

# TERMODINAMIKA

**Kode : FIS 318**

**SKS: 3 sks**

**Mata Kuliah Prasyarat : Fisika Dasar I dan II**

*Pengampu:*

**Al. Maryanto**

**Jurusan Pendidikan Fisika FMIPA UNY**

**[allesius\\_maryanto@uny.ac.id](mailto:allesius_maryanto@uny.ac.id)**

**Tlp.: 081802651746**

## SILABUS

FRM/FMIPA/063-00

1 April 2010

<b>Fakultas</b>	<b>: FMIPA</b>
<b>Program Studi</b>	<b>: Pend. Fisika</b>
<b>Mata Kuliah</b>	<b>: Termodinamika</b>
<b>Jumlah SKS</b>	<b>: 3</b>
<b>Semester</b>	<b>: 3</b>
<b>Mata Kuliah prasyarat/Kode</b>	<b>: –</b>
<b>Dosen</b>	<b>: Al. Maryanto, M.Pd.</b>

### I. Deskripsi Mata Kuliah

Matakuliah Termodinamika membahas tentang : diferensial eksak dan tak eksak, konsep temperatur' sistem dan persamaan keadaan gas, massa gas, usaha, hukum I Termodinamika, hukum II Termodinamika, perubahan phase, Siklus Carnot, Siklus Otto, Siklus Rankine, Persamaan Clausius Clapetron, Entropi, Kombinasi Hukum Pertama dan Kedua Termodinamika, Persamaan Maxwell, Siklus Tenaga Uap.

## II. Manfaat Mata Kuliah

Materi termodinamika terkait erat dengan kehidupan sehari-hari, dunia industri dan dunia otomotif. Kejadian sehari-hari yang terkait dengan kalor, efisiensi suatu mesin atau perancangan mesin kalor tidak lepas dari termodinamika. Disamping itu termodinamika mendasari materi kuliah mekanika statistik.

## III. Standar Kompetensi Mata Kuliah

Memahami konsep-konsep, prinsip-prinsip, teori-teori dan persamaan yang berkaitan dengan kalor dan termodinamika. Terutama memahami pengertian koordinat termodinamik, hukum termodinamika dan persamaan yang terkait dengan termodinamika serta penerapannya dalam kehidupan sehari-hari dan teknologi mesin serta industri.

## IV. Rencana Kegiatan

Pertemuan ke	Pokok Bahasan	Referensi
1	Koordinat termodinamik	A : 2-17
2	Temperatur dan tekanan gas	A : 2-17, B <sub>2</sub> : 18-25, B <sub>1</sub> :1-20
3, 4, 5	Persamaan keadaan gas	A : 24-49; B <sub>1</sub> :25-57;B <sub>3</sub> :26-36
6, 7, 8	Usaha	A :62-70;B <sub>1</sub> :66-75;B <sub>2</sub> :37-44
9, 10, 11, 12	Hukum pertama termodinamika	A:72-87;B <sub>1</sub> :78-93;B <sub>2</sub> :45-53
13	Tes Sisipan I	
14, 15	Hukum kedua termodinamika	A:122-138;B <sub>1</sub> :147-171;B <sub>2</sub> :64-76



16, 17, 18	Siklus Carnot dan Mesin Kalor	A:108-113; B <sub>2</sub> :76-85
19, 20, 21	Perubahan Phase	A:24-60
22, 23	Persamaan Clausius Clapeyron	
24	Tes Sisipan II	
25, 26, 27	Entropi	A:122-138; B <sub>2</sub> :86-111
28, 29, 30, 31	Kombinasi hukum pertama dan kedua termodinamika	A: 148-171

## V. Referensi/Sumber Bahan

### A. Buku Wajib :

Sears, F.W. & Gerhard L. Salinger, 1975, *TERMODYNAMICS, KINETIC THEORY AND STATISTICAL THERMODYNAMICS*, Sydney : Addison Wesley publishing Company.

### B. Buku Bacaan Anjuran :

1. Lee, John F & Sears F.W, 1963, *THERMODYNAMICS AND INTRODUCTORY TEXT FOR ENGINEERING STUDENTS*, Tokyo : Addison Wesley Publishing Company , Inc.
2. Darmawan, 1990, *TERMODINAMIKA*, Bandung : Jurusan Fisika FMIPA ITB.

## VI. Evaluasi

No	Komponen	Bobot
1	Kehadiran dalam pembelajaran dan aktivitas serta quiz	20%
2	Tugas-tugas/makalah dll	20%
3	Ujian sisipan I dan II	30%
4	Ujian akhir Semester	20%

# PENDAHULUAN

- ▶ Termodinamika ialah ilmu yang mempelajari hubungan antara panas dan usaha (kerja), serta sifat-sifat yang mendukung hubungan tersebut, atau termodinamika ilmu yang mempelajari energi dan transformasinya.
- ▶ Suatu sistem dapat dipelajari dengan tiga pendekatan : makroskopik, mikroskopik statistik

# Selanjutnya.....

- ▶ Dalam termodinamika digunakan pendekatan makroskopik.
- ▶ Pada pendekatan secara makroskopik yang ditinjau adalah rata-ratanya dari semua molekul. Efek ini dapat dirasakan oleh indera kita dan dapat diukur dengan alat ukur.
- ▶ Contoh : tekanan, suhu, dll

# Beberapa konsep yang perlu dipahami dalam termodinamika

# Sistem Termodinamika

- ▶ Sistem adalah zat yang dibatasi oleh dinding tertutup.
- ▶ Zat dapat berupa: padat, cair, gas, dapat pula berupa energi misal : magnet, tenaga radiasi, foton, dll
- ▶ Dinding yang membatasi sistem dapat nyata atau khayal dan tidak berlu mempunyai bentuk dan volume yang tetap.

- ▶ Lingkungan dari suatu sistem adalah semua sistem lain yang dapat saling bertukar tenaga dengan sistem tersebut.
- ▶ Suatu sistem bersama lingkungannya disebut dunia (universe)
- ▶ Suatu sistem disebut terisolasi bila tak terjadi pertukaran tenaga dengan lingkungannya
- ▶ Suatu sistem disebut tertutup bila tak ada zat yang menembus dinding batasnya, keluar atau masuk ke dalam sistem.  
(sebaliknya....sistem tertutup)



# Keseimbangan Termodinamik

- ▶ Pada umumnya sisten dalam keadaan sembarang (ada perbedaan suhu, ada perbedaan tekanan, ada reaksi kimia) antar bagian bagian sistem.
- ▶ Bila tidak terjadi perbedaan suhu disebut sistem dalam keadaan seimbang termal
- ▶ Bila tidak terjadi perbedaan tekanan disebut sistem dalam keseimbangan mekanik

- ▶ Bila tidak terjadi reaksi kimia, maka sistem dalam kesimbangan kimia.
- ▶ Bila ketiga keseimbangan telah tercapai dikatakan bahwa sistem dalam keseimbangan termodinamik

# Proses

- ▶ Proses ialah perubahan sistem dari suatu keadaan ke keadaan yang lain
- ▶ Proses kuasistatik adalah proses yang merupakan rentetan keadaan seimbang tak terhingga banyaknya (jika hal ini tidak dipenuhi, maka proses disebut nonkuasistatik).

- ▶ Proses kuasistatik adalah reversibel (terbalikkan, yaitu proses yang dapat dibalik arahnya melalui jalan yang sama sedemikian sehingga sistem dan lingkungan kembali seperti semula. Hal ini terjadi karena diketahui jalan yang dilalui)
- ▶ Proses nonkuasistatik adalah proses ireversibel (tak terbalikkan)

# KOORDINAT TERMODINAMIK

- ▶ Keadaan suatu sistem digambarkan oleh hubungan antara variabel–variabel keadaan atau koordinat termodinamik, biasa disebut sebagai PERSAMAAN KEADAAN SUATU SISTEM
- ▶ Keadaan suatu sistem ditentukan oleh : volumenya ( $V$ ), tekananya ( $p$ ), suhunya ( $T$ ) dan massanya ( $m$ ), besaran–besaran inilah yang disebut sebagai variabel keadaan atau koordinat termodinamik.

# Volume (V)

- ▶ Variabel intensif ialah variabel yang nilainya tidak tergantung pada massa sistem.  
Misal: tekanan ( $p$ ), suhu ( $T$ ), massa jenis ( $\rho$ , rho).
- ▶ Variabel ekstensif ialah variabel yang nilainya tergantung massa sistem.  
Misal: volume ( $V$ ), tenaga dakhil (internal energi), entropi .

- ▶ Variabel ekstensif bila dibagi dengan massa ( $m$ ) atau jumlah mol ( $n$ ) sistem menjadi variabel intensif dan disebut nilai jenis (specific value)
- ▶ Penulisan: variabel ekstensif menggunakan huruf besar, variabel intensif menggunakan huruf kecil kecuali suhu ( $T$ )

- ▶ Contoh : Volume zat ( $V$ ), massa zat ( $m$ ), jumlah mol zat ( $n$ ) dalam sistem, maka

Volume jenis  $v = \frac{V}{m}$

Volume jenis molal  $v = \frac{V}{n}$

Kerapatan atau massa jenis  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v}$



# Tekanan (p)

- ▶ Tekanan (p) adalah gaya (F) yang tegak lurus pada permukaan tiap satu satuan luas (A)

$$p = \frac{F}{A}$$

- ▶ Satuan tekanan :  $\text{N/m}^2 = \text{Pa}$  (=Pascal)
- ▶ Satuan lain: bar, atm, torr

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^6 \text{ dyn/cm}^2$$

$$\text{torr} = \text{mm Hg}$$

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cm Hg}$$

- ▶ Tekanan di dalam medium kontinu disebut sebagai tekanan hidrostatis
- ▶ Tekanan hidrostatis suatu zat alir setinggi  $h$  berada pada suatu tempat yang percepatan gravitasinya  $g$  dan massa jenisnya  $\rho$  adalah:

$$p = \rho g h = s h$$

- ▶  $S =$  berat jenis zat

# Tugas

- ▶ Tekanan udara diukur dengan apa dan siapa penemu alat tersebut ?
- ▶ Apa yang dimaksud dengan *gaya Archimedes* ?
- ▶ Bila massa jenis Hg =  $13,595 \text{ g/cm}^3$  dan massa jenis air =  $1 \text{ g/cm}^3$ , berapa tinggi air untyuk memperoleh tekanan 1 atm ?

# Suhu

- ▶ Skala yang digunakan untuk mengukur suhu dalam satuan SI adalah skala Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ )
- ▶ Termometer skala Celsius di dasarkan pada dua titik tetap yaitu : titik tripel air (keadaan tiga fase air dalam keseimbangan) diberi angka  $0,01^{\circ}\text{C}$  dan titik uap air (secara eksperimen) adalah  $100,00^{\circ}\text{C}$ .
- ▶ Skala suhu mutlak untuk Celsius = Kelvin (K)
- ▶  $K = (273,16 + C) = (273 + C)$

- ▶ Pengukuran suhu dapat dilakukan dengan skala Fahrenheit (°F)
- ▶ Skala suhu mutlak Fahrenheit = Rankine (R)
- ▶  $R = 460 + F$
- ▶ Hubungan antara skala Celsius dan skala Fahrenheit

$$F = (9/5 C) + 32$$

$$C = 5/9 (F - 32)$$

# Hubungan tekanan (p), volume (V) dan suhu (T) pada gas

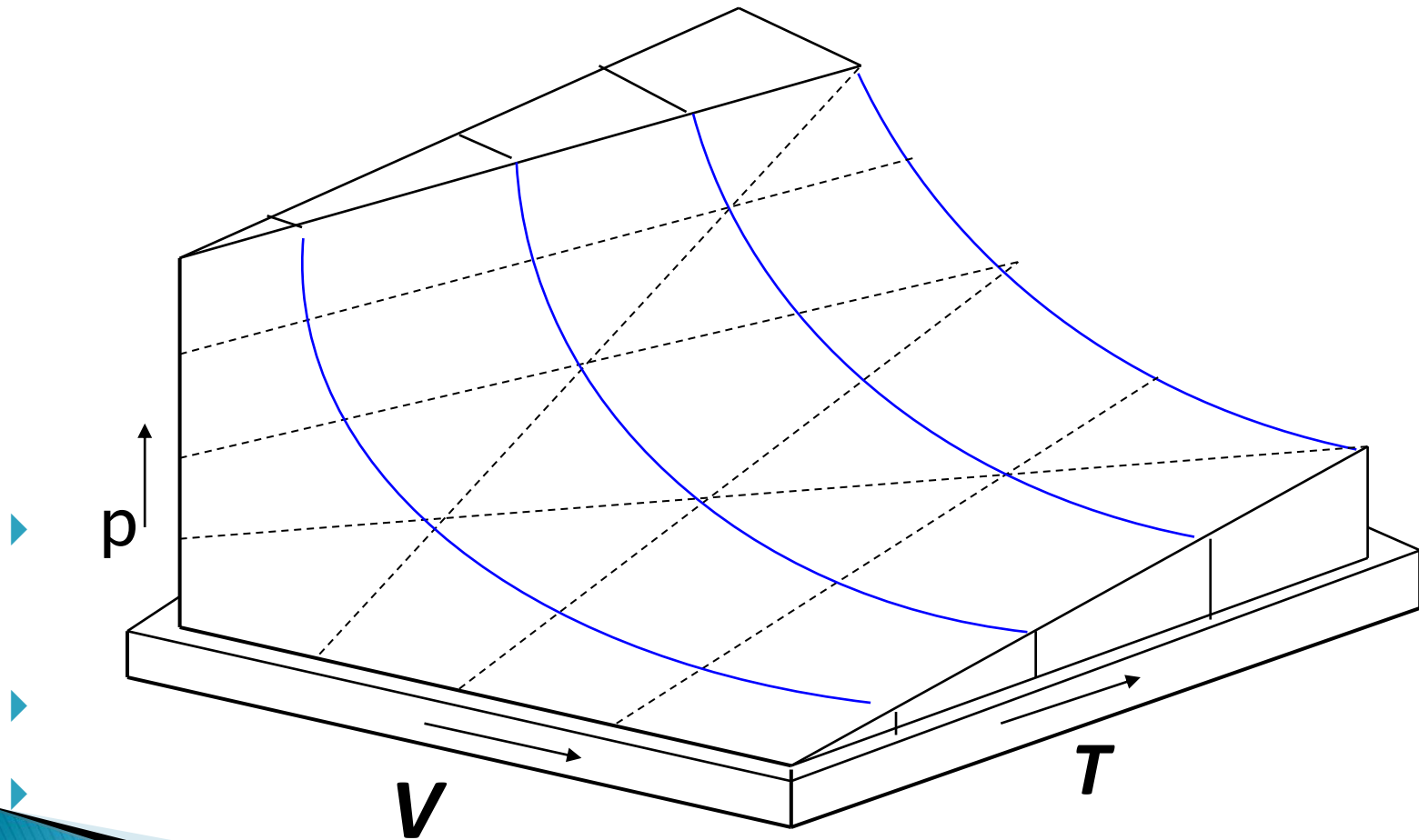
- ▶ 1. Hukum Boyle

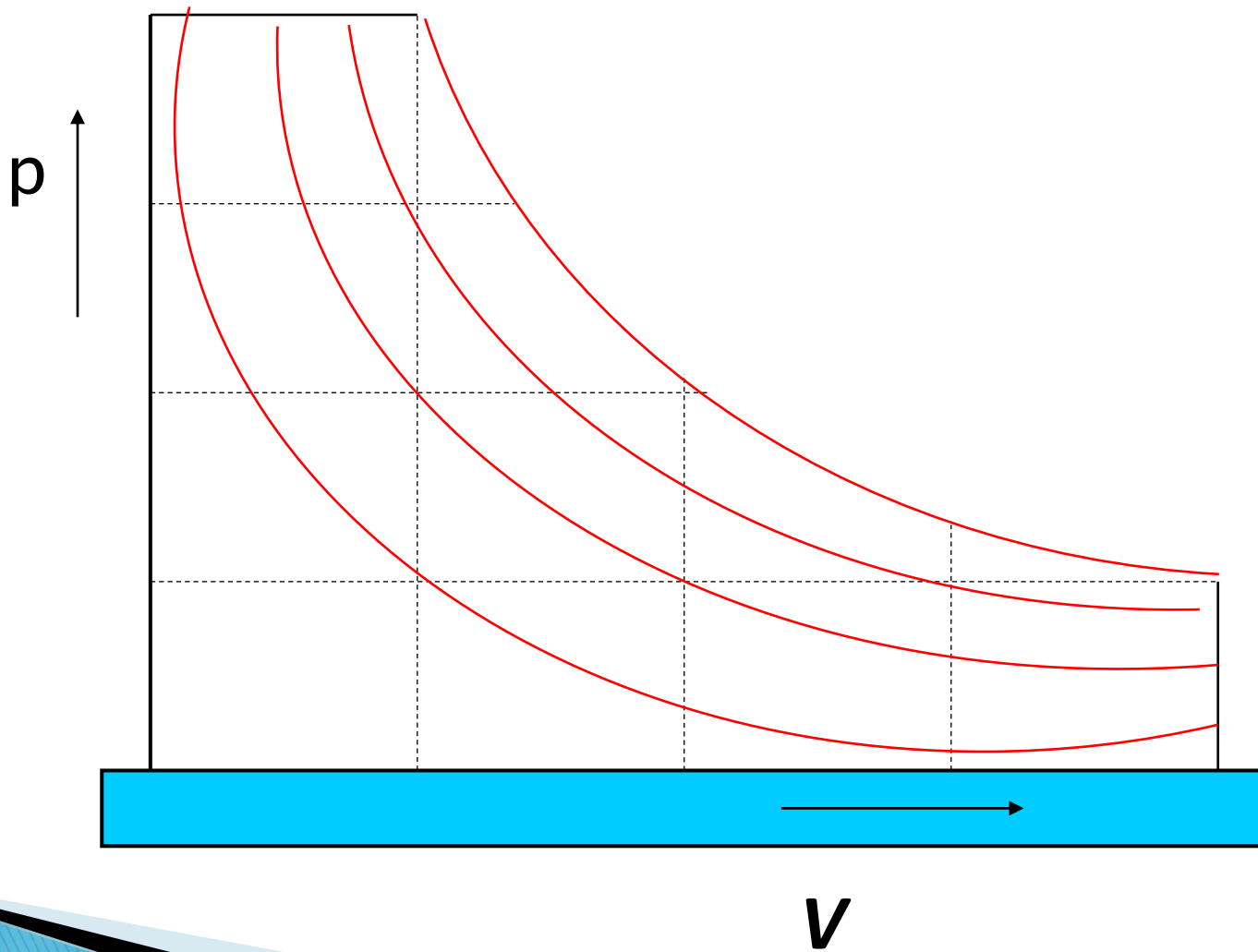
$$PV = C$$

- ▶ 2. Hukum Boyle–Gay Lussac

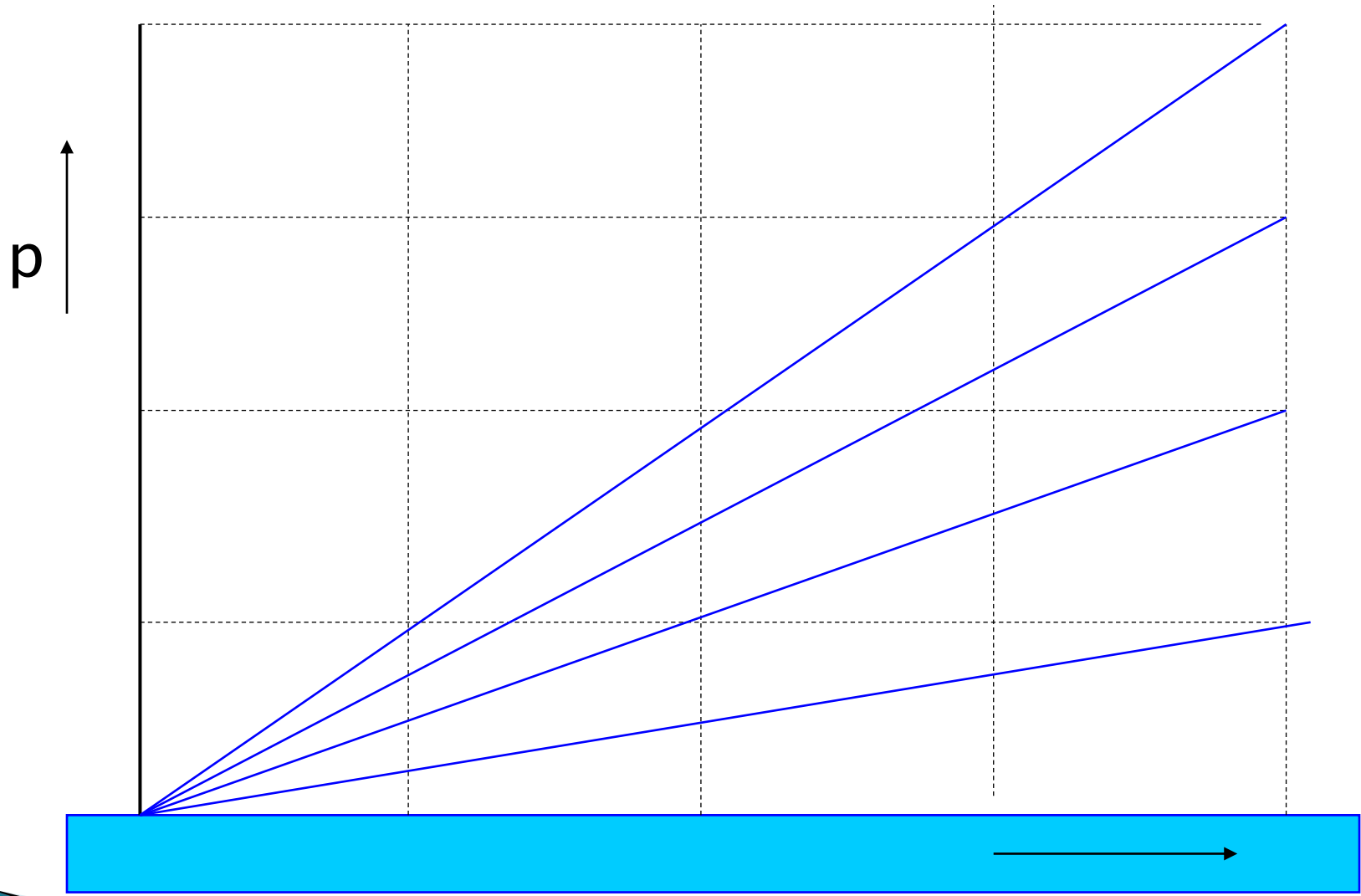
$$\frac{pV}{T} = C$$

# Permukaan $p$ - $V$ - $T$ pada gas ideal









# Hukum I Dalton

- ▶ Dua buah ruangan terpisah yang masing - masing keadaannya  $p_1V_1$  dan  $p_2V_2$ , bilan dua ruangan tersebut dibuat sedemikian sehingga terhubung maka :

