

# TERMODINAMIKA

MIRZA SATRIAWAN

March 20, 2013

# Daftar Isi

<b>1</b>	<b>SISTEM TERMODINAMIKA</b>	<b>2</b>
1.1	Deskripsi Sistem Termodinamika . . . . .	2
1.2	Kesetimbangan Termodinamika . . . . .	4
1.2.1	Kesetimbangan Termal . . . . .	4
1.2.2	Kesetimbangan Mekanik . . . . .	5
1.2.3	Kesetimbangan Jumlah Partikel . . . . .	6
1.3	Sistem dan Lingkungan . . . . .	6
1.4	Pengukuran Temperatur . . . . .	8
1.4.1	Skala temperatur . . . . .	8
1.4.2	Termometer gas pada tekanan konstan . . . . .	9
<b>2</b>	<b>PERSAMAAN KEADAAN</b>	<b>11</b>
2.1	Persamaan Keadaan Gas Ideal . . . . .	11
2.2	Persamaan Gas Real . . . . .	12
2.3	Persamaan Keadaan Non-Gas . . . . .	14
2.4	Perubahan Keadaan . . . . .	15
2.4.1	Usaha Termodinamika . . . . .	17
2.4.2	Perpindahan Panas . . . . .	18
2.5	Teori Kinetika Gas . . . . .	19

# Bab 1

## SISTEM TERMODINAMIKA

### 1.1 Deskripsi Sistem Termodinamika

Termodinamika adalah cabang dari ilmu Fisika yang mempelajari sistem banyak partikel secara fenomenologis makroskopik. Secara fenomenologis, karena pendekatan yang dipakai adalah pendekatan empirik, berdasarkan generalisasi hasil-hasil eksperimen, dan secara makroskopik, karena yang ditinjau adalah keadaan sistem secara makro - yaitu keadaan banyak partikel, bukan keadaan secara mikro - keadaan masing-masing partikel.

Dalam termodinamika sistem akan dideskripsikan dengan sejumlah besaran fisis yang menggambarkan keadaan sistem (disebut sebagai *besaran keadaan*). Keadaan sistem yang ditinjau dalam termodinamika adalah keadaan makroskopik yang dapat berupa keadaan rerata dari partikel-partikel dalam sistem atau berupa keadaan keseluruhan (total) partikel-partikel dalam sistem. Contoh keadaan makroskopik tersebut adalah temperatur  $T$ , jumlah partikel  $N$ , volume  $V$ , energi dalam  $U$ , tekanan  $p$ , dan lainnya. Sebaliknya besaran mikroskopik, yang bukan merupakan besaran termodinamika, misalnya adalah posisi masing-masing partikel  $\vec{r}_i$ , kecepatan masing-masing partikel  $\vec{v}_i$ , energi kinetik masing-masing partikel  $E_{k_i}$  dan sebagainya. Besaran-besaran makroskopik tadi dikelompokkan menjadi dua jenis, yang sebanding dengan jumlah partikel dan yang tidak bergantung pada jumlah partikel. Besaran yang sebanding dengan jumlah partikel disebut sebagai *besaran*

*ekstensif*, misalnya jumlah partikel, volume, energi dalam, dan entropi  $S$ . Sedangkan besaran yang tidak bergantung pada jumlah partikel disebut sebagai *besaran intensif*, misalnya tekanan, temperatur, panas jenis  $c$ , kerapatan  $\rho$  dan potensial kimia  $\mu$ . Tentu saja, bila suatu besaran ekstensif dibagi dengan besaran ekstensif lainnya, akan didapatkan suatu besaran intensif. Misalnya, kita akan mendapatkan panas jenis  $c$  (besaran intensif) sebagai kapasitas panas  $C$  (besaran ekstensif) dibagi dengan total massa  $M$  atau jumlah partikel  $N$ . Besaran intensif yang diperoleh dari besaran ekstensif dibagi dengan jumlah partikel, massa ataupun volume total disebut sebagai rapat besaran ekstensif tersebut dan dituliskan dengan simbol huruf kecil besaran ekstensifnya, misalnya rapat energi dalam  $u$  (per volume), dengan

