. Bila kasusnya berupa campuran dua cairan, cairan 1 dan cairan 2, maka penurunan tekanan uap cairan 1 sebanding dengan fraksi mol cairan kedua, dan sebaliknya,

$$\frac{\Delta P_1}{P_{10}} = x_2; \quad \frac{\Delta P_2}{P_{20}} = x_1$$

dengan $x_1 + x_2 = 1$, dan P_{10} adalah tekanan uap cairan 1 bila hanya ada cairan 1 murni, sedemikian pula untuk P_{20} , adalah tekanan uap cairan 2 bila hanya murni cairan 2. Dapat dituliskan

$$\Delta P_1 = P_{10} - P_1 = x_2 P_{10} = (1 - x_1) P_{10}$$

$$\Delta P_2 = P_{20} - P_2 = x_1 P_{20}.$$

Sehingga

$$P = P_1 + P_2 = P_{20} + x_1 (P_{10} - P_{20}) \quad (5.18)$$

Persamaan ini memberikan tekanan uap total campuran dua cairan sebagai fungsi dari fraksi mol salah satu cairan. Gambar 5.4 memberikan ilustrasi keberlakuan hukum Raoult dan perbandingannya dengan perkiraan hasil pengukuran eksperimen.

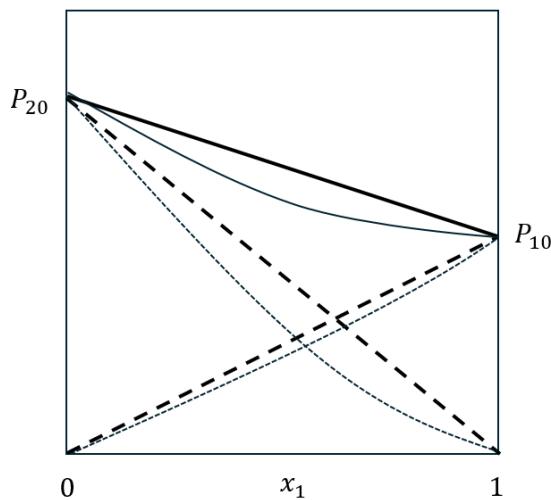
Hukum Raoult dalam perumusannya di (5.16) dapat diperluas untuk larutan yang terdiri dari campuran berbagai jenis cairan yang berbeda-beda. Persamaan (5.16) berlaku untuk kasus satu cairan menyumbang pada tekanan uap di atas cairan, bila ada beberapa cairan yang masing-masingnya menyumbang pada tekanan uap di atas cairan maka sumbangan masing-masing berupa tekanan parsial,

$$P_i = x_i P_{i0}$$

dengan P_i adalah tekanan parsial uap cairan-i, x_i fraksi mol cairan-i dalam larutan, dan P_{i0} adalah tekanan uap seandainya seluruh larutan hanya berupa murni cairan-i. Tekanan uap total di atas larutan menjadi

$$P = \sum_i P_i = \sum_i x_i P_{i0}$$

Persamaan ini akan menjadi persamaan (5.18) untuk kasus dua jenis cairan.



Gambar 5.4. Ilustrasi keberlakuan hukum Raoult. Semua garis lurus adalah perkiraan hukum Raoult dan semua garis kurva adalah perkiraan hasil pengukuran eksperimen. Garis putus-putus adalah tekanan parsial masing-masing komponen uap sedangkan garis utuh adalah tekanan total.

5.6 Hukum Henry Dalton

Kita tinjau suatu sistem yang terdiri dari suatu zat cair yang tidak mudah menguap (non volatil) dan suatu gas yang ada di atas zat cair tadi. Molekul-molekul gas dapat terdifusi ke dalam cairan dan larut di dalamnya. Karena zat cairnya tidak mudah menguap kita akan abaikan tekanan uap akibat zat cair. Dalam keadaan kesetimbangan termodinamik dengan tekanan dan suhu tertentu, potensial kimia dari gas pada fase gas dan fase terlarut akan sama,

$$\mu(T, P)_g = \mu(T, P, x)_{gt} \quad (5.19)$$

indeks *gt* maksudnya adalah gas dalam fase terlarut, dan *x* adalah fraksi mol gas yang terlarut. Kita dapat menuliskan

$$\mu(T, P, x) = \mu(T, P, x_0) + RT \ln \left(\frac{x}{x_0} \right)$$

dengan x_0 adalah fraksi konsentrasi standar gas terlarut tertentu. Dengan mengambil diferensial terhadap tekanan P , pada Persamaan (5.19)

$$\frac{\partial \mu(T, P)_g}{\partial P} \Big|_T dP = \frac{\partial \mu(T, P, x)_{gt}}{\partial P} \Big|_T dP$$

$$v_g dP = v_{gt, x_0} dP + RT d \ln \left(\frac{x}{x_0} \right)$$

atau

$$\frac{d \ln \left(\frac{x}{x_0} \right)}{dP} = \frac{v_g - v_{gt, x_0}}{RT}$$

Karena $v_g \gg v_{gt, x_0}$, dan $v_g = RT/P$ (pendekatan gas ideal) maka

$$\frac{dP}{P} = d \ln \left(\frac{x}{x_0} \right)$$

diintegalkan

$$\int_{P_0}^P d \ln P = \int_{x_0}^x d \ln \left(\frac{x}{x_0} \right)$$

diperoleh,

$$\frac{P}{P_0} = \frac{x}{x_0}$$

Relasi ini dikenal sebagai hukum Henry-Dalton. Relasi ini menunjukkan bahwa fraksi gas yang terlarut dalam suatu larutan sebanding dengan tekanan gas yang ada di atas larutan. Keberlakuan hukum ini hanya untuk nilai fraksi gas terlarut yang kecil, serta bergantung seberapa dekat gas terlarut dengan asumsi gas ideal.

5.7 Tekanan Osmotik

Tinjau suatu sistem yang terdiri dari dua bagian, bagian pertama berisi cairan dengan material lain yang terlarut di dalamnya, bagian kedua berisi cairan murni tanpa zat terlarut. Kedua bagian dipisahkan oleh suatu difragma yang permeabel (dapat dilewati) hanya oleh cairan dan tidak dapat dilewati

oleh zat terlarut (karena ukuran pori-porinya yang lebih kecil daripada zat terlarut). Berarti di bagian pertama terdapat larutan (cairan pelarut dan zat yang terlarut) dan di bagian terdapat cairan murni. Bila sistem berada dalam kesetimbangan termal dan kesetimbangan kimia pada suhu tertentu, maka

$$T_1 = T_2; \quad \mu_{\text{cairan murni}}(T, P_c) = \mu_{\text{larutan}}(T, P_l, x_l)$$

Sistem tidak berada dalam kesetimbangan mekanik karena tekanan di kedua sisi tidak sama $P_l \neq P_c$, karena diafragma tadi tidak dapat bergerak (perubahan volume dibutuhkan untuk menyeimbangkan tekanan).

Dapat dituliskan

$$\mu_{\text{cairan murni}}(T, P_c) = \mu_{\text{cairan murni}}(T, P_l) + RT \ln x_l \quad (5.20)$$

dengan x_l adalah fraksi mol larutan, $x_l = 1 - x_t$, x_t adalah fraksi mol zat terlarut. Potensial kimia $\mu_{\text{cairan murni}}(T, P_l)$ dapat dinyatakan dalam potensial kimia pada tekanan P_c , sebagai berikut. Untuk suhu tetap, maka

$$d\mu_{\text{cairan murni}}(T, P) = \frac{\partial \mu_{\text{cairan murni}}(T, P)}{\partial P} dP = v(T, P) dP$$

sehingga dengan mengintegralkan dari P_c ke P_l didapat,

$$\mu_{\text{cairan murni}}(T, P_l) = \mu_{\text{cairan murni}}(T, P_c) + \int_{P_c}^{P_l} v(T, P) dP$$

dengan $v(T, P)$ adalah volume cairan. Karena volume cairan hampir-hampir konstan terhadap perubahan tekanan $v(T, P) \simeq v$, maka

$$\mu_{\text{cairan murni}}(T, P_l) = \mu_{\text{cairan murni}}(T, P_c) + v(P_l - P_c)$$

Sehingga persamaan (5.20) menjadi

$$\mu_{\text{cairan murni}}(T, P_c) = \mu_{\text{cairan murni}}(T, P_c) + v(P_l - P_c) + RT \ln x_l$$

$$v(P_l - P_c) = -RT \ln(1 - x_t) \simeq RT x_t$$

Diperoleh, relasi

$$v\pi = RT x_t \quad (5.21)$$

dengan $\pi = P_l - P_c$ adalah beda tekanan osmotik. Persamaan di atas dikenal sebagai hukum van't Hoff. Dalam keadaan kesetimbangan kimia, cairan murni atau cairan di daerah dengan konsentrasi zat terlarut rendah akan bergerak ke daerah dengan konsentrasi zat terlarut tinggi, sampai tercapai beda tekanan osmosis seperti diberikan di persamaan (5.21).

Bila kita akan memurnikan suatu larutan (cairan dengan ada zat terlarut di dalamnya), maka dapat dilakukan dengan menggunakan membran/diafragma yang permeabel hanya terhadap cairan tadi (zat terlarut tidak dapat lewat), kemudian memberikan tekanan yang lebih besar dari tekanan osmosisnya. Sehingga fraksi mol zat terlarut harus membesar dan fraksi mol zat cair berkurang, yang berarti zat cair akan dipaksa bergerak ke daerah di sisi sebelah membran, atau daerah dengan zat cair murni. Inilah prinsip kerja osmosis balik (*reverse osmosis*).