- ▶  $p_1V_1 + p_2V_2 \implies p_cV_c$

- ▶ Berlaku :

$$p_1V_1 + p_2V_2 = p_c(V_1 + V_2)$$

# Hukum II Dalton

- ▶ Keadaan awal ruang I dan ruang II terpisah, bila kemudian kedua ruang tersebut terhubung,
- ▶ Ruang I    ruang II    terhubung    akhir
- ▶  $p_1 V_1 T_1 + p_2 V_2 T_2 \text{ =====} \rightarrow p_c V_c T_c$

▶ Berlaku 
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} + \frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_c}{T_c} (V_1 + V_2)$$

# Diferensial eksak dan tak eksak

- Dalam termodinamika besaran makroskopis yang menggambarkan keadaan sistem suatu gas adalah tekanan gas ( $p$ ), volume gas ( $V$ ) dan temperatur gas ( $T$ ).
- Berarti antara  $p$ ,  $V$  dan  $T$  pada gas mempunyai hubungan tertentu, contoh, bila gas dengan volume tertentu ( $V_1$ ) dipanasi hingga suhu  $T$  tertentu ( $T_1$ ) maka gas tersebut sudah mempunyai tekanan dengan harga tertentu yaitu  $p_1$

- Secara matematis hubungan tersebut dinyatakan sebagai:

$$f(p, V, T) = 0$$

Hubungan antara p, V, dan T memiliki hubungan yang jelas/tertentu.

*Oleh karena itu hanya ada dua variabel yang bersifat bebas, sedangkan variabel yang ketiga merupakan variabel terikat*

- $f(p, V, T) = 0$ , dapat diuraikan secara eksplisit :

1.  $p = p(V, T)$ ,

variabel  $V$  dan  $T$  merupakan variabel bebas dan  $P$  merupakan variabel terikat

2.  $V = V(p, T)$

variabel  $p$  dan  $T$  merupakan variabel bebas dan  $V$  merupakan variabel terikat

3.  $T = T(p, V)$

variabel  $p$  dan  $V$  merupakan variabel bebas dan  $T$  merupakan variabel terikat

- ▶ Bentuk diferensial dari ketiga persamaan :

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right) dV + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right) dT$$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right) dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) dT$$

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right) dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right) dV$$

# HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

## Pengantar



- ▶ Berdasarkan pengalaman sehari-hari ada beberapa perubahan yang terjadi secara spontan tetapi proses kebalikannya tidak pernah diamati
  - benda yang jatuh akan bertambah panas saat menumbuk tanah, tetapi belum terlihat benda yang didinginkan akan melompat
  - Gas Oksigen dan Hidrogen akan bereaksi membentuk air, tetapi belum ditemukan air yang terurai secara spontan menjadi kedua gas tersebut

– Kalor dapat mengalir dari benda yang bersuhu tinggi ke benda yang bersuhu rendah, dapatkah kalor mengalir dari suhu rendah ke suhu tinggi

- ▶ **HUKUM PERTAMA TERMODINAMIKA BELUM DAPAT MENGUNGKAPKAN KEMUNGKINAN SUATU PROSES**
- ▶ Untuk membedakan antara proses yang mungkin terjadi dan tak mungkin terjadi diperlukan suatu teori prediktif yang mapan

# Tiga pernyataan bagi Hukum Kedua Termodinamika

- Kalor tidak mengalir secara spontan dari dingin ke panas (sebaliknya?)
- Tidak ada mesin yang dapat mengubah kalor menjadi usaha secara utuh (sebaliknya ?)
- Setiap sistem terisolasi condong menjadi acak (sistem terbuka ?)

- ▶ HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA dapat memberikan solusi yang diperlukan
- ▶ Hukum kedua termodinamika dikemukakan dalam berbagai versi tetapi pada hakikatnya hukum ini dapat menjelaskan proses yang dapat berlangsung dan yang tidak (meskipun menurut hukum pertama proses–proses tersebut dapat terjadi)

Kalor tidak akan mengalir spontan dari benda dingin ke benda panas

[Rudolf Clausius (1822 – 1888)]

- ▶ Pada taraf molekular:
  - Molekul yang bergerak lebih cepat, akan menyebarkan energinya kepada lingkungannya
  
- ▶ Pada taraf makroskopik:
  - Perlu pasokan energi / usaha, untuk mendinginkan sebuah benda

Anda tidak dapat membuat mesin yang sekedar mengubah kalor menjadi usaha sepenuhnya  
[Kelvin (1824 – 1907) & Planck (1858 – 1947)]

- ▶ Efisiensi mesin tidak dapat 100%
- ▶ Diperlukan tandon panas dan tandon dingin
- ▶ Tandon panas menjadi sumber energi
- ▶ Perlu membuang kalor pada suhu yang lebih rendah, ke tandon dingin
- ▶ Biasanya tandon suhu terendah = atmosfer

- ▶ Pernyataan tentang Hukum kedua termodinamika menurut Carnot menurut Carnot menyangkut mesin(pesawat) yang tidak dapat mengubah sejumlah kalor menjadi kerja seluruhnya, atau tidak ada mesin kalor yang mempunyai efisiensi 1

# Hukum Kedua Termodinamika

- ▶ **Jika tidak ada kerja dari luar, panas tidak dapat merambat secara spontan dari suhu rendah ke suhu tinggi (Clausius)**
- ▶ **Proses perubahan kerja menjadi panas merupakan proses irreversible jika tidak terjadi proses lainnya (Thomson-Kelvin-Planck)**
- ▶ **Suatu mesin tidak mungkin bekerja dengan hanya mengambil energi dari suatu sumber suhu tinggi kemudian membuangnya ke sumber panas tersebut untuk menghasilkan kerja abadi (Ketidakmungkinan mesin abadi)**
- ▶ **Mesin Carnot adalah salah satu mesin reversible yang menghasilkan daya paling ideal. Mesin ideal memiliki efisiensi maksimum yang mungkin dicapai secara teoritis**



- ▶ Hukum kedua termodinamika berkaitan dengan **entropi (S)**

**Entropi (S)** ukuran keteraturan atau ketidakteraturan suatu sistem, secara alamiah entropi suatu proses selalu meningkat

Hukum kedua termodinamika menurut versi ini menyatakan bahwa :

*suatu proses hanya dapat terjadi jika tingkat ketidakteraturan suatu keadaan menuju ketidakteraturan yang lebih besar*

- ▶ Jadi semua proses di dunia ini cenderung mengarah kepada suatu keadaan yang derajat keteraturan atau ketidakteraturannya makin besar (entropinya berubah),
- ▶ Berkaitan dengan perubahan entropi, maka kemampuan untuk melakukan kerja menjadi berkurang, disebut sebagai penurunan daya guna energi

- ▶ Gagasan bahwa entropi dapat berubah, tetapi tidak dapat dihilangkan merupakan hakikat hukum kedua termodinamika.
- ▶ Jadi hukum kedua mengharuskan adanya perubahan entropi

$$\Delta S = S_{\text{akhir}} - S_{\text{awal}}$$

# Proses reversibel dan tak reversibel

- ▶ Semua proses yang sesuai dengan hukum kedua termodinamika dapat dibedakan atas:
  - # Proses reversibel
  - # proses tak reversibel (ireversibel)

# Proses reversibel

- ▶ Apabila perubahan tingkat keadaan pada suatu sistem sedemikian sehingga entropi tidak berubah, entropi juga tidak akan berubah pada proses mundur sehingga proses dapat berlangsung dalam arah maju atau mundur (tanpa melanggar hukum kedua termodinamika)
- ▶ Jadi dalam proses reversibel  $\Delta S = 0$

- ▶ Proses reversibel merupakan proses yang secara teoritis dapat berlangsung (tidak bertentangan dengan hukum kedua termodinamika) tetapi sulit terjadi.
- ▶ Jadi proses reversibel adalah proses idealisasi
- ▶ Beberapa proses (dengan persyaratan khusus) dianggap sebagai proses reversibel :
  - Proses yang berlangsung tanpa gesekan ( $f_r = 0$ )
  - aliran arus tanpa hambatan ( $R = 0$ )

# Proses tak reversibel

- ▶ Apabila perubahan tingkat keadaan pada sistem berlangsung sedemikian rupa sehingga entropinya bertambah besar dan pada proses mundur (pembalikan tingkat keadaan) entropinya berkurang (keadaan ini tidak mungkin betentangan dengan hukum kedua termodinamika)
- ▶ Pada proses tak reversibel terjadi perubahan entropi  $\Delta S > 0$

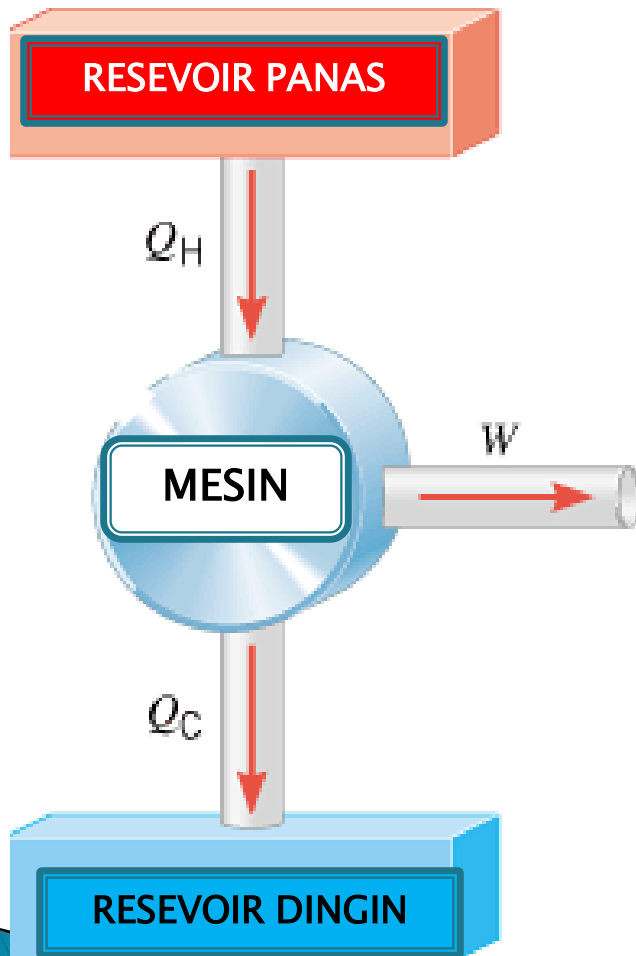
- ▶ Proses tak reversibel banyak dijumpai dalam kehidupan sehari-hari
  - Percampuran dua gas
  - Proses pembakaran secara spontan
  - Perpindahan kalor (suhu tinggi ke suhu rendah)
  - Gesekan menimbulkan panas , dll



# MESIN KALOR

- ▶ Sebuah mesin kalor adalah sesuatu alat yang menggunakan kalor/panas untuk melakukan usaha/kerja
- ▶ Mesin kalor memiliki tiga ciri utama:
  1. **Kalor dikirimkan ke mesin pada temperatur yang relatif tinggi dari suatu tempat yang disebut *reservoir panas*.**
  2. **Sebagian dari kalor input digunakan untuk melakukan kerja oleh MESIN, yaitu bahan/piranti yang secara aktual melakukan kerja (misal: campuran bensin-udara dalam mesin mobil).**
  3. **Sisa dari kalor input heat dibuang pada temperatur yang lebih rendah dari temperatur input ke suatu tempat yang disebut *reservoir dingin*.**

## Skema Mesin Kalor



Gambar ini melukiskan skema mesin kalor.

$Q_H$  menyatakan besarnya input kalor, dan H menyatakan reservoir panas.

$Q_C$  menyatakan besarnya kalor yang dibuang, dan C menyatakan reservoir dingin

$W$  menyatakan kerja yang dilakukan oleh mesin.

# Proses mesin bakar

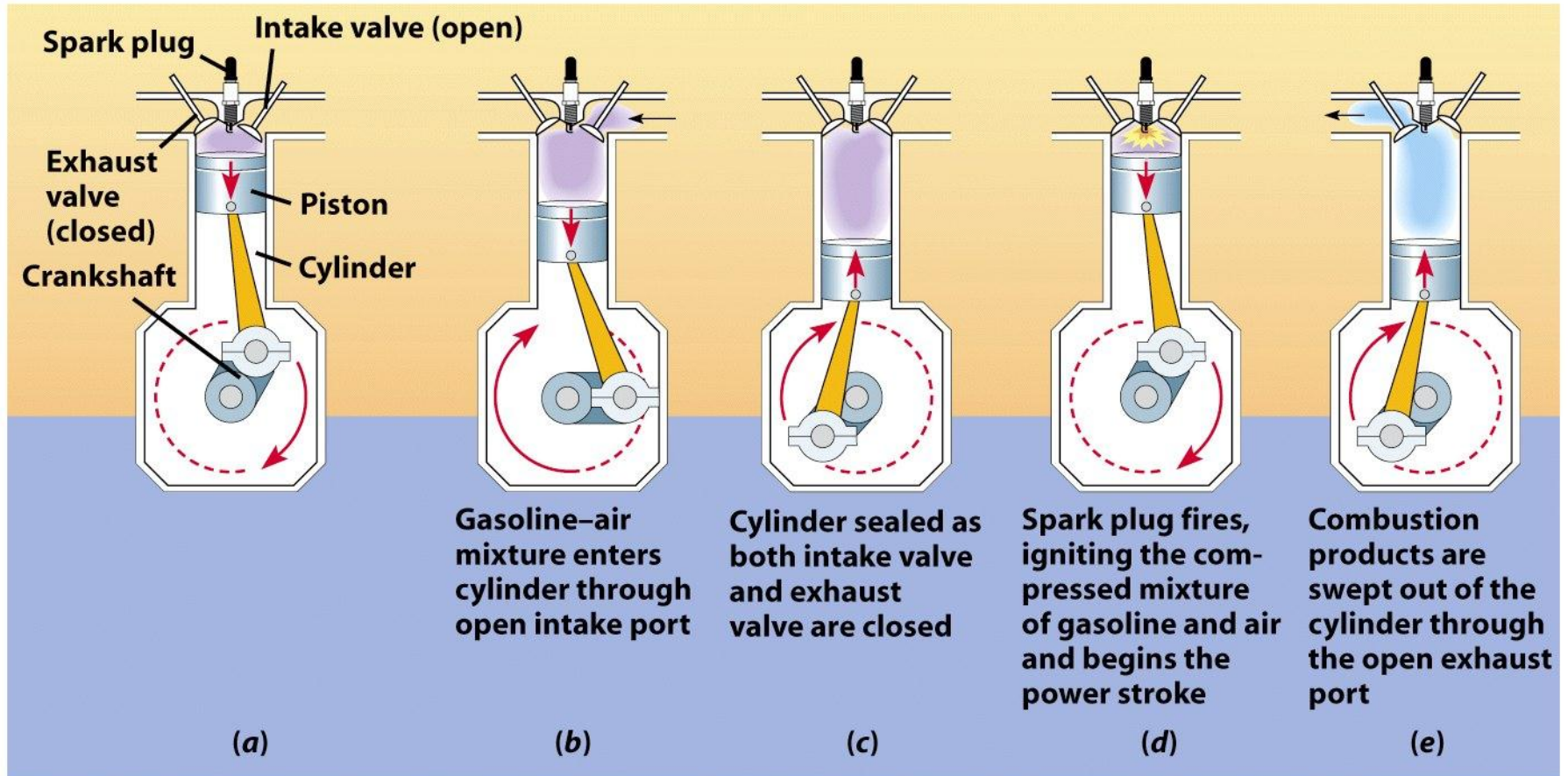


Figure 4-5 The Sciences: An Integrated Approach, 5/e  
© 2007 John Wiley & Sons

**Ketika sebuah sistem melakukan proses siklus maka tidak terjadi *perubahan energi dalam (U)* pada sistem.**

*Dari hukum I termodinamika:*

$$\Delta U = Q - W$$



$$0 = Q - W$$
$$Q = W$$

$$Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C|$$

$$W = Q = Q_H + Q_C$$

$$W = |Q_H| - |Q_C|$$

- ▶ Untuk menghasilkan efisiensi yang tinggi, sebuah mesin kalor harus menghasilkan jumlah kerja yang besar dan kalor input yang kecil.
- ▶ *Efisiensi (e), dari suatu mesin kalor didefinisikan sebagai perbandingan antara kerja yang dilakukan oleh mesin (W) dengan kalor input (Q<sub>H</sub>)*

$$e = \frac{\text{Kerja yg dilakukan}}{\text{Input panas}} = \frac{W}{Q_H}$$

- ▶ Jika kalor input semuanya dikonversikan menjadi kerja, maka mesin akan mempunyai *efisiensi* 1.00, (karena  $W = Q_H$ ) dikatakan mesin ini memiliki *efisiensi* 100% (→ idealnya demikian)
- ▶ Tetapi hal tersebut tidak mungkin karena  $Q_C$  tidak sama dengan nol

# Mesin Kalor

- ▶ Sebuah mesin, harus mengikuti prinsip konservasi energi. Sebagian dari kalor input  $Q_H$  diubah menjadi kerja  $W$ , dan sisanya  $Q_C$  dibuang ke reservoir dingin. Jika tidak ada lagi kehilangan energi dalam mesin, maka prinsip konservasi energi:

$$Q_H = W + Q_C$$

$$W = Q_H - Q_C$$

$$e = \frac{W}{Q_H}$$

$$e = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

# MESIN PENDINGIN (refrigerator):

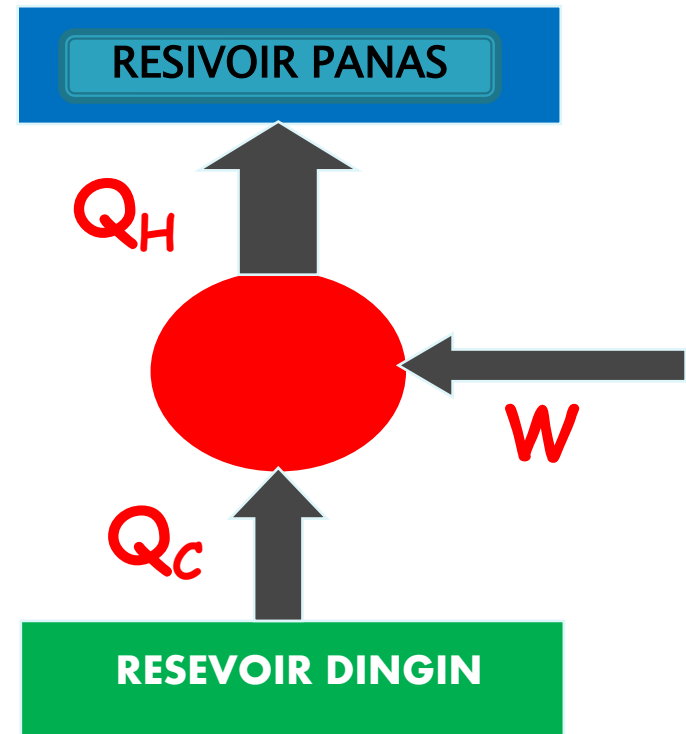
Sebuah mesin kalor yang beroperasi secara terbalik. Refrigerator menarik panas dari tempat dingin (di dalam pendingin) dan melepaskan panas ke tempat yang lebih hangat.

$$Q_H + Q_C - W = 0$$

$$-Q_H = Q_C - W$$

$$|Q_H| = Q_C + |W|$$

## REFRIGERATOR





$$|Q_H| > Q_C$$

$$|Q_H| = Q_C + |W|$$

**Persamaan ini merupakan hubungan nilai-mutlak yang berlaku untuk mesin kalor dan pendingin**

**Siklus pendingin terbaik adalah yang memindahkan Kalor  $Q_C$  terbanyak dari dalam pendingin dengan Kerja mekanik  $W$  sedikit mungkin**

Semakin besar rasio

$$\frac{|Q_c|}{|W|}$$

ini maka  
semakin baik pendinginnya

Rasio ini disebut  
koefisien kinerja (*coefficient of performance*)

$$K = \frac{|Q_c|}{|W|} = \frac{|Q_c|}{|Q_H| - |Q_c|}$$

# Mesin Carnot

- ▶ **CARNOT** adalah seorang Insinyur Prancis Sadi Carnot (1796– 1832)

# Prinsip mesin Carnot

- ▶ Bagaimana membuat mesin kalor beroperasi dengan efisiensi maksimum?
- ▶ Menurut Carnot, sebuah mesin kalor akan memiliki efisiensi maksimum jika proses-proses dalam mesin adalah reversibel (dapat balik).

