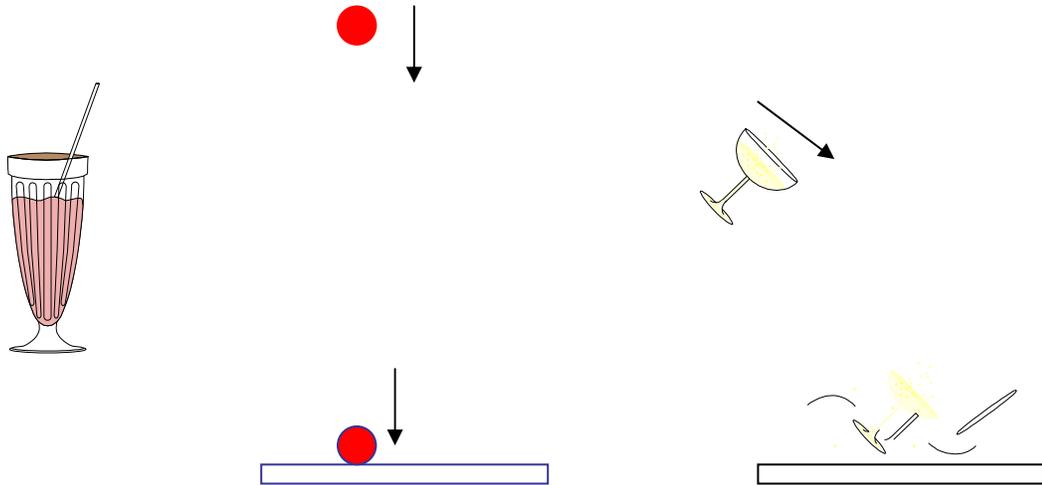
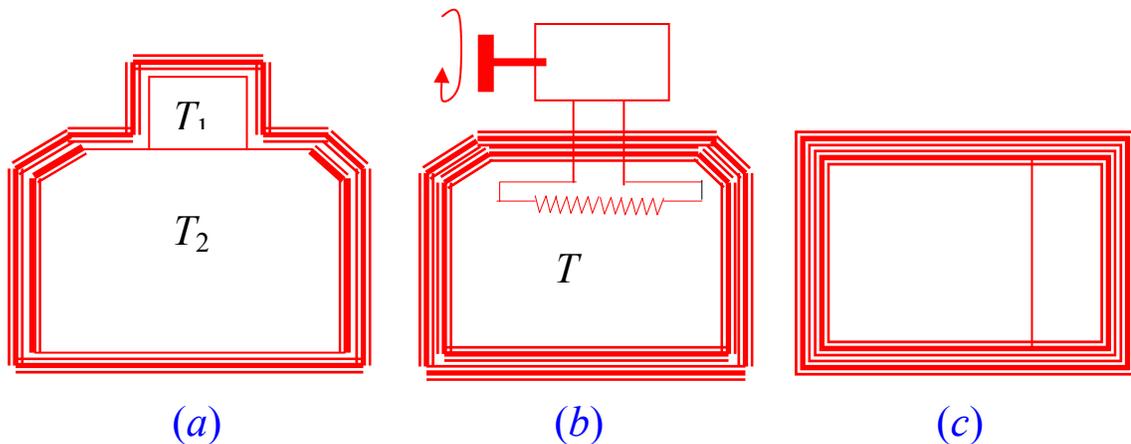


## IV. Entropi dan Hukum Termodinamika II

Perhatikan peristiwa sehari-hari di bawah ini:



Juga perhatikan peristiwa yang dapat dilakukan di laboratorium: ::



Peristiwa (a): benda pada suhu  $T_1$  dalam kontak dengan reservoir panas  $T_2$ , disini  $T_2 > T_1$ .

Peristiwa (b): Kerja masuk ke dalam sistem menjadi panas

Peristiwa (c): ekspansi bebas

→ Apa kesamaan peristiwa-peristiwa ini??? Dapatkah dibalik???  
Tampak bahwa ada preferensi “arah” peristiwa.

Peristiwa-peristiwa tersebut tidak bisa dibalik meskipun pada proses pembalikan ini bisa terpenuhi kaidah kekekalan energi.

Apakah ada yang salah dengan hukum termodinamika I (hukum kekekalan energi)?

Tentu saja tidak!

Hukum termodinamika I tetap benar, namun perlu penjelasan lebih lanjut mengapa proses-proses tersebut tidak bisa dibalik.

➔ Muncul formulasi hukum termodinamika II.

