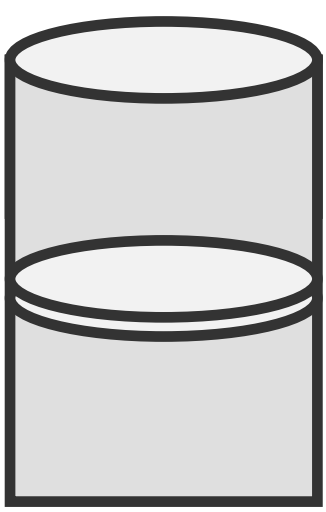
III. THERMODINAMIKA

1. GAS IDEAL

Definisi mikroskopik gas ideal :

a. Suatu gas yang terdiri dari partikel-partikel yang dinamakan molekul.
b. Molekul-molekul bergerak secara serampangan dan memenuhi hukum-hukum gerak Newton.
c. Jumlah seluruh molekul adalah besar
d. Volume molekuladalah pecahan kecil yang dapat diabaikan dari volume yang ditempati oleh gas tersebut.
e. Tidak ada gaya yang cukup besar yang beraksi pada molekul tersebut kecuali selama tumbukan.
f. Tumbukannya eleastik (sempurna) dan terjadi dalam waktu yang sangat singkat.

Jumlah gas di dalam suatu volume tertentu biasanya dinyatakan dalam mol. Misalkan suatu gas ideal ditempatkan dalam suatu wadah (container) yang berbentuk silinder



- Hukum Boyle : Bila gas dijaga dalam temperatur konstan, tekanannya ber-banding terbalik dengan volume.
- Hukum Charles & Gay-Lussac : Jika tekanan gas dijaga konstan, volume berbanding lurus dengan temperatur.

Kesimpulan tersebut dapat dirangkaum sebagai persamaan keadaan gas ideal :



$$pV = nRT$$

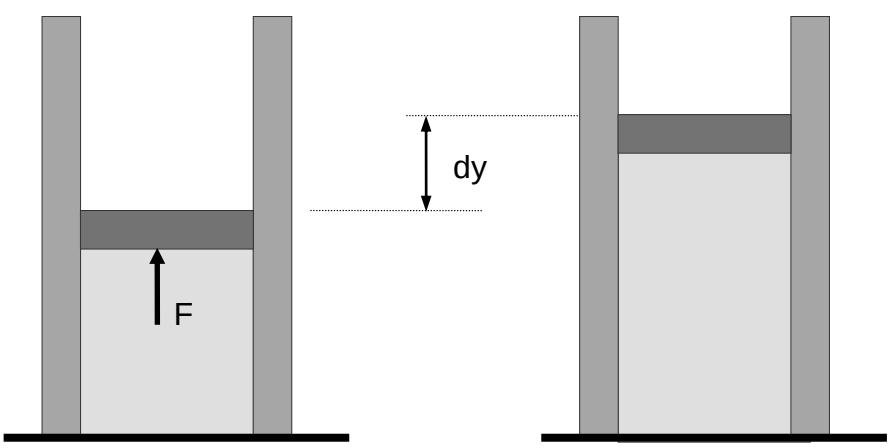
R : konstanta gas universal

= 8,31 J/mol .K

= 0,0821 Lt . atm/mol.K

2. KALOR dan USAHA

Kalor dan usaha sama-sama berdimensi tenaga (energi). Kalor merupakan tenaga yang dipindahkan (ditransferkan) dari suatu benda ke benda lain karena adanya perbedaan temperatur. Dan bila transfer tenaga tersebut tidak terkait dengan perbedaan temperatur, disebut usaha (work).



Mula-mula gas ideal menempati ruang dengan volume V dan tekanan p. Bila piston mempunyai luas penampang A maka gaya dorong gas pada piston F = pA.

Dimisalkan gas diekspansikan (memuai) secara quasistatik, (secara pelan-pelan sehingga setiap saat terjadi kesetimbangan), piston naik sejauh dy, maka usaha yang dilakukan gas pada piston :

