

III. Hukum Termodinamika I dan Konsekuensinya

Bahasan tentang:

- ◆ Kerja
- ◆ Hukum Termodinamika I
- ◆ Energi Dalam
- ◆ Aliran Panas
- ◆ Kesepadanan Energi Mekanik dan Panas
- ◆ Kapasitas Panas
- ◆ Transformasi Panas dan Entalpi
- ◆ Persamaan Energi (T, v ; T, P dan P, V)
- ◆ Eksperimen Gay-Lussac-Joule dan Joule-Thomson
- ◆ Siklus Carnot dan Mesin Panas

3.1. Kerja

Prinsip kerja-energi merupakan konsekuensi hukum-hukum Newton tentang gerak.

$$\text{Kerja} = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = \text{Perubahan } E \text{ kinetik} + \text{Perubahan } E \text{ potensial}$$

Kerja pada suatu proses dengan volume berubah:

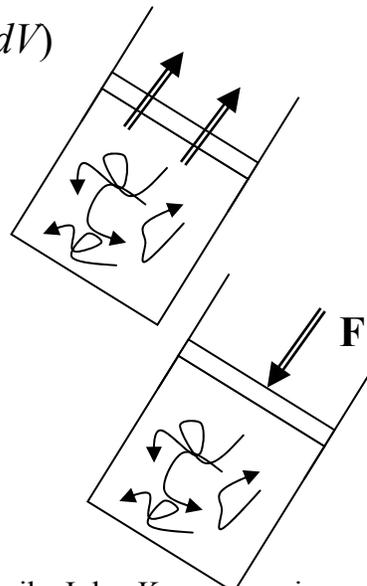
$$d'W = P dV$$

(diturunkan dari $F ds = PdA ds = P dV$)

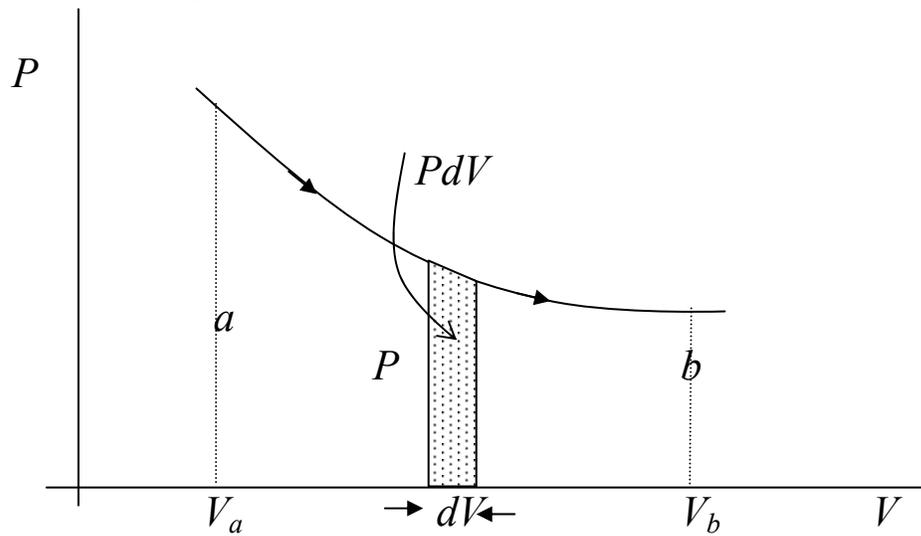
Konvensi tanda:

Kerja bernilai positif ($d'W > 0$)
bila kerja dilakukan OLEH sistem

Kerja bernilai negatif ($d'W < 0$)
bila kerja dilakukan PADA sistem



Ilustrasi grafik tentang kerja:

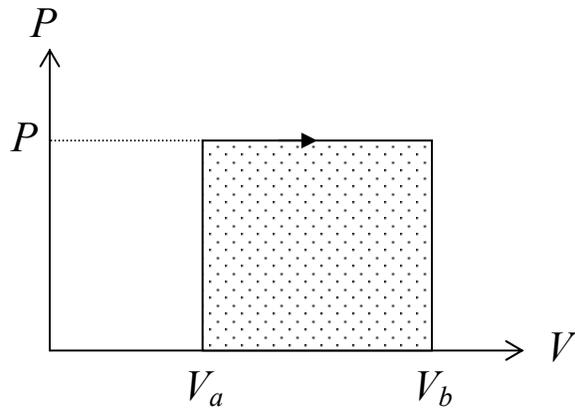


$$W = \int_a^b PdV$$

Contoh perhitungan kerja pada kasus sederhana, gas ideal.