Ada berbagai versi:

Versi yang paling sederhana (Clasius):

“Panas secara alamiah akan mengalir dari suhu tinggi ke rendah; panas tidak akan mengalir secara spontan dari suhu rendah ke tinggi”

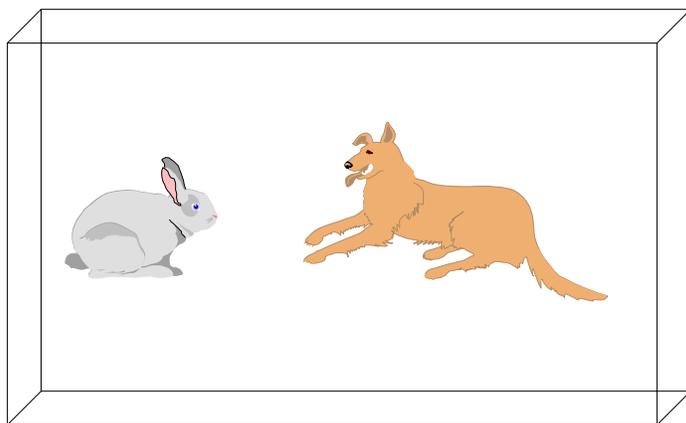
Sudah kita lihat dari siklus Carnot:

“Tidak mungkin dalam satu siklus terdapat efisiensi 100%”

Versi filosofis (lihat peristiwa sehari-hari):

“Dalam suatu sistem tertutup, tanpa campur tangan dari luar ketidakteraturan akan selalu bertambah.”

(Secara alamiah, proses akan cenderung ke arah tidak teratur)



Bagaimana formulasi umum pada termodinamika?

Kita cari saja besaran yang menunjukkan ukuran ketidakteraturan, kita beri nama besaran ini “entropi”, tetapi bagaimana kaitannya dengan termodinamika?

- (1) Besaran ini harus menjadi sifat sistem  $\rightarrow$  menjadi variabel keadaan.
- (2) Nilai besaran ini cenderung bertambah pada suatu proses, jadi besaran ini tidak terkonsevasi

Jelas bahwa besaran ini pasti bukan bentuk energi, karena energi terkonsevasi.

Besaran ini diberi simbol  $S$ . Pada kesempatan pertama, sebagaimana energi dalam, nilai absolut besaran ini belum begitu penting. Kita cari terlebih dahulu perbedaan atau perubahan besaran ini pada suatu proses,  $\Delta S$ .

Tinjau kembali siklus Carnot:

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

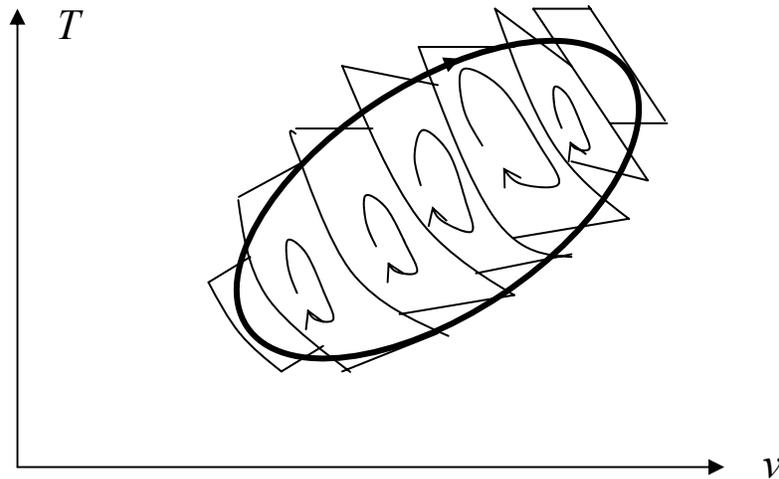
Disini  $Q_2$  merupakan panas yang mengalir ke sistem, sedangkan  $Q_1$  merupakan panas yang keluar dari sistem, sehingga tanda dari kedua aliran panas ini berlawanan. Supaya penulisan lebih tepat:

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

atau

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Sekarang kita tinjau sebarang proses reversibel yang tertutup (siklus).



Hasil total proses tertutup ini dapat didekati dengan melakukan sejumlah besar siklus Carnot kecil.

Misal pada sebuah siklus Carnot kecil terjadi pada temperatur  $T_1$  dan  $T_2$  dengan korespondensi panas  $\Delta Q_1$  dan  $\Delta Q_2$ , maka:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

Ketika semua dijumlahkan pada semua siklus:

$$\sum_r \frac{\Delta Q_r}{T} = 0$$

Seterusnya bila siklus Carnot ini infinitesimal kecil maka:

$$\oint \frac{d'Q_r}{T} = 0$$

Arti fisis:

Jumlah seluruh aliran panas  $d'Q_r$  pada suatu titik per temperatur pada titik yang sama adalah nol. Tentu saja pada suatu siklus  $d'Q_r$  sendiri bisa positif atau negatif.