*Suatu proses reversibel adalah suatu keadaan dimana kedua sistem dan lingkungannya dapat kembali ke keadaan semula, sama persis seperti sebelum terjadinya proses.*

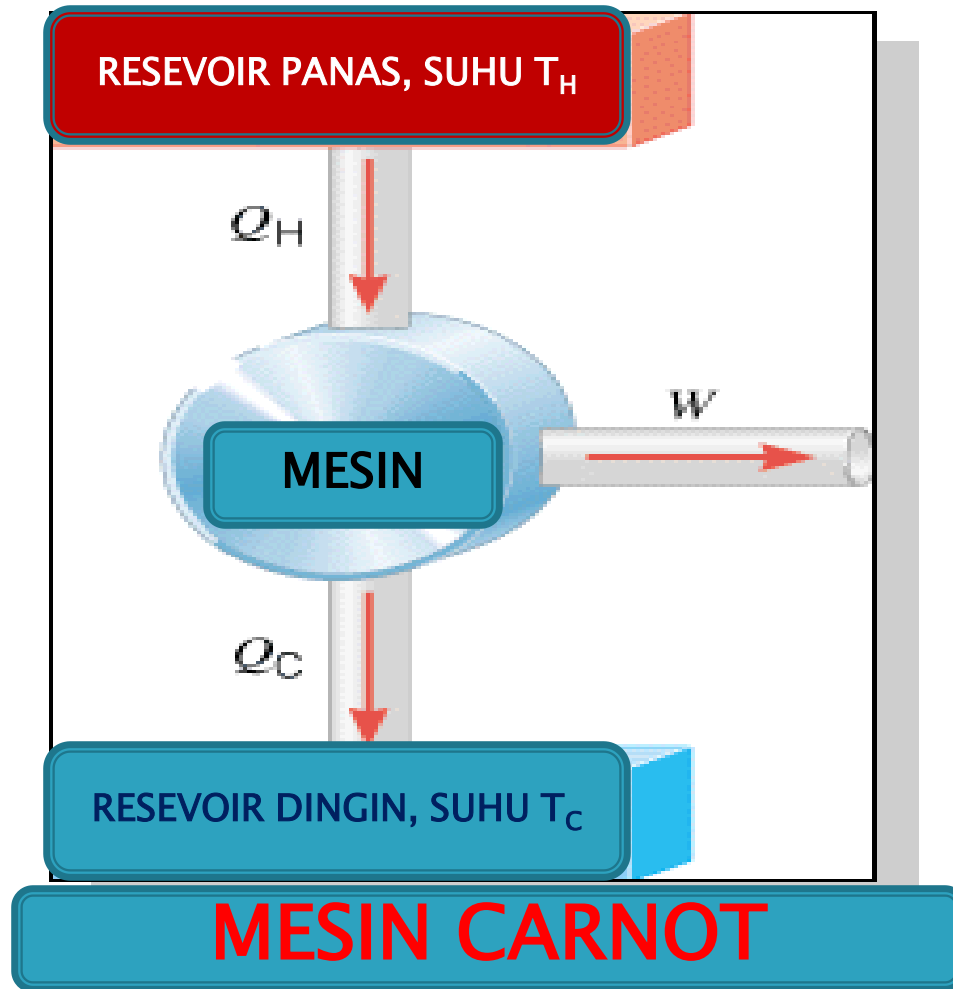
# Prinsip Carnot dan Mesin Carnot...

Prinsip Carnot : Sebuah alternatif pernyataan Hukum II Termodinamika

Tidak ada mesin ireversibel yang beroperasi antara dua reservoir pada suhu konstan dapat mempunyai efisiensi yang lebih besar dari sebuah mesin reversibel yang beroperasi antara temperatur yang sama. Selanjutnya, semua mesin reversibel yang beroperasi antara temperatur yang sama memiliki efisiensi yang sama.

- ▶ Tujuan dari mesin kalor adalah perubahan panas menjadi kerja dengan efisiensi sebesar mungkin.
- ▶ Selama perpindahan panas dalam mesin carnot tidak boleh ada perbedaan suhu yang cukup besar.
- ▶ Tidak ada mesin nyata yang beroperasi secara reversibel. Akan tetapi, ide mesin reversibel memberikan standard yang berguna untuk menilai performansi mesin nyata.

- ▶ Suatu sifat penting dari mesin Carnot adalah bahwa semua kalor input  $Q_H$  berasal dari suatu reservoir panas *pada satu temperatur tunggal*  $T_H$  dan semua kalor yang dibuang  $Q_C$  pergi menuju suatu reservoir dingin *pada satu temperatur tunggal*  $T_C$ .



*Mesin Carnot*, sebagai model ideal.



# Ciri-ciri siklus carnot

- ▶ Setiap proses yang melibatkan perpindahan panas haruslah isothermal baik pada  $T_H$  maupun pada  $T_C$ .
- ▶ Setiap proses yang mengalami perubahan suhu tidak terjadi perpindahan panas (proses adiabatik)
- ▶ Siklus carnot terdiri dari dua proses isothermal reversibel dan dua proses adiabatik reversibel

# Siklus Carnot

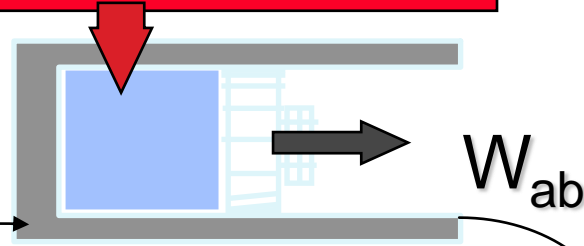
## (proses melingkar Carnot)

Siklus Carnot terdiri dari:

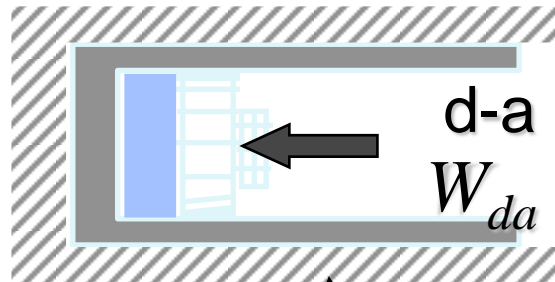
1. Ekspansi isotermik reversibel (a – b)
2. Ekspansi adiabatik reveribel (b – c)
3. Kompresi isotermik reversibel (c – d)
4. Kompresi adiabatik reversibel (d – a)

# Ekspansi Isotermik

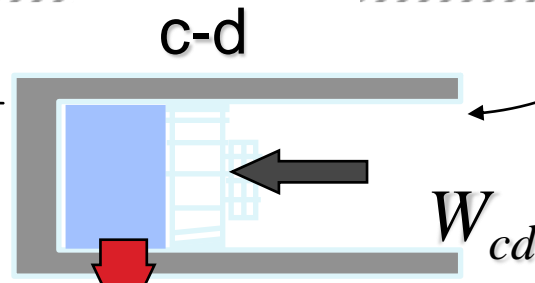
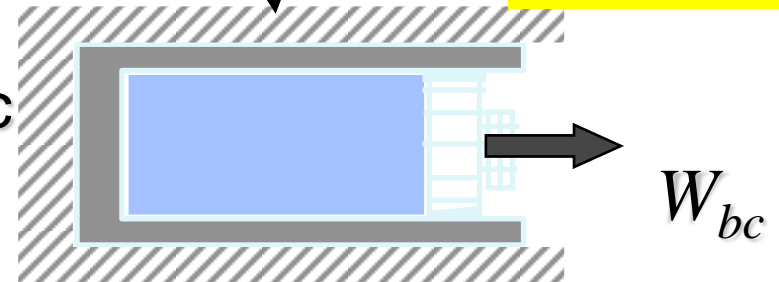
$Q_H$   $T_A$



Ekspansi adiabatik



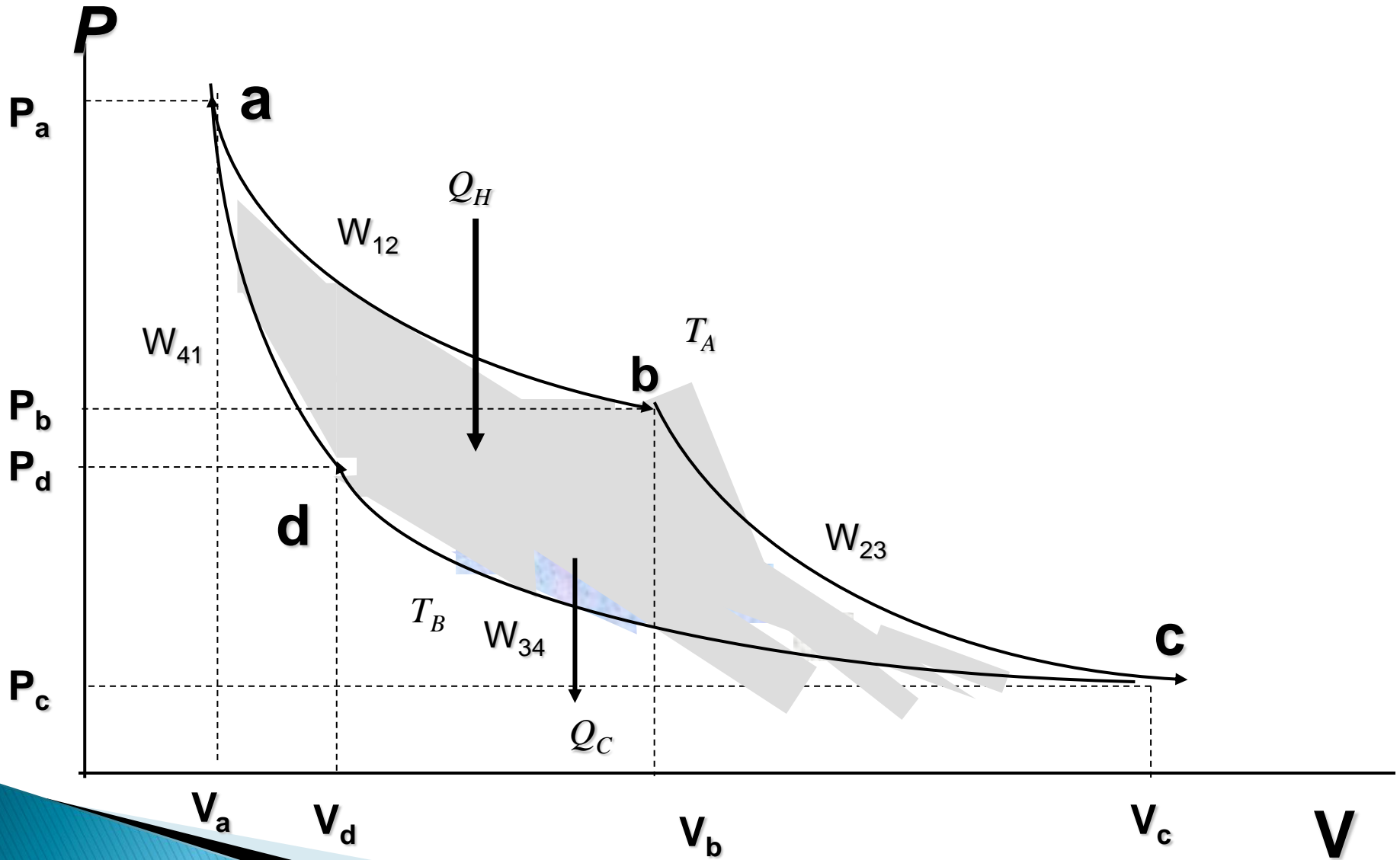
Kompresi adiabatik



$Q_C$   $T_B$

Kompresi isotermik

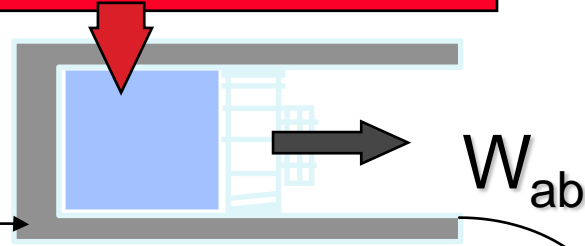
# Siklus Carnot



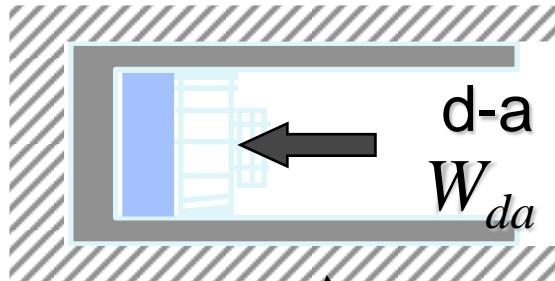
# USAHA PADA MESIN CARNOT

# Ekspansi Isotermik

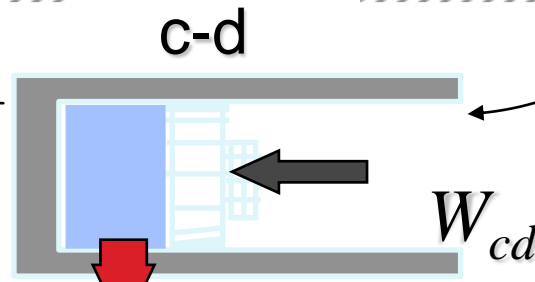
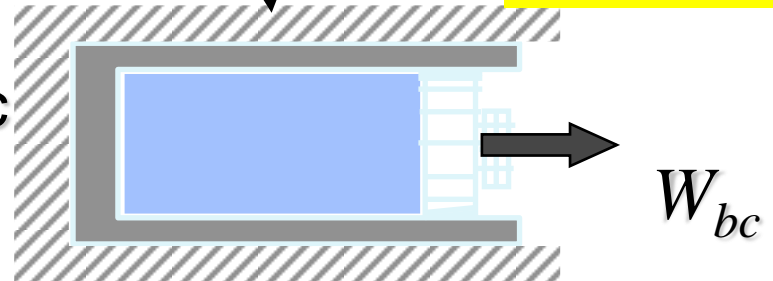
$Q_H$   $T_A$



Ekspansi adiabatik



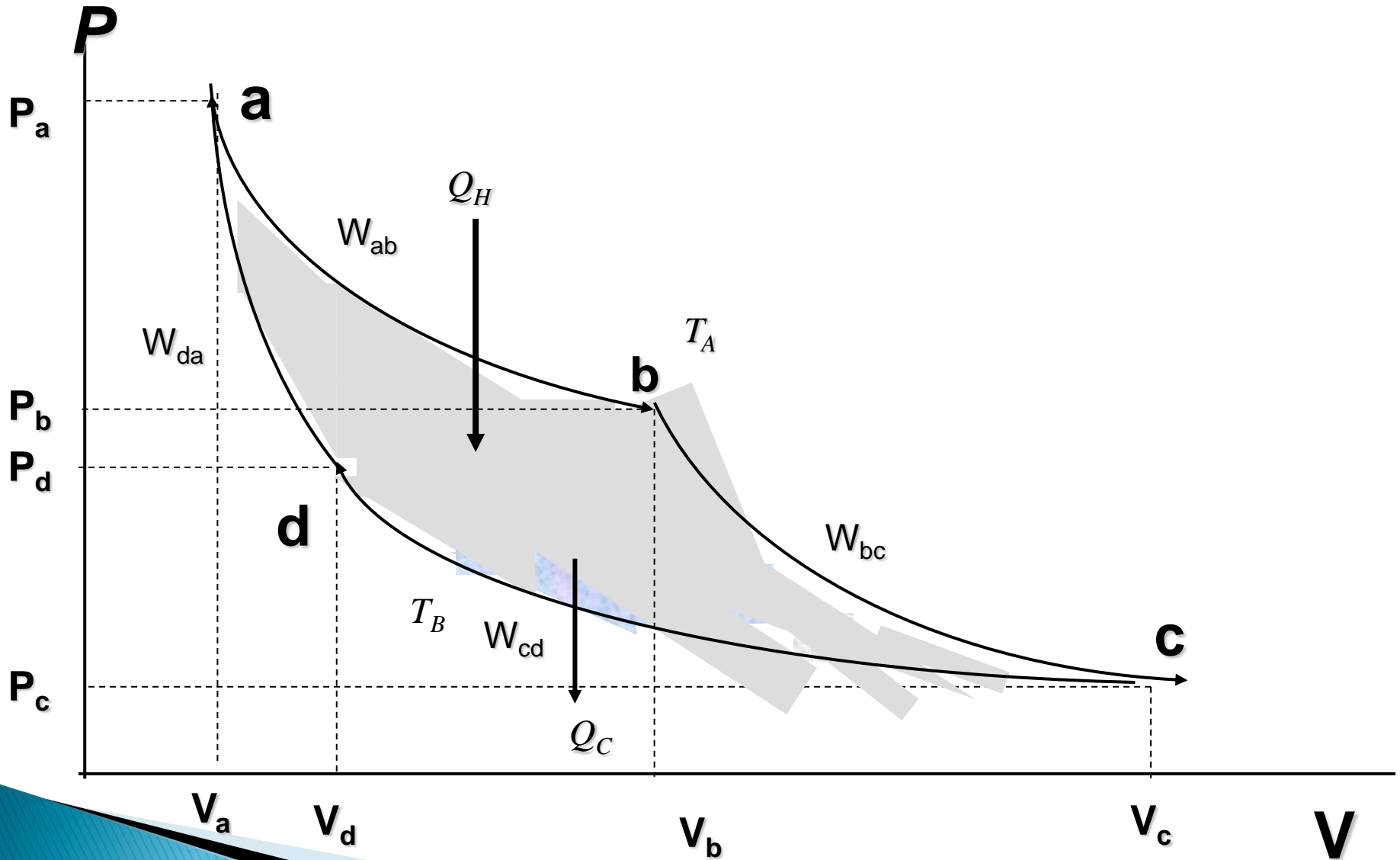
Kompresi adiabatik



$Q_C$   $T_B$

Kompresi isotermik

# Siklus Carnot



# Beberapa catatan

- ▶ Terjadi pada gas ideal
- ▶ Pada gas ideal berlaku  $pV = nRT$
- ▶ Pada proses isothermal  $dU = 0$ , maka  $Q = W$
- ▶ Pada proses adiabatik  $dQ = 0$ , maka  $dW = -dU$
- ▶ Pada proses adiabatik berlaku  $TV^{\gamma-1} = C$



# Usaha pada proses isotermik

- ▶ Proses ekspansi isotermik dari a ke b

$$Q_H = W_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} p dV = \int_{V_a}^{V_b} nRT_H \frac{dV}{V}$$

$$Q_H = W_{ab} = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} \dots\dots (a)$$

- ▶ Usaha kompresi isotermik c - d

$$Q_C = W_{cd} = \int_{V_c}^{V_d} p dV = \int_{V_c}^{V_d} nRT_C \frac{dV}{V}$$



$$Q_C = W_{cd} = nRT_C \ln \frac{V_d}{V_c}$$

$$Q_C = W_{cd} = - nRT_C \ln \frac{V_c}{V_d} \text{ .....(b)}$$

# Maka diperoleh,

$$\frac{Q_C}{Q_H} = - \left( \frac{T_C}{T_H} \right) \frac{\ln \left( V_c / V_d \right)}{\ln \left( V_b / V_a \right)} \dots \dots \dots (c)$$