5.8 Tekanan Uap dan Tekanan Total

Ditinjau suatu cairan dalam wadah tertutup dengan uap cairan di bagian atas dari wadah. Awalnya tekanan total sistem sama dengan tekanan uap cairan. Ke dalam sistem ini ditambahkan suatu gas yang tidak berinteraksi dengan cairan ataupun uapnya, dengan menjaga suhu sistem tetap. Dengan penambahan gas ini tekanan total sistem bertambah. Bagaimana dengan tekanan uap dari cairan, seberapa besar perubahan tekanan uap di dalam sistem ini.

Cairan dan uap cairan merupakan zat yang sama, sehingga dalam kondisi kesetimbangan termodinamika, potensial kimia dari zat yang sama tapi fase berbeda bernilai sama,

$$\mu_u = \mu_c = g_c \quad (5.22)$$

dengan μ_u adalah potensial kimia dari uap cairan, $\mu_c = g_c$ adalah potensial kimia cairan yang sama dengan energi bebas Gibbs per mol dari cairan. Fase gas di sistem ini dapat dianggap sebagai campuran dari gas ideal, sehingga

dapat dituliskan relasi potensial kimia dari uap cairan sebagai berikut

$$\mu_g = RT(\ln P' + \phi).$$

dengan P' adalah tekanan uap. Perubahan energi bebas Gibbs per mol dalam kondisi suhu konstan diberikan oleh

$$d\mu_c = dg_c = -s_c dT + v_c dP = v_c dP$$

dengan indeks c untuk cairan. Karena ϕ hanya fungsi dari suhu saja maka

$$d\mu_u = \frac{RT}{P'} dP'$$

sehingga dari (5.22) diperoleh

$$v_c dP = RT \frac{dP'}{P'}$$

atau

$$\frac{dP'}{P'} = \frac{v_c}{RT} dP$$

Integrasi dengan kondisi awal $P = P'_0$ diperoleh

$$\int_{P'_0}^{P'} \frac{dP'}{P'} = \int_{P'_0}^P \frac{v_c}{RT} dP$$

$$\ln \frac{P'}{P'_0} = \frac{v_c}{RT} (P - P'_0)$$

Dari persamaan di atas diketahui bahwa bila tekanan total dinaikkan maka tekanan uap cairan juga naik. Artinya semakin banyak gas (yang tidak berinteraksi dengan cairan maupun uap) dimasukkan ke dalam sistem, semakin banyak cairan yang menguap (meningkatkan tekanan uapnya).

5.9 Konstruksi Maxwell

Persamaan keadaan gas ideal tidak dapat digunakan untuk menggambarkan proses transisi fase. Karena gas ideal selalu berada dalam satu fase saja

untuk sembarang nilai tekanan dan suhu, yaitu fase gas. Persamaan keadaan gas Van der Walls, aslinya tidak dapat digunakan untuk menggambarkan transisi dari fase gas ke fase cair. Tetapi dengan menggunakan konsep konstruksi Maxwell, persamaan Van der Walls dapat dimanfaatkan untuk menggambarkan transisi dari fase gas ke fase cair.

Pada nilai suhu tertentu, persamaan Van der Wall memiliki daerah anomali ditandai dengan turunnya tekanan sistem ketika volume sistem diperkecil. Di daerah tersebut kompresibilitas isotermal sistem bernilai negatif. Persamaan keadaan van der Walls,

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

memiliki

$$\kappa = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T = \frac{(v - b)^2 v^2}{RTv^3 - 2ab^2 + 4abv - 2av^2} \quad (5.23)$$

Sehingga untuk nilai suhu tertentu, ada daerah volume di mana nilai kompresibilitas isotermal sistem negatif. Perubahan dari nilai kompresibilitas ini terjadi di titik-titik ekstremum grafik garis isotermal pada kurva tekanan versus volume. Penyebut pada persamaan (5.23) menentukan titik-titik ekstremum tersebut, $RTv^3 - 2ab^2 + 4abv - 2av^2$. Karena ini adalah persamaan orde tiga dalam volume maka maksimum ada tiga titik ekstremum (nilai turunan tekanan terhadap volume bernilai nol), salah satunya adalah titik balik, sedangkan dua lainnya adalah titik ekstremum negatif dan positif. Pada suhu rendah hanya ada dua titik ekstremum sedangkan pada suhu tinggi tertentu akan hanya ada titik balik.

Maxwell mengusulkan agar kondisi anomali dengan kompresibilitas isotermal negatif ini diinterpretasikan sebagai proses perubahan fase. Ketika terjadi perubahan fase, ada dua fase suatu material, sehingga variabel bebas sistem hanya satu. Jadi tekanan hanya fungsi dari suhu bukan fungsi dari volume, akibatnya garis isotermal pada saat terjadi perubahan fase berupa garis horizontal (tekanan konstan). Untuk mencari posisi garis horizontal ini, Maxwell mengusulkan menggunakan perubahan energi dalam. Karena

energi dalam adalah besaran keadaan maka perubahan energi dalam harus sama baik melalui proses dengan tekanan konstan (garis transisi fase) atau melalui garis isotermal kurva Van der Walls. Perubahan energi dalam

$$\Delta u = \delta q - Pdv$$

δq di sini adalah panas latent transisi fase terkait, yang diasumsikan sama untuk kedua proses. Sehingga tinggal bagian usahanya. Untuk garis transisi fase

$$\int_{v_1}^{v_2} Pdv = P(v_2 - v_1),$$

sedangkan untuk kurva isotermal Van der Walls

$$\int_{v_1}^{v_2} Pdv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} dv = RT \ln \left(\frac{v_2-b}{v_1-b} \right) + a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right).$$

Dengan menyamakan kedua persamaan di atas, akan dapat dicari nilai tekanan uap pada saat transisi fase, serta dapat dicari nilai v_1 dan v_2 . Persamaan lain yang digunakan adalah persamaan titik potong garis transisi fase dan persamaan Van der Walls.

Titik kritis untuk isotermal Van der Walls diperoleh dengan persyaratan ekstremum kurva isotermal Van der Walls

$$\frac{\partial P}{\partial v} = 0; \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0.$$

Soal 5.2 Carilah suhu dan tekanan titik kritis untuk gas Van der Waals.

Jawaban:

Titik kritis dari gas Van der Waals dapat dicari dari kurva $P - V$ pada suhu tertentu yang memiliki titik balik. Titik balik memiliki ciri:

$$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = 0; \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \Big|_T = 0$$

Sehingga dengan persamaan keadaan

$$P = \frac{kT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2} \quad (5.24)$$

maka diperoleh

$$\frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T = -\frac{kT}{(v-b)^2} + 2\frac{a}{v^3} = 0$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \Big|_T = 2\frac{kT}{(v-b)^3} - 6\frac{a}{v^4} = 0$$

atau

$$\frac{kT}{(v-b)^2} = 2\frac{a}{v^3}; \quad \frac{kT}{(v-b)^3} = 3\frac{a}{v^4}$$

Dengan membagi kedua persamaan di atas didapatkan untuk titik kritis

$$v_{kr} = 3b; \quad T_{kr} = \frac{8a}{27kb}; \quad P_{kr} = \frac{a}{27b^2}$$

■

5.10 Hukum Ketiga Termodinamika

Kita tinjau sistem yang berada dalam kesetimbangan termal dengan suatu bak panas pada suhu T dan kesetimbangan mekanik dengan lingkungan pada tekanan P . Bila dalam sistem terjadi suatu reaksi yang menghasilkan panas, maka besar panas yang dihasilkan sama dengan perubahan entalpi sistem. Tetapi entalpi bukan besaran yang menentukan apakah proses yang dialami sistem terjadi secara spontan atau tidak. Besaran yang menentukan apakah sistem akan mengalami proses spontan atau tidak dalam kondisi suhu dan tekanan tetap adalah energi bebas Gibbs, bukan Entalpi.

Terdapat hubungan antara entalpi dan energi bebas Gibbs, sebagai berikut

$$H = G + TS = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_p$$

Sehingga

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \Big|_P$$

Perubahan entalpi akan sama dengan perubahan energi bebas Gibbs hanya bila

$$T \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \Big|_P \rightarrow 0$$

Nerst menemukan bahwa ΔG akan mendekati ΔH ketika suhu T turun. Nerst kemudian mengusulkan bahwa ketika suhu $T \rightarrow 0$ maka tidak hanya ΔG akan mendekati ΔH , tetapi juga laju perubahan ΔG dan ΔH terhadap suhu juga mendekati nol.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \Big|_P = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \Big|_P = 0;$$

Karena

$$S = - \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_P$$

maka persamaan di atas menjadi $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$. Jadi Nerst menteoremkakan bahwa di dekat nilai suhu nol mutlak semua proses terjadi tanpa ada perubahan entropi. Planck mengusulkan bahwa bukan hanya ΔS tetapi juga S itu sendiri akan menuju nol ketika $T \rightarrow 0$. Pernyataan bahwa entropi sistem akan menuju nol ketika suhu menuju nol dikenal sebagai hukum termodinamika ketiga. Pembuktian terhadap hukum termodinamika ketiga hanya dapat dilakukan melalui konsep Mekanika Statistik.