$$u \equiv \frac{U}{V}.$$

Keadaan fisis suatu sistem termodinamika dideskripsikan dengan sejumlah besaran makroskopik tadi. Diketahui secara empiris bahwa terdapat relasi antara besaran-besaran keadaan tersebut, relasi ini disebut sebagai *persamaan keadaan*. Secara umum persamaan keadaan dituliskan sebagai fungsi dari besaran-besaran keadaan, yaitu

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

sebagai contoh yang terkenal adalah persamaan keadaan untuk gas ideal  $pV = NkT$  (yang dapat dituliskan sebagai  $pV - NkT = 0$ ). Sejumlah besaran keadaan yang digunakan dalam persamaan keadaan untuk mendeskripsikan sistem, disebut sebagai *variabel keadaan*, jadi tidak dibutuhkan seluruh besaran keadaan untuk dapat menggambarkan keadaan suatu sistem. Sebagai contoh, untuk menggambarkan keadaan gas ideal cukup dibutuhkan tiga variabel keadaan, yaitu tiga variabel dari  $p, V, T$  dan  $N$ , karena variabel keempat dapat diketahui dari relasi persamaan keadaannya.

Selain persamaan keadaan, terdapat sejumlah relasi yang terkait dengan energi, yang menghubungkan besaran-besaran keadaan. Relasi-relasi tersebut adalah pernyataan tentang: kesetimbangan termal (dikenal sebagai hukum termodinamika ke-nol), kelestarian energi (hukum termodinamika per-

tama), entropi (hukum termodinamika kedua), entropi minimum atau nol (hukum termodinamika ketiga). Keempatnya dikenal sebagai hukum-hukum termodinamika. Dalam kajian ini hukum termodinamika ketiga tidak akan ditinjau, karena pembuktiannya membutuhkan pemahaman mengenai mekanika kuantum.

## 1.2 Kesetimbangan Termodinamika

Suatu benda dikatakan berada dalam keadaan kesetimbangan termodinamik bila nilai dari besaran-besaran keadaan makroskopiknya tidak lagi 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 bagaimanapun suatu benda tidak akan dapat lepas dari interaksinya dengan lingkungan, sehingga tidak mungkin nilai besaran-besaran makroskopiknya benar-benar tidak berubah. Tetapi kondisi mendekati kesetimbangan termodinamika sudah cukup untuk dapat diterapkannya relasi-relasi termodinamika. Sebagai contoh hukum radiasi benda hitam dapat diterapkan pada matahari ataupun bintang walaupun mereka tidak benar-benar dalam keadaan kesetimbangan termodinamik. Sehingga dengan menganalisa spektrum gelombang elektromagnetik yang dipancarkan matahari ataupun bintang, dapat diduga besar temperatur permukaannya.

### 1.2.1 Kesetimbangan Termal

Dua benda dikatakan berada dalam keadaan kesetimbangan termal bila dalam kondisi adanya kemungkinan interaksi antara partikel kedua sistem, tidak ada lagi total perpindahan energi panas antara keduanya (tidak tampak lagi perubahan keadaan makro pada kedua benda). Bila benda A

berada dalam kesetimbangan termal dengan benda B, serta benda B berada dalam kesetimbangan termal dengan benda C, maka benda A akan berada dalam kesetimbangan termal dengan benda C. Relasi kesetimbangan termal adalah suatu relasi ekuivalensi, sehingga seseorang dapat mengelompokkan benda-benda yang berada dalam keadaan setimbang termal dan memberi parameter yang menunjukkan hal itu. Fakta empiris ini dikenal sebagai hukum termodinamika ke nol. Benda-benda yang berada dalam keadaan kesetimbangan termal satu sama lain, didefinisikan memiliki temperatur yang sama. Dua benda yang berada dalam keadaan kesetimbangan termal akan memiliki temperatur yang sama. Jadi hukum termodinamika ke-nol ini tidak lain adalah pernyataan tentang adanya besaran temperatur. Besaran temperatur ini adalah besaran intensif, karena nilainya tidak bergantung pada jumlah partikel. Konsep temperatur hanya berlaku untuk sistem makroskopik. Tidak ada artinya mendefinisikan temperatur untuk sebuah partikel.