# Usaha pada proses adiabatik

- ▶ Usaha ekspansi adiabatik b - c

$$W_{bc} = - \int_{T_H}^{T_C} dU \quad \text{dan} \quad dU = n c_V dT$$

$$W_{bc} = -n c_V (T_C - T_H)$$

$$W_{bc} = n c_V (T_H - T_C)$$

- ▶ Usaha kompresi adiabatik d - a

$$W_{da} = - \int_{T_C}^{T_H} dU \quad \text{dan} \quad dU = n c_V dT$$

$$W_{da} = -n c_V (T_H - T_C)$$

# Maka

- ▶ Usaha total

$$W_{total} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}$$

# Perhatikan proses adiabatik b-c dan d-a

- ▶ Proses b - c

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1}$$

- ▶ Proses d - a

$$T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_b^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} = \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_d^{\gamma-1}}$$

$$\frac{Q_C}{Q_H} = - \frac{T_C}{T_H}$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}$$



► Persamaan ini  $\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}$

Menunjukkan bahwa pada mesin Carnot, perbandingan antara panas/kalor yang dibuang  $Q_C$  dengan panas/kalor input  $Q_H$  sama dengan perbandingan antara suhu pada reservoir dingin  $T_C$  dengan suhu pada reservoir panas  $T_H$  (pada kelvin)

# Efisiensi

- ▶ Secara umum, efisiensi merupakan perbandingan antara kerja yang dilakukan dengan input energi. Dalam hal ini

$$e = \frac{W}{Q_H}$$

$$e = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

# Pada mesin Carnot

$$e = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

- ▶ Persamaan ini menunjukkan nilai efisiensi yang mungkin dari mesin Carnot yang beroperasi pada suhu  $T_H$  dan  $T_C$

- ▶ Berdasarkan persamaan

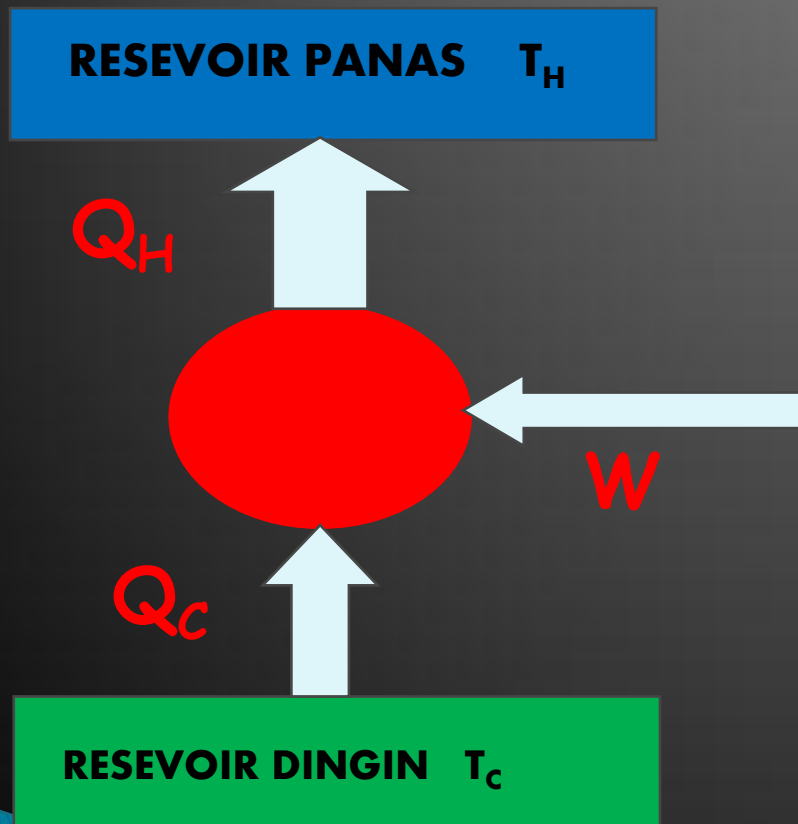
$$\frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$
$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_C}{T_C}$$

- ▶ Jadi

$$\frac{Q}{T} = C$$

# Mesin Pendingin Carnot

REFRIGERATOR



- ▶ koefisien kinerja  
(*coefficient of performance*)

$$K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|}$$

$$K = \frac{|T_C|}{|T_H| - |T_C|}$$

- ▶ Dalam hal ini
  - Suhu dalam kelvin
  - $Q_C$  Merupakan panas/kalor yang diserap
  - $W$  usaha yang diperlukan

# RENCANA MID SEMESTER

- ▶ Hari : Senin / Selasa
- ▶ Tanggal : 28 / 29 Oktober 2013
- ▶ Waktu : 15.30 – 17.10
- ▶ Materi : awal – Hkm I Termodinamika
- ▶ Keterangan : Boleh membuat catatan singkat satu halaman kertas folio, ditulis pakai tinta bukan hitam, tidak boleh foto copy dan saat ujian berlangsung tidak boleh tukar–menukar catatn

# MESIN BENSIN

## MESIN OTTO

**Nicolaus Augustus Otto**

**Lahir 14 Juni 1832 di Jerman**

**Meninggal 28 Januari 1891**



# Mesin bensin

- ▶ Mesin bensin ada dua macam
  1. Mesin empat langkah (empat tak)
  2. Mesin dua langkah (dua tak)
- ▶ Istilah–istilah untuk memahami prinsip kerja
  1. TMA (titik mati atas) atau TDC (*top dead centre*): posisi piston berada pada titik paling atas dalam silinder mesin
  2. TMB (titik mati bawah) atau BDC (*bottom dead centre*): posisi piston berada pada titik paling bawah dalam silinder mesin

- ▶ **Mesin empat tak**, adalah mesin pembakaran dalam yang satu siklus pembakarannya mengalami empat langkah (piston)
- ▶ **Mesin empat tak**, banyak digunakan pada mobil, motor, kapal, pesawat dll.
- ▶ **Mesin empat tak**, memiliki empat langkah yaitu: langkah pemasukan (hisap), kompresi, tenaga dan langkah buang.

# Langkah–langkah mesin empat tak

- ▶ Langkah ke 1, piston bergerak dari TMA ke TMB, posisi katub masuk terbuka dan katup keluar tertutup, mengakibatkan udara (mesin diesel) atau gas (sebagian besar mesin bensin) terhisap masuk ke ruang bakar
- ▶ Langkah ke 2, piston bergerak dari TMB ke TMA dengan posisi kedua katup tertutup sehingga udara/gas terkompresi. Sesaat sebelum piston sampai TMA terjadi waktu penyalaan (*timing ignition*)

- ▶ Langkah ke 3, gas yang terbakar dalam ruang bakar akan meningkatkan tekanan pada ruang bakar, sehingga piston bergerak terdorong dari TMA ke TMB. Langkah ini menghasilkan tenaga.
- ▶ Langkah ke 4, piston bergerak dari TMB ke TMA dengan katup masuk tertutup sedang katup keluar terbuka, sisa gas pembakaran terdorong keluar menuju katup keluar (yang terbuka) dan diteruskan ke lubang pembuangan. *(proses mesin 4 tak)*

# Mesin dua tak

- ▶ Mesin dua tak, adalah mesin pembakaran yang dalam satu siklus pembakaran mengalami dua langkah dengan proses pemasukan (intake), kompresi, tenaga dan pembuangan juga terjadi.
- ▶ Di samping TMA dan TMB pada mesin 2 tak terdapat istilah :
  - > Ruang bilas yaitu ruangan di bawah piston yang berfungsi untuk ruang gas hasil campuran udara, bahan bakar dan pelumas bisa tercampur merata
  - > Pembilasan yaitu proses pengeluaran gas hasil pembakaran dan pemasukan gas untuk pembakaran dalam ruang bakar

# Langkah–langkah pada mesin dua tak

## ▶ Langkah ke 1:

> Piston bergerak dari TMA ke TMB, piston akan menekan ruang bilas di bawahnya

> Pada titik tertentu piston (ring piston) akan melewati lubang gas pembuangan dan lubang gas pemasukan, (biasanya lubang pembuangan lebih dulu). Saat piston melewati lubang pembuangan, gas di dalam ruang pembakaran keluar

> Sedang saat piston melewati lubang pemasukan gas yang berada dalam ruang pembilasan tertekan dan terpompa masuk ruang pembakaran sekaligus menekan gas yang berada dalam ruang pembakaran keluar ke lubang pembuangan

> Piston terus menuju ke ruang bilas sampai TMB sekaligus memompa gas dalam ruang bilas menuju ruang pembakaran

## ▶ Langkah ke 2

- ▶ Piston bergerak dari TMB ke TMA, piston akan mengisap percampuran udara, bahan bakar dan pelumas ke dalam ruang bakar (*percampuran dilakukan oleh karbuarator/sistem injeksi*)
- ▶ Saat melewati lubang pemasukan dan lubang pembuangan, piston akan menekan sampai TMA gas yang berada dalam ruang pembakaran
- ▶ Sebelum sampai TMA terjadi waktu penyalaan (*timing ignition*) sehingga dihasilkan tenaga. Pembakaran terjadi sebelum TMA karena untuk pembakaran memerlukan waktu

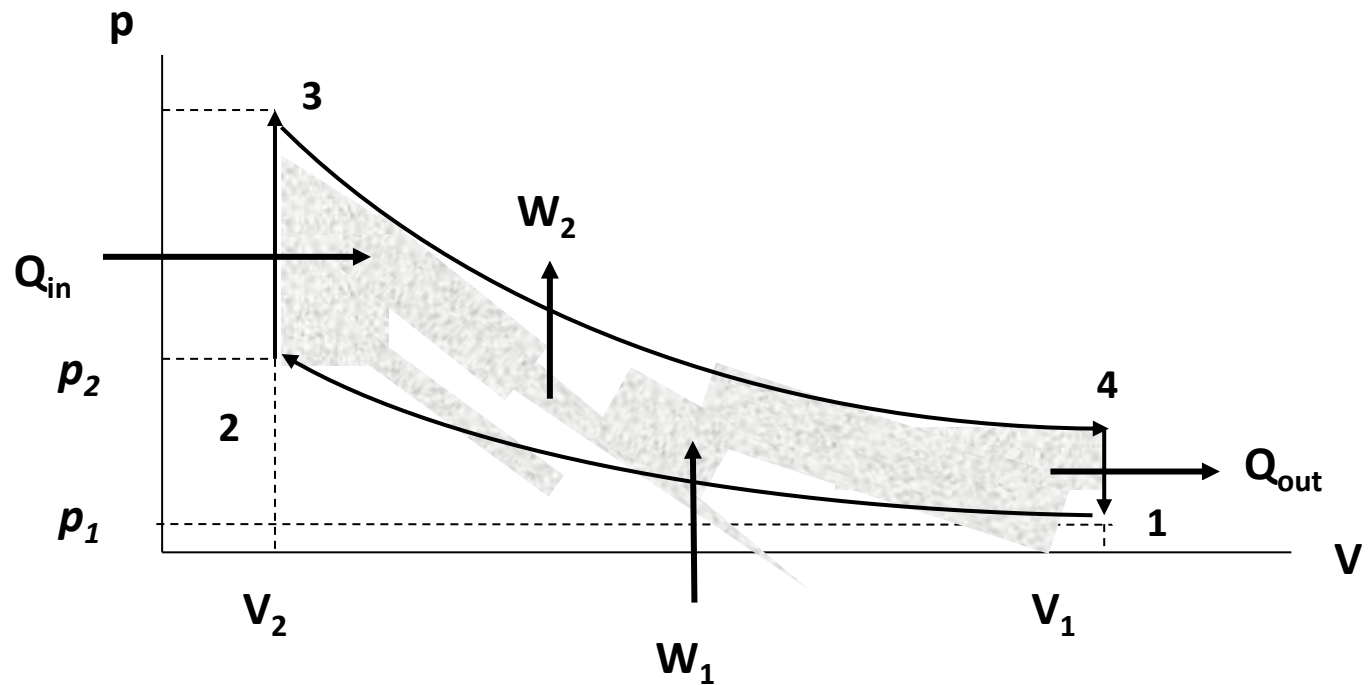


# Siklus Otto

- ▶ Siklus ini dikemukakan oleh Otto ini didasarkan pada 4 proses yaitu
  - a. Kompresi adiabatik
  - b. Proses isokorik
  - c. Proses ekspansi adiabatik
  - d. Proses isokorik

Siklus Otto biasa dikenal sebagai siklus pada volume konstan

# Siklus Otto



# Kerja pada siklus Otto

- ▶ Proses 1 - 2, kompresi adiabatik ( $dQ = 0$ )

$$Q = U + W$$

$$dQ = dU + dW$$

$$dW = -dU$$

$$W_1 = -C_v (T_2 - T_1)$$

- ▶ Proses 2 - 3, isokorik ( $dV = 0 \rightarrow W = 0$ )

$$Q = U$$

$$Q_{in} = C_v (T_3 - T_2)$$

- ▶ Proses 3 - 4, ekspansi adiabatik ( $dQ = 0$ )

$$W_1 = - C_v ( T_4 - T_3 )$$

- ▶ Proses 4 - 1, isokorik ( $dV = 0$ )

$$Q_{\text{out}} = C_v ( T_1 - T_4 )$$

➔ panas ini dilepas ke lingkungan (terbuang)

# Efisiensi mesin Otto

$$e = \frac{W}{Q} = \frac{W_1 + W_2}{Q_{in}}$$

$$e = \frac{-T_2 + T_1 - T_4 + T_3}{T_3 - T_2}$$

$$e = \frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

$$e = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

# Proses adiabatik (1-2) dan (3-4)

$$TV^{\gamma-1} = C$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

Proses 1 - 2

Proses 3 - 4

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4}$$

# Efisiensi

$$e = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

$$e = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$e = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

# Perbandingan kompresi

$$r = \frac{V_1}{V_2}$$

- ▶ Maka, efisiensi mesin Otto dapat dinyatakan dengan

$$e = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1}$$



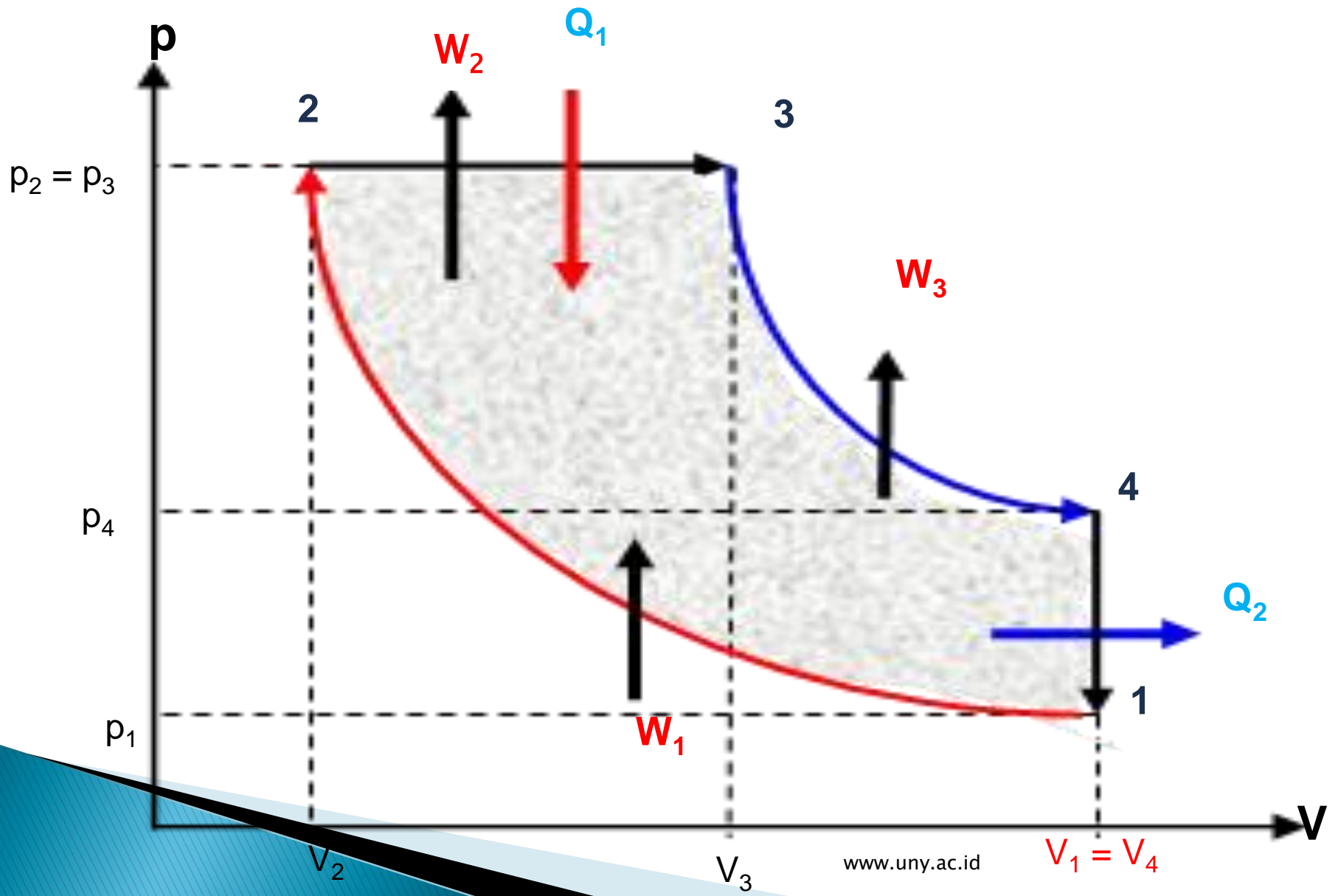
# MESIN DIESEL

**MESIN SOLAR  
(Siklus Rankine)**

- ▶ Mesin diesel berbahan bakar solar
- ▶ Mesin diesel yang ideal adalah mesin diesel yang didesain oleh Rankine

# Siklus rankine

- ▶ Terdiri dari
  - dua proses adiabatik
  - satu proses isobaris
  - satu proses isokoris



# Keterangan

- ▶ Proses 1–2: Bahan bakar masuk, ditekan secara adiabatik (suhu dan tekanan naik) =>  
 $W_1$

$$W_1 = -C_v (T_2 - T_1)$$

- ▶ Proses 2–3: terjadi pembakaran (kalor masuk,  $Q_1$ ) dan mesin melakukan kerja,  $W_2$

$$W_2 = p_2 (V_3 - V_2) = p_3 (V_3 - V_2)$$

$$\Delta U = C_v (T_3 - T_2)$$

$$Q_1 = \Delta U + W_2$$

$$Q_1 = C_v (T_3 - T_2) + p_3 (V_3 - V_2)$$

- ▶ Proses 3–4: mesin melakukan kerja,  $W_3$

$$W_3 = -C_v (T_4 - T_3)$$

- ▶ Proses 4-1: pembuangan sisa pembakaran,  $Q_2$

$$Q_2 = - C_v (T_1 - T_4)$$

*(terbuang)*



# Efisiensi

$$\triangleright e = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{Q_1}$$

$$\triangleright e = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

# Proses 1 – 2 dan 3–4 proses adiabatik, berlaku

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

▶ Dan

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

# Efisiensi mesin diesel

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1} \frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma (r_c - 1)}$$

DENGAN

$$r = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{PERBANDINGAN KOMPRESI})$$

$$r_c = \frac{V_3}{V_2} \quad (\text{CUT OF RATIO})$$

▶ Pada mesin diesel :

$$r \cong 15 ; r_c \cong 5 \text{ dan } \gamma = 1,4$$

Maka  $e \cong 56\%$

# ENTROPI

*Entropi* pertama kali dicetuskan oleh Rudolf Clausius pada tahun 1865, berasal dari bahasa Yunani *entropia* (*en*: masuk dan *trope*: mengubah, mengonversi)

# Proses irreversibel atau reversibel

- ▶ konversi energi mekanik menjadi gesekan dapat terjadi secara spontan, mungkinkah mengubah energi panas menjadi energi mekanik tanpa menimbulkan efek lain ?
- ▶ Hantaran panas dari benda panas ke benda dingin secara spontan, mungkinkah terjadi proses sebaliknya tanpa efek lain ?

- ▶ Terjadinya ekspansi bebas (pada dua ruangan dengan beda tekanan), gas pada ruangan bertekanan tinggi berekspansi bebas ke ruang yang hampa, dapatkah terjadi sebaliknya, dapatkah terjadi kompresi bebas ?