$$dW = F\,dy$$

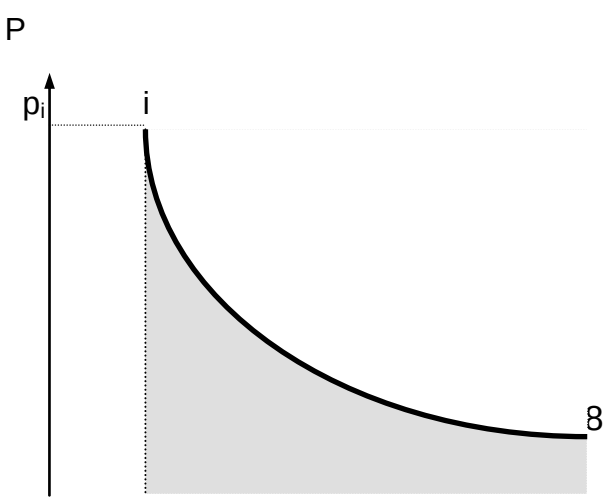
$$= p\,A\,dy$$

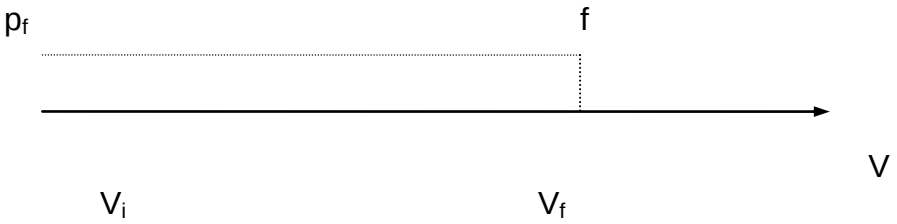
A dy adalah pertambahan volume gas,

$$dW = p\,dV$$

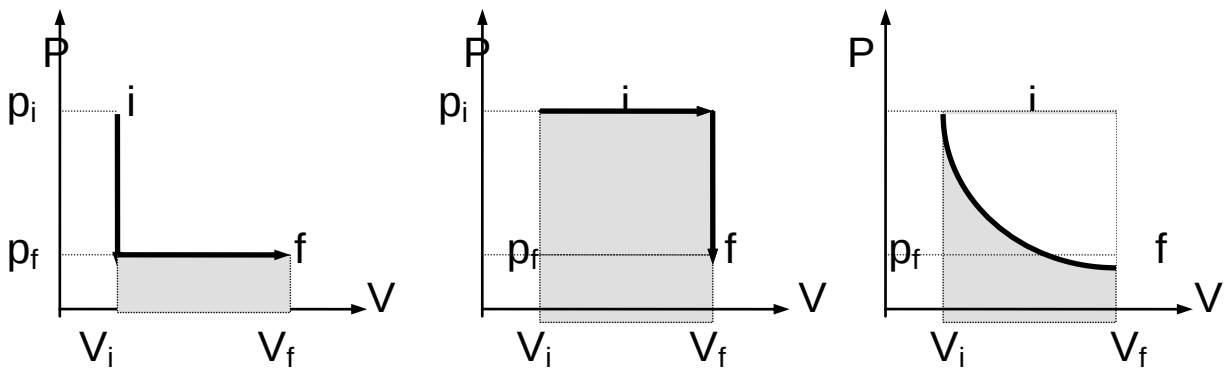
Bila volume dan tekanan mula-mula V_i dan p_i dan volume dan tekanan akhir V_f dan p_f , maka usaha total yang dilakukan gas :

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p\,dV$$





Kerja yang dilakukan gas pada saat ekspansi dari keadaan awal ke keadaan akhir adalah luas dibawah kurva dalam diagram pV.



Tampak bahwa usaha yang dilakukan dalam setiap proses tidak sama, walaupun mempunyai keadaan awal dan keadaan akhir yang sama.

> *"Usaha yang dilakukan oleh sebuah sistem bukan hanya tergan-tung pada keadaan awal dan akhir, tetapi juga tergantung pada proses perantara antara keadaan awal dan keadaan akhir".*

Dengan cara yang sama,

“kalor yang dipindahkan masuk atau keluar dari sebuah sistemtergantung pada proses perantara di antara keadaan awal dan keadaan akhir”.

3. HUKUM PERTAMA THERMODINAMIKA

Suatu proses dari keadaan awal i ke keadaan akhir f, untuk setiap keadaan perantara (lintasan) yang berbeda memberikan Q dan W yang berbeda, tetapi mempunyai harga Q - W yang sama. Q - W hanya tergantung pada keadaan awal dan keadaan akhir saja.

Q - W ini dalam termodinamika disebut perubahan tenga internal ($\Delta U = U_f - U_i$), sehingga :

$$\Delta U = Q - W$$

yang dikenal sebagai hukum pertama termodinamika, yang merupakan hukum kekekalan energi.