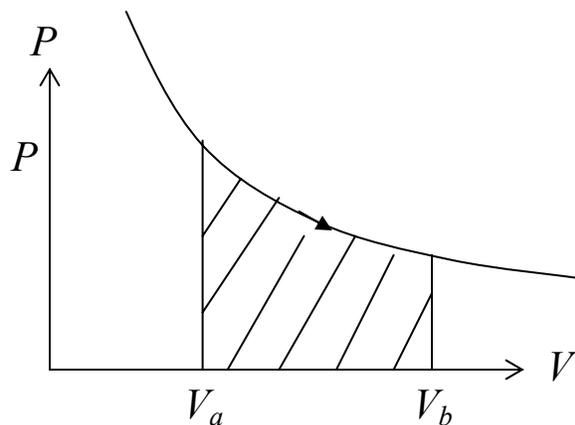
* Pada proses isobaris

$$\begin{aligned} W &= \int_a^b PdV \\ &= P \int_{V_a}^{V_b} dV \\ &= P(V_b - V_a) \end{aligned}$$



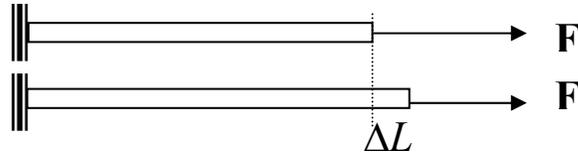
* Pada proses isotermis

$$\begin{aligned} W &= \int_a^b PdV \\ &= \int_a^b \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \ln \frac{V_b}{V_a} \end{aligned}$$



Kerja dalam Bentuk Lain

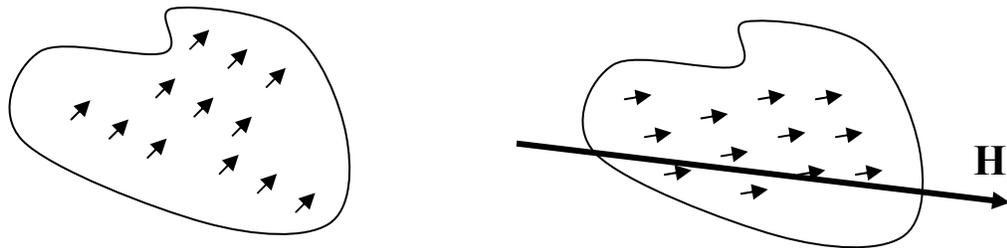
1. Kerja oleh kawat yang mengalami tegangan



Kerja yang dilakukan pada sistem:

$$d'W = -F dL$$

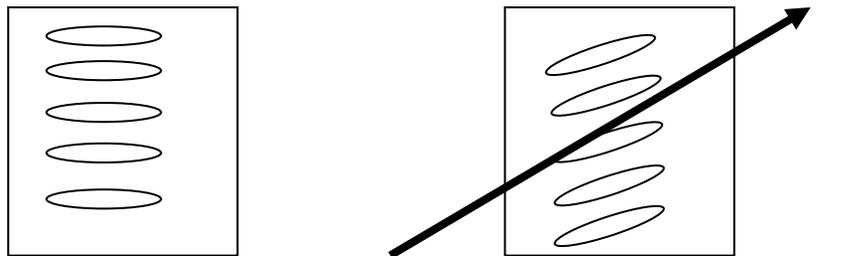
2. Kerja magnetisasi (di vakuum)