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 temperatur.

### 1.2.2 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 di sebelah luar dinding. Gaya tersebut secara umum dapat diuraikan menjadi komponen yang sejajar dan yang tegak lurus permukaan dinding. Karena komponen gaya yang tegak lurus 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 tegak lurus dinding dan elemen luas permukaan, sehingga untuk elemen gaya  $dF$  dan elemen luas permukaan

$dA$  dapat dituliskan

$$dF_{\perp} = pdA; \quad p = \frac{dF_{\perp}}{dA}$$

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.

### 1.2.3 Kesetimbangan Jumlah Partikel

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. Ketika itu antara sistem dan lingkungan dikatakan memiliki nilai potensial kimia yang sama.

## 1.3 Sistem dan Lingkungan

Bagian dari alam semesta selain dari sistem yang ditinjau disebut (dianggap) sebagai lingkungan. Antara lingkungan dan sistem dibatasi oleh dinding pembatas. Dari sifat dinding pembatas sistem dan lingkungan, sistem dapat diklasifikasikan menjadi tiga kelompok

1. *Sistem terisolasi*, adalah sistem yang dinding pembatasnya tidak dapat dilewati oleh partikel dan energi. Tidak ada pertukaran partikel maupun energi antara sistem dan lingkungan. Sistem semacam ini dicirikan dengan nilai total energi  $E$ , jumlah partikel  $N$  dan volume  $V$  yang tetap. Dalam realitanya sistem semacam ini tidak ada, tetapi sembarang sistem yang dindingnya sulit ditembus energi maupun partikel (seperti termos) dapat didekati sebagai sistem terisolasi. Variabel keadaan untuk sistem ini adalah  $(E, V, N)$
2. *Sistem tertutup*, adalah sistem yang dinding pembatasnya tidak dapat dilewati oleh partikel tetapi masih dapat dilewati energi panas. Sistem semacam ini memiliki nilai jumlah partikel

dan volume yang tetap, tetapi energi tidak lagi menjadi variabel keadaan yang konstan. Sebagai gantinya, ketika terdapat kesetimbangan jumlah energi yang keluar dan masuk sistem, sistem dan lingkungan memiliki nilai temperatur yang sama. Variabel keadaan untuk sistem ini adalah  $(N, V, T)$ . Sebagai contohnya, air dalam botol gelas tertutup, molekul air dan uap air tidak dapat keluar tetapi energi panas air dapat keluar sampai dinding luar botol tadi.

3. *Sistem terbuka*, adalah sistem yang dinding pembatasnya dapat dilewati oleh partikel dan energi. Sebagai contoh, air dalam gelas terbuka. Ketika terjadi kesetimbangan jumlah energi yang masuk dan keluar serta kesetimbangan jumlah partikel yang masuk dan keluar, maka sistem dan lingkungan memiliki nilai temperatur  $T$  dan potensial kimia  $\mu$  yang sama. Variabel keadaan untuk sistem ini adalah  $(T, V, \mu)$ .
4. *Sistem Isobarik*, adalah sistem yang dinding pembatasnya dapat bergeser sehingga dapat terjadi perubahan volume pada sistem dan lingkungan (pertukaran volume). Selain itu, energi juga dapat keluar dan masuk ke dalam sistem. Ketika terjadi kesetimbangan energi yang masuk dan keluar maka sistem memiliki nilai temperatur yang sama dengan lingkungan. Ketika terjadi kesetimbangan perubahan volume antara sistem dan lingkungan, sistem dan lingkungan memiliki tekanan  $p$  yang sama. Variabel keadaan untuk sistem ini adalah  $(p, T, N)$ .