Untuk perubahan infinitisimal :

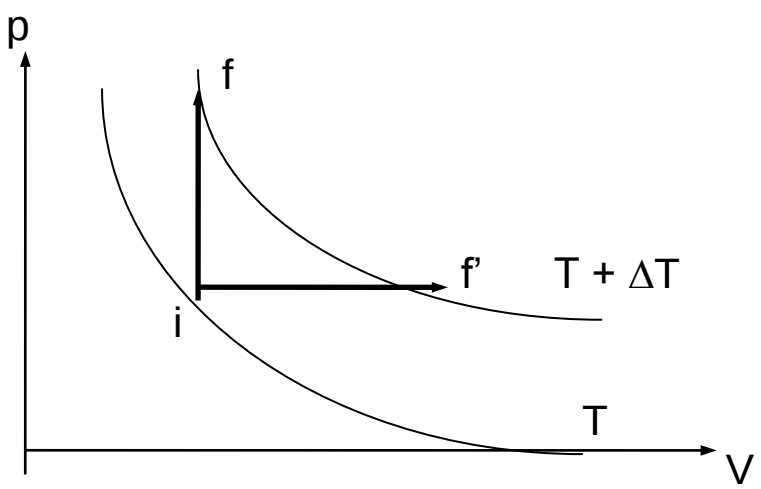
$$dU = dQ - dW$$

4. KALOR JENIS GAS IDEAL

Secara mikroskopis, temperatur dari gas dapat diukur dari tenaga kinetik translasi rata-rata dari molekul gas tersebut, Untuk molekul yang terdiri satu atom, momoatomik, seperti He, Ne, gas mulia yang lain, tenaga yang diterimanya seluruhnya digunakan untuk menaikkan tenaga kinetik translasinya,oleh karena itu total tenaga internalnya :

$$U = 3/2\ NkT = 3/2\ nRT$$

Tampak bahwa U hanya merupakan fungsi T saja.



Untuk suatu proses volume konstan (i -> f), usaha yang diakukan gas : $W = \int p\, dV = 0$, maka menurut hukum pertama termodinamika,

$$Q = \Delta U = 3/2\ n\ R\ \Delta T$$

$$n\ c_v\ \Delta T = 3/2\ n\ R\ \Delta T$$

$$c_v = 3/2\ R$$

Seluruh kalor yang diterimanya, digunakan untuk menaikkan tenaga internal sistem. cv adalah kalor jenis molar gas untuk volume konstan.

Untuk suatu proses volume konstan (i -> f'), usaha yang dilakukan gas $W = \int p\, dV = p\, \Delta V$, maka menurut hukum pertama termodinamika

$$\Delta U = Q - W$$

$$= n\, c_p\, \Delta T - p\, \Delta V$$

Karena kedua proses tersebut mempunyai temperatur awal dan akhir yang sama maka ΔU kedua proses sama.

$$n\, c_v\, \Delta T = n\, c_p\, \Delta T - p\, \Delta V$$

Dari $pV = nRT$ diperoleh $p\, \Delta V = n\, R\, \Delta T$, maka

$$n\, c_v\, \Delta T = n\, c_p\, \Delta T - n\, R\, \Delta T$$

$$\boxed{c_p - c_v = R}$$

Karena $c_v = 3/2\ R$, maka $c_p = 5/2\ R$, perbandingan antara kuantitas tersebut

$$\gamma = c_p / c_v = 5/3$$

Untuk gas diatomik dan poliatomik dapat diperoleh dengan cara yang sama :

gas diatomik ($U = 5/2\ nRT$) : $\gamma = 7/5$

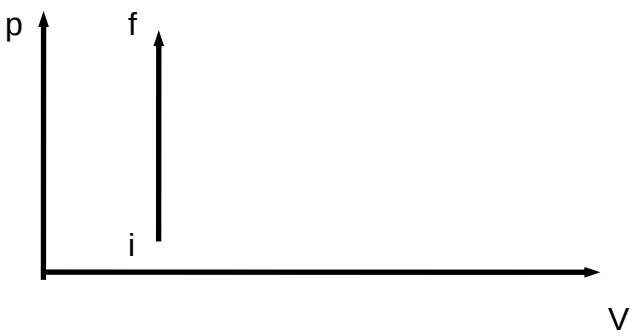
gas poliatomik ($U = 3\ nRT$) : $\gamma = 4/3$