Bila suatu sistem dipanaskan secara dapat balik, mulai dari suhu $T = 0$ (Entropi $S(T = 0) = 0$) sampai suhu T dalam keadaan tekanan konstan dan volume konstan, maka entropi sistem dapat diperoleh dari fungsi kapasitas panasnya pada volume atau tekanan konstan sebagai berikut

$$S(T, P) = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT; \quad S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

Karena nilai entropi suatu sistem pada suhu tertentu tidak mungkin tak hingga maka ketika suhu mendekati nol $T \rightarrow 0$ nilai kapasitas panas harus

nol.

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P = \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0.$$

Karena menurut teorema Nerst didekat $T = 0$ perubahan entropi adalah nol maka

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = 0$$

Dari relasi di atas, dengan relasi Maxwell diperoleh

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = 0$$

Karena volume sistem tetap ketika $\lim_{T \rightarrow 0}$ maka dapat disimpulkan

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = 0.$$

Koefisien ekspansi termal pada tekanan konstan akan menuju nol ketika suhu mutlak menuju nol.

Salah satu akibat hukum Termodinamika ketiga adalah ketidakmungkinan untuk menurunkan suhu suatu sistem hingga mencapai suhu nol mutlak dengan menggunakan sejumlah proses berhingga. Untuk menunjukkan kebenaran pernyataan ini, misalkan kita akan mengubah suhu sistem dari T_a menjadi T_b . Cara paling efisien untuk menurunkan suhu suatu sistem adalah dengan melakukan ekspansi adiabatik (sistem diisolasi), jadi sistem dibuat melakukan usaha adiabatik terhadap lingkungan, sehingga usaha yang dilakukan sistem akan menyebabkan turunnya energi dalam sistem $\Delta U = -P\Delta V$. Misalkan kita turunkan suhu sistem dari T_a ke T_b secara adiabatik dapat balik. Selama proses penurunan suhu, salah satu variabel keadaan sistem X juga berubah (misalnya volume V pada kasus ekspansi adiabatik). Karena prosesnya dapat balik maka entropi di keadaan a akan sama dengan di keadaan b, sehingga dapat dituliskan

$$S(T_a, X) = S(T_b, X)$$

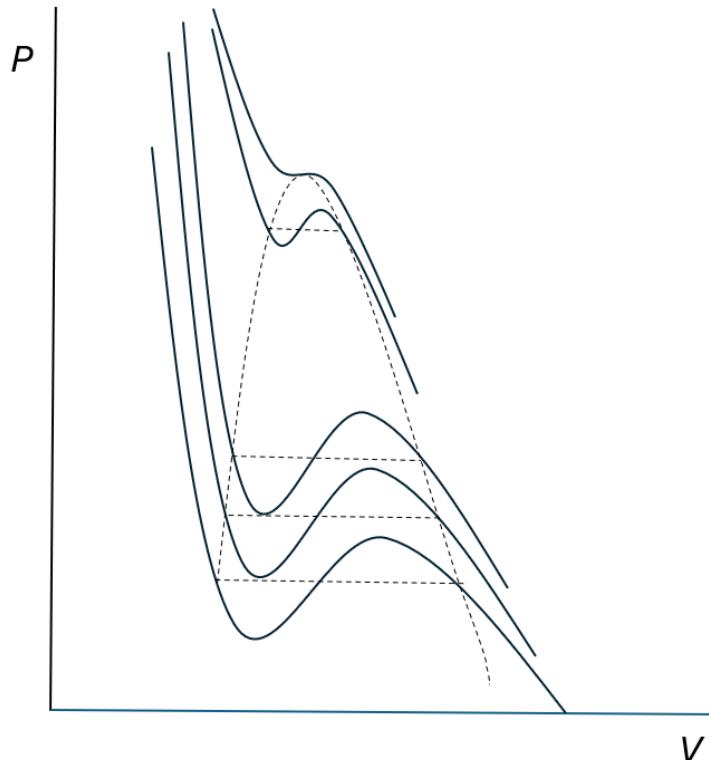
atau dapat dituliskan

$$\int_0^{T_a} \frac{C_X}{T} dT = \int_0^{T_b} \frac{C_X}{T} dT$$

Bila T_b terus dibuat turun sampai nilai nol mutlak maka integral di sisi kanan akan sama dengan nol dan

$$\int_0^{T_a} \frac{C_X}{T} dT = 0$$

Tetapi nilai C_X untuk $T_a \neq 0$ tidak sama dengan nol, sehingga sisi kiri tidak mungkin sama dengan nol. Sehingga tidak mungkin menurunkan T_b hingga menjadi nol.



Gambar 5.5. Ilustrasi beberapa isotermal persamaan Van der Waals yang digunakan untuk menunjukkan terjadinya transisi fase. Garis kurva tebal menggambarkan garis isotermal persamaan Van der Waals. Garis horizontal putus-putus adalah garis kemungkinan terjadinya transisi fase (pada suhu dan tekanan tertentu). Garis kurva putus-putus adalah titik-titik transisi fase cair-uap dengan titik tertinggi adalah titik kritis. Di atas titik kritis tidak ada perbedaan antara fase cair dan gas.

6. SISTEM NON GAS

6.1 Radiasi Benda Hitam

Radiasi benda hitam terkait dengan energi radiasi yang dipancarkan dari benda yang memiliki suhu T . Tetapi pada benda biasa, sebagian dari radiasi yang dipancarkan mungkin berasal dari pantulan energi gelombang elektromagnetik dari permukaan benda. Agar yang ditinjau hanya energi radiasi dari benda tersebut maka benda tersebut tidak boleh memantulkan energi gelombang elektromagnetik dari permukaannya. Gelombang elektromagnetik yang sampai ke benda tersebut harus diserap dan tidak dipantulkan, sehingga benda tersebut akan tampak berwarna hitam, inilah benda hitam. Karena sulit untuk membuat sebuah benda tidak memantulkan gelombang elektromagnetik, maka diandaikan suatu rongga yang memiliki lubang kecil sedemikian sehingga cahaya yang jatuh ke lubang akan masuk ke dalam rongga dan tidak dapat keluar. Sehingga lubang rongga ini dapat dianggap sebagai benda hitam, dan radiasi gelombang elektromagnetik yang keluar

dari lubang tadi adalah radiasi benda hitam.

Ditinjau suatu rongga (misalnya rongga dalam suatu benda dari logam) dengan suhu dalam rongga T dan memiliki sebuah lubang keluaran kecil. Dari lubang kecil tersebut terpancar radiasi energi gelombang elektromagnetik. Dari eksperimen diketahui bahwa laju energi radiasi yang dipancarkan per satuan luas lubang hanya merupakan fungsi suhu benda hitam tadi, tidak bergantung pada material rongga, volume rongga, dan geometri rongga. Laju radiasi energi yang dipancarkan dari lubang sebanding dengan energi radiasi per volume, atau sama dengan rapat energi radiasi $u = U/V$. Sehingga dapat disimpulkan $u = u(T)$.

Radiasi energi dari rongga benda hitam memberikan tekanan ke permukaan rongga, dari teori elektromagnetika diketahui bahwa tekanan yang diberikan radiasi gelombang elektromagnetik diberikan oleh

$$P = \frac{1}{3}u \quad (6.1)$$

Dari persamaan (3.27)

$$\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - P \quad (6.2)$$

Karena $U = uV$ maka

$$\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = u$$

Kemudian dari (6.1) diperoleh

$$\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = \frac{1}{3} \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_V$$

Sehingga (6.2), menjadi

$$u = \frac{1}{3}T \frac{du}{dT} - \frac{1}{3}u$$

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}$$

sehingga diperoleh

$$u = \sigma T^4$$

dengan σ adalah suatu konstanta yang dapat diperoleh dari eksperimen. Konstanta σ dinamai konstanta Stefan Boltzmann, dari hasil eksperimen untuk nilai konstanta Stefan Boltzmann diperoleh

$$\sigma = 5,670 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-4}$$

Tekanan radiasi benda hitam

$$P = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}\sigma T^4$$

Total energi radiasi dalam rongga bervolume V

$$U = uV = \sigma VT^4$$

Kapasitas panas pada volume konstan diberikan oleh

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = 4\sigma VT^3$$

Entropi dapat diperoleh dari

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = \int_0^T 4\sigma VT^2 dT = \frac{4}{3}\sigma VT^3$$

Energi Bebas Helmholtz diberikan oleh

$$F = U - TS = \sigma VT^4 - \frac{4}{3}\sigma VT^4 = -\frac{1}{3}\sigma VT^4$$

Energi Bebas Gibbs diberikan oleh

$$G = F + PV = -\frac{1}{3}\sigma VT^4 + \frac{1}{3}\sigma VT^4 = 0$$

6.2 Aplikasi Dalam Elektromagnetika

Ditinjau suatu sistem material paramagnetik. Secara teori sistem ini dianggap sebagai suatu material yang berupa kumpulan dari dipol-dipol magnet yang berada di titik-titik kristal, dengan besar momen magnetik dipolnya \mathbf{m} . Total magnetisasi material ini adalah total momen dipol magnet sistem

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{m}_i$$

Bila ada medan magnet eksternal sebesar \mathbf{H} maka momen dipol magnet akan cenderung mensejajarkan dirinya dengan arah medan magnet eksternal. Misalkan komponen medan magnet yang sejajar magnetisasi diberikan oleh \mathcal{H} maka bila ada perubahan magnetisasi pada material sebesar dM , besar usaha yang diberikan pada sistem adalah

$$\delta W = \mathcal{H} dM.$$

Usaha ini akan menaikkan energi dalam sistem,

$$dU = TdS - PdV + \mathcal{H} dM$$

Kebanyakan material paramagnetik berbentuk padatan yang perubahan volumenya sangat kecil, sehingga usaha akibat perubahan volume dapat kita abaikan, dan dapat dituliskan

$$dU = TdS + \mathcal{H} dM$$

Diperkenalkan suatu besaran keadaan E sebagai berikut

$$E \equiv U - \mathcal{H} M$$

Besaran E terkadang disebut sebagai entalpi magnetik, karena analoginya dengan entalpi. Dari definisi E diperoleh

$$dE = dU - \mathcal{H} dM - M d\mathcal{H} = TdS - Md\mathcal{H}$$

sehingga variabel keadaan untuk besaran E adalah entropi dan magnetisasi $E(S, M)$, dan dapat dituliskan

$$TdS = dE + Md\mathcal{H}$$

Bandingkan persamaan di atas dengan persamaan untuk entalpi berikut ini,

$$TdS = dH - VdP$$

tampak adanya analogi matematis berikut ini $H \rightarrow E$, $V \rightarrow -M$, dan $P \rightarrow \mathcal{H}$. Tetapi analogi ini hanya sekedar analogi matematika, karena tekanan P

adalah besaran keadaan intensif milik sistem sedangkan \mathcal{H} adalah besaran intensif dari luar sistem, secara fisis tidak analog.