Arti matematik:

Karena nilai integral tertutup  $\frac{d'Q_r}{T}$  tidak tergantung jejak, maka perbandingan kedua besaran tersebut merupakan diferensial eksak, meskipun  $d'Q_r$  bukan diferensial eksak.

Dapat didefinisikan variabel keadaan  $S$ :

$$dS \equiv \frac{d'Q_r}{T}$$

dalam suatu proses tertutup  $\oint dS = 0$ .

➔ besaran  $S$  ini merupakan entropi yang kita cari.

Nilai entropi (sebagaimana yang disebutkan sebelumnya) akan konstan atau bertambah.

Satuan entropi: joule/kelvin

Pada sebarang proses adiabatik:

$$d'Q = 0 \text{ dan } dS = 0$$

Disini entropi konstan pada sebarang proses adiabatik reversibel, proses semacam ini terkadang disebut isentropik.

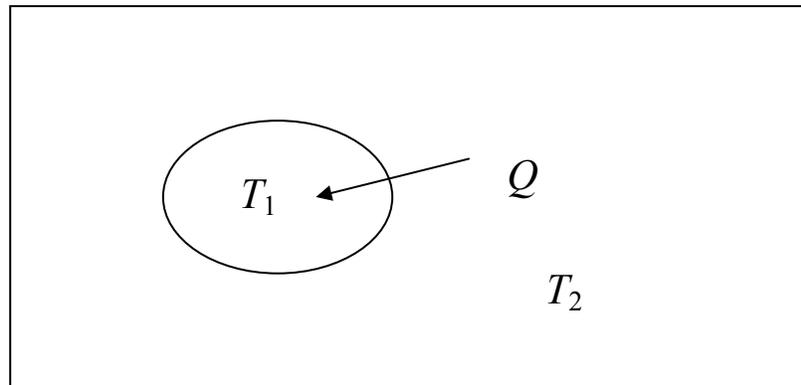
Pada proses isotermis reversibel:

Perubahan entropi:

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T} \int_a^b d'Q_r = \frac{1}{T} Q_r$$

Bila panas masuk ke sistem maka  $Q_r$  dan entropi naik ( $S_b > S_a$ ), bila panas keluar dari sistem maka  $Q_r$  dan entropi turun ( $S_b < S_a$ ). Secara keseluruhan entropi tidak berubah.

Sekarang kita tinjau pada proses-proses lain:



Sebuah benda dengan suhu  $T_1$  dicelupkan pada reservoir panas  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ).

Misal terjadi proses pada benda dengan tekanan tetap, maka panas yang mengalir  $c_P dT$ , sehingga perubahan entropi pada benda:

$$\Delta S_{\text{benda}} = \int_{T_1}^{T_2} c_P \frac{dT}{T} = c_P \ln (T_2 / T_1) \quad (\text{naik})$$

Sedangkan pada reservoir suhu akan tetap  $T_2$ , sehingga panas yang mengalir ke benda:

$$Q = c_P (T_2 - T_1)$$

Panas ini bernilai negatif bagi reservoir, sehingga perubahan entropi:

$$\Delta S_{\text{reservoir}} = -\frac{Q}{T_2} = -c_P \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (\text{turun})$$

Sehingga perubahan entropi universe (benda + reservoir):

$$\Delta S = \Delta S_{\text{benda}} + \Delta S_{\text{reservoir}} = c_P \left[ \ln (T_2 / T_1) - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right]$$

Secara matematik nilai  $\ln (T_2 / T_1)$  selalu lebih besar dari  $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$

bila  $T_2 > T_1$ . Jadi  $\Delta S$  selalu  $> 0$

Statemen hukum termodinamika II:

$$\Delta S \geq 0$$

Pada suatu sistem tertutup nilai entropi akan tetap atau bertambah.

Catatan:

Berbeda dengan hukum termodinamika I yang menunjukkan konservasi energi:

“Energi tidak dapat diciptakan dan tidak dapat dimusnahkan”,

Hukum termodinamika II menyatakan bahwa “entropi dapat diciptakan tetapi tidak dapat dimusnahkan”.

Konsekuensi filosofis: ketidakteraturan dalam suatu alam tertentu akan selalu bertambah.