5. PROSES-PROSES DALAM TERMODINAMIKA

5.1. Proses Isokoris (volume konstan)

Bila volume konstan, p/T = konstan,

$$p_i / T_i = p_f / T_f$$



Pada proses ini $\Delta V = 0$, maka usaha yang dilakukan W = 0, sehingga

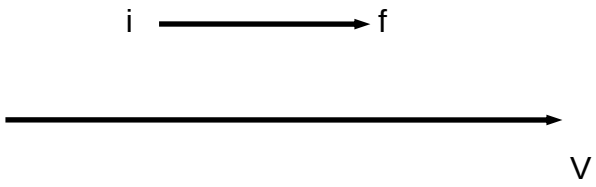
$$Q = \Delta U = n\, c_v\, \Delta T$$

5.2. Proses Isobaris (tekanan konstan)

Bila tekanan konstan, V/T = konstan,

$$V_i / T_i = V_f / T_f$$





Pada proses ini usaha yang dilakukan $W = p\,\Delta V = p\,(V_f - V_i)$, sehingga

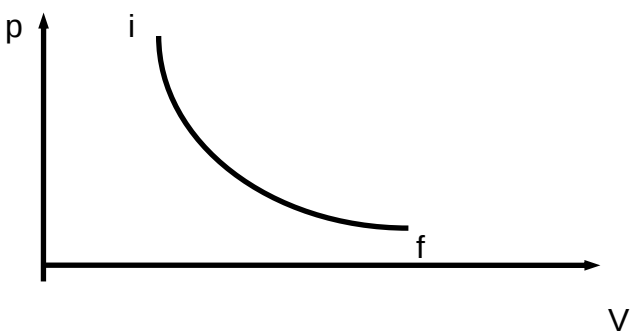
$$\boxed{\Delta U = Q - W}$$

$$\Delta U = n\,c_p\,\Delta T - p\,\Delta V$$

5.3. Proses Isotermis (temperatur konstan)

Bila temperatur konstan, pV = konstan,

$$p_i V_i = p_f V_f$$



Pada proses ini $\Delta T = 0$, maka perubahan tenaga internal $\Delta U = 0$, dan usaha yang dilakukan :

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

p = nRT/V, maka

$$W = nRT \int (1/V)\,dV$$

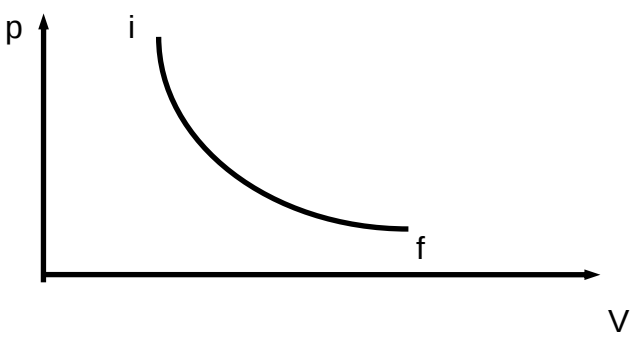
$$W = nRT \ln (V_f/V_i)$$

$$\boxed{Q = W}$$

5.4. Proses Adiabatis

Pada proses ini tidak ada kalor yang masuk, maupun keluar dari sistem, Q = 0. Pada proses adiabatik berlaku hubungan pV^{γ}= konstan (buktikan),

$$p_i V^{\gamma}_i = p_f V^{\gamma}_f$$



Usaha yang dilakukan pada proses adiabatis :

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

$p = k/V^{\gamma}$, k = konstan , maka

$$W = \int (k/V^{\gamma}) \, dV$$

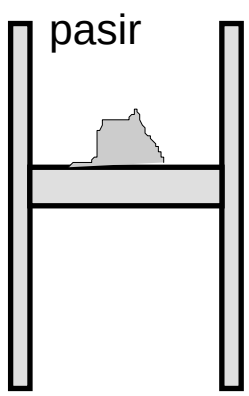
$$W = 1/(1-\gamma) \{ p_f V_f - p_i V_i \}$$

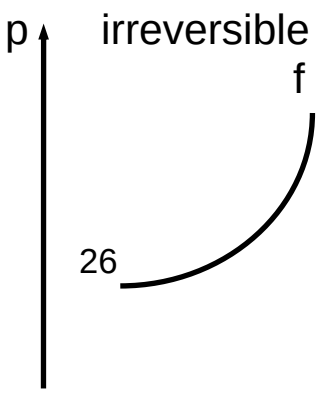
$$\Delta U = -W$$

6. PROSES TERBALIKKAN & PROSES TAK TERBALIKKAN

Secara alami kalor mengalir dari temperatur tinggi ke temperatur rendah, tidak sebaliknya. Balok meluncur pada bidang, tenaga mekanik balok dikonversikan ke tenaga internal balok & bidang (kalor) saat gesekan. Proses tersebut termasuk proses tak terbalikkan (irreversible). Kita tidak dapat melakukan proses sebaliknya.