→ Agar proses menjadi reversibel kita harus dapat menggerakkan sistem kembali ke keadaan setimbang yang sama dengan langkah/urutan terbalik

# Hukum II Termodinamika

- ▶ Jika tidak ada kerja dari luar, panas tidak dapat merambat secara spontan dari suhu rendah ke suhu tinggi (Clausius)
- ▶ Proses perubahan kerja menjadi panas merupakan proses irreversible jika tidak terjadi proses lainnya (Thomson–Kelvin–Planck)
- ▶ Suatu mesin tidak mungkin bekerja dengan hanya mengambil energi dari suatu sumber suhu tinggi kemudian membuangnya ke sumber panas tersebut untuk menghasilkan kerja abadi (Ketidakmungkinan mesin abadi)
- ▶ Mesin Carnot adalah salah satu mesin reversible yang menghasilkan daya paling ideal. Mesin ideal memiliki efisiensi maksimum yang mungkin dicapai secara teoritis



- ▶ Berdasarkan hk II Termodinamika tersebut, maka proses bersifat reversibel, bila :
  1. Tidak ada energi mekanik yang hilang karena gesekan
  2. Tidak ada hantaran panas karena perbedaan temperatur
  3. Proses harus kuasi–statik agar sistem selalu dalam keadaan setimbang (dekat dengan keadaan setimbang)
- ➔ Proses yang tidak sesuai dengan salah satu sifat, berarti merupakan proses irreversibel

- ▶ Hukum ke dua termodinamika terkait dengan beberapa proses irreversibel dan ada banyak proses irreversibel yang sulit digambarkan dengan rumusan hk. II terodinamika, misal:
  - ekspansi bebas
  - gelas jatuh dan pecah saat menumbuk lantai
- ➔ Semua proses irreversibel mempunyai satu kesamaan, **SISTEM DAN LINGKUNGANNYA BERGERAK KE KEADAAN YANG LEBIH TAK TERATUR**

- ▶ Ada suatu fungsi termodinamika yang menyatakan ukuran **KETIDAKTERATURAN SISTEM** dinamakan **ENTROPI (S)**
- ▶ **Entropi (S) adalah sebuah keadaan sistem** (seperti halnya tekanan  $p$ , volume  $V$ , temperatur  $T$  dan energi dalam  $U$ )
- ▶ Dalam hal ini perubahan entropilah yang penting (seperti nya pada energi dalam,  $U$ )

- ▶ Sistem yang komponennya tersusun seperti susunan kristal padat memiliki ketidakteraturan yang kecil atau entropi rendah
- ▶ Sistem yang komponennya tersusun seperti susunan gas memiliki ketidakteraturan besar atau entropi tinggi

# Perubahan entropi ( $\Delta S$ )

- ▶ Perubahan entropi ( $\Delta S$ ) sebuah sistem bila berubah dari satu keadaan ke keadaan lain dinyatakan dengan :

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

# Dalam hal ini :

- ▶ Rev: reversibel
- ▶ S: entropi
- ▶  $\Delta S$ : perubahan entropi
- ▶ dQ: Perubahan panas
- ▶ T: Temperatur

- ▶  $dQ_{\text{rev}}$  adalah panas yang harus ditambahkan pada sistem dalam proses reversibel untuk membawa dari keadaan awal ke keadaan akhir
- ▶ Jika panas diambil dari sistem,  $dQ_{\text{rev}}$  bernilai negatif dan perubahan entropi  $\Delta S$  sistem bernilai negatif juga
- ▶ T suhu mutlak (kelvin)
- ▶ Dimensi entropi : energi/temperatur dan Satuan entropi S adalah Joule/Kelvin

- ▶ Entropi adalah salah satu besaran termodinamika yang mengukur panas/kalor (energi) dalam sistem persatuan temperatur yang tidak dapat digunakan untuk melakukan usaha.
- ▶ Entropi suatu sistem perlu diukur untuk menentukan seberapa besar panas/kalor (energi) tidak dapat dipakai untuk melakukan kerja pada proses–proses termodinamika.
- ▶ Proses–proses termodinamika ini hanya bisa dilakukan oleh panas/kalor (energi) yang sudah diubah bentuknya, dan ketika energi diubah menjadi menjadi usaha/kerja, maka secara teoritis mempunyai efisiensi yang



- ▶ Selama kerja/usaha, entropi akan terkumpul pada sistem, yang kemudian terdisipasi dalam bentuk panas/kalor (energi) yang terbuang.
- ▶ Sebagai ilustrasi : pada sistem yang terisolasi, saat terjadi transfer panas, energi panas berpindah dari sistem yang bersuhu tinggi ke sistem yang bersuhu rendah, maka entropi suatu sistem yang tertutup (terisolasi), hanya berjalan ke satu arah (bukan proses reversibel), ini berarti pada sistem terisolasi entropi selalu naik.

# Entropi (S) pada gas ideal

- ▶ Jika suatu sistem menyerap sejumlah infinitesimal kalor  $dQ_{rev}$  selama proses dapat balik, maka perubahan entropi adalah

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

# Gas Ideal sebagai fungsi T dan P

▶ 
$$dQ_{rev} = C_p dT - V dp$$

$$\frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

# Perubahan entropi ( $\Delta S$ ) gas

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

$$S - S_0 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

▶

$$S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} + S_0$$

▶ Dalam hal ini :

$S_0$  adalah entropi awal

$C_p$ : tetap

# Gas ideal sebagai fungsi T dan V

▶  $dQ = C_V dT + p dV$

$$\frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

$$\frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

▶

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} + S_0$$

Cv tetap

- ▶ W dan Q bukan merupakan fungsi keadaan, sehingga keduanya tergantung pada proses berlangsungnya keadaan
- ▶ Sedangkan merupakan fungsi keadaan, maka perubahannya tak tergantung pada proses.
- ▶ Jika tekanan awal sama dengan tekanan akhir, maka perubahan entropi sebesar :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$



- ▶ Jika proses merupakan proses ekspansi isothermal maka :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- ▶ Dalam hal ini untuk terjadi perubahan entropi tidak harus terjadi pada proses reversibel

# Beberapa kesimpulan tentang entropi

- ▶ Pada proses reversibel, perubahan entropi semesta (sistem dan lingkungannya) adalah nol

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

rev

- ▶ Pada proses irevesibel, entropi semesta naik
- ▶ Untuk sembarang proses, entropi semesta tak pernah berkurang

$$dS = \int \frac{dQ}{T} \geq 0$$

# Entropi dan probabilitas

- ▶ Entropi adalah ukuran ketidakteraturan
- ▶ Walaupun entropi sistem tertentu dapat berkurang selama proses irreversibel, tetapi perubahan entropi selalu bernilai positif, ini berarti SEMETA SELALU BERGERAK KE ARAH KEADAAN YANG KETERATURANNYA BERKURANG.

- ▶ Probabilitas gas yang secara spontan terkompresi bebas dengan volume mula-mula  $V_1$  , probabilitas  $p$ , untuk mendapatkan  $N$  molekul dalam volume  $V_2$  yang lebih kecil adalah :

$$p = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^N$$

$$\ln p = N \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

▶ 
$$\ln p = n N_A \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Dengan:

$n$ : jumlah mol dan

$N_A$ : bilangan avogadro

- ▶ Karena perubahan entropi gasnya adalah

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- ▶ Maka

$$\Delta S = \frac{R}{N_A} \ln p$$

Sehingga

$$\Delta S = k \ln p$$

Dengan k: konstanta Boltzman

# Diagram TS

- ▶ Entropi dinyatakan dengan

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Jika dalam proses adiabatik, berarti  $dQ_{rev} = 0$

Bila  $T \neq 0$ , maka  $dS = 0$  sehingga S adalah tetapan

→ Fenomena ini disebut **PROSES ISENTROPIK** (Isotropik)



- ▶ Jika dua keadaan setimbang maka :

$$dQ = T dS$$

$$\frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

# Pada proses isokorik ( $dV = 0$ ) reversibel

▶ 
$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = C_V = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_V$$

Maka

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{T}{C_V}$$

Kemiringan kurva dalam diagram TS pada proses isokorik

# Pada Proses isobarik ( $dp = 0$ ) reversibel



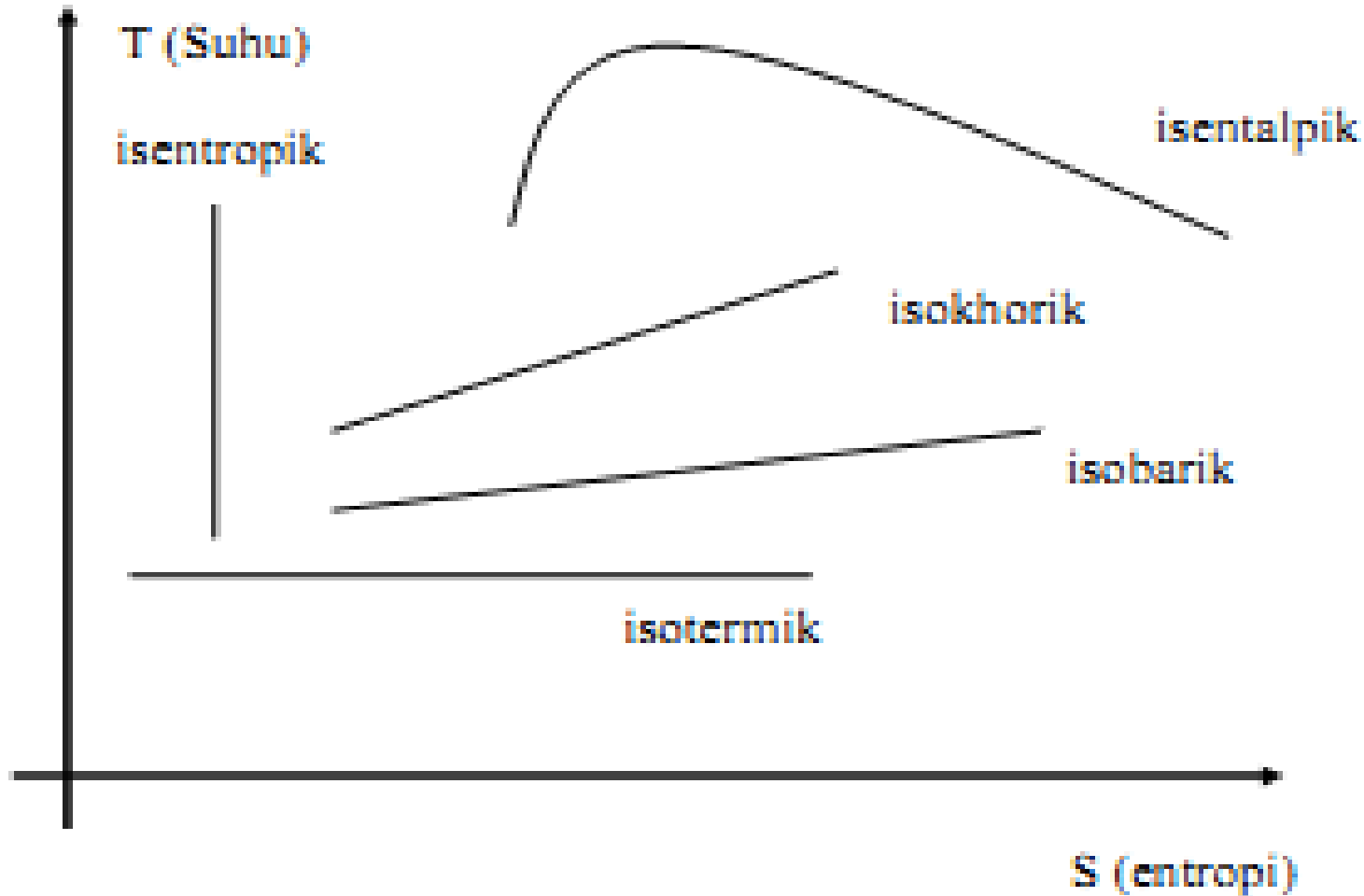
$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_p = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_p$$

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{T}{C_p}$$

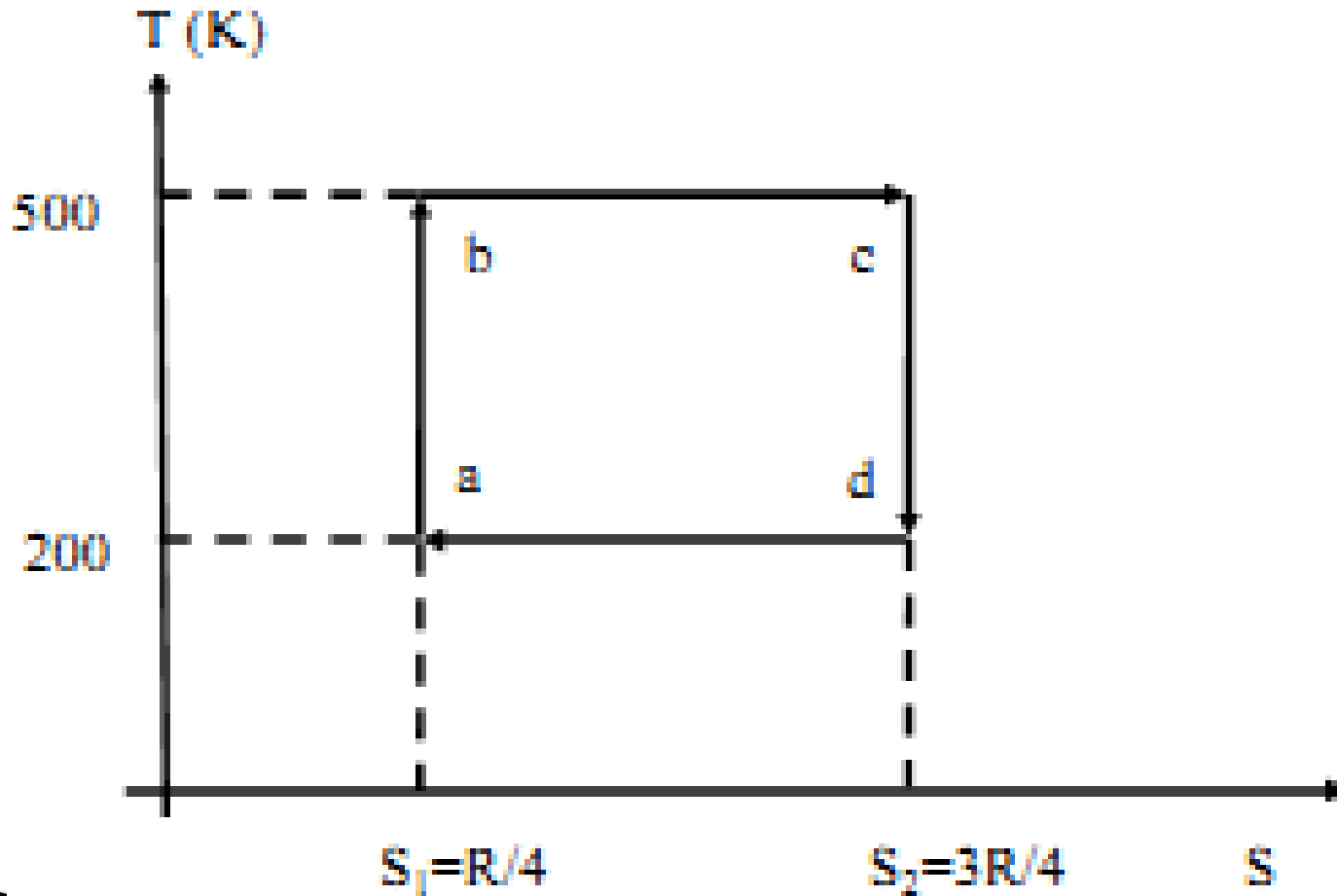
- ▶ Kemiringan kurva dalam diagram TS pada proses isobarik

- ▶ Diagram TS merupakan kurva yang menggambarkan proses reversibel dengan sumbu-X adalah entropi ( $S$ ) dan sumbu-Y adalah temperatur

# Diagram TS



# Sebagai contoh (gambar 1):



- ▶ Gambar 1 menunjukkan diagram TS suatu sistem sederhana reversibel dalam siklus a-b-c-d-a yang dapat berlaku pada mesin Carnot maupun pendingin

Proses a-b , proses isotropik

Proses b-c, proses isotermik

Proses c-d, proses isotropik

Proses d-a, proses isotermik

# Perubahan entropi semesta (total) dalam proses reversibel

- ▶ Jika  $dQ_{rev}$  diserap oleh sistem,

$$dS_{sistem} = -\frac{dQ_{rev}}{T} \quad \text{dan} \quad dS_{lingkungan} = +\frac{dQ_{rev}}{T}$$

- ▶ Maka:

$$dS_{semesta} = dS_{sistem} + dS_{lingkungan} = 0$$



▶ Jika  $dQ_{rev}$  dibuang oleh sistem,

$$dS_{sistem} = + \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \text{dan} \quad dS_{lingkungan} = - \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Maka

$$dS_{semesta} = dS_{sistem} + dS_{lingkungan} = 0$$

# Perubahan entropi pada proses irreversibel

- ▶ Jika sistem mengalami proses irreversibel antara keadaan setimbang awal dan keadaan setimbang akhir, perubahan entropinya dirumuskan :

$$\Delta S = S_{akhir} - S_{awal} = \int_{awal}^{akhir} \frac{dQ}{T}$$

Jenis tidak dapat balik	Proses tidak dapat balik	$\Delta S_{sistem}$	$\Delta S_{lingkungan}$	$\Delta S_{semesta}$
Mekanis eksternal	Lesapan isotermik dari kerja melalui sistem menjadi energi internal sebuah tandon	0	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$
	Lesapan adiabatik dari kerja menjadi energi internal sistem	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	0	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$
Mekanis internal	Pemuaiian bebas gas ideal	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
Termal eksternal	Pemindahan kalor melalui medium dari tandon panas ke tandon lebih dingin	0	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$

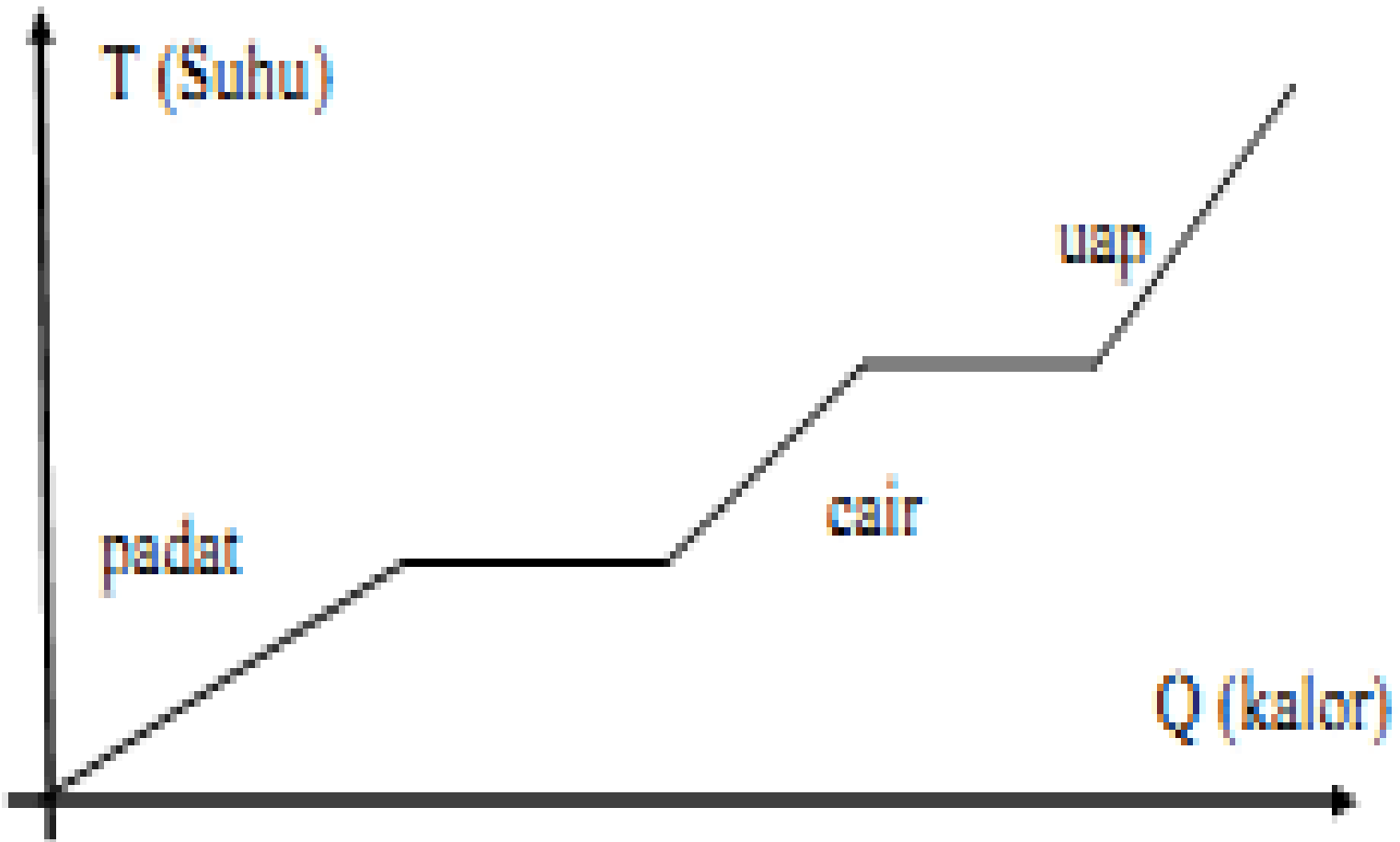
# Kasus pada perubahan fase

- ▶ Perubahan fase pada zat, merupakan proses reversibel.
- ▶ Besarnya kalor yang dipindahkan (dilepas atau dibutuhkan) pada perubahan fase tiap satuan massa disebut dengan kalor laten ( $l$ )

$$l = T \frac{(S_{akhir} - S_{awal})}{m}$$

(Ingat : T dalam kelvin)

# Perubahan fase zat



# Tugas II

- ▶ Buatlah ringkasan tentang :  
Pengaruh temperatur (T) dan tekanan (p) pada perubahan wujud zat (padat– cair, padat–gas, cair–gas), sertailah dengan contoh dari kehidupan sehari–hari.