Perhatikan perbedaan penggunaan istilah tertutup dan terisolasi yang berbeda dengan pengertian keseharian. Dari definisi tentang sistem di atas, maka klasifikasi dalam ketiga 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 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 berisi uap air di dalam botol adalah dua fase yang berbeda dari suatu sistem, dengan dinding pembatas fasenya adalah permukaan air.

## 1.4 Pengukuran Temperatur

Untuk mengukur temperatur suatu benda (sistem), maka benda tersebut harus dibuat berada dalam keadaan setimbang termal dengan benda lain yang kita jadikan sebagai pengukur temperatur. Benda sebagai pengukur temperatur ini harus memiliki besaran fisis yang berubah nilainya ketika mengalami perubahan kondisi termal. Besaran fisis yang dipakai sebagai pengukur temperatur harus mudah diamati, seperti misalnya volume, panjang, hambatan, dan sebagainya. Benda yang dipakai sebagai pengukur temperatur disebut sebagai termometer. Ketika termometer telah berada dalam kesetimbangan termal dengan benda yang akan diukur temperaturnya, maka tidak akan tampak lagi perubahan besaran fisis makroskopik pada termometer. Misalkan sebuah termometer air raksa dipakai untuk mengukur temperatur 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 temperatur termometer sama dengan temperatur air panas.

### 1.4.1 Skala temperatur

Karena pada awalnya tidak diketahui tentang konsep temperatur mutlak nol, serta belum diketahuinya konsep bahwa temperatur tidak lain hanyalah rerata energi kinetik sistem, maka terdapat beberapa sistem satuan temperatur. Perbedaan sistem-sistem satuan ini terletak pada penentuan titik referensi satuan, tetapi kenaikan skala diantara mereka sama-sama linier. Diantara sistem satuan temperatur yang banyak dipakai adalah sistem 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 Rearmur 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. Misalnya konversi dari satuan Fahrenheit ke Celcius diberikan sebagai berikut

$$t_C = (t_F - 32) \times \frac{5}{9}$$

dengan faktor kesebandingan skala  $5/9$  diperoleh dari membandingkan lebar skala pada sistem Fahrenheit terhadap sistemn Celcius. Sedangkan pengurangan dengan  $32$  disebabkan karena skala Fahrenheit memberi angka  $32$  pada titik cair es (yang bersesuaian dengan skala Celcius  $0^0$ ).

#### 1.4.2 Termometer gas pada tekanan konstan

Dari pengamatan yang dilakukan oleh Gay Lussac diketahui bahwa terdapat hubungan linear antara volume gas dan perubahan temperatur ketika tekanan gas dibuat konstan,

$$\Delta V = K \Delta t \tag{1.1}$$

dengan  $K$  adalah suatu konstanta. Gas yang dipakai adalah gas real dengan kerapatan sangat rendah. Ketika dilakukan pengukuran temperatur menggunakan berbagai macam gas real, diperoleh bahwa grafik relasi persamaan (1.1) membentuk garis yang bila diekstrapolasi ke temperatur rendah akan bertemu di satu titik yang sama (lihat gambar ()). 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 temperatur terendah yang dapat dicapai. Sehingga titik tersebut didefinisikan sebagai titik nol mutlak, dan dari titik tersebut kemudian didefinisikan skala temperatur 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  $-273,15^0$  C. Sebagai titik referensi kedua adalah titik triple air,

yaitu titik temperatur pada mana air - es - dan uap air berada dalam keadaan setimbang termal secara bersamaan. Titik triple air ini bersesuaian dengan temperatur 273,16 K (0,01 °C di atas titik cair es). Temperatur mutlak ini disebut juga sebagai temperatur termodinamik, sedangkan temperatur yang lainnya yang telah dijelaskan di atas disebut sebagai temperatur empirik.