Proses terbalikkan terjadi bila sistem melakukan proses dari keadaan awal ke keadaan akhir melalui keadaan setimbang yang berturutan. Hal ini terjadi secara quasi-statik. Sehingga setiap keadaan dapat didefinisikan dengan jelas P, V dan T-nya. Sebaliknya pada proses irreversible, kesetimbangan pada keadaan perantara tidak pernah tercapai, sehingga P,V dan T tak terdefinisikan.



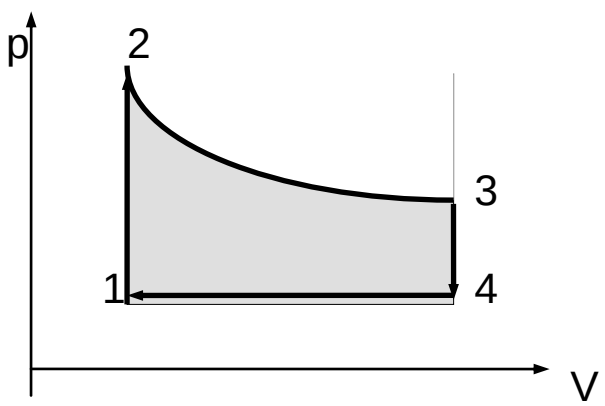




Reservoir kalor

7. MESIN KALOR

Rangkaian dari beberapa proses termodinamika yang berawal dan berakhir pada keadaan yang sama disebut siklus.



Untuk sebuah siklus, $\Delta T = 0$ oleh karena itu $\Delta U = 0$. Sehingga

$$Q = W.$$

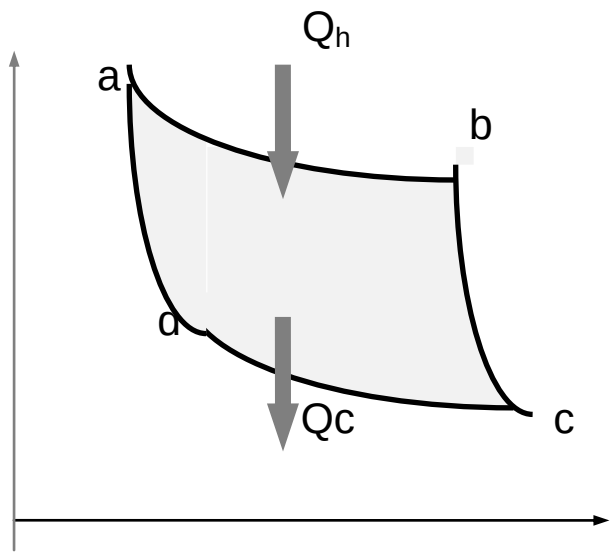
Q menyatakan selisih kalor yang masuk (Q_1) dan kalor yang keluar (Q_2) ($Q = Q_1 - Q_2$) dan W adalah kerja total dalam satu siklus.

7.1. Siklus Carnot

Tahun 1824 Sadi Carnot menunjukkan bahwa mesin kalor terbalikkan adengan siklus antara dua reservoir panas adalah mesin yang paling efisien.

Siklus Carnot terdiri dari proses isotermis dan proses adiabatis.

- Proses a-b : ekaspansi isotermal pada temperatur T_h (temperatur tinggi). Gas dalam keadaan kontak dengan reservoir temperatur tinggi. Dalam proses ini gas menyerap kalor T_h dari reservoir dan melakukan usaha W_{ab} menggerakkan piston.



- Proses b-c : ekaspansi adiabatik. Tidak ada kalor yang diserap maupun keluar sistem. Selama proses temperatur gas turun dari T_h ke T_c (temperatur rendah) dan melakukan usaha W_{ab} .

- Proses c-d : kompresi isotermal pada temperatur T_c (temperatur tinggi). Gas dalam keadaan kontak dengan reservoir temperatur rendah. Dalam proses ini gas melepas kalor Q_c dari reservoir dan mendapat usaha dari luar W_{cd}.
- Proses d-a : kompresi adiabatik. Tidak ada kalor yang diserap maupun keluar sistem. Selama proses temperatur gas naik dari T_c ke T_h dan mendapat usaha W_{da} .