Ditulis tangan (mohon sumber dituliskan)

Maksimal 8 halaman

Dikumpul : 3 Des 2013

# ENTALPI

# Pengertian

- ▶ Dalam kimia

dikenal adanya termokimia yaitu ilmu yang mempelajari hubungan antara energi panas dan energi kimia.

Energi kimia didefinisikan sebagai energi yang dikandung setiap unsur atau senyawa

Energi kimia yang terkandung dalam suatu zat adalah semacam energi potensial suatu zat, disebut panas dalam atau entalpi



## ▶ **Dalam termodinamika :**

**Entalpi merupakan istilah dalam termodinamika yang menyatakan jumlah energi internal (energi dalam) dari suatu sistem termodinamika ditambah energi yang digunakan untuk melakukan kerja pada sebuah materi**

- ▶ Keseluruhan energi yang dimiliki oleh suatu sistem dalam keadaan tertentu disebut energi dalam ( $U$ ) Yang merupakan suatu fungsi keadaan (hanya bergantung suhu, volume, tekanan dan jumlah mol). Energi dalam tidak dapat terukur tetapi perubahannya dapat terukur

ini berarti perubahan entalpi lah yang dapat diukur

- ▶ Entalpi dinyatakan dengan H
- ▶ Perubahan entalpi  $\Delta H$

# Entalpi (H)

- ▶ Entalpi dirumuskan dengan:

$$H = U + pV \quad (1)$$

Sehingga perubahan entalpi ( $\Delta H$ ) sistem yang mengalami proses perubahan secara infinitesimal dari keadaan setimbang awal sampai keadaan setimbang akhir

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (2)$$

- ▶ Kita tahu bahwa

$$dQ = dU + p dV$$

- ▶ Maka

$$dH = dQ + V dp \quad (3)$$

- ▶ Dengan membagi  $dT$ , diperoleh

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT} + V \frac{dp}{dT} \quad (4)$$

- ▶ Pada tekanan tetap ( $dp = 0$ ), diperoleh:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (5)$$

Seperti halnya konsep entropi (S), PERUBAHAN ENTALPI SELAMA PROSES ISOBARIK SAMA DENGAN KALOR YANG DIPINDAHKAN yang diukur ketika terjadi perubahan fase pada tekanan tetap

$$H_{akhir} - H_{awal} = Q = \int C_p dT \quad (6)$$

(dinamakan kalor laten,  $l$ )

- ▶ Pada zat murni yang dapat mengalami proses reversibel, berlaku :

$$dQ = T dS$$

Sehingga

$$dH = T dS + V dp$$

Maka diperoleh

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V \quad (8)$$

# Beberapa perbandingan antara U dan H

- ▶ Pada umumnya

$$dU = dQ - p dV$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = C_V$$

Proses isokorik

$$U_{akhir} - U_{awal} = Q$$

$$U_{akhir} - U_{awal} = \int C_V dT$$

Energi dalam (U)

- ▶ Pada umumnya

$$dH = dQ + V dp$$

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p$$

- ▶ Proses isobarik

- ▶  $H_{akhir} - H_{awal} = Q$

- ▶  $H_{akhir} - H_{awal} = \int C_p dT$

Entalpi (H)



- ▶ Proses adiabatik

$$U_{akhir} - U_{awal} = - \int p dV$$

- ▶ Pemuaian bebas

$$U_{akhir} = U_{awal}$$

- ▶ Untuk gas ideal

$$U = \int C_V dT + \text{tetapan}$$

- ▶ Keadaan setimbang yang berdekatan

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

- ▶ Proses adiabatik

$$H_{akhir} - H_{awal} = \int V dp$$

- ▶ Pemuaian bebas

$$H_{akhir} = H_{awal}$$

- ▶ Untuk gas ideal

$$H = \int C_p dT + \text{tetapan}$$

- ▶ Keadaan setimbang yang berdekatan

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$

# Persamaan $T dS$

Lanjutan kombinasi hk I dan II  
Termodinamika

# Persmaan Maxwell

- ▶ Persm. Maxwell I

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

- ▶ Persm. Maxwell III

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

- ▶ Persm. Maxwell II

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

- ▶ Persm. Maxwell IV

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

## Persamaan pertama $T dS$

- ▶ Jika entropi  $S$  dapat dipandang sebagai fungsi dari suhu ( $T$ ) dan Volume ( $V$ ), maka :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Dan

$$T dS = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (a)$$

▶ Karena  $T dS = dQ$ , , maka untuk proses reversibel

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (b)$$

▶ Persm, Maxwell III  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

Maka persm. (a) menjadi :

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

Persamaan (c) ini dikenal dengan sebutan ***persamaan pertama  $T dS$***

## Persamaan kedua $T dS$

- ▶ Jika entropi  $S$  zat murni dapat dipandang sebagai fungsi suhu  $T$  dan tekanan  $p$ , maka

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

- ▶ *Dan*

$$T dS = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (d)$$

- ▶ Karena  $T dS = dQ$ , maka untuk proses reversibel;

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_p$$

Dari hubungan Maxwell IV  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Maka persm (d) menjadi

$$T dS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (e)$$

Persamaan (e) ini dikenal dengan persamaan kedua T dS

# Kasus I

- ▶ Perubahan tekanan secara isotermik reversibel, berarti  $T$  tetap dan  $dT = 0$ , maka persm (e) menjadi .

$$T dS = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (f)$$

- ▶ Dan

$$Q = -T \int \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (g)$$



- ▶ Karena koefisien muai volume

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

Maka persm (g) menjadi:

$$Q = -T \int V \beta dp \quad (h)$$

Persm (h) dapat diintegrasikan jika kebergantungan  $V$  dan  $\beta$  pada tekanan diketahui.

- ▶ Jika  $V$  dan  $\beta$  tidak peka terhadap perubahan tekanan, maka berlaku  $V$  rata-rata ( $V_{avg}$ ) dan  $\beta$  rata-rata ( $\beta_{avg}$ ), maka diperoleh :

$$Q = -T V_{avg} \beta_{avg} \int_{awal}^{akhir} dp$$

$$Q = -T V_{avg} \beta_{avg} (p_{akhir} - p_{awal}) \quad (i)$$

- ▶ Kerja/Kalor yang dibebaskan selama pemampatan sebesar

$$W = \int p \, dV$$

Karena  $V$  merupakan fungsi  $T$  dan  $p$  maka,

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

Pada suhu tetap berlaku

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

- ▶ Ketermampatan :

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

Maka kerja diperoleh :

$$W = \int p \kappa V dp$$

Karena volume  $V$  dan ketermampatan  $\kappa$  tidak peka terhadap perubahan tekanan, maka digunakan volume rata-rata ( $V_{\text{avg}}$ ) dan nilai ketermampatan rata-rata ( $\kappa_{\text{avg}}$ )

▶ Kerja yang diperoleh menjadi:

$$W = - \int_{awal}^{akhir} \kappa_{avg} V_{avg} p dp$$

$$(j) \quad W = - \frac{1}{2} \kappa_{avg} V_{avg} (p_{akhir}^2 - p_{awal}^2)$$

# Kasus II

- ▶ Perubahan tekanan secara adiabatik reversibel  $dQ = 0$  atau  $T dS = 0$ , maka

- ▶  $T dS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp$  (e)

Menjadi

$$0 = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp$$

▶ Maka

$$\text{▶ } dT = \frac{T}{c_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad \dots (k)$$

▶ Karena  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , maka

$$\text{▶ } dT = \frac{TV\beta}{c_p} dp \quad \dots (l)$$

- ▶ Dalam zat padat atau cair, pertambahan tekanan yang besar hanya akan memberikan perubahan suhu yang kecil.
- ▶ Percobaan menunjukkan bahwa  $C_p$  hampir tidak berubah walau pertambahan tekanannya mencapai 10.000 atm.
- ▶ Persamaan (l) ini jika diterapkan untuk zat padat atau cair dapat dirumuskan :

$$\Delta T = \frac{TV_{avg}\beta_{avg}}{C_p} (p_{akhir} - p_{awal}) \quad \dots(m)$$



# Persamaan ketiga T dS

- ▶ Buktikan persamaan ketiga T dS

$$T dS = C_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (n)$$

- ▶ Buktikan persamaan ketiga T dS dapat dinyatakan sebagai:

$$T dS = C_V dT + \frac{\beta T}{\kappa} dV$$

$$T dS = C_p dT - V\beta T dp$$

$$T dS = \frac{C_V \kappa}{\beta} dp + \frac{C_V}{\beta V} dV$$

# Diperoleh :

► Persamaan pertama T dS

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

Persamaan kedua T dS

$$T dS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp \quad (e)$$

persamaan ketiga T dS

$$T dS = C_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (n)$$

- ▶ Persamaan  $T dS$  memungkinkan perhitungan entropi dilakukan dengan data yang lebih banyak dan lengkap
- ▶ Persamaan  $T dS$  juga dapat mengevaluasi perubahan entropi dari gas ideal
- ▶ Penggunaan persamaan  $T dS$  yang lebih luas, tidak hanya untuk menentukan entropi suatu material, dapat digunakan sebagai dasar penentuan berbagai hubungan sifat penting dalam sistem kompresibel sederhana dan murni, termasuk dalam menentukan tabel sifat untuk  $U$ ,  $H$  dan  $S$

# Persamaan Energi

## ▶ Persamaan pertama energi

- ▶ Jika zat murni mengalami proses reversibel infinitesimal antara dua kesetimbangan termal, perubahan energi dalamnya dirumuskan:

- ▶  $dU = T dS - p dV$

- ▶ Dengan membagi dengan  $dV$  diperoleh:

- ▶  $\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - p$

- ▶ Dengan U, S, P dianggap sebagai fungsi T dan V
- ▶ Jika T tetap, maka turunannya menjadi turunan parsial, diperoleh :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Dengan persm. Maxwell III

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

# maka

$$\triangleright \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T - p \quad \dots\dots\dots(1)$$

- ▶ Persamaan (1) dinamakan sebagai **PERSAMAAN ENERGI PERTAMA**

# Persamaan kedua energi

- ▶ Persamaan kedua energi memperlihatkan kebergantungan energi pada tekanan,

$$dU = T dS - p dV$$

- ▶ Dengan membagi  $dp$ , diperoleh

$$\frac{dU}{dp} = T \frac{dS}{dp} - p \frac{dV}{dp}$$

- ▶ Dengan  $U, S, V$  sebagai fungsi  $T$  dan  $p$ , serta  $T$  tetap, maka diperoleh

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (2)$$

- ▶ Dengan memakai hubungan keempat Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Diperoleh:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \dots\dots(3)$$

Persamaan ini disebut sebagai persamaan kedua energi



# Persamaan Kapasitas Kalor

## KASUS I

- ▶ Persamaan pertama T dS

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

Persamaan kedua T dS

$$T dS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp \quad (e)$$

*Maka*

$$C_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp$$

▶ Sehingga

$$(C_p - C_V) dT = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp$$

$$dT = \frac{T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_p - C_V} dV + \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p - C_V} dp \quad \dots\dots(o)$$

- ▶ Karena T merupakan fungsi V dan p, maka

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp$$

- ▶ Dengan menyamakan kedua persamaan di atas diperoleh

- ▶  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{C_p - C_V}$  .....(p) dan

- ▶  $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p - C_V}$  .....(q)

- ▶ Dari (p) atau (q) diperoleh :

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

- ▶ Berdasarkan teorema matematis

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

▶ Maka

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

JADI

$$C_p - C_V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad \text{persm (S)}$$

Persamaan (s) merupakan persamaan yang penting karena:

- ▶ Karena  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$  selalu negatif untuk semua zat dan  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$  selalu positif, maka  $C_p - C_v$  selalu positif, atau  $C_p$  *tidak pernah lebih kecil dari*  $C_v$
- ▶ Ketika  $T \rightarrow 0$ , maka  $C_p \rightarrow C_v$ , atau pada suhu nol mutlak kedua kapasitas panas ( $C_p$  dan  $C_v$ ) bernilai sama
- ▶  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$ , maka  $C_p = C_v$

- ▶ Pengukuran kapasitas kalor zat padat dan cair di laboratorium biasanya berlangsung pada tekanan tetap, sehingga menghasilkan  $C_p$ .
- ▶ Sukar sekali untuk mengukur  $C_v$  secara cermat baik untuk zat padat maupun cair.
- ▶ Namun harga  $C_v$  perlu diketahui untuk perbandingan dengan teori
- ▶ Persamaan yang menunjukkan perbedaan kapasitas kalor ( $C_p - C_v$ ) sangat berguna untuk menghitung  $C_v$  yang dinyatakan dalam  $C_p$  serta kuantitas lainnya.

# KASUS II

Persamaan pertama T dS

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

Persamaan kedua T dS

$$T dS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp$$

(e)



# Pada $s$ tetap (isotropik), $dS=0$

$$\blacktriangleright C_V dT_s = - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV_s$$

$$\blacktriangleright C_p dT_s = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp_s$$

$\blacktriangleright$  Maka

$$\blacktriangleright \frac{C_p}{C_V} = - \left\{ \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} \right\} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s$$

$$\blacktriangleright \frac{C_p}{C_V} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

$$\blacktriangleright \frac{C_p}{C_V} = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

$$\blacktriangleright \frac{C_p}{C_V} = \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}$$

persm. (p)

- ▶ Kermampatan adiabatik didefinisikan:

$$\kappa_S = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (q)$$

- ▶ Kermampatan isotermik didefinisikan

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

JADI

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma = \frac{\kappa}{\kappa_S} \quad \text{persm. (s)}$$

# KOMBINASI HUKUM PERTAMA DAN KEDUA TERMODINAMIKA

# Materi

- ▶ Merumuskan hubungan hukum pertama dengan hukum kedua termodinamika
- ▶ Fungsi–fungsi karakteristik
- ▶ Persamaan Maxwell

# Kombinasi hk. I dan II Termodinamika

- ▶ Hk. I termodinamika

$$dU = dQ - dW \quad (I)$$

- ▶ Hk. II Termodinamika (pada proses reversibel)

$$dQ = T dS \quad (II)$$

Maka

$$dU = T ds - dW \quad (1)$$

- ▶ Bila kerja yang dilakukan pada proses reversibel hanya sebesar  $p dV$ , persamaan (1) menjadi:

$$dU = T dS - p dV \quad (2)$$

Berdasarkan persamaan (2) ini, maka hubungan-hubungan termodinamika yang lain dapat diturunkan dengan mengambil variabel  $p$ ,  $V$  dan  $T$  berpasangan, misal  $(V, T)$ ,  $(p, V)$  atau  $(p, T)$

Sebagai contoh:  $U=U(V,T)$  dan  $S=U(V,T)$

$$\triangleright \quad dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad (4)$$



▶ Berdasarkan persamaan (2) diperoleh

$$\text{▶ } dU = T \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right\} - p dV$$

$$dU = \left[ \left\{ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right\} \right] dV + T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad (5)$$

- ▶ Dari (3) dan (5) diperoleh:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (6)$$

Dan

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

# Silakan untuk dibuktikan hubungan-hubungan berikut:

1.  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_p \frac{\beta^2 TV}{k}$       6.  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - \beta pV$

2.  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$

3.  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{\beta VT}$

4.  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta}{k}$

5.  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\beta V$

# Fungsi–fungsi karakteristik

- ▶ Selain energi dalam ( $U$ ) dan entropi ( $S$ ) masih cukup banyak besaran yang dapat didefinisikan berdasarkan kombinasi  $U$  dan  $S$  serta variabel keadaan.
- ▶ Fungsi–fungsi karakteristik adalah fungsi–fungsi keadaan yang daripadanya (dengan pemilihan variabel–variabel keadaan yang tepat) dapat diturunkan semua besaran–besaran termodinamika

▶ Fungsi karakteristik yang biasa dijumpai yaitu :

1. Energi dalam (U)
2. Entalpi (H)
3. Fungsi Helmholtz F (energi bebas)
4. Fungsi Gibbs G (entalpi bebas)

# 1. Energi dalam (U)

▶  $U = U(V, S)$

▶  $dU = T dS - p dV$

## 2. Entalpi (H)

- ▶  $H = H(V, S)$
- ▶  $dH = dU + p dV + V dp$
- ▶  $dH = T dS + V dp$

# 3. Fungsi Helmholtz (F)

- ▶ Pencetus : Hermann Lud-wig Ferdinand von Helmholtz (31 Agst 1821 – 8 Sept 1894)
- ▶ Fungsi Helmholtz (F) sering disebut sebagai energi bebas Helmholtz
- ▶ Fungsi Helmholtz dinyatakan dengan :

$$F = U - TS \quad (8)$$

- ▶ Untuk proses reversibel infinitesimal :

$$dF = dU - T dS - S dT \quad (9)$$



▶ Karena  $dU = T dS - p dV$  (2)

Maka

$$dF = -p dV - S dT \quad (10)$$

*Kasus 1 : proses isotermik reversibel*

$$dF = -p dV \quad (11)$$

$$F_{akhir} - F_{awal} = - \int_1^2 p dV \quad (12)$$

*Perubahan fungsi Helmholtz selama proses isotermik reversibel sama dengan kerja yang dilakukan pada sistem*

- ▶ *Kasus 2: proses isokorik dan isotermik reversibel*

$$dF = 0$$

Berarti

$$F = \text{tetap} \quad (13)$$

Sifat ini banyak digunakan dalam ilmu kimia dan berguna untuk meninjau reaksi kimia yang berlangsung secara isotermik dan isokorik

- ▶ Dengan fungsi Helmholtz dapat ditentukan entropi  $S$  dan tekanannya  $p$  sebagai berikut:

Persm (10),  $dF = -p dV - S dT$

Maka :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (14)$$

- ▶ dan

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (15)$$

# 4. Fungsi Gibbs (G)

- ▶ Fungsi Gibbs biasa disebut sebagai energi bebas Gibbs, dirumuskan :

$$G = H - TS \quad (16)$$

- ▶ Untuk proses reversibel infinitesimal

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (17)$$

▶ Karena  $dH = T dS + V dp$   
Maka

$$dG = V dp - S dT \quad (18)$$

Untuk proses isobarik ( $dp = 0$ ) dan isotermik ( $dT = 0$ ) reversibel, diperoleh :

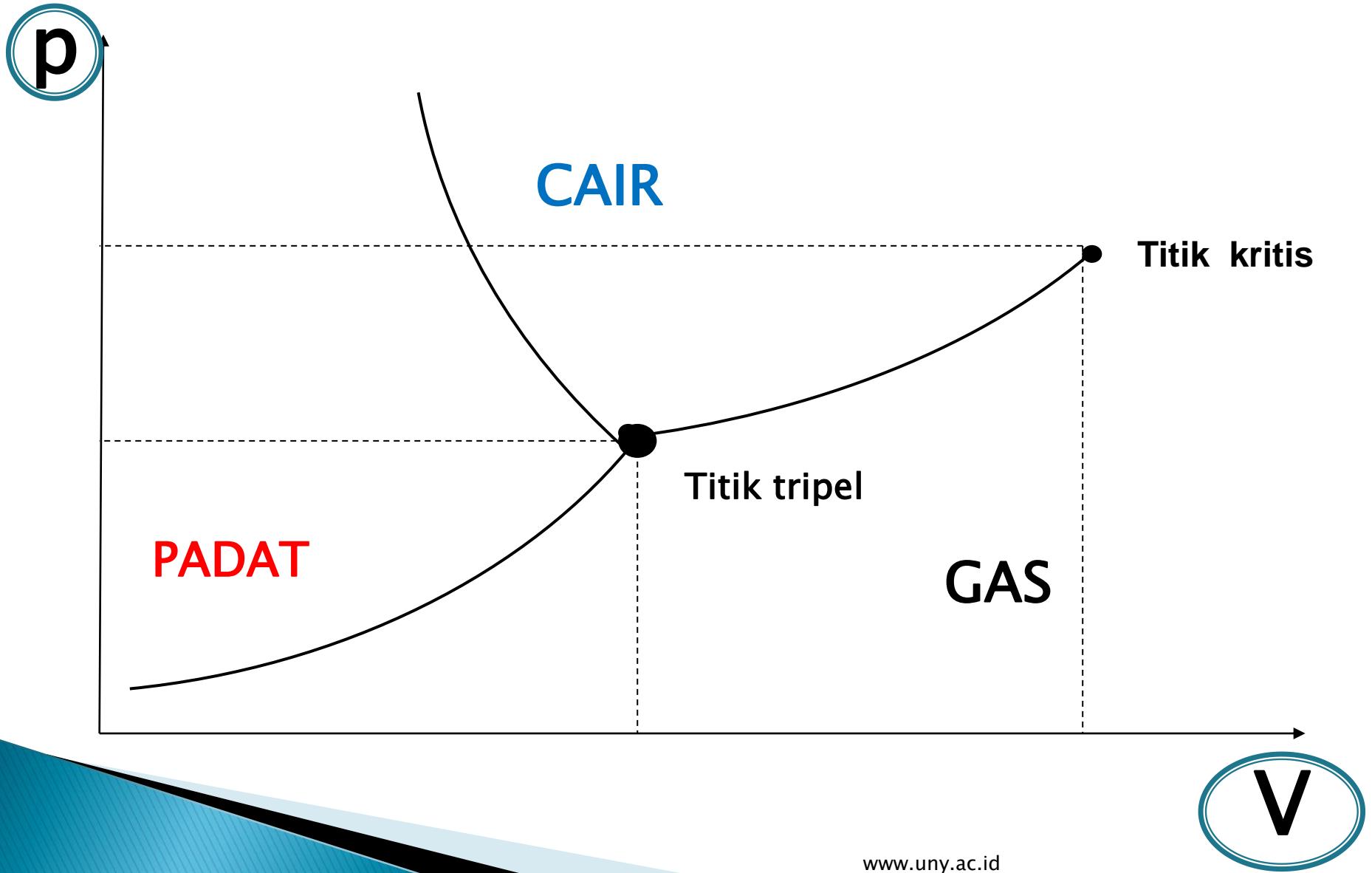
$$dG = 0$$

$$G = \text{tetap} \quad (19)$$

\* ) apa maknanya?