Beberapa hal yang dapat diperoleh dari analogi matematis antara sistem entalpi dengan sistem entalpi magnetik, dijabarkan sebagai berikut. Kapasitas panas pada keadaan medan magnet eksternal \mathcal{H} konstan dapat diperoleh melalui analogi dengan kapasitas panas pada tekanan konstan.

$$C_{\mathcal{H}} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{\mathcal{H}}$$

sedangkan kapasitas panas pada keadaan magnetisasi konstan dapat diperoleh melalui analogi dengan kapasitas panas pada volume konstan,

$$C_M = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_M.$$

Persamaan TdS di (3.55), (3.56), dan (3.57) menjadi persamaan TdS untuk sistem magnetisasi,

$$TdS = C_M dT - T \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M dM \quad (6.3)$$

$$TdS = C_{\mathcal{H}} dT + T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H} \quad (6.4)$$

$$TdS = C_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_{\mathcal{H}} dM + C_M \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_M d\mathcal{H} \quad (6.5)$$

Energi Bebas Helmholtz Magnetik dapat didefinisikan sebagai

$$F^* = E - TS$$

sehingga

$$dF^* = dE - TdS - SdT = -SdT - Md\mathcal{H} \quad (6.6)$$

dan kita peroleh

$$\left. \frac{\partial F^*}{\partial T} \right|_{\mathcal{H}} = -S$$

$$\left. \frac{\partial F^*}{\partial \mathcal{H}} \right|_T = -M$$

Ketergantungan entropi pada medan magnet eksternal dapat diperoleh dari sifat diferensial eksak pada pesamaan (6.6)

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \Big|_T = \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{\mathcal{H}}$$

Apabila material paramagnetiknya memenuhi hukum Curie

$$M = \frac{C}{T} \mathcal{H}$$

dengan C suatu konstanta, maka

$$\frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{\mathcal{H}} < 0$$

Berarti untuk material semacam ini entropi sistem menurun dengan meningkatnya medan magnet eksternal \mathcal{H} .

Dari hukum Termodinamika ketiga, semua proses yang berlangsung di sekitar suhu nol mutlak terjadi tanpa adanya perubahan entropi,

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \Big|_T = 0$$

sehingga pada suhu $T = 0$,

$$\frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{\mathcal{H}} = 0$$

Tetapi dari hukum Curie kita dapati ketika $T \rightarrow 0$

$$\frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{\mathcal{H}} \rightarrow \infty$$

Ini artinya hukum Curie mestinya tidak berlaku untuk suhu dekat dengan $T = 0$.

6.3 Elemen Volta

Elemen Volta atau Elemen Galvanik adalah suatu baterai sederhana terdiri dari dua elektroda dari logam seng (Zn) dan tembaga (Cu) dalam larutan asam (misalnya asam sulfat $H_2 SO_4$). Elemen Volta adalah suatu elemen

elektrokimia yang bekerja berdasarkan reaksi reduksi-oksidasi. Misalkan muatan sebesar δZ mengalir melalui suatu elemen Volta yang memiliki gaya gerak listrik ϵ , maka besar usaha yang dikerjakan pada Elemen Volta tersebut adalah

$$\delta W = \epsilon \delta Z$$

Kita gunakan simbol Z untuk besar muatan karena simbol Q sudah kita gunakan untuk panas. Bila ada gas yang terbentuk dalam proses kerjanya, maka usaha PdV juga harus diperhitungkan, tetapi untuk memudahkan kita abaikan adanya produksi gas atau perubahan volume pada sistem Elemen Volta ini, dan kita meninjaunya sebagai sistem dengan besaran keadaan ϵ, Z, T sebagai analog dari sistem P, V, T . Jumlah muatan Z di sini sebagai besaran keadaan ekstensif sedangkan gaya gerak listrik ϵ sebagai besaran keadaan intensif. Kita asumsikan, sebagaimana pada kebanyakan sembarang elemen baterai, bahwa gaya gerak listrik hanya bergantung pada suhu dan tidak bergantung pada banyaknya muatan yang melalui elemen.

Dalam Elemen Volta, sebagaimana juga pada semua baterai, terdapat hambatan dalam r sehingga bila ada arus I yang mengalir maka akan ada usaha disipatif (usaha yang hilang sebagai panas) yang lajunya diberikan oleh $I^2 r$. Karena laju usaha listrik sebanding dengan arus sedangkan usaha disipatif sebanding dengan kuadrat arus, maka bila arus yang mengalir dibuat sangat kecil dimungkinkan Elemen Volta bekerja secara dapat balik. Tetapi ternyata walaupun usaha disipatif $I^2 r$ bisa diabaikan tetap ada panas yang masuk atau keluar sistem dalam proses isotermal. Misalkan panas yang masuk persatuan muatan adalah ψ maka dalam proses isotermal panas yang masuk ke dalam sistem adalah

$$\delta Q_T = \psi dZ_T$$

Maka perubahan energi dalam sistem dalam proses isotermal adalah

$$dU = \delta Q_T + \delta W_T = (\psi + \epsilon) dZ_T$$

dan

$$\frac{dU_T}{dZ_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_T = \psi + \varepsilon$$

Analog dengan persamaan (3.27) diperoleh

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_T = \varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT}$$

Panas yang mengalir dalam proses isotermal

$$\delta Q_T = \psi dZ_T = -T \frac{d\varepsilon}{dT} dZ.$$

Usaha isotermal yang dilakukan elemen Volta

$$-\delta W_T = -dU_T + \delta Q_T$$

Perhatikan bahwa usaha yang dilakukan Elemen Volta pada rangkaian listrik yang tersambung dengannya adalah negatif dari δW_T . Bila δQ_T positif maka usaha yang dilakukan lebih besar daripada penurunan energi dalam sistem. Artinya sistem menyerap panas dari lingkungan dan mengubahnya menjadi usaha. Perhatikan bahwa di sistem ini hukum Termodinamika kedua tidak terlanggar karena ini bukan sistem terisolasi. Bila δQ_T negatif maka usaha yang dilakukan lebih rendah dari penurunan energi dalam, artinya sebagian dari penurunan energi dalam keluar sebagai panas ke lingkungan.

Untuk proses isotermal dengan muatan sebesar ΔZ mengalir melalui elemen Volta, panas yang mengalir adalah

$$Q_T = -T \frac{d\varepsilon}{dT} \Delta Z_T$$

sedangkan usahanya

$$W_T = -\varepsilon \Delta Z_T$$

sehingga perubahan energi dalamnya adalah

$$\Delta U_T = \left(\varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) \Delta Z.$$

6.4 Tegangan Permukaan

Tinjau suatu cairan yang memiliki permukaan, tanpa meninjau fase uap yang ada di atas permukaan. Permukaan cairan yang ketebalannya hanya beberapa molekul, dihipotesiskan memiliki sifat yang berbeda dengan badan cairan (bagian dalam cairan yang dibatasi permukaan cairan). Permukaan cairan dihipotesiskan sebagai fase yang berbeda dari zat cairan yang berada dalam kesetimbangan termodinamika dengan badan cairan. Sebagai padanan dari volume, pada permukaan cairan ada besaran ekstensif yaitu luas permukaan A. Ketika luas permukaan bertambah maka ada partikel (molekul cairan) yang berpindah dari fase badan cairan ke fase permukaan cairan.