Efisiensi dari mesin kalor siklus Carnot :

$$\eta = W/Q_h = 1 - Q_c /Q_h$$

karena $Q_c /Q_h = T_c /T_h$ (buktikan)

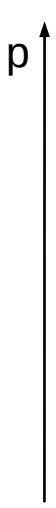
maka

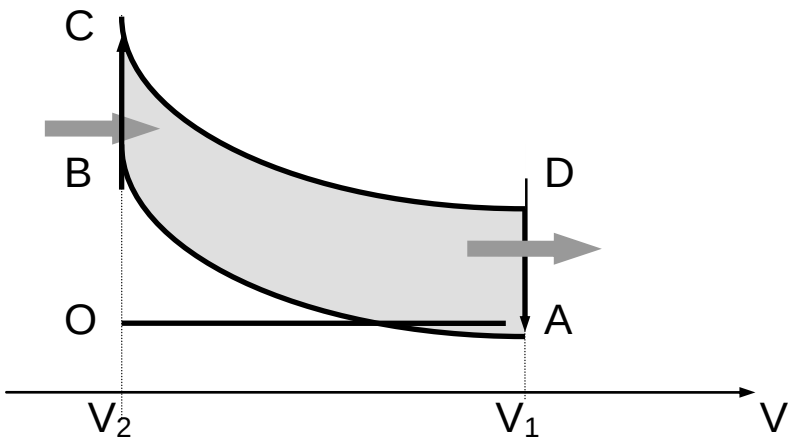
$$\eta = 1 - T_c /T_h$$

7.2. Mesin Bensin

Proses dari mesin bensin ini dapat didekati dengan siklus Otto.

- Proses O-A : Udara ditekan masuk ke dalam silinder pada tekanan atmosfir dan volume naik dari V_2 menjadi V_1.
- Proses A-B : gas ditekan secara adiabatik dari V_1 menjadi V_2 dan temperaturnya naik Dari T_A ke T_B.





- Proses B-C : terjadi proses pembakaran gas (dari percikan api busi), kalor diserap oleh gas Q_h. Pada proses ini volume dijaga konstan sehingga tekanan dan temperaturnya naik menjadi p_C dan T_C..
- Proses C-D : Gas berekspansi secara adiabatik, melakukan kerja WCD.
- Proses D-A : kalor Q_c dilepas dan tekanan gas turun pada volume konstan.
- Proses A-O : dan pada akhir proses, gas sisa dibuang pada tekanan atmosfir dan volume gas turun dari V_1 menjadi V_2..

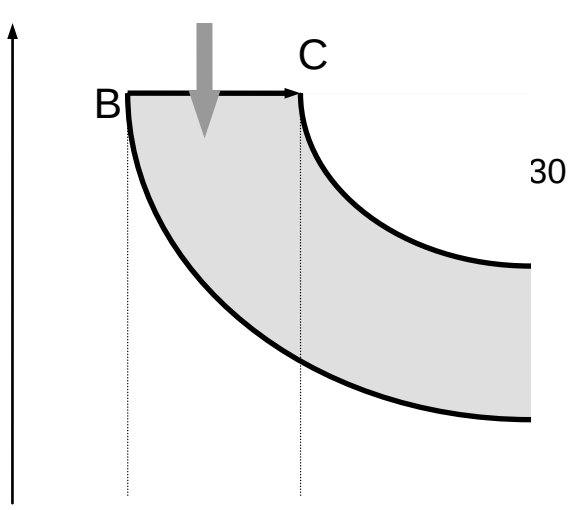
Bila campuran udara-bahan bakar dianggap gas ideal, effisiensi dari siklus Otto adalah :

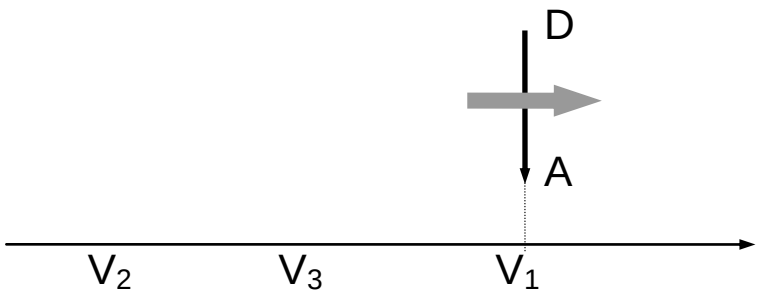
$$\eta = 1 - 1/(V_1/V_2.)^{\gamma-1}.$$

V_1/V_2. disebut rasio kompresi.

7.3. Mesin Diesel.

Mesin diesel diidealkan bekerja dengan siklus Diesel.