- ▶ Fenomena apa yang merupakan sebuah proses yang berlangsung secara isotermis dan isobarik serta dapat dipandang sebagai proses reversibel ?
- ▶ **PROSES PERUBAHAN FASE**  
**(Sublimasi, peleburan, penguapan)**

Saat berlangsungnya proses perubahan fase ,  
fungsi Gibbs dari sistem tetap



- ▶ Bila fungsi Gibbs  $g'$ ,  $g''$ , dan  $g'''$  masing-masing merupakan fungsi Gibbs molar dari zat padat jenuh, zat cair jenuh dan uap jenuh maka :

Persamaan kurva peleburan dinyatakan dengan

$$g' = g''$$

Persamaan kurva penguapan dinyatakan dengan

$$g'' = g'''$$

Persamaan kurva sublimasi dinyatakan dengan

$$g' = g'''$$

Pada titik tripel berlaku serentak

$$g' = g'' = g'''$$



# Mengingat deferensial eksak

▶  $Z = z(x, y)$

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad \text{atau} \quad dz = M dx + N dy$$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

▶  $f = f(x, y, z)$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_f \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_f = 1$$

# PERSAMAAN MAXWELL

- ▶ Kita telah mengetahui bahwa terdapat 8 koordinat termodinamika yaitu :  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $U$ ,  $S$ ,  $H$ ,  $F$ , dan  $G$
- ▶ Salah satu koordinat dapat iungkapkan sebagai fungsi dua koordinat yang lain
- ▶ Diasumsikan sistem termodinamika yang mengalami proses reversibel infinitesimal dari suatu keadaan setimbang ke keadaan setimbang lainnya

# 1. Energi dalam (U) berubah sebesar :



$$dU = dQ - p dV$$

$$dU = T dS - p dV$$

Dengan U, T, p sebagai fungsi dari S dan V

## 2. Entalpi (H) berubah sebesar

▶ 
$$dH = dU + p dV + V dp$$

$$dH = T dS + V dp$$

- ▶ Dengan H, T, dan V sebagai fungsi dari S dan p

### 3. Fungsi Helmholtz berubah sebesar

▶  $dF = dU - T dS - S dT$

$$dF = -p dV - S dT$$

Dengan  $F$ ,  $S$ , dan  $p$  sebagai fungsi dari  $T$  dan  $V$

## 4. Fungsi Gibbs berubah sebesar

▶  $dG = dH - T dS - S dT$

$$dG = V dp - S dT$$

Dengan  $G$ ,  $S$  dan  $V$  sebagai fungsi dari  $T$  dan  $p$

- ▶ Karena U, H, F, dan G semuanya merupakan fungsi yang merupakan diferensial eksak sesuai dengan syarat

$$dz = M dx + N dy$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

- ▶ Maka penerapan syarat tersebut pada diferensial eksak dU, dH, dF dan dG diperoleh:

# Diferensial eksak $dU$ , $dH$ , $dF$ dan $dG$ dengan persamaan Maxwell

Perubahan Energi Dalam ( $dU$ )

$$dU = T dS - p dV$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

Perubahan entalpi ( $dH$ )

$$dH = T dS + V dp$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

Diferensial eksak

Persamaan Maxwell



# Diferensial eksak dU, dH, dF dan dG dengan persamaan Maxwell

Perubahan fungsi Helmholtz (dF)

$$dF = -S dT - p dV$$



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

Perubahan fungsi Gibbs (dG)

$$dG = -S dT + V dp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Diferensial eksak

Persamaan Maxwell

- ▶ Perhatikan persamaan Maxwell di kolom sebelah kanan.....
- ▶ Apa kegunaan / keistimewaannya?

**MENYAJIKAN HUBUNGAN ANTARA  
KUANTITAS YANG DAPAT DIUKUR DAN  
KUANTITAS YANG TIDAK DAPAT DIUKUR  
(SULIT DIUKUR)**

# PERUBAHAN FASE

# Beberapa hal mengenai perubahan fase

- ▶ Perubahan fase yang terkenal yaitu : peleburan, penguapan dan penyubliman
- ▶ Pada saat terjadi perubahan fase: suhu dan tekanan tetap serta entropi dan volumenya berubah
- ▶ Perubahan fase terjadi dalam proses reversibel, kalor laten ( $l$ ) yang dipindahkan dirumuskan 
$$l = T \frac{(S_{akhir} - S_{awal})}{m}$$

- ▶ Maka kalor laten per-molnya  
 $l = T (s_{akhir} - s_{awal})$
- ▶ Keberadaan kalor laten ( $l$ ) mengandung arti fisis terdapat perubahan entropi
- ▶ Berdasarkan fungsi Gibbs ( untuk per-Mol)

$$dg = -s dT + v dp \quad \text{(pf1)}$$

- ▶ Pada perubahan fase,  
tekanan tetap  $dp = 0$ , maka

$$s = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \quad \text{pf2}$$

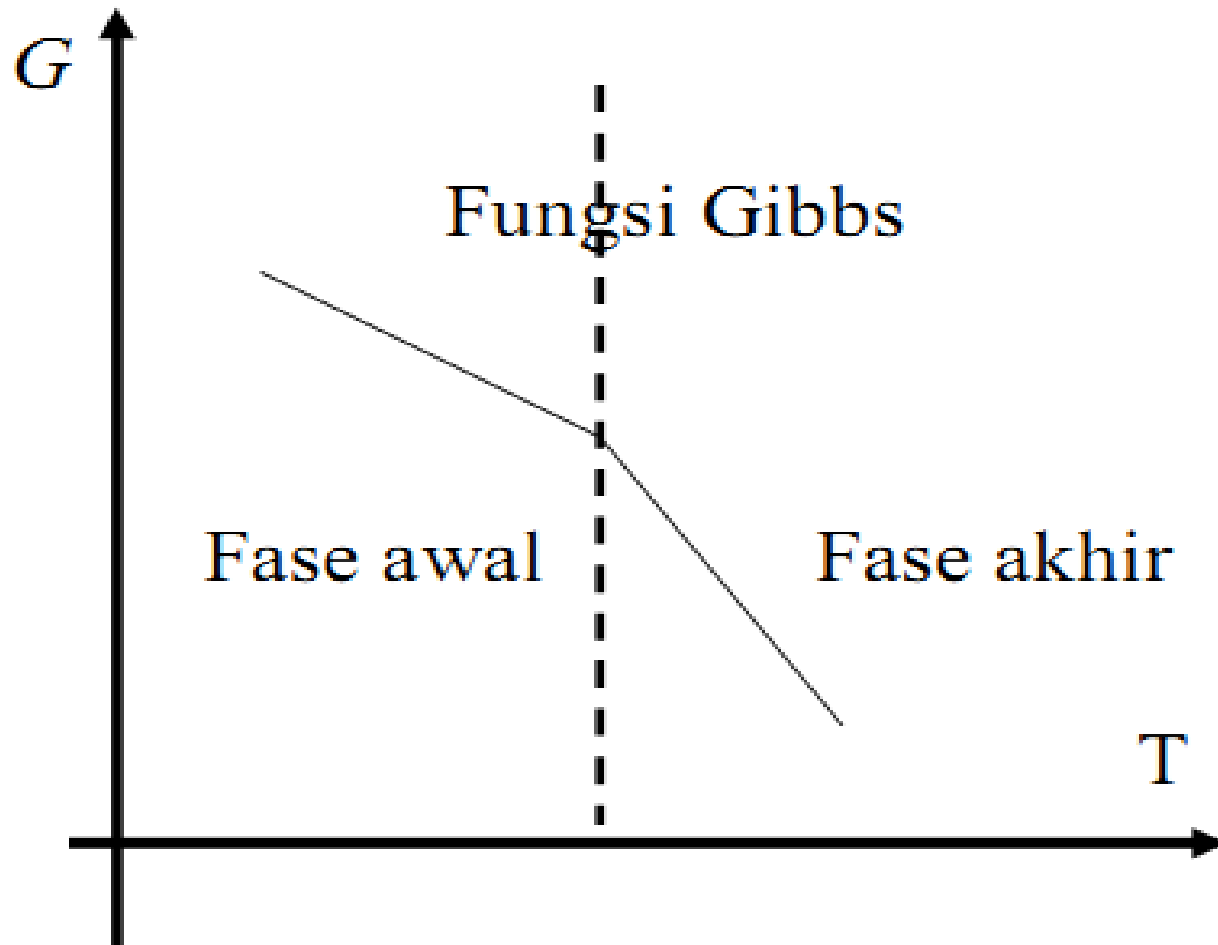
suhu tetap  $dT = 0$ , maka

$$v = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \quad \text{pf3}$$

# Syarat terjadinya perubahan fase

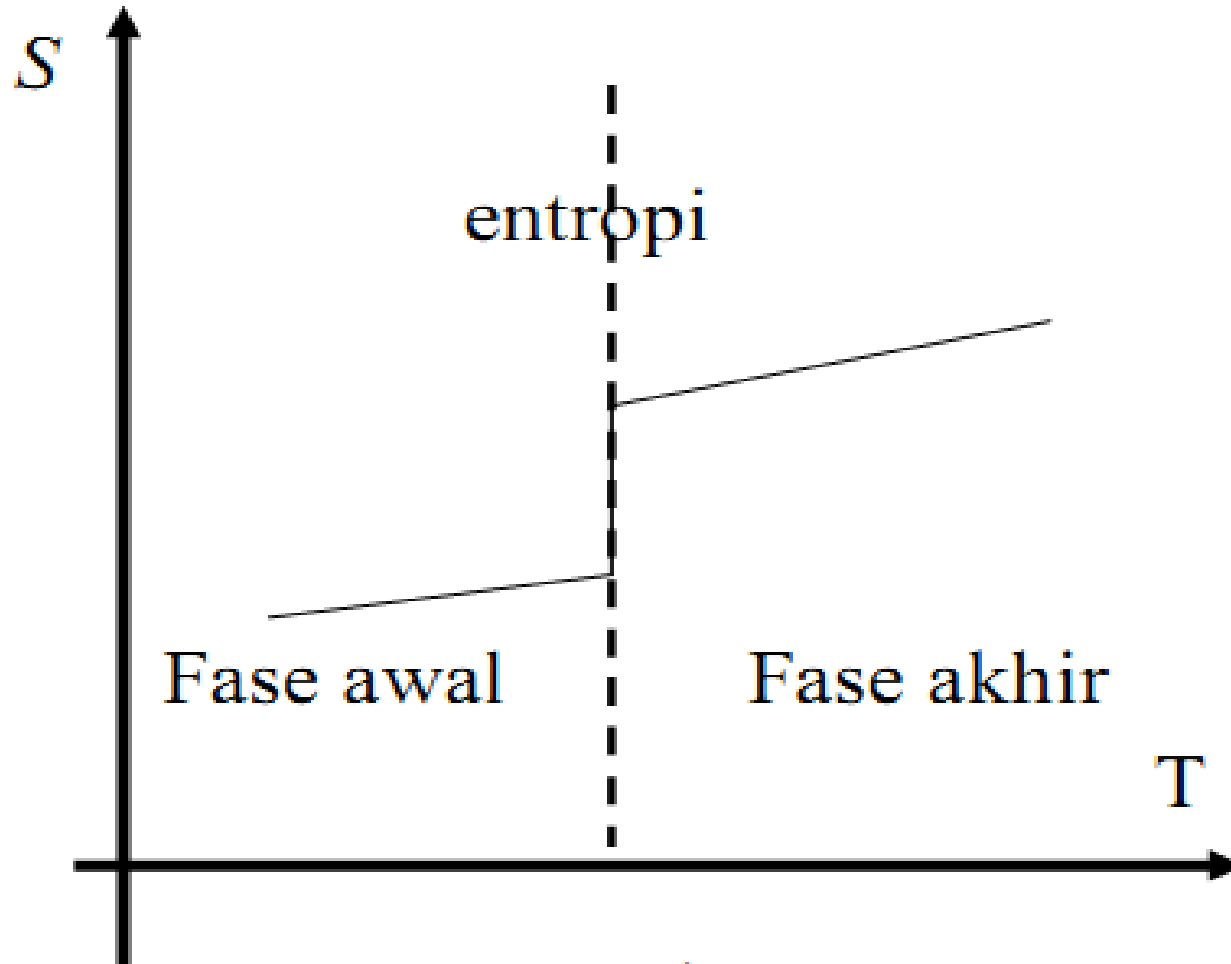
- ▶ Terdapat perubahan entropi dan volume
- ▶ Turunan pertama fungsi Gibbs berubah secara diskrit (tidak kontinyu)
- ▶ Setiap perubahan fase yang memenuhi persyaratan tersebut, dikenal sebagai perubahan fase orde pertama
  
- ▶ *Catatan : perubahan fase dapat dianggap terjadi secara reversibel (dapat balik dalam dua arah)*

# Gambar perubahan fase variasi suhu $T$ terhadap $G$

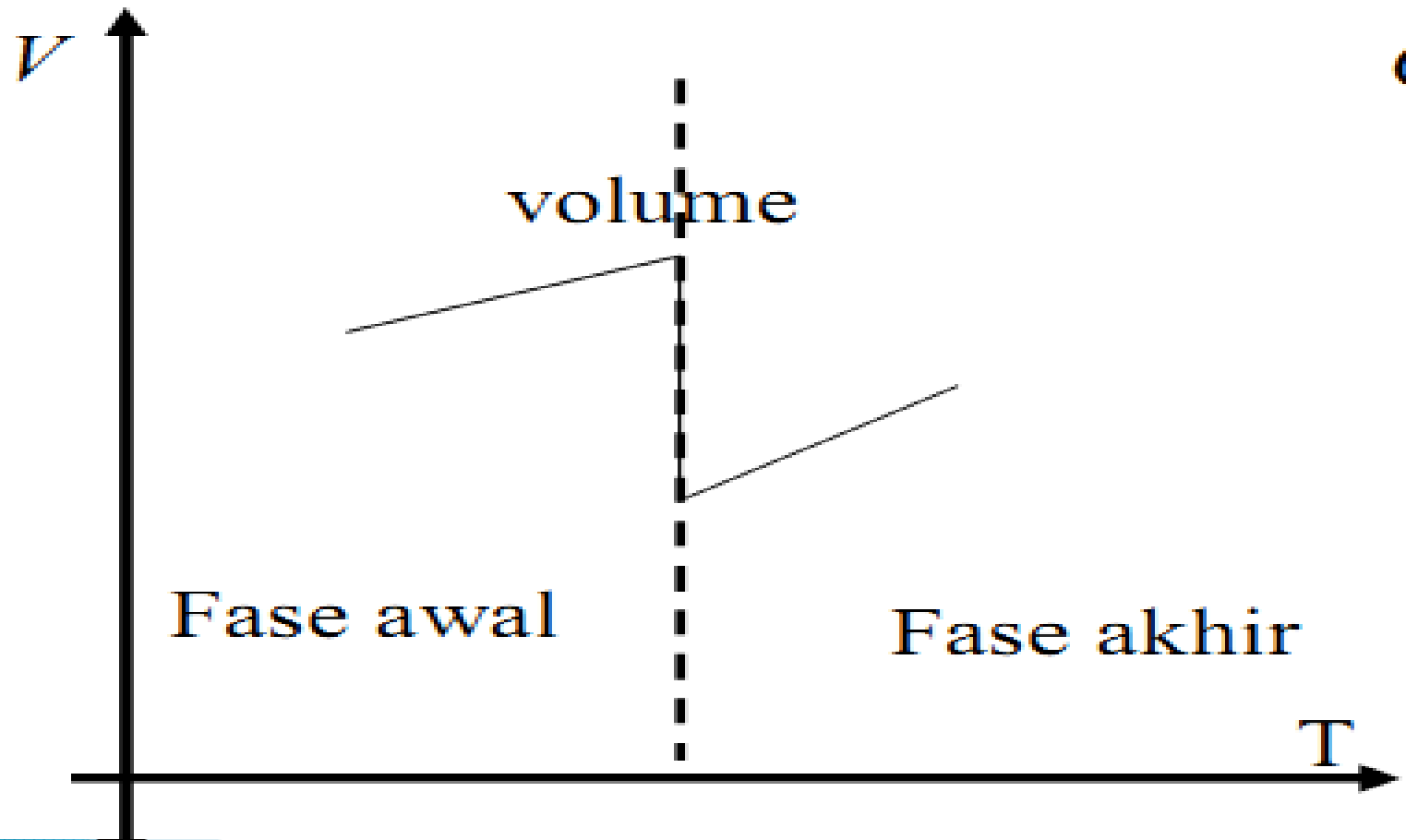




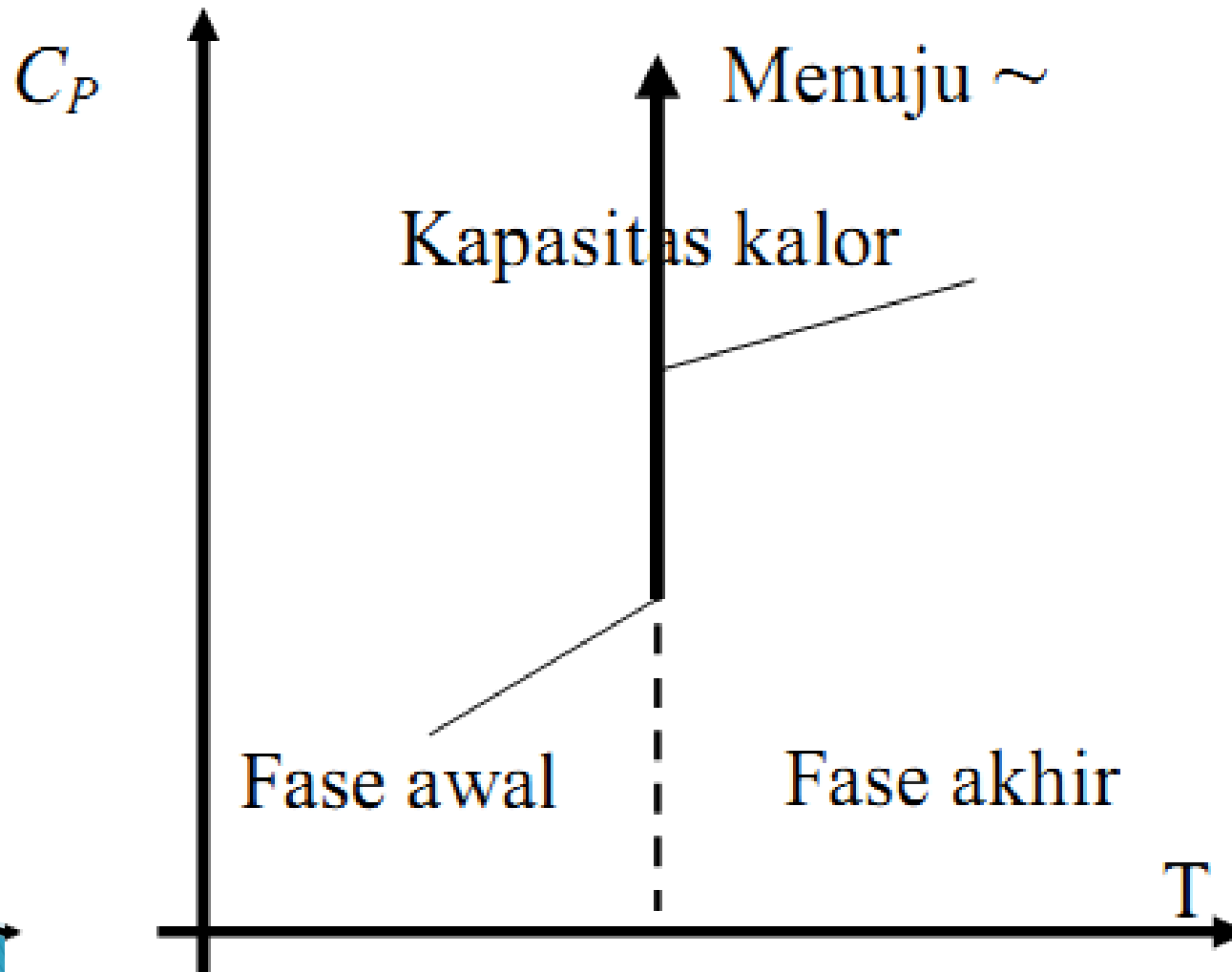
# Gambar perubahan fase variasi suhu $T$ terhadap $S$