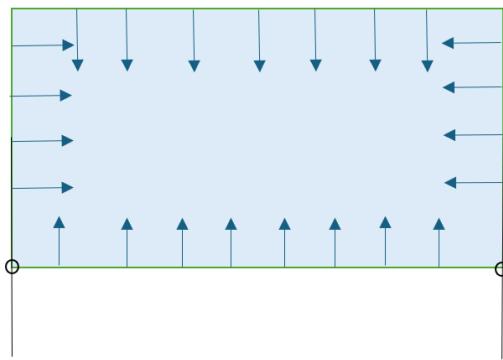
Dari hasil pengamatan eksperimen ditemukan bahwa bila luas permukaan cairan diperluas, untuk menjaga suhu sistem tetap harus ditambahkan panas ke permukaan. Didefinisikan suatu kuantitas λ sebagai panas yang dibutuhkan persatuan luas permukaan untuk menjaga suhu sistem tetap konstan, sehingga panas yang diberikan ke sistem,

$$\delta Q_T = \lambda dA_T$$

Ketika luas permukaan diperluas, akan ada gaya yang berasal dari gaya antar partikel/molekul di permukaan yang melawan upaya memperluas luas area permukaan. Gaya ini disebut sebagai gaya tegang permukaan (*surface tension force*), lihat ilustrasi di Gambar 6.1. Gaya tegang permukaan bekerja pada batas-batas permukaan (berupa garis atau obyek berdimensi satu). Didefinisikan tegangan permukaan sebagai gaya tegang permukaan per satuan panjang batas (tempat gaya tadi bekerja), disimbolkan dengan σ . Usaha yang dikenakan pada permukaan oleh gaya tegang permukaan diberikan oleh

$$\delta W = \sigma dA.$$

Dari eksperimen didapati bahwa gaya tegang permukaan tetap konstan walaupun luas permukaan bertambah, selama suhu tetap konstan. Gaya tegang permukaan hanya fungsi dari suhu sistem. Jadi tegangan permukaan



Gambar 6.1. Ilustrasi tegangan permukaan pada permukaan suatu cairan yang dibatasi kawat berbentuk segi empat, dengan kawat paling bawah dapat bergerak (untuk memperluas permukaan). Tanda panah pada batas-batas permukaan (pada kawat) merupakan arah dari gaya tegang permukaan.

berkelakuan seperti tekanan uap yang tetap konstan untuk dua fase yang berada dalam keadaan kesetimbangan termal, yaitu selama suhunya konstan. Bila suhu berubah maka tegangan permukaan akan berubah nilainya. Dari pengamatan eksperimen diperoleh bahwa tegangan permukaan berkurang dengan bertambahnya suhu, dan menjadi nol di titik suhu kritis, ketika cairan dan uap tidak terbedakan.

Tinjau suatu proses yang memperluas luas permukaan cairan secara isotermal. Panas yang masuk ke dalam permukaan dan usaha yang bekerja ada permukaan akan meningkatkan energi dalamnya,

$$dU_T = \delta Q + \delta W = (\lambda + \sigma)dA_T.$$

sehingga didapatkan

$$\frac{dU_T}{dA_T} = \left(\frac{dU}{dA} \right)_T = \lambda + \sigma. \quad (6.7)$$

Sistem permukaan cairan dengan tegangan permukaannya σ analog dengan sistem PVT dengan tekanan P digantikan minus tegangan permukaan $-\sigma$,

volume V digantikan dengan luas permukaan A . Sehingga dengan analogi pada sistem PVT dapat dituliskan relasi berikut, analog dengan (3.27)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}.$$

Sehingga disimpulkan

$$\lambda = -T \frac{d\sigma}{dT}.$$

Persamaan ini memberikan hubungan panas laten λ dengan tegangan permukaan σ . Karena σ hanya fungsi dari suhu maka λ juga hanya fungsi dari suhu.

Dari persamaan (6.7), dengan nilai energi dalam permukaan lenyap ketika luasnya nol (tidak ada permukaan), sehingga $U = 0$ ketika $A = 0$, maka diperoleh

$$U = (\lambda + \sigma)A = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right)A. \quad (6.8)$$

Jadi energi dalam permukaan adalah fungsi dari luas permukaan dan suhu. Energi dalam permukaan per luas area permukaan diberikan oleh

$$\frac{U}{A} = \lambda + \sigma.$$

Analog dengan kapasitas panas pada volume konstan untuk sistem gas, maka kapasitas panas pada luas permukaan konstan diberikan oleh

$$C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A.$$

Dari persamaan (6.8) diperoleh kapasitas panas dengan luas permukaan konstan diberikan oleh

$$C_A = -AT \frac{d^2\sigma}{dT^2}.$$

kemudian kapasitas panas jenis per luas area permukaan, diberikan oleh

$$c_A = -T \frac{d^2\sigma}{dT^2}.$$

Potensial-potensial termodinamika dapat diperoleh dari perumusan energi dalam dan entropi. Misalnya, energi bebas Helmholtz dapat diperoleh dari

$$F = U - TS = U + T \left(\frac{dF}{dT} \right)_A$$

dengan membandingkan hasil di atas dengan persamaan (6.8) dapat disimpulkan bahwa

$$F = \sigma A.$$

Sehingga entropi permukaan dapat dihitung melalui

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_A = -A \frac{d\sigma}{dT}$$

dan entropi per satuan luas permukaan diberikan oleh

$$s = - \frac{d\sigma}{dT}.$$

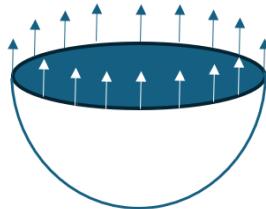
6.5 Tekanan Uap dari Tetes Cairan

Tegangan permukaan dari suatu tetes cairan akan menyebabkan tekanan di dalam tetes cairan meningkat melebihi tekanan di luarnya. Akibat meningkatnya tekanan di dalam cairan maka tekanan uap cairan tersebut di luar juga meningkat, memudahkan terjadinya kondensasi pada uap yang super-dingin (*supercooled*). Ditinjau suatu tetes cairan berbentuk bola dengan jejari r , yang berada dalam kesetimbangan termodinamika dengan uapnya, lihat gambar 6.2. Pada gambar 6.2, panah-panah ke atas mewakili gaya tegangan permukaan pada separuh bagian bawah dari tetes cairan. Total gaya ke atas adalah sebesar $2\pi r\sigma$. Misalkan tekanan internal tetes cairan adalah P_i sedangkan tekanan eksternalnya P_e . Dari kesetimbangan gaya maka

$$(P_i - P_e)\pi r^2 = 2\pi r\sigma.$$

atau dapat ditulis

$$P_i - P_e = \frac{2\sigma}{r}$$



Gambar 6.2. Ilustrasi separuh tetes air. Panah-panah kecil menggambarkan arah gaya tegang permukaan.

Disimpulkan bahwa semakin kecil jejari tetes cairan semakin besar beda tekanan antara bagian dalam dan bagian luar.

Tekanan luar P_e adalah tekanan parsial dari uap cairan, sehingga

$$\ln \frac{P'}{P'_0} = \frac{v_c}{RT} \left[(P' - P'_0) + \frac{2\sigma}{r} \right].$$

Suku pertama di sebelah kanan persamaan di atas $P' - P'_0$ biasanya jauh lebih kecil dibandingkan $2\sigma/r$ sehingga

$$\ln \frac{P'}{P'_0} = \frac{v_c}{RT} \left(\frac{2\sigma}{r} \right).$$

atau

$$r = \frac{2\sigma v_c}{RT \ln(P'/P'_0)}.$$

Tetes cairan dengan jejari diberikan di atas akan berada dalam kesetimbangan dengan uapnya pada tekanan $P_e = P'$. Tetapi kesetimbangannya adalah kesetimbangan labil. Bila karena penguapan sebagian molekul jejari tetes berkurang maka tekanan uap (tekanan yang seharusnya dimiliki uap pada kondisi kesetimbangan) akan meningkat dan bila tekanan eksternal dari uap (tekanan yang sebenarnya dimiliki uap) tidak berubah maka tekanan uap akan melebihi tekanan dari uap. Tetes akan terus menguap. Sebaliknya

bila beberapa molekul terkondensasi ke dalam tetes cairan, jejari tetes meningkat, dan tekanan uap akan menurun, dan tekanan eksternal dari uap akan melebihi tekanan uapnya. Akibatnya tetes akan terus membesar.

7. SOAL-SOAL

1. Energi Bebas Helmholtz per mol suatu gas diberikan oleh

$$f = RT \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) + CTv$$

dengan R dan C adalah suatu konstanta positif, v adalah volume per mol, dan T adalah suhu. Carilah

- (a) Persamaan keadaan gas
 - (b) Entropi gas per mol
 - (c) Energi Bebas Gibbs per mol
 - (d) Kapasitas panas jenis pada volume dan tekanan konstan
 - (e) Koefisien kompresibilitas dan koefisien ekspansi termalnya
 - (f) Koefisien Joule dan koefisien Joule-Thompson
2. Diberikan fungsi energi bebas Gibbs per satuan mol suatu gas

$$g = RT (A + B(p/p_0) + C(p/p_0)^2) + Dp$$

dengan A, B, C dan D adalah suatu parameter fungsi suhu T . Carilah untuk gas ini relasi untuk

- (a) Persamaan keadaan dan persamaan entropinya.
 (b) Koefisien panas jenis c_v dan c_p .
 (c) Koefisien kompresibilitas κ_T dan koefisien ekspansivitas β .
 (d) Koefisien Joule Thompson μ .
3. Tunjukkan pada bidang $P - T$, bahwa di dekat titik triple kemiringan kurva sublimasi lebih besar dari kemiringan kurva penguapan.
4. Tekanan uap dari suatu material padatan tertentu diberikan oleh $\ln P = 0,02 - 3/T$, sedangkan tekanan uap dari material yang sama tapi berupa cairan diberikan oleh $\ln P = 0,01 - 2/T$. Carilah suhu dan tekanan titik triple material ini. Kemudian carilah panas laten pencairan, pendidihan dan sublimasi untuk material ini (l_{12}, l_{23}, l_{13}).
5. Dua buah sistem gas mengalami suatu proses. Keduanya berawal dari keadaan (tekanan, volume dan suhu) yang sama dan berakhir pada keadaan setimbang termodinamik yang sama (tapi nilainya berbeda dari keadaan awal). Akan tetapi sistem pertama menjalani proses dapat balik, sedangkan sistem kedua menjalani proses tak dapat balik. Apakah perubahan energi dalam kedua sistem akan sama? Jelaskan!
6. Gas ideal berada dalam suatu wadah yang terisolasi termal yang volume totalnya $V_1 + V_2$. Awalnya gas berada dalam bagian bervolume V_1 yang terpisah dan dibatasi dari bagian bervolume V_2 yang vakum, dan dipisahkan oleh sebuah dinding yang tak tembus. Dinding tadi kemudian dihilangkan, sehingga gas ideal tadi kemudian berekspansi memenuhi seluruh wadah. Bila suhu sistem awalnya T , berapakah suhu akhir sistem?
7. Berikut ini adalah persamaan keadaan suatu gas

$$(p + b)(V - a) = NkT$$

dengan a dan b adalah konstanta. Carilah perumusan usaha ekspansi isothermal dari N partikel gas ini yang berekspansi dari volume V_0 menjadi $2V_0$, pada suhu T .