## Bab 2

# PERSAMAAN KEADAAN

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, terdapat relasi antara besaran-besaran termodinamika yang dimiliki suatu sistem. Relasi ini tidak terkait dengan banyaknya energi yang dimiliki sistem dan ditentukan dari sifat intrinsik partikel-partikel penyusun sistem tersebut.

### 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 kerapatannya 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 temperatur konstan. Diperoleh bahwa perubahan tekanan berbanding terbalik dengan perubahan volume pada gas bertemperatur konstan, yaitu

$$pV = p_0V_0 \tag{2.1}$$

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

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

Penggabungan kedua relasi di atas menghasilkan

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \quad (2.3)$$

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 kesebandingan yang dikenal sebagai konstanta Boltzman  $k = 1,360658 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ .

## 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 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 (). Untuk jarak yang sangat dekat potensialnya bersifat tolak menolak (bernilai positif yang menuju  $\infty$ ), 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.

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

$$\left( p - a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - Nb) = NkT \quad (2.5)$$

Diagram pada gambar () menunjukkan beberapa garis keadaan pada temperatur konstan. Pada

beberapa garis (lihat garis ) tampak bahwa ketika sistem mengalami kompresi volume, pada suatu titik (titik kritis) tekanannya tidak bertambah tetapi terus berkurang. Kondisi ini dapat dianggap sebagai proses perubahan fase.

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

$$pV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots \quad (2.6)$$

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

$$pV = NkT + B'(T)\left(\frac{N}{V}\right) + C'(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \quad (2.7)$$

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

### 2.3 Persamaan Keadaan Non-Gas

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

$$V(T, p) = V_0 + \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p(T - T_0) + \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T(p - p_0)$$

atau dapat juga dituliskan sebagai

$$V(T, p) = V_0[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)] \quad (2.8)$$

dengan  $\alpha$  adalah koefisien ekspansi termal pada tekanan konstan dan  $\kappa$  adalah koefisien kompresibilitas isothermal

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

## 2.4 Perubahan Keadaan

Suatu sistem termodinamika bila mengalami perubahan nilai-nilai besaran fisis makroskopiknya maka dikatakan sedang mengalami suatu proses. Karena terjadi perubahan pada besaran fisis makroskopiknya maka secara umum sistem tidak berada dalam kesetimbangan termodinamik dan besaran keadaan tidak dapat didefinisikan. Proses semacam ini secara umum tidak akan dapat kembali ke kondisi semula, sehingga disebut sebagai proses yang tak dapat balik (proses *irreversibel*). Tetapi bila perubahan dilakukan secara perlahan-lahan sekali, sehingga setiap saat dapat dianggap mendekati keadaan kesetimbangan termodinamika, maka besaran termodinamika dapat didefinisikan dan kondisi sistem dapat dikembalikan ke kondisi semula. Proses semacam ini disebut sebagai proses dapat balik (proses *reversibel*). Dalam realitanya proses dapat balik tidak pernah ada, tetapi proses semacam ini dapat didekati yaitu bila prosesnya dilakukan secara perlahan dan dijaga agar mendekati kondisi kesetimbangan termodinamik. Proses terakhir ini disebut sebagai proses agak dapat balik (proses *quasi reversibel*).

Untuk sistem gas, terdapat beberapa jenis proses termodinamika, diantaranya:

1. Proses isobarik adalah proses dengan tekanan konstan.
2. Proses isothermal adalah proses dengan temperatur konstan.



3. Proses isovolumetrik 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 temperatur 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. Pada besaran semacam ini perubahan infinitesimalnya (perubahan sangat kecil mendekati nol) tidak dituliskan dengan notasi diferensial tetapi dituliskan dengan simbol  $\delta$ .