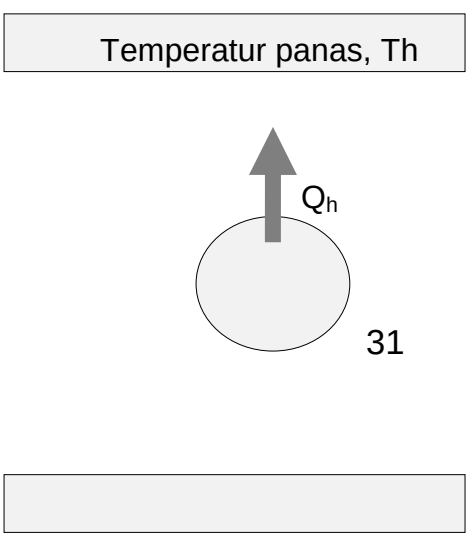


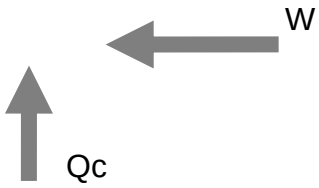


Berbeda dengan mesin bensin, pembakaran gas dilakukan dengan memberikan kompresi hingga tekanannya tinggi. Pada proses BC terjadi pembakaran gas berekspansi sampai V_3 dan dilanjutkan ekspansi adiabatik sampai V_1. Rasio kompresi siklus Diesel lebih besar dari siklus Otto sehingga lebih efisien.

7. 4. Heat Pumps dan Refrigerators.

Heat pump adalah peralatan mekanis untuk memanaskan atau mendinginkan ruang dalam rumah/gedung. Bila berfungsi sebagai pemanas gas yang bersirkulasi menyerap panas dari luar (eksterior) dan melepaskannya di dalam ruang (interior). Bila difungsikan sebagai AC, siklus dibalik.





Temperatur dingin, Tc

Efektifitas dari heat pump dinyatakan dalam Coefisien of Perfoment (COP),

$$COP = Q_h/W$$

Refrigerator, seperti dalam heat pump, memompa kalor Qc dari makanan di dalam ruang ke luar ruangan.

$$COP = Qc/W$$

8. HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

Mesin kalor yang telah dibahas sebelumnya menyatakan :

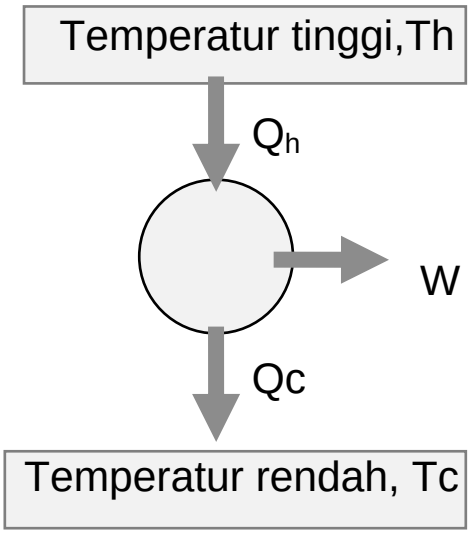
♣ kalor diserap dari sumbernya pada temperatur tinggi (Q_h)

♣ Usaha dilakukan oleh mesin kalor (W).

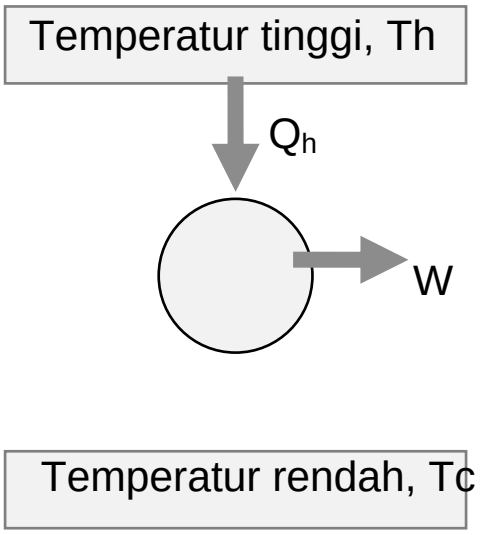
♣ Kalor dilepas pada temperatur rendah (Qc).