8. Suatu mesin panas bekerja menggunakan dua proses adiabatik dan dua proses isokorik. Proses 1 ke 2, dan 3 ke 4 adalah proses adiabatik,

sedangkan proses 2 ke 3 dan 4 ke 1 adalah proses isokorik. Bila materialnya dianggap gas ideal dengan $C_P/C_V = 1,4$ dan bila $V_1/V_2 = V_4/V_3 = 5$, hitunglah efisiensi mesin panas ini!

9. Suatu wadah bervolume 1 m^3 mengandung nitrogen (BM = 14 g/mol) dengan tekanan $2,0 \times 10^6 \text{ N m}^{-2}$ dan suhu 27°C . Wadahnya dianggap tegar (tidak berubah volumenya).
 - (a) Bila suhunya dinaikkan menjadi 77°C berapa tekanannya?
 - (b) Pada suhu yang baru (77°C) berapa persen mol nitrogen yang dapat dikeluarkan sebelum tekanan di dalam wadah berkurang sebanyak 50 persen.
 - (c) Selama kedua proses di atas, berapa perubahan energi dalam nitrogen yang terjadi pada setiap prosesnya, bila diasumsikan nitrogen berkelakuan seperti gas ideal. (Perhatian: gas nitrogen adalah gas molekul diatomik).
10. Pada suhu T_0 dan tekanan p_0 suatu bahan memiliki volume V_0 . Bila diketahui kompresibilitas isotermal bahan tersebut $\kappa = -ap^2/V$ dan koefisien ekspansi termalnya $\beta = (bT + c)/V$, dengan a, b , dan c adalah suatu konstanta, carilah persamaan keadaan bahan tersebut.
11. Suatu mesin panas Carnot mengambil panas sebesar 400 kJ dari wadah panas bersuhu 500 K dan membuang panas sebesar 200 kJ ke wadah dingin bersuhu 300 K. Berapa perubahan entropi sistem ketika mesin ini mengambil panas, dan ketika sistem ini melepas panas? Berapa perubahan entropi total untuk satu siklusnya.
12. Tunjukkan

$$\frac{\partial u}{\partial T} \Big|_P = c_P - P\beta v$$
 dengan

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P$$
 dan u, v, T, P adalah energi dalam per mol, volume per mol, suhu dan tekanan, serta c_P adalah panas jenis per mol pada tekanan konstan.
13. Suatu material memiliki panas jenis (per mol) pada tekanan konstan diberikan oleh $c_p = aT + bT^2$, dengan a dan b adalah konstanta. Cari-

lah total perubahan entropi yang dialami ketika satu mol material tadi mulai dari tekanan, volume dan suhu (P_0, V_0, T_0) dipanaskan secara isokhorik menjadi ($2P_0, V_0, 2T_0$) dan diekspansikan secara isotermal menjadi ($P_0, 2V_0, 2T_0$).

14. Mungkinkah dua buah benda yang memiliki suhu yang sama pada keadaan tekanan dan volume yang sama tetapi memiliki kandungan energi termal yang berbeda? Jelaska!
15. Benda A dan B memiliki kapasitas panas yang sama, sedangkan benda C memiliki kapasitas panas dua kali kapasitas panas A (atau B). Benda A dan B memiliki suhu T_1 , sedangkan benda C memiliki suhu $T_2 > T_1$. Bila benda A dan C disentuhkan dan dibiarkan sehingga mencapai kesetimbangan termal, kemudian benda A disentuhkan dengan benda B dan dibiarkan mencapai kesetimbangan termal. Terakhir benda B disentuhkan dengan benda C dan dibiarkan mencapai kesetimbangan termal. Berapa suhu dari masing-masing ketiga benda tadi dinyatakan dalam besaran-besaran yang diketahui.
16. Suatu sistem gas memiliki persamaan keadaan $P(v - b) = RT + a$ dengan v adalah volume per mol, P adalah tekanan, T adalah suhu mutlak, R adalah konstanta gas universal, a dan b adalah konstanta. Carilah koefisien ekspansivitas $\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}|_P$ pada tekanan tetap dan koefisien kompresibilitas isotermal $\kappa = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P}|_T$ dari sistem ini.
17. Suatu material memiliki nilai koefisien kompresibilitas isotermal $\kappa = a/v$ dan koefisien ekspansivitas $\beta = 2bT/v$, dengan v adalah volume per mol, T suhu mutlak, a dan b konstanta. Carilah persamaan keadaan material ini.
18. Satu kilogram air pada suhu 75^0C didinginkan dengan menyentuhkannya pertama kali pada wadah panas (reservoir) bersuhu 50^0C . Kemudian setelah suhunya sama dengan wadah panas pertama, benda tadi disentuhkan dengan wadah panas kedua bersuhu 25^0C , sampai akhirnya suhunya sama dengan suhu wadah panas kedua. Berapa perubahan entropi masing-masing: air dan kedua wadah panas. (Ka-

pasitas panas air: 1 kal/gram ${}^{\circ}\text{C}$)

19. Gambarkan dalam diagram P versus T tiga proses berikut untuk gas ideal yang berawal dari suatu keadaan yang sama: 1) Proses ekspansi isobarik, 2) Proses ekspansi isotermal, 3) Proses ekspansi adiabatik.
20. Tunjukkan bahwa usaha untuk sembarang proses pada gas dapat dirumuskan sebagai

$$d'W = PV\beta dT - PV\kappa dP$$

dengan $\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$ adalah koefisien ekspansi termal dan $\kappa = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$ adalah koefisien kompresibilitas isotermal.

21. Suatu gas memenuhi persamaan keadaan

$$(P + b)v = RT$$

dengan b adalah volume per mol gas tersebut. Energi dalam gas per mol diberikan oleh

$$u = u_0 + aT + bvT$$

Carilah kapasitas panas per mol pada volume konstan c_v , dan tunjukkan bahwa $c_p - c_v = R$.

22. Suatu cairan dengan kapasitas panas C_1 dan suhu T_1 dicampur dengan cairan lain dengan kapasitas panas C_2 dan suhu T_2 (dengan $T_1 > T_2$). Diasumsikan sistem kedua cairan ini terisolasi dari lingkungannya. Carilah perubahan entropi akibat pencampuran ini dan tunjukkan bahwa nilainya selalu positif.
23. Lima (5) liter gas dalam ruang tertutup dan suhu 300 K ditekan secara adiabatik. Andaikan gasnya ideal, tentukanlah kerja yang dilakukan dan suhu akhirnya.
24. Suatu bahan logam panjangnya L diameter A , koefisien muai panjangnya λ , modulus Youngnya Y , kapasitas panas logam pada tekanan tetap C_p . Bila logam dipanasi sehingga suhu berubah dari T menjadi $2T$, tanpa berubah luasnya, tentukanlah (a) kerja yang dilakukan dan (b) kalor yang diberikan.

25. Tekanan uap dari suatu material padatan tertentu diberikan oleh $\ln P = 0,02 - 3/T$, sedangkan tekanan uap dari material yang sama tapi berupa cairan diberikan oleh $\ln P = 0,01 - 2/T$. Carilah suhu dan tekanan titik triple material ini. Kemudian carilah panas laten pencairan, pendidihan dan sublimasi untuk material ini (l_{12}, l_{23}, l_{13}).
26. Suatu gas memenuhi persamaan keadaan

$$(P + b)v = RT$$

dengan v adalah volume per mol gas tersebut. Energi dalam gas per mol diberikan oleh

$$u = u_0 + aT + bvT$$

Carilah kapasitas panas per mol pada volume konstan c_v , dan tunjukkan bahwa $c_P - c_v = R$.

27. Suatu material memiliki nilai koefisien kompresibilitas isotermal $\kappa_T = a/v$ dan koefisien ekspansivitas $\beta = 2bT/v$, dengan v adalah volume per mol, T suhu mutlak, a dan b konstanta. Carilah persamaan keadaan material ini.
28. Suatu sistem gas memiliki persamaan keadaan $P(v - b) = RT + a$ dengan v adalah volume per mol, P adalah tekanan, T adalah suhu mutlak, R adalah konstanta gas universal, a dan b adalah konstanta. Carilah koefisien ekspansivitas $\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}|_P$ pada tekanan tetap dan koefisien kompresibilitas isotermal $\kappa = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P}|_T$ dari sistem ini. Bila kapasitas panas per mol dalam keadaan volume konstan diberikan oleh $c_v = c_0 + c_1T + c_2T^2$, carilah perumusan untuk entropi dan energi dalam sistem ini.
29. Suatu material memiliki panas jenis (per mol) pada volume konstan diberikan oleh $c_v = aT + bT^2$, dengan a dan b adalah konstanta. Carilah total perubahan entropi yang dialami ketika satu mol material tadi mulai dari tekanan, volume dan suhu (P_0, V_0, T_0) dipanaskan secara isobarik menjadi $(P_0, 2V_0, 2T_0)$ dan dikompresi secara isotermal menjadi $(2P_0, V_0, 2T_0)$.