$$d'W = -H dM$$

Intensitas medan magnt
momen magnetik

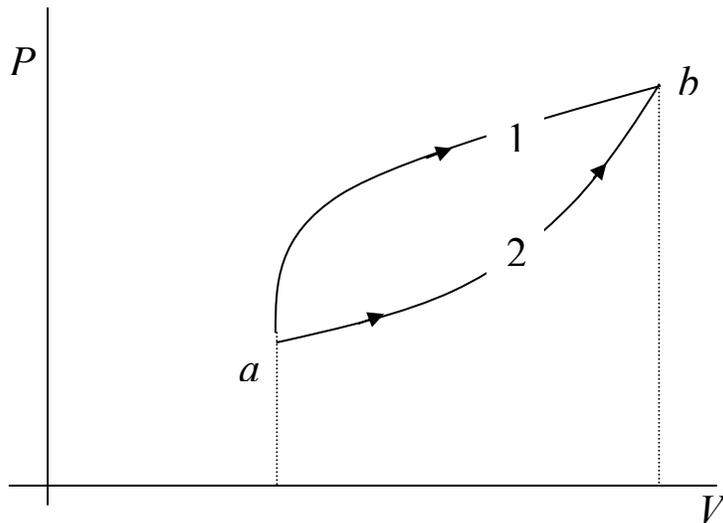
3. Kerja slab dielektrik



$$d'W = -E dP$$

Intensitas medan listrik
momen dipol listrik

Kerja yang Tergantung pada Jejak



Secara umum untuk berubah keadaan dari a ke b tidak harus melalui suatu lintasan proses yang sama (misal bisa 1 atau 2). Sehingga kerja pada proses 1 berlainan dengan kerja pada proses 2

$$W = \int_a^b P dV$$

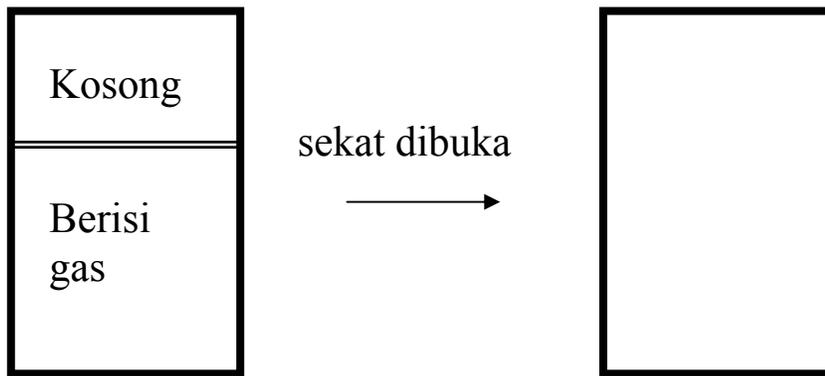
Secara matematik, hasil integral adalah luas di bawah kurva, jelas sekali bahwa W (proses 1) berbeda dengan W (proses 2), meskipun keadaan awal dan akhir sama.

→ $d'W$ merupakan diferensial tak eksak.

3.2. Hukum Termodinamika I

Sebelum pembahasan hukum Termodinamika I, terlebih dahulu akan diungkapkan tentang energi dalam (U) dan aliran panas (Q). Pada beberapa teks, ‘aliran panas’ sering ditulis sebagai ‘panas’ saja.

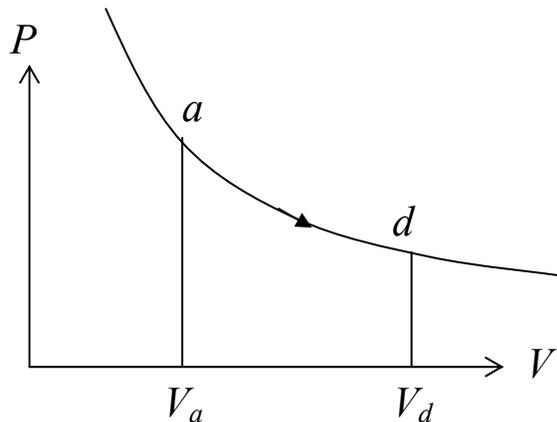
Tinjau proses ‘ekspansi bebas’:



Pada proses ini sistem terisolasi sehingga tidak ada panas yang masuk (proses adiabatik).

Pada proses ekspansi bebas kerja $W = 0$, meskipun terjadi perubahan tekanan dan perubahan volume.

Tinjau proses adiabatik:



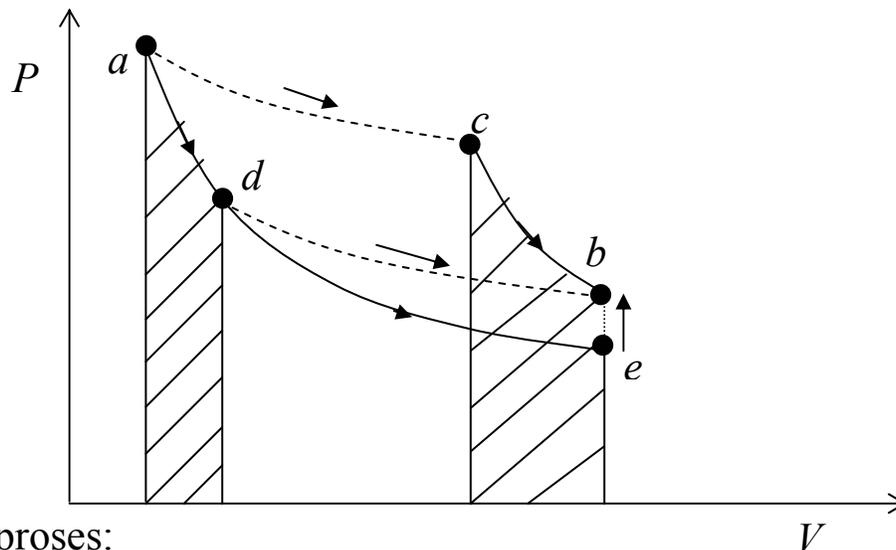
Kerja total proses adiabatik W_{ad} merupakan jumlah elemen $d'W_{ad}$.

$$W_{ad} = \int_a^b d'W_{ad}$$

meskipun secara umum kerja adalah diferensial tidak eksak, nilai W tergantung pada jejak. Dalam proses adiabatik $d'W_{ad}$ adalah diferensial eksak dalam pengertian kerja berharga sama dalam semua jejak proses adiabatik.

Oleh karena itu dimungkinkan mendefinisikan suatu besaran termodinamik, U , sedemikian rupa sehingga beda nilai besaran ini adalah kerja total pada semua proses adiabatik. Besaran ini disebut energi dalam.

Skema lebih lengkap:



Proses-proses:

- a-d : adiabatik
- d-b : ekspansi bebas
- a-c : ekspansi bebas
- c-b : adiabatik
- a-d-e : adiabatik
- e-b : adiabatik dengan kerja disipatif

Ternyata proses-proses

a-c-b; a-d-b dan a-d-e-b membutuhkan nilai kerja yang sama.

Aliran Panas/ Q

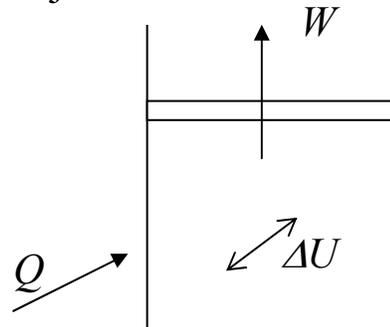
Untuk proses yang non-adiabatik, maka dimungkinkan terjadi interaksi dengan sekeliling, ada aliran panas baik masuk atau keluar.

Aliran panas yang masuk ke sistem akan menjadi:

$$Q = W - W_{\text{adiabatis}}$$

dengan perkataan lain dapat dituliskan:

$$Q = W + \Delta U$$



Statemen hukum Termodinamika I:

“Panas dari luar akan digunakan untuk kerja dan perubahan energi dalam”

(Berlaku juga untuk kondisi sebaliknya, untuk panas yang masuk)

Hukum ini sebenarnya merupakan perluasan hukum kekekalan energi.

Dalam bentuk diferensial:

$$d'Q = d'W + dU$$

ingat $d'Q$ dan $d'W$ bukan diferensial eksak karena Q dan W bukan sifat sistem, sedangkan dU merupakan diferensial eksak.

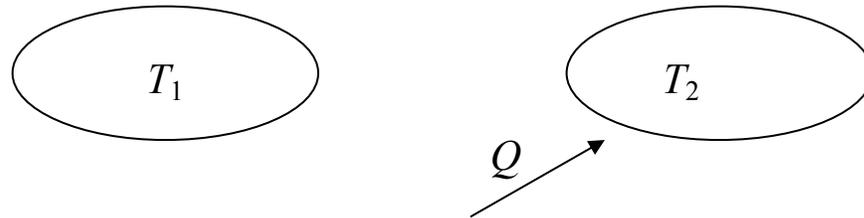
Kesetaraan Panas dan Energi Mekanik

Kesetaraan ini tampak jelas pada hukum Termodinamika I, secara eksplisit konversinya:

$$1 \text{ kalori} = 4,1858 \text{ joule}$$

Kapasitas Panas

Apabila tidak ada perubahan fasa, panas yang diberikan kepada sistem akan mengakibatkan kenaikan temperatur.



dari hal ini dapat didefinisikan kapasitas panas rata-rata:

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

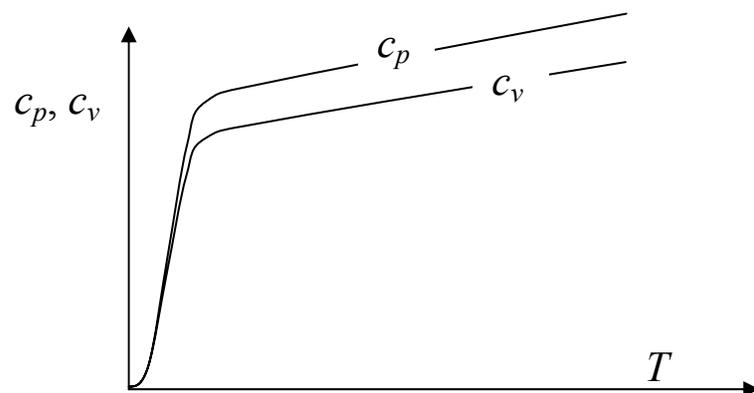
pada suatu temperatur tertentu:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{d'Q}{dT}$$

Tentu saja hal ini tidak dapat diinterpretasikan sebagai turunan Q terhadap T karena Q bukan sifat sistem. Secara fisis $d'Q$ bermakna “aliran panas kecil” yang berkorespondensi dengan perubahan temperatur dT .

Kapasitas panas pada tekanan tetap disimbolkan C_p sedangkan pada volume tetap dinyatakan sebagai C_v . Nilai C_p dan C_v secara eksperimen dapat diukur.

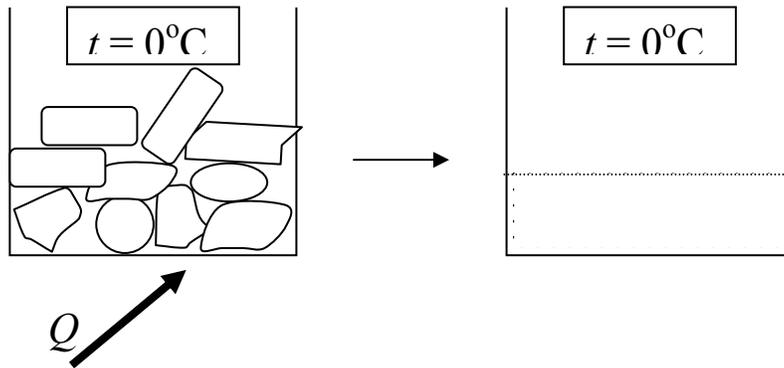
Contoh untuk tembaga:



Lebih lanjut mengenai detail teori tentang kapasitas panas akan dipelajari pada teori kinetika gas.

Panas Transformasi dan Entalpi

Pada saat terjadi perubahan fasa, misal padat ke cair, cair ke gas atau padat ke gas maka sistem akan mengabsorpsi panas.



Panas yang dibutuhkan ini per satuan massa disebut “panas transformasi”/l.

(Tidak selamanya pe satuan massa, terkadang digunakan juga per satuan mole)

Perubahan fasa akan selalu diikuti dengan perubahan volume. Katakanlah pada proses dengan tekanan tetap, maka kerja oleh sistem:

$$w = P(v_2 - v_1)$$

(disini tentu saja v_2 dan v_1 merupakan volume spesifik akhir dan awal)

Dari hukum Termodinamika I ($d'Q = d'W + dU$)

$$u_2 - u_1 = l - P(v_2 - v_1)$$

dapat disusun kembali:

$$l = (u_2 + P v_2) - (u_1 + P v_1)$$

Besaran ($u + Pv$) sering muncul dalam termodinamika, disebut sebagai entalpi/ h :

$$h = u + Pv$$

sehingga:

$$l = h_2 - h_1$$

Dalam kasus ini panas transformasi dari dua fasa merupakan perubahan entalpi dua sistem tersebut.

Secara umum (pada bahasan yang akan datang) perubahan entalpi merupakan aliran panas pada setiap proses isobarik yang reversibel.