Apakah hal ini tidak bertentangan dengan, misalnya, teori evolusi Darwin? (Jawaban diserahkan kepada pembaca, *think about it!!!*)

Contoh-contoh latihan:

1. Satu kilogram air pada suhu  $0^\circ\text{C}$  dibawa dalam kontak dengan reservoir panas besar pada suhu  $100^\circ\text{C}$ .
  - (a) Ketika air sudah mencapai suhu  $100^\circ\text{C}$  berapa perubahan entropi air, reservoir dan universe (air+reservoir)?
  - (b) Jika air terlebih dahulu dibawa ke suhu  $50^\circ\text{C}$  (dengan kontak reservoir  $50^\circ\text{C}$ ) lalu dikontakkan dengan reservoir  $100^\circ\text{C}$ , berapa perubahan entropi universe?
  - (c) Bagaimana caranya untuk menaikkan suhu air dari  $0^\circ\text{C}$  ke  $100^\circ\text{C}$  tanpa kenaikan entropi universe?
2. Suatu cairan bermassa  $m$  pada suhu  $T_1$  dicampur dengan cairan bermassa sama pada suhu  $T_2$ . Sistem ini secara termal terisolasi, tunjukkan bahwa perubahan entropi universe:

$$2mc_P \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}} \text{ dan buktikan bernilai positif!}$$

## Kombinasi Hukum Termodinamika I dan II

Kembali ke hukum termodinamika I:

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

Hukum termodinamika II mengungkapkan pada proses reversibel antara dua keadaan seimbang:

$$d'Q_r = TdS$$

Pada proses reversibel untuk sistem  $PVT$ :

$$d'W = P dV$$

Sehingga dapat disimpulkan

$$T dS = dU + P dV$$

→ kombinasi hukum termodinamika I dan II.

Untuk sistem lain, ekspresi  $P dV$  diganti dengan yang sesuai.

Dari hal ini ada sejumlah besar relasi termodinamika yang dapat diturunkan dengan memilih pasangan variabel bebas  $T$  dan  $v$ ,  $T$  dan  $P$ , atau  $P$  dan  $v$ .

### Kasus $T$ dan $v$ independen:

Kita gunakan besaran spesifik (persatuan massa).

$$ds = \frac{1}{T}(du + Pdv)$$

dengan memperhatikan bahwa  $u$  fungsi  $T$  dan  $v$ ,

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

maka

$$ds = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv$$

tetapi dapat juga ditulis:

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

maka

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

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

WATCH OUT!! ingat meskipun

$$d'q = du + d'w$$

Kita tidak bisa menulis:

~~$$d'q = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial q}{\partial v} \right)_T dv \quad (\text{explain why?})$$~~

Seterusnya apabila  $s$  diturunkan dua kali ke  $v$  dan  $T$  diperoleh (detail harus dikerjakan oleh pembaca):

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

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

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

dan dapat dibuktikan dengan mudah bahwa:

$$c_P - c_v = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{T\beta^2 v}{\kappa}$$

Jelas sekali bahwa  $c_P$  tidak akan pernah lebih kecil dari  $c_v$ .

Relasi lain dapat dibuktikan:

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

**Kasus  $T$  dan  $P$  independen:**

Mulai dari  $h = u + Pv$ , dapat dibuktikan sekian banyak relasi, diantaranya (*please prove them!*):

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

$$dh = c_P dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right] dP$$

serta

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

**Kasus  $P$  dan  $v$  independen:** (latihan)

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

Pelajari lebih lanjut tentang hubungan-hubungan yang lain, referensi lengkap dapat dilihat di Sears-Salinger halaman 148 sampai 160.

Contoh soal:

Pada temperatur 6 K dan tekanan 19,7 atm He<sup>4</sup> memiliki volume spesifik  $v = 2,64 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ . Kompresibilitas termal pada keadaan tersebut  $9,42 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$  dan koefisien ekspansi  $\beta = 5,35 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Bila  $c_v = 9950 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , carilah  $c_P$ ! juga hitunglah nilai  $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$  !

## Sifat-sifat Gas Van der Waals

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

Dapat dibuktikan

$$s = \int_{T_o}^T \frac{c_v}{T} dT + R \ln \left( \frac{v - b}{v_o - b} \right) + s_o$$

$$u = \int_{T_o}^T c_v dT - a \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{v_o} \right) + u_o$$

dan

$$c_p - c_v = \frac{T\beta^2 v}{\kappa} = R \frac{1}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}$$

secara pendekatan  $c_p - c_v \approx R \left( 1 + \frac{2aP}{R^2 T^2} \right)$

Tugas baca:

Pelajari topik-topik berikut

- Sifat-sifat Liquid atau Solid dalam Pengaruh Tekanan Hidrostatik
- Eksperimen Joule dan Joule-Thomson
- Temperatur Empiris dan Termodinamik
- Sistem Multivariabel, Prinsip Caratheodory
- Soal-soal Sears-Salinger di halaman 172-176