Daftar Pustaka

- [1] HUANG, Kerson. Statistical mechanics. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] GREINER, Walter; NEISE, Ludwig; STÖCKER, Horst. Thermodynamics and statistical mechanics. Springer Science & Business Media, 2012.
- [3] SEARS, Francis Weston; SALINGER, Gerhard L. Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Dynamics. Addison-Wesley, 1980.

Daftar Istilah

atmosfer (simbol: atm) adalah tekanan di permukaan bumi, secara eksak 1 atmosfer didefinisikan sama dengan $1,01325 \cdot 10^5$ Pa. 37

besaran ekstensif Besaran keadaan yang berupa jumlah total dari besaran mikroskopik partikel-partikel penyusun sistem. 16

besaran intensif Besaran keadaan yang berupa rata-rata dari besaran mikroskopik partikel-partikel penyusun sistem. 16

besaran keadaan Besaran fisis yang menggambarkan keadaan sistem. 16

Bilangan Avogadro Jumlah partikel sebanyak $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ partikel. 14

dapat balik (*reversible*) Proses dengan sistem selalu dapat kembali dari satu keadaan kesetimbangan termodinamik ke keadaan termodinamik sebelumnya yang sangat berdekatan. 29

Dinding adiabatik Dinding yang tidak dapat melewatkannya energi. 21

Dinding diatermal Dinding yang dapat melewatkannya energi. 21

Entalpi $H \equiv U + PV$. 109

fase Bagian-bagian yang homogen dari suatu sistem heterogen. 123

gas ideal sistem yang terdiri dari sejumlah partikel identik yang tidak saling berinteraksi dalam suatu wadah. 40

Kapasitas panas Jumlah panas yang dilepaskan ataupun diterima suatu sistem per satuan suhu. 35

kesetimbangan mekanik Bila antara sistem dan lingkungan terdapat keseimbangan sedemikian sehingga tidak terjadi perubahan (makroskopis) volume sistem dan lingkungan, maka dikatakan bahwa sistem dan lingkungan berada dalam keadaan kesetimbangan mekanik. 26

kesetimbangan termal Dua benda dikatakan berada dalam keadaan kesetimbangan termal satu dengan lainnya bila dalam kondisi adanya kemungkinan interaksi antara partikel kedua sistem, tidak ada lagi total perpindahan energi antara keduanya. 26

koefisien ekspansi termal $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$. 59

koefisien Joule $\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u$. 82

koefisien Joule-Thompson $\mu_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$. 87

koefisien kompresibilitas isotermal $\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$. 59

Konduksi Perpindahan panas antara dua benda yang bersentuhan tanpa adanya perpindahan materi benda. 49

Konveksi Proses perpindahan panas dalam sistem fluida dengan perpindahan panas melalui interaksi partikel-partikel yang melibatkan gravitasi. 49

Mesin panas Mesin panas adalah alat yang mengubah energi dalam suatu bahan menjadi energi mekanik. 69

mesin pendingin Mesin yang menggunakan usaha untuk mengambil panas dari wadah yang dingin dan membuangnya ke wadah yang lebih panas. 70

panas laten Panas yang dibutuhkan atau dilepaskan material ketika terjadi transisi fase. 36

- persamaan keadaan** Persamaan/relasi yang menghubungkan besaran-besaran keadaan suatu sistem. 51
- Potensial Agung** $\Phi \equiv U - TS - \mu N$. 118
- potensial kimia** μ Parameter kesetimbangan kimia atau kesetimbangan jumlah partikel. 28
- prinsip Caratheodory** Di sekitar suatu titik kesetimbangan termal, ada titik-titik kesetimbangan termal lain yang tidak pernah dapat dicapai dengan menggunakan proses adiabatik apapun. 99
- Proses adiabatik** Proses adiabatik adalah proses tanpa adanya panas yang keluar ataupun masuk ke dalam sistem. 29
- Proses isobarik** Proses dengan tekanan konstan. 29
- Proses isothermal** Proses dengan suhu konstan. 29
- Proses isovolumetrik atau isokhorik** Proses isovolumetrik atau isokhorik adalah proses dengan volume konstan. 29
- Proses kuasi-statik** Proses pada sistem terdiri dari sejumlah berhingga keadaan kesetimbangan termodinamik yang mana di antara dua keadaan kesetimbangan termodinamik, sistem tidak berada dalam keadaan kesetimbangan termodinamik. Tetapi keadaan kesetimbangan termodinamik satu dengan berikutnya sangat dekat. 29
- proses siklus** proses termodinamik dengan keadaan akhir prosesnya berakhir di keadaan awalnya. 69
- Radiasi** Proses perpindahan panas melalui interaksi antara foton gelombang elektromagnetik yang membawa energi kinetik tertentu dengan partikel-partikel di permukaan suatu benda. 50
- relasi Euler** $U = TS - PV + \mu n$. 101
- relasi Gibbs - Duhem** $SdT - VdP + Nd\mu = 0$. 101
- relasi Maxwell** Sejumlah relasi antara derivatif parsial besaran-besaran Termodinamika yang diperoleh dari sifat diferensial eksak potensial-potensial Termodinamik. 121
- siklus Carnot** Siklus yang terdiri dari proses ekspansi isotermik pada suhu

tinggi, ekspansi adiabatik, kompresi isotermik pada suhu lebih rendah, dan kompresi adiabatik. 70

Sistem heterogen Sistem yang terdiri dari dua atau lebih bagian yang homogen. 123

Sistem isobarik Sistem yang partikelnya tidak dapat bebas keluar masuk, tetapi dinding sistem dapat berubah/bergerak sehingga volume sistem tidak tetap. 23

Sistem terbuka Sistem yang partikelnya dapat bebas keluar masuk, sehingga jumlah partikel nilainya dapat berubah-ubah. 23

Sistem terisolasi Sistem yang partikelnya tidak dapat bebas keluar masuk dan juga tidak dapat berinteraksi dengan partikel di luar dinding sistem. 22

Sistem tertutup Sistem yang dindingnya tidak dapat dilewati partikel, sehingga partikel tidak dapat bebas keluar masuk sistem tetapi partikel-partikel sistem masih dapat berinteraksi dengan partikel-partikel di luar sistem melalui dinding sistem. 22

suhu T Suhu adalah parameter kesetimbangan termal. 26

tekanan P Tekanan adalah parameter kesetimbangan mekanik. 27

tidak dapat balik (*irreversible*) Proses dengan sistem tidak dapat kembali dari satu keadaan kesetimbangan termodinamik ke keadaan termodinamik sebelumnya yang sangat berdekatan. 29

titik triple air Nilai suhu dan tekanan pada mana ketiga fase air, yaitu air - es - dan uap air berada dalam keadaan kesetimbangan termodinamik secara bersamaan. 33

Indeks

- adiabatik, 21, 110, 111, 152
Albert Francis Birch, 61
atmosfer, 14, 31, 37, 38, 110, 126
Aturan Fase Gibbs, 123
besaran ekstensif, 16, 17, 22–24, 52,
 80, 98–100, 130, 163
besaran intensif, 16, 17, 23, 24, 26,
 80, 101, 130, 159
besaran keadaan, 16–19, 24–26, 28–
 30, 42, 51, 60, 65, 69, 73,
 74, 76, 83, 84, 88, 97, 98,
 101, 121, 130, 149, 158, 159,
 161
bilangan Avogadro, 14, 43, 52, 130
Celcius, 31, 33
Clausius, 57, 76–78, 133, 141
dapat balik, 29, 30, 38, 39, 65, 73–
 76, 80, 83, 97, 99, 110–113,
 115, 119, 151, 152, 161, 170
deret Taylor, 58, 59
diferensial eksak, 19, 60, 84, 85, 88,
 89, 96, 97, 121, 160
Dinding adiabatik, 21
dinding adiabatik, 109
Dinding diatermal, 21
dinding diatermal, 112
dinding sistem, 21–23, 112
ekspansi adiabatik, 71, 97, 98, 152,
 173
ekspansi isotermik, 70, 97, 98

- ekspansi virial, 59

Elektromagnetika, 157

Elemen Volta, 160

Energi Bebas Gibbs, 114–116, 122, 124, 129, 157, 169

energi bebas Gibbs, 16, 114–116, 124–130, 146, 147, 150, 151, 169

Energi Bebas Helmholtz, 112, 113, 121, 157, 159, 169

Energi Dalam, 22, 105

energi dalam, 15–17, 22–24, 46, 62, 64, 67, 69, 74, 81, 82, 90, 94, 95, 97–100, 104–109, 111–114, 117, 118, 121, 123, 135, 148, 149, 152, 158, 161, 162, 165, 166, 170, 171, 174

energi kinetik, 22, 43–46, 49, 50, 53, 63–65, 78, 120

energi mekanik, 22

energi potensial, 22

Entalpi, 109

entalpi, 16, 86, 87, 109–111, 115, 150, 151, 158, 159

Entropi, 69, 74, 79, 105, 108, 116, 151, 157, 169

entropi, 16, 69, 73–77, 79, 80, 83, 85, 88, 89, 91, 94, 98–101, 105, 106, 108–114, 117, 118, 127–131, 151, 152, 158, 160, 166, 171–174