Latihan:

1. (a). Tunjukkan bahwa kerja pada sebarang proses dalam gas dapat dinyatakan:

$$d'W = P u + PV \beta dT - PV \kappa dP$$

- (b). Carilah perumusan kerja untuk sebarang proses pada gas ideal.
2. Bandingkan antara gas ideal dan kotak tembaga yang masing-masing memiliki keadaan yang sama yakni volume $0,5 \text{ m}^3$ suhu 300°K dan tekanan 1 atmosfer. Tekanan pada kedua zat dinaikkan secara isothermal reversibel sampai 5 atm.
 - (a). Jelaskan dengan bantuan diagram PV (tanpa menghitung secara numerik) mengapa kerja untuk kedua proses ini tidak sama!
 - (b). Proses mana yang melakukan kerja lebih besar?
 - (c). Carilah kerja pada masing-masing proses bila kompresibilitas tembaga $0,7 \times 10^{-6} \text{ atm}$
 - (d). Hitung perubahan volume pada kedua kasus
3. soal nomor 3-26, Sears-Salinger
4. soal nomor 3-28, Sears-Salinger

Persamaan Energi (fungsi T, v ; T, P dan P, V)

Sudah kita ketahui bahwa energi internal spesifik pada suatu keseimbangan termodinamika hanya merupakan fungsi sifat-sifat sistem (P , v dan T).

→ persamaan energi

Kalau u tergantung langsung pada T dan v , maka

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

hukum termodinamika I menjadi:

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv$$

Pada kasus spesial proses dengan volume tetap $dv = 0$ dan $d'q = c_v dT$ terjadi

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

maka secara umum

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

Pengukuran secara eksperimen besaran ini dapat dilakukan dengan melihat *slope* garis isokhorik pada permukaan $u-T-v$.

Hukum termodinamika dapat ditulis:

$$d'q = c_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv$$

dapat dibuktikan dengan mudah:

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

Statemen terakhir ini menghubungkan beberapa besaran fisika pada sebarang keadaan keseimbangan. Terlihat apabila kita dapat mengukur c_v secara eksperimen, maka c_p juga dapat dihitung.

Pada proses adiabatik (s) $d'q = 0$, dapat dilihat:

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

 Entalpi suatu zat (karena sifat sistem) juga dapat dinyatakan dalam variabel-variabel yang lain.

bila $h = h(T, P)$

maka

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

karena

$$h = u + Pv \rightarrow dh = du + P dv + v dP$$

kombinasikan dengan hukum termodinamika I, diperoleh:

$$d'q = dh - v dP$$

seterusnya

$$d'q = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right] dP$$

dan dapat diperoleh:

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

Alternatif hukum termodinamika I dapat ditulis juga sebagai:

$$d'q = c_p dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right] dP$$

dan juga:

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

Kalau proses adiabatik dilibatkan, didapat:

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

Energi dalam u juga dapat dinyatakan $u = u(P, v)$

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

dari hal ini dapat dibuktikan (latihan untuk pembaca):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v &= c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v \\ \left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_P &= c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P \\ c_v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s &= c_p \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \end{aligned}$$

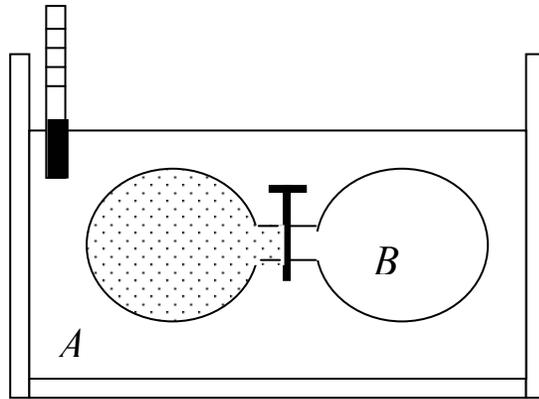
dan juga

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T &= - c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u \\ \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T &= - c_p \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \end{aligned}$$

Eksperimen Gay Lussac-Joule dan Joule-Thomson

a) Eksperimen Gay-Lussac dan Joule

→ usaha pencarian hubungan energi dalam dengan volume.
Dilakukan oleh Gay-Lussac terlebih dahulu, kemudian Joule. Lihat gambar:



Disini tabung A berisi gas; tabung B kosong. Keduanya berada dalam bak air. → simulasi isolasi sempurna.

Suhu air dicatat sebelum dan sesudah proses ekspansi bebas.

Hasil eksperimen:

Perubahan suhu pada air terlalu kecil untuk dideteksi.