Untuk dapat membedakan sifat dari besaran keadaan dari yang bukan besaran keadaan, ditinjau diagram  $p - V - T$  untuk suatu sistem. Proses perubahan volume bagi sistem tersebut dapat terjadi melalui proses A-B-D yaitu pertama dilakukan perubahan volume dengan tekanan konstan kemudian dilanjutkan dengan perubahan volume pada temperatur konstan.

$$\Delta V_{AD} = \Delta V_{AC} + \Delta V_{CD} = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p1} \Delta T + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T2} \Delta p$$

Tetapi perubahan yang sama dapat juga dilakukan melalui proses A-C-D, yaitu perubahan volume dilakukan dengan temperatur konstan, baru dilanjutkan dengan perubahan volume pada tekanan konstan.

$$\Delta V_{AD} = \Delta V_{AB} + \Delta V_{BD} = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T1} \Delta p + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p2} \Delta T$$

Sehingga

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T1} \Delta p + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p2} \Delta T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p1} \Delta T + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T2} \Delta p$$

atau

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{p2} - \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{p1}\right)\Delta T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T2} - \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T1}\right)\Delta p$$

dengan  $\Delta T = T2 - T1$  dan  $\Delta p = p2 - p1$ , maka diperoleh

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}$$

Jadi secara umum bila suatu besaran  $f(x, y)$  adalah besaran keadaan (sehingga  $df$  tidak bergantung proses), maka akan berlaku

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

Sebagai contoh yang bukan besaran keadaan adalah usaha yang dilakukan sistem dan panas yang diterima atau dilepaskan sistem.

### 2.4.1 Usaha Termodinamika

Tinjau suatu sistem yang berada dalam suatu silinder berpiston yang dapat bergerak. Bila terdapat perbedaan kecil tekanan antara sistem dan lingkungan (misalkan tekanan sistem lebih besar dari lingkungan) maka akan ada gaya yang menekan piston sebesar  $F = pA$ . Bila gaya ini menyebabkan piston bergerak sebesar  $dx$  maka usaha yang dilakukan sistem

$$\delta W = -pAdx$$

karena  $Adx = dV$  maka

$$\delta W = -pdV$$

tanda negatif sengaja diberikan agar usahanya bernilai negatif untuk usaha yang dilakukan sistem terhadap lingkungan. Besarnya usaha secara umum dapat bergantung pada proses, terutama bila ada disipasi energi sistem menjadi energi panas (misalnya menjadi energi getaran partikel-partikel dalam piston).

Sebagai contoh akan dihitung besar usaha pada sistem gas ideal dalam berbagai proses.

1. Usaha isobarik. Pada proses ini tekanan konstan sehingga

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

2. Usaha isokhorik. Pada proses ini usahanya adalah nol karena tidak ada perubahan volume

3. Usaha isothermal.

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

### 2.4.2 Perpindahan Panas

Proses perpindahan panas dapat terjadi melalui berbagai macam cara, diantaranya adalah 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.

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. 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.

## 2.5 Teori Kinetika Gas

Untuk lebih memahami apa sebenarnya panas, akan ditinjau keadaan mikroskopik suatu sistem gas. Suatu gas terdiri dari  $N$  buah partikel yang tidak saling berinteraksi (gas ideal). Interaksi yang ada hanya antara partikel gas dan dinding wadahnya yang berupa interaksi tumbukan lenting sempurna. Dianggap dinding wadah adalah benda tegar yang masif dan tumbukan yang terjadi adalah tumbukan lenting sempurna, sehingga ketika partikel gas bertumbukan dengan dinding wadah, dinding tersebut hampir tidak bergerak dan partikel gas akan terpental dengan besar momentum yang sama dengan momentum awal tetapi berlawanan arah. Tinjau suatu wadah yang berbentuk kubus dengan panjang sisinya  $L$  (lihat gambar).