Fahrenheit, 31–33

fase, 24, 33, 36, 53–55, 123–133, 138, 139, 143, 146–148, 154, 163, 164

fase orde tiga, 129

foton, 34, 50

fraksi mol, 126, 136–139, 141–143, 145, 146

Francis D. Murnaghan, 61

Gas Ideal, 51

gas ideal, 39, 40, 42–44, 46–48, 52–54, 56, 70, 71, 79, 80, 82, 87, 101, 102, 106, 111, 113, 116, 133, 135, 136, 140, 144, 146, 147, 170, 171, 173

Gas Real, 53

gelombang elektromagnetik, 25, 34, 50, 155, 156

gelombang kejut, 61

gravitasi, 37, 49

Hukum Aksi Massa, 135

Hukum Henry Dalton, 143

hukum Henry-Dalton, 144

Hukum kedua Termodinamika, 76, 78, 79

hukum kedua Termodinamika, 74

Hukum Ketiga Termodinamika, 150

hukum pertama termodinamika, 15

Hukum Raoult, 138, 140–142

hukum Raoult, 140, 142, 143

hukum termodinamika kedua, 75–77,

- 112
hukum termodinamika ketiga, 151
interaksi elektromagnetik, 22
Joule, 33, 34, 43, 82, 95, 117, 118, 169, 170
kalorimeter, 36
Kapasitas panas, 35
kapasitas panas, 16, 17, 35, 36, 65, 67, 81–83, 85, 89, 94, 95, 107, 151, 159, 165, 172–174
kapasitas panas jenis, 35, 36, 43, 80–82
Kelvin-Planck, 76–78
kesetimbangan jumlah partikel, 24
kesetimbangan kimia, 24, 25, 119, 130, 138, 145, 146
kesetimbangan mekanik, 23, 25–27, 38, 115, 126, 145, 150
kesetimbangan termal, 26, 172
koeffisien ekspansi termal, 59
koefisien ekspansi termal, 60, 83, 84, 93, 173
koefisien ekspansivitas, 16
koefisien Joule, 82
Koefisien Joule-Thompson, 87, 96
koefisien Joule-Thompson, 95
koefisien kompresibilitas, 16
koefisien kompresibilitas adiabatik, 83
koefisien kompresibilitas isotermal, 60, 83, 84, 93, 172–174
koefisien kompresibilitas isotermal, 59
koefisien virial, 59
kompresi adiabatik, 71
kompresi isotermik, 71
Konduksi, 49
konduksi, 34, 49
konstanta Boltzman, 52
Konstruksi Maxwell, 147
Konveksi, 49
konveksi, 34, 49
Magnetik, 159
manometer, 36, 37
Mekanika Statistik, 15, 40, 79, 151
mesin Carnot, 77, 78
Mesin Panas, 69
Mesin Panas Carnot, 69
mesin panas Carnot, 72, 77, 78, 171
mesin pendingin, 70
modulus Bulk, 61
osmosis balik, 146
panas, 15
panas laten, 36, 129–133, 149, 165, 170, 174
parameter Grüneisen, 62
Pascal, 37
perambatan panas, 15
Persamaan TdS , 159
persamaan TdS , 98, 159

- Persamaan Clausius Clapeyron, 130 Relasi Euler, 99
persamaan Clausius Clapeyron, 131 relasi Euler, 101
persamaan Gibbs-Duhem, 120, 130, 139, 139 relasi Gibbs - Duhem, 101
persamaan keadaan, 51 Relasi Maxwell, 121
Persamaan Mie–Grüneisen, 62 relasi Maxwell, 121, 152
Persamaan Van der Waals, 54, 93 satuan SI, 37
Potensial Agung, 118, 119, 122 siklus Carnot, 70
potensial kimia, 15, 16, 24, 28, 65, 99, 101, 102, 108, 114, 118, 119, 124–127, 130, 135, 136, 138, 139, 143, 145–147 Sistem heterogen, 123
Prinsip Caratheodory, 96 sistem heterogen, 24
prinsip Caratheodory, 99 sistem homogen, 24
Proses adiabatik, 29 Sistem isobarik, 23
proses adiabatik, 35, 39, 67, 68, 71, 82, 88, 99, 170 sistem isobarik, 23, 111
Proses isobarik, 29 Sistem terbuka, 23
proses isobarik, 39, 81, 86, 109–111 sistem terbuka, 24, 118
proses isokhorik, 39, 81, 86 Sistem terisolasi, 22
proses isotermal, 39, 82, 87, 112, 113, 115, 161, 162 sistem terisolasi, 22, 74, 99, 162
Proses isotermik, 29 Sistem tertutup, 22
Proses isovolumetrik, 29 sistem tertutup, 24, 79, 101, 109, 110, 112, 115, 127
Proses kuasi-statik, 29 suhu, 15–17, 22–26, 28–36, 39, 42–44, 46, 49, 52, 55–57, 59–62, 65, 66, 69–71, 73–75,
Radiasi, 50 77, 80–83, 85–90, 93, 94, 97–99, 101, 112–116, 118–120, 124, 126–133, 135, 137–139, 141, 143, 145–152, 154–156, 160, 161, 163–165, 169–174
Radiasi Benda Hitam, 155 rapat jumlah partikel, 16
radiasi benda hitam, 25, 156, 157 rapat massa, 16, 37
rapat jumlah partikel, 16 Tegangan Permukaan, 163
Rearmur, 31, 32 Tegangan permukaan, 166

- tegangan permukaan, 163–166
tekanan, 15–17, 23, 26–39, 41–43,
52, 54–57, 59–62, 66, 67,
70, 80, 81, 85–90, 93, 94,
101, 109–111, 114, 115, 118,
124, 126–131, 133, 135, 137–
152, 154, 156, 158, 159, 164,
166–174
volume, 16, 17, 22, 23, 27, 29–32, 34,
35, 38, 39, 44, 45, 52–62,
66, 67, 70, 74, 79, 81–83,
85, 86, 89, 90, 93–95, 97,
99, 100, 105–107, 109, 111,
112, 114, 116, 118, 120, 132,
133, 135, 145, 148, 151, 152,
156–159, 161, 163, 165
- Tekanan Osmotik, 144
- Tekanan Uap, 146, 166
- Tekanan uap, 142, 170, 174
- teorema Nerst, 152
- Teori Kinetik Gas, 15, 34, 40, 44, 78,
106
- tidak dapat balik, 29, 65, 73, 75
- titik kritis, 55, 149, 150, 154
- titik triple air, 33
- torr, 37
- Transformasi Legendre, 103
- Transisi Fase, 127
- transisi fase, 36, 129, 131–134, 141,
147, 149, 154
- transisi fase orde kedua, 129, 130
- transisi fase orde pertama, 129
- transisi fase orde satu, 129
- usaha, 15, 16, 30, 33, 38, 39, 63–65,
67, 70, 71, 76–78, 80, 104,
110–113, 115, 119, 152, 158,
161, 162, 164, 170, 173
- usaha adiabatik, 152

Tentang Penulis



Mirza Satriawan, penulis buku ini lahir di Semarang pada 17 November 1972. Dia menyelesaikan pendidikan sarjana bidang Fisika di Universitas Gadjah Mada pada tahun 1995. Gelar Magister Fisika diperolehnya di tahun 1997 dari Universitas Gadjah Mada. Pada tahun 1997 memperoleh beasiswa Fulbright untuk menempuh program doktoral di bidang Fisika Teori di University of Illinois at Chicago. Program doktoral ini diselesaiannya pada tahun 2002 dengan tesis doktoralnya yang berjudul *Generalized Parastatistical System*. Sekembalinya dari menempuh studi doktoralnya pada tahun 2002, Mirza Satriawan aktif hingga saat ini menjadi dosen tetap di Departemen Fisika Universitas Gadjah Mada. Di antara berbagai macam kuliah yang diampunya dari tingkatan sarjana hingga doktoral ialah: Termodinamika, Fisika Statistik, Mekanika Statistik, Teori Relativitas, Elektrodinamika, Fisika Partikel, dan Teori Medan Kuantum. Bidang riset yang ditekuninya, antara lain mengenai Kuantum Statistik, Fisika Neutrino, dan Materi Gelap.

Buku ini menyajikan konsep-konsep Termodinamika yang terbagi ke dalam tujuh bab. Bab 1 memaparkan tentang konsep-konsep dasar yang melandasi ilmu Termodinamika, agar pembaca dapat memahami posisi berbagai definisi penting dalam Termodinamika serta memahami posisi Termodinamika dalam skema pemahaman keilmuan ilmu Fisika secara keseluruhan. Bab 2 mendeskripsikan persamaan keadaan. Berbeda dengan kebanyakan buku Termodinamika, dalam buku ini disampaikan sejumlah persamaan keadaan selain persamaan gas ideal dan persamaan gas Van der Waals, demikian pula persamaan keadaan untuk selain sistem gas. Pada Bab 3 disampaikan hukum pertama dan kedua Termodinamika beserta aplikasinya dalam mencari beberapa besaran khususnya entropi. Bab 4 mengulas mengenai semua potensial-potensial Termodinamika, diakhiri dengan penjabaran tentang relasi Maxwell. Bab 5 memaparkan tentang sistem heterogen serta beberapa hukum-hukum praktis seputar sistem heterogen. Bab 6 memuat aplikasi Termodinamika untuk sistem non-gas. Bab terakhir yaitu Bab 7 menyajikan sejumlah soal-soal untuk latihan.

Semoga buku ini bermanfaat bagi segenap pembaca sebagai referensi yang dapat memperkaya wawasan keilmuan dan khazanah kepustakaan mengenai ilmu Termodinamika. Selamat membaca!