(Pada percobaan modern, terdapat perubahan suhu meskipun sangat kecil)

Untuk gas ideal, tidak ada perubahan suhu pada ekspansi bebas. Sehingga apabila energi dalam konstan maka:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = 0 \text{ (untuk gas ideal)}$$

Turunan parsial tersebut ini dinamakan koefisien Joule, η :

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \rightarrow \text{tidak nol untuk gas real.}$$

Kembali ke gas ideal, relasi $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u$ mengakibatkan:

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

yang berarti bahwa u tidak tergantung pada volume (v), sehingga:

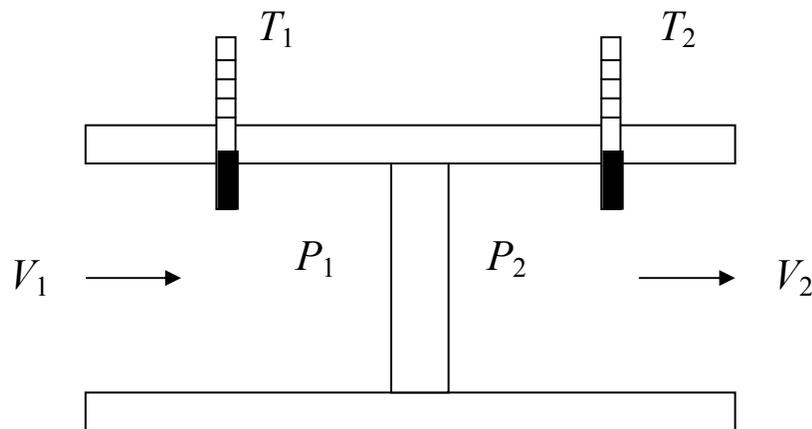
$$c_v = \frac{du}{dT} \text{ (turunan total)}$$

seterusnya

$$\int_{u_o}^u du = \int_{T_o}^T c_v dT$$

bila c_v konstan maka $u = u_o + c_v (T - T_o)$

b) Peralatan Joule dan Thomson



Diskusi detail eksperimen diserahkan kepada pembaca (Sears-Salinger, halaman 105-107)

Koefisien Joule-Thomson:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$$

Untuk gas ideal $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = 0$, sebagai konsekuensi lanjut untuk gas

yang sama:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0 \text{ (gas ideal)}$$

seterusnya analog pada energi dalam, entalpi dapat dinyatakan:

$$h = h_o + c_p (T - T_o)$$

Dengan menggunakan $c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ dapat

dibuktikan:

$$c_p - c_v = R \text{ (untuk gas ideal), buktikan!!}$$

Proses Adiabatis Reversibel pada Gas Ideal

Dari relasi $c_v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = c_p \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$ (yang berlaku umum), untuk gas

ideal:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{P}{v} \leftarrow \text{dari } Pv = RT$$

Nyatakan rasio c_p/c_v sebagai γ , maka untuk proses adiabatik:

$$\frac{dP}{dv} = -\gamma \frac{P}{v}$$

dengan solusi:

$$Pv^\gamma = \text{konstan}$$

bentuk lain: $TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{konstan}$

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

Siklus Carnot dan Mesin Panas

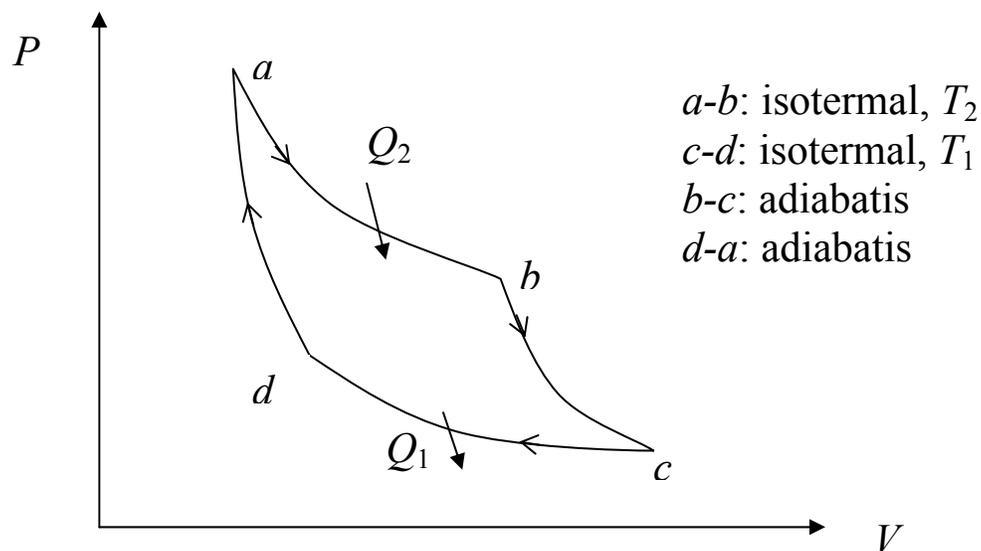


N.L. Sadi Carnot
(1796-1832)