Dari kenyataan ini menujukkan bahwa efisiensi mesin kalor tidak pernah berharga 100 %. karena Qc selalu ada dalam setiap siklus. Dari sini Kelvin-Planck menyatakan :

> *"Tidak mungkin membuat suatu mesin kalor, yang beroperasi pada suatu siklus, hanyalah mentransformasikan ke dalam usaha semua kalor yang diserapnya dari sebuah sumber".*



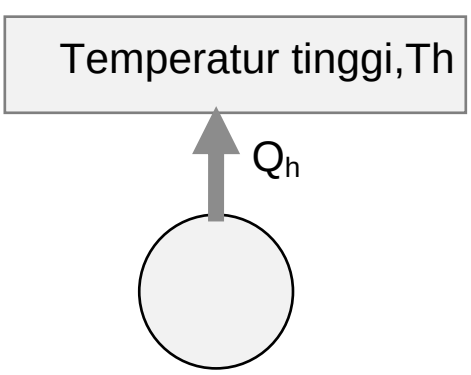
Mesin kalor

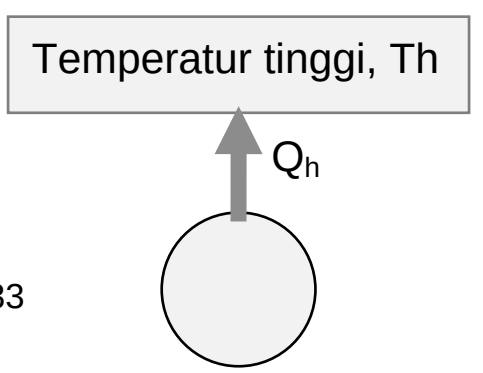


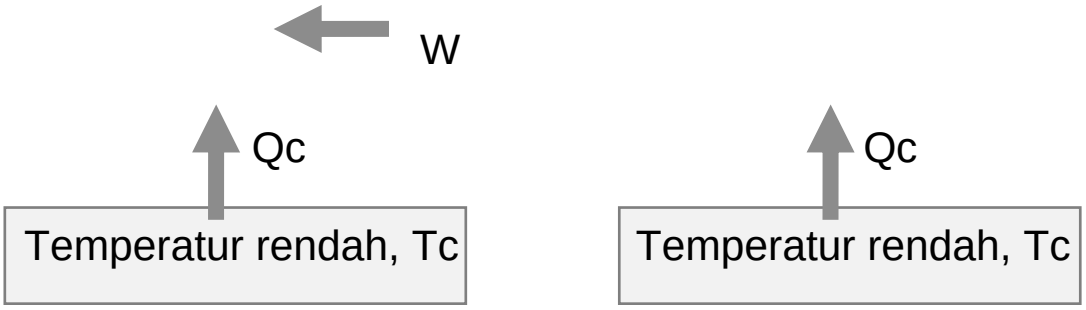
Mesin kalor yang tidak mungkin

Sebuah heat pumps (atau refrigerator), menyerap kalor Qc dari reservoir dingin dan melepaskan kalor $_{Qh}$ ke reservoir panas. Dan ini hanya mungkin terjadi bila ada usaha/kerja yang dilakukan pada sistem. Clausius menyatakan :

"Untuk suatu mesin siklis maka tidak mungkin untuk menghasilkan tidak ada efek lain, selain daripada menyampaikan kalor secara kontinyu dari sebuah benda ke benda lain yang bertemperatur lebih tinggi".







Refrigerator Refrigerator yang tak mungkin

Secara sederhana, kalor tidak dapat mengalir dari objek dingin ke objek panas secara spontan.

9. ENTROPI

Konsep temperatur muncul dalam hukum ke-nol termodinamika. Konsep energi internal muncul dalam hukum pertama termodinamika. Dalam hukum kedua termodinamika muncul konsep tentang *entropi.*

Misal ada proses terbalikkan, quasi-statik, jika dQ adalah kalor yang diserap atau dilepas oleh sistem selama proses dalam interval lintasan yang kecil,

$$dS = dQ/T$$

- Entropi dari alam naik bila proses yang berlangsung alamiah
- Perubahan entropi dari suatu sistem hanya tergantung pada keadaan awal dan keadaan akhir sistem.

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f dQ/T$$

Untuk proses dalam satu siklus perubahan entropi nol $\Delta S = 0$.

- Untuk proses adiabatik terbalikkan, tidak ada kalor yang masuk maupun keluar sistem, maka $\Delta S = 0$. Proses ini disebut proses isentropik.
- Entropi dari alam akan tetap konstan bila proses terjadi secara terbalikkan.

Untuk proses quasi-statik, terbalikkan, berlaku hubungan : $dQ = dU + dW$ dimana $dW = pdV$. Untuk gas ideal, $dU = nc_v\, dT$ dan $P = nRT/V$, oleh karena itu

$$dQ = dU + pdV = nc_v\, dT + nRT\ dV/V$$

bila dibagi dengan T

$$dQ/T = nc_v\, dT/T + nR\ dV/V$$

$$\Delta S = \int dQ/T = nc_v \ln(T_f/T_i) + nR \ln(V_f/V_i)$$