# Gambar perubahan fase variasi suhu $T$ terhadap $V$



# Gambar perubahan fase variasi suhu T terhadap $C_p$



- ▶ Gambar pengaruh  $T$  terhadap  $C_p$  (gb. 4) memperlihatkan perubahan  $C_p$  sangat penting, karena  $C_p$  dari campuran dua fase (selama terjadi perubahan fase) menjadi tak berhingga ( $C_p = \infty$ )
- ▶ Hal ini berlaku karena perubahan terjadi pada  $T$  dan  $p$  yang tetap
- ▶ Bila  $p$  tetap,  $dT=0$
- ▶ Bila  $T$  tetap,  $dp=0$

▶ Berarti :

$$\text{▶ } C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \infty$$

pf4

$$\text{▶ } \beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \infty$$

pf5

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

pf6

- ▶ Persamaan kedua  $T dS$  memberikan hasil tak tentu bila diterapkan pada perubahan fase orde pertama

- ▶  $T dS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$  (e)

- ▶  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

- ▶ Maka

$$T dS = C_p dT - T V \beta dp$$

- ▶  $C_p = 0$ ,  $dT = 0$ ,  $\beta = 0$  dan  $dp = 0$

# Persamaan pertama T dS

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

- ▶ Persamaan ini bisa diintegrasikan melalui perubahan fase
- ▶ Bila 1 mol zat diubah secara reversibel, isotermik dan isobarik dari fase awal  $f_i$  ke fase akhir  $f_f$ , maka persamaan (c) menjadi

$$T ds = c_V dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dv \quad \text{pf7}$$

- ▶ Dengan syarat bahwa berbagai  $T$  dan  $p$  ketika terjadi perubahan fase memenuhi hubungan yang menyatakan bahwa  $p$  merupakan fungsi  $T$  saja tidak tergantung volume ( $V$ ) atau  $\{p = p(T)\}$ , sehingga  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{dp}{dT}$ , maka persamaan (pf7) untuk  $dT = 0$  dapat diintegrasikan sehingga;

$$\begin{aligned} T ds &= T (s_f - s_i) = l \\ &= T \frac{dp}{dT} (v_f - v_i) \end{aligned}$$



# Maka

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T (v_f - v_i)} \quad \text{pf8}$$

Persamaan (pf8) ini dikenal sebagai persamaan Clausius Clapeyron, berlaku untuk setiap perubahan fase orde pertama dan berlangsung pada  $T$  dan  $p$  tetap (untuk perubahan fase cair-gas dan cair-padat)

Catatan:  $v_f = \text{volume fase akhir}$   
 $v_i = \text{volume fase awal}$

# Berdasarkan fungsi Gibbs pada perubahan fase

- ▶ Pada perubahan fase berlaku  $g' = g''$  atau
- ▶  $g_i = g_f$
- ▶  $g_i$  = fungsi Gibbs pada fase awal
- ▶  $g_f$  = fungsi Gibbs pada fase akhir
- ▶ Untuk perubahan fase pada  $T+dT$  dan  $p+dp$ ,

$$g_i + dg_i = g_f + dg_f$$

Karena  $g_i = g_f$ , maka

$$dg_i = dg_f$$

pf9

# Sehingga

- ▶  $dg_i = dg_f$
- ▶  $-s_i dT + v_i dp = -s_f dT + v_f dp$  *pf10*

*ingat*

- ▶  $dG = V dp - S dT$  (18)

Maka

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_f - s_i}{v_f - v_i} \quad \text{pf11}$$

- ▶ Dikalikan dengan T, maka diperoleh

- ▶ 
$$\frac{dp}{dT} = \frac{T (s_f - s_i)}{T (v_f - v_i)}$$

- ▶ Maka..... 
$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T (v_f - v_i)}$$

(persm. Clausius Clapeyron)

Fase padat, cair, gas diberi tanda : “ ; ” ; “ ”

# Peleburan

- ▶ Metode paling sederhana untuk mengukur kalor lebur zat padat adalah dengan memberikan energi listrik dengan laju tetap dan mengukur suhunya pada selang waktu tertentu.
- ▶ Pada th. 1929 F.E. Simon dan G. Glatzel mengusulkan suatu persamaan yang cukup berhasil untuk data pada kurva peleburan yaitu

$$\blacktriangleright p - p_{Tp} = a \left\{ \left( \frac{T}{T_{Tp}} \right)^c - 1 \right\} \quad \text{pf1 2}$$

- ▶ Dengan  $T_{Tp}$  dan  $P_{Tp}$  menyatakan koordinat titik tripel,  $a$  dan  $c$  merupakan tetapan yang tergantung pada zatnya
- ▶ Pada suhu tinggi  $P_{Tp}$  dapat diabaikan, sehingga diperoleh

$$\blacktriangleright \frac{p}{a} = \left\{ \left( \frac{T}{T_{Tp}} \right)^c - 1 \right\} \quad \text{pf1 3}$$

# Tabel parameter untuk gas mulia yang terkondensasi (menurut Prof. S.E. Babb)

Gas Mulia terpadatkan	$T_{Tp}$ (K)	$P_{Tp}$ (kPa)	$a$ (MPa)	$C$
Ne	24,6	43,2	103,6	1.60
Ar	83,8	69,0	227,0	1,50
Kr	116,0	73,3	305,0	1,40
Xe	161,0	81,7	345,5	1,31

# Penguapan

- ▶ Kalor penguapan cairan untuk titik didih normal dari 250 K sampai 550 K pada umumnya diukur langsung dengan kalorimeter (seperti halnya peleburan dengan mengalirkan energi listrik dengan laju tetap dan mengukur suhunya pada selang waktu tertentu)
- ▶ Untuk proses penguapan digunakan persamaan **Clausius Clapeyron**



$$\left\{ \frac{dp}{dT} = \frac{l}{T (v_f - v_i)} \right.$$

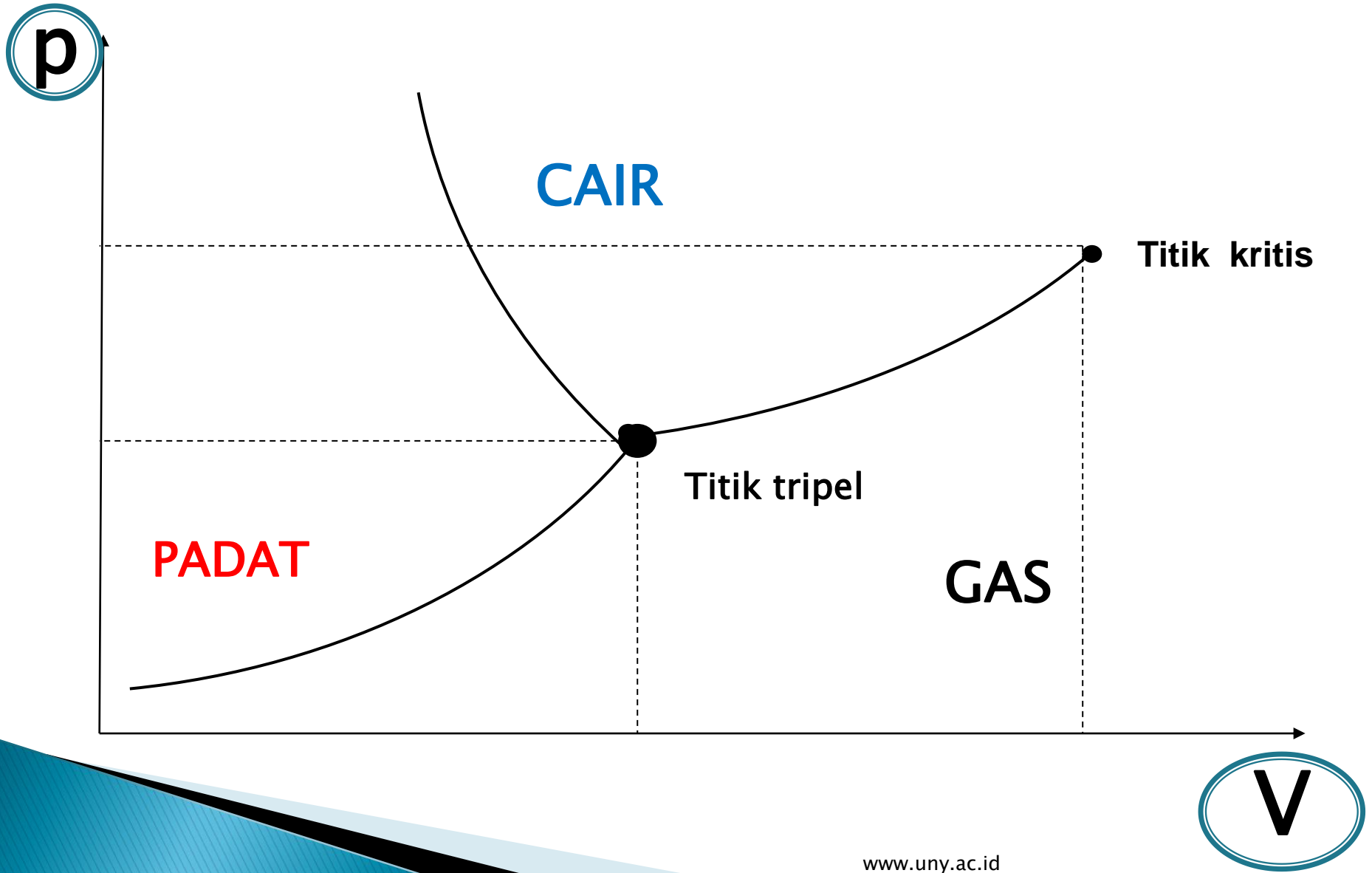
pf8

- ▶ Untuk proses penguapan, dirumuskan sebagai

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_u}{T (v''' - v'')}$$

pf9

*Dengan asumsi, proses terjadi pada yang kecil (cukup jauh dari titik kritis, maka  $l_u$  (kalor penguapan) sebagai suatu tetapan di sekitar titik didih normalnya dengan volume  $v'''$ , dan  $v''$  dapat diabaikan. Tekanan uapnya cukup kecil, sehingga dapat didekati dengan persamaan gas ideal  $pV = RT$*



▶ Untuk  $pv''' = RT$ , maka

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_u}{T (v''')}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_u}{T \left( \frac{RT}{p} \right)} = \frac{l_u}{RT^2 p}$$

$$\frac{l_u}{R} = \frac{p}{\frac{dp}{dT}} = - \frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{d \ln \left( \frac{p}{p_c} \right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

▶ Dalam hal ini  $p_c$  tekanan titik kritis

Jika persamaan pf10 kita integrasikan melalui selang suhu kecil sekitar  $T_x$  dengan  $l_u$  memiliki harga tetap  $l_{ux}$ , diperoleh rumus empiris

$$\ln \frac{p}{p_c} = \text{tetapan} - \frac{l_{ux}}{RT}$$
$$\frac{l_{ux}}{R} = 5,4 T_c$$

pf11

Jika kenaikan suhu cukup kecil, sehingga dapat didekati dengan hampiran kasar  $\frac{l_{ux}}{RT_x} \approx 9$

Kaidah Trouton ini sangat penting bila  $T_c$  tidak diketahui

# Sublimasi

- ▶ Untuk proses sublimasi digunakan persamaan Clausius Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_u}{T (v''' - v')}$$

pf12

Sublimasi biasanya terjadi pada tekanan rendah, uapnya dapat dipandang sebagai gas ideal

$$v''' \approx \frac{RT}{p}$$

- ▶ Karena  $p$  kecil, maka  $v''''$  menjadi besar, jauh lebih besar dari volume molar  $v'$ , sehingga  $v'$  dapat diabaikan.
- ▶ Bila  $v'''' - v' \approx v$  ; maka persm pf12, menjadi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_s}{T \left( \frac{RT}{v} \right)} = \frac{l_s}{RT^2}$$

$$\frac{l_s}{R} = \frac{dp}{p} \frac{dT}{T^2}$$

► Maka

$$l_s = R \frac{\frac{dp}{p}}{\frac{dT}{T^2}} = -R \frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$
$$= -2,30 R \frac{d \log p}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Terlihat bahwa  $l_s$  sama dengan  $-2,30 R$  kali kemiringan kurva yang diperoleh dari hubungan  $\log p$  dan  $1/T$

- ▶ Tekanan uap padatan biasanya diukur untuk selang suhu kecil. Dalam selang ini grafik  $\log p$  terhadap  $1/T$  merupakan garis lurus, sehingga secara empiris diperoleh :

$$\log p = - \frac{\text{tetapan}}{T} + \text{tetapan}$$

Misal :

Untuk selang suhu 700 K sampai 739 K tekanan uap Magnesium (Mg) memenuhi persamaan:

$$\log p = - \frac{7527}{T} + 8,589$$

Kalor sublimasi selang suhu 700 K sampai 739 K sebesar Mg sebesar:

$$l_s = (2,30 \times 7527) \text{ kJ/mol}$$



- ▶ Untuk selang suhu 575 K sampai 630 K, tekanan uap Seng (Zn) memenuhi persamaan

$$\log p = - \frac{6787}{T} + 8,972$$

Kalor sublimasi selang suhu 575 K sampai 630 K sebesar Zn sebesar:

$$l_s = (2,30 \times 6787) \text{ kJ/mol}$$

# Kalor sublimasi pada suhu tertentu

- ▶ Berdasarkan persamaan perubahan entalpi ( $dH$ ) pada zat:

$$dH = dQ + V dp \quad (\text{entalpi persm 3})$$

atau

$$dH = T dS + V dp$$

Maka untuk perubahan entalpi *molar* antara dua keadaan kesetimbangan sistem diberikan:

$$dh = T ds + v dp$$

► Persamaan T dS kedua

$$T dS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp \quad (\text{persm } T dS (e))$$

Untuk molar, maka:

$$T ds = c_p dT - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dp$$

Maka,

$$dh = c_p dT - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dp + v dp$$

$$dh = c_p dT + \left\{ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right\} dp$$

$$\blacktriangleright \mathbf{dh} = c_p dT + v \left\{ 1 - \frac{T}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right\} dp$$

▶ Karena  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , maka:

$$\mathbf{dh} = c_p dT + v \{ 1 - \beta T \} dp$$

pf13

(Perubahan entalpi molar)

- ▶ Perubahan entalpi molar yang berhingga antara dua keadaan  $p_1T_1$  dan  $p_2T_2$  menjadi:

$$h_f - h_i = \int_i^f c_p dT + \int_i^f v (1 - \beta T) dp \quad \text{pf14}$$

- ▶ Karena  $l_s = h''' - h'$

MAKA

$$l_s = \int_0^T c_p''' dT - \int_0^T c_p' dT + l_0 \quad \text{pf15}$$

*(persamaan Kirchoff)*

Dalam hal ini  $l_0$  adalah kalor sublimasi pada nol mutlak

# Tugas baca

- ▶ Persamaan energi untuk aliran merata (steady flow)
- ▶ Aliran pada Nozzle
- ▶ Boiler (alat pembangkit uap)
- ▶ Kompresor dengan piston
- ▶ Kompresor sentrifugal
- ▶ Condenser
- ▶ Turbin uap gas
- ▶ Siklus tenaga uap

# TABEL DAN KONSTANTA

# Konstanta

Bilangan Avogadro	$N_o$	= $6,02 \times 10^{23}$ /gmol
Konstanta Boltzmann	$k$	= $1,380 \times 10^{-23}$ J/K
Konstanta Gas	$R$	= 1545,33 ft.lbf/lb.mole.R = 8,3143 J/gmol.K = 1,9858 Btu/lb.mole.R = 1,9858 kal/gmol.K) = 0,082 l atm/mol K
Konstanta Planck	$h$	= $6,626 \times 10^{-34}$ J.s
Konstanta Coulomb	$1/4\pi\epsilon_0$	= $8,987 \times 10^9$ N/C <sup>2</sup>



# Tabel Rapat massa air

$t^{\circ}\text{C}$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>0</b>	<b>0,9998</b>
<b>4</b>	<b>1,0000</b>
<b>10</b>	<b>0,9997</b>
<b>20</b>	<b>0,9982</b>
<b>50</b>	<b>0,9881</b>
<b>75</b>	<b>0,9749</b>
<b>100</b>	<b>0,9584</b>

# Tabel Uap air maksimum

$T_d$ (°C)	$P$ (cm Hg)
0	0,458
5	0,651
10	0,894
15	1,267
20	1,75
40	5,51
60	14,9
80	35,5
100	76,0
120	149
140	271
160	463
180	751

# Tetapan gas umum

- ▶  $R = 0,082 \text{ lt atm/mol K}$   
 $= 8,3 \cdot 10^7 \text{ erg/mol K}$   
 $= 8,3 \text{ joule/mol K}$   
 $= 8,3 \text{ kJ/kmol K}$

# Tabel konstanta a dan b pada persamaan gas Van der Waals

<b>Gas</b>	<b><i>a</i></b> <b>N m<sup>4</sup>/(kg-mol)<sup>2</sup></b>	<b><i>b</i></b> <b>m<sup>3</sup>/kg-mol</b>
<b>H<sub>e</sub></b>	<b>3440</b>	<b>0,0234</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>24,8</b>	<b>0,0266</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>138</b>	<b>0,0318</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>366</b>	<b>0,0429</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>580</b>	<b>0,0319</b>
<b>Hg</b>	<b>292</b>	<b>0,0055</b>

# Tabel Jenis gas, berat molekul, laju dan energi kinetik translasi

<b>Gas</b>	<b>molekul (g/mol)</b>	<b><math>v_{\text{rms}}</math> (pada 0°C) (m/s)</b>	<b>Energi kinetik translasi per mol</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>2,02</b>	<b>1838</b>	<b>3370</b>
<b>He</b>	<b>4,0</b>	<b>1311</b>	<b>3430</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>18</b>	<b>615</b>	<b>3400</b>
<b>Ne</b>	<b>20,1</b>	<b>584</b>	<b>3420</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>28</b>	<b>493</b>	<b>3390</b>
<b>CO</b>	<b>28</b>	<b>493</b>	<b>3390</b>
<b>Udara</b>	<b>28,8</b>	<b>485</b>	<b>3280</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>32</b>	<b>461</b>	<b>3400</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>44</b>	<b>393</b>	<b>3400</b>

# Kapasitas kalor mol gas pada tekanan rendah

<b>Gas</b>	<b><math>c_p</math> kal/mol C°</b>	<b><math>c_v</math> kal/mol C°</b>	<b><math>c_p - c_v</math></b>	<b><math>\gamma</math></b>
<b>He</b>	<b>4,97</b>	<b>2,98</b>	<b>1,99</b>	<b>1,67</b>
<b>A</b>	<b>4,97</b>	<b>2,98</b>	<b>1,99</b>	<b>1,67</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>6,87</b>	<b>4,88</b>	<b>1,99</b>	<b>1,41</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>6,95</b>	<b>4,96</b>	<b>1,99</b>	<b>1,40</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>7,03</b>	<b>5,04</b>	<b>1,99</b>	<b>1,40</b>
<b>CO</b>	<b>6,97</b>	<b>4,98</b>	<b>1,99</b>	<b>1,40</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>8,83</b>	<b>6,80</b>	<b>2,03</b>	<b>1,30</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>9,65</b>	<b>7,50</b>	<b>2,15</b>	<b>1,29</b>
<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>8,27</b>	<b>6,2</b>	<b>2,1</b>	<b>1,34</b>

# Tabel Gas dan konstanta Laplace

<b>Gas</b>	<b><math>\gamma</math></b>	<b><math>C_p/nR</math></b>	<b><math>C_v/nR</math></b>
<b>He</b>	<b>1,659</b>	<b>2,52</b>	<b>1,159</b>
<b>A</b>	<b>1,67</b>	<b>2,52</b>	<b>1,51</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>1,410</b>	<b>3,42</b>	<b>2,438</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>1,401</b>	<b>3,52</b>	<b>2,504</b>
<b>N</b>	<b>1,404</b>	<b>3,50</b>	<b>2,45</b>
<b>CO</b>	<b>1,404</b>	<b>3,50</b>	<b>2,45</b>
<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>1,36</b>	<b>4,12</b>	<b>2,51</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>1,304</b>	<b>4,40</b>	<b>3,38</b>
<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>1,31</b>	<b>4,48</b>	<b>3,42</b>