Carnot (1824) tertarik untuk memperbaiki efisiensi mesin uap, dia mempelajari prinsip-prinsip dasar hal tsb.
→ sekarang disebut siklus Carnot

Hasil kerja Carnot ini menjadi fondasi Termodinamika.

Skema Siklus Carnot



Siklus Carnot dapat dilakukan pada berbagai keadaan, bisa cair, gas, padat, permukaan atau zat paramagnetik.

Secara sederhana, untuk gas ideal seperti skema di atas:

Mula-mula dari a pada suhu T_2 , sistem dibawa kontak dengan suatu reservoir panas dan melakukan proses isothermal sampai ke b . Disini aliran panas Q_2 masuk, dan kerja W_2 dilakukan oleh sistem.

Dari b sistem secara termal diisolasi dan melakukan proses adiabatik ke keadaan c . Pada proses ini temperatur turun menjadi T_1 .

Dari c ke d merupakan proses isothermal. Aliran panas Q_1 keluar dari sistem dan kerja W_1 terjadi pada sistem.

Titik d dipilih sehingga proses adiabatik akhir akan mengembalikan ke a , sehingga terjadi suatu siklus tertutup.

Karena energi dalam pada proses isothermal tidak berubah, maka aliran panas dapat dihubungkan dengan kerja sbb:

$$Q_2 = W_2 = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

Untuk aliran panas Q_1

$$Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_c}{V_d}$$

Karena b dan c terletak pada proses adiabatik yang sama:

$$T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1}$$

demikian juga antara a dan d :

$$T_2 V_a^{\gamma-1} = T_1 V_d^{\gamma-1}$$

diperoleh:

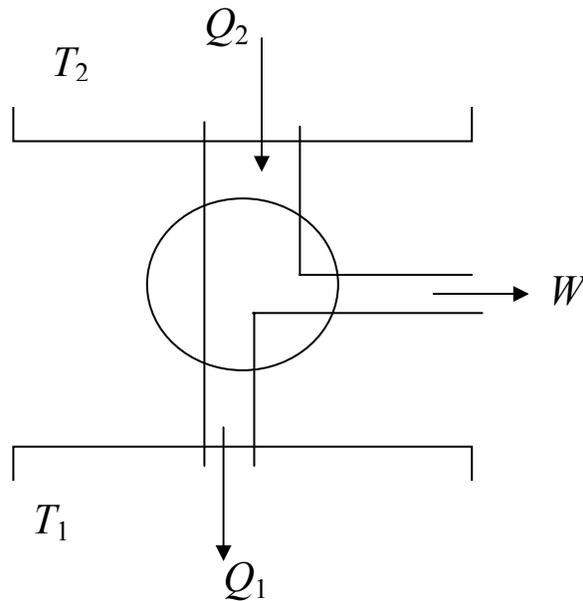
$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

sehingga:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Untuk gas ideal, rasio Q_1/Q_2 hanya tergantung pada suhu T_1 dan T_2 .

Mesin Panas



Net aliran panas setiap siklus:

$$Q = Q_2 - Q_1$$

Net kerja setiap siklus menjadi:

$$W = Q = Q_2 - Q_1$$

Efisiensi termal η sebuah mesin panas adalah perbandingan kerja output W dengan panas input Q_2 :

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

W \longrightarrow 'what you get'

Q_2 \longrightarrow 'what you pay for'

Jelas bahwa nilai efisiensi ini selalu $< 100\%$

Q_1 merupakan panas yang terbuang, pada mobil misalnya gas buang, yang biasanya tidak dimanfaatkan.

Untuk gas ideal (estimasi keadaan sesungguhnya):

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Efisiensi termal menjadi:

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

atau

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Terlihat bahwa efisiensi termal hanya tergantung pada suhu T_1 dan T_2 . Ternyata hal ini berlaku umum untuk semua zat. (*We will prove this later*)

Pelajari sendiri mengenai mesin pendingin yang memiliki koefisien 'performance' c :

$$c = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$