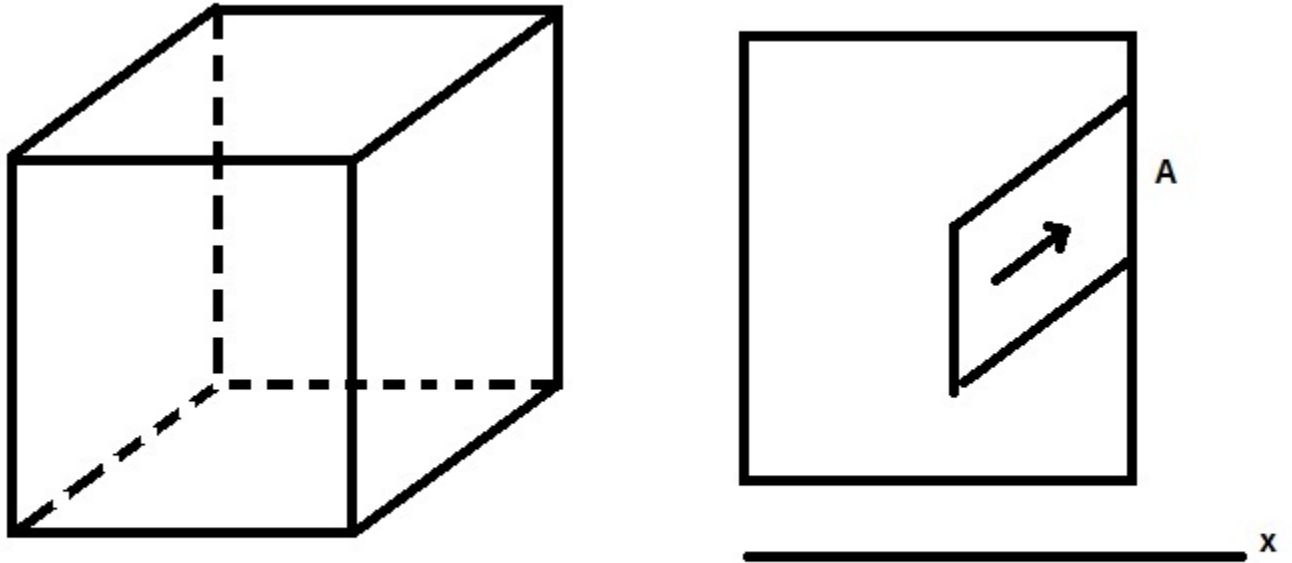
Tinjau salah satu sisinya yang luasnya  $L^2$ . Tinjau semua partikel yang memiliki vektor kecepatan  $\vec{v}$  seperti pada gambar. Dalam selang waktu  $\Delta t$ , semua partikel sejenis yang ada dalam daerah paralelepipedum (lihat gambar) akan menumbuk dinding. Volume daerah paralelepipedum tersebut 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  $\vec{v}$ . Sebagai fungsi distribusi,  $f(\vec{v})$  memenuhi

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

Gaya ke arah  $x$  positif yang diberikan sebuah partikel dalam daerah paralelepipedum ketika



Gambar 2.1: Wadah sistem dan tampak sampingnya

menabrak dinding wadah adalah

$$dF_x = \frac{dp_x}{dt} = 2mv_x$$

sehingga total gaya persatuan luas pada dinding tersebut adalah

$$p = \int 2mv_x f(\vec{v}) \frac{N}{L^3} v_x d^3v = m \frac{N}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

dengan  $\langle v_x^2 \rangle$  adalah nilai rerata besar kecepatan kuadrat arah  $-x$ . Dengan menganggap sistem

bersifat simetri isotropik maka kecepatan arah  $x, y, z$  secara rerata sama sehingga

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

sehingga

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

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

$$E = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} NkT$$

dengan digunakannya persamaan keadaan gas ideal. Dari persamaan tersebut dapat disimpulkan bahwa temperatur adalah rerata energi kinetik yang dimiliki sebuah partikel

$$T = \frac{2}{3k} \langle E_k/N \rangle$$

Bila sistem dianggap isotropik, maka fungsi distribusi kecepatan ini hanya bergantung pada besarnya kecepatan tidak bergantung pada arahnya. Juga 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 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 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  $C = \sqrt{a/\pi}$ .