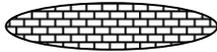


Entropi

91.

Perhatikan diagram kerja P-V. setiap titik pada diagram menggambarkan keadaan seimbang, sistem tertentu



misalkan titik i menggambarkan keadaan seimbang awal dan titik f keadaan seimbang akhir suatu proses

atas definisi proses reversibel (sebenarnya definisi proses kuasistatik) maka : 'titik f selalu dapat dicapai dari titik i melalui suatu jalan (= Proses) reversibel; lagi pula, ada tak berhingga banyaknya jalan reversibel yang dapat menghubungkan titik f dengan titik i.

Misalkan, jalan R adalah salah satu jalan reversibel yang mungkin,

Perubahan suhu T selama proses tidak diketahui secara rinci, hanya diketahui suhu berubah secara reversibel dari nilai semula T_i menjadi T_f .

Misalkan, jalan $W_{irf} = \int_i^f PdV$ adalah usaha luar sistem sepanjang jalan R, maka adalah sama dengan luas 1-R-f- V_f - V_i .

Apabila Q_{irf} adalah perubahan energi dalam dialami sistem, maka menurut hukum ke-1 :

$$Q_{irf} = (U_f - U_i) - W_{irf}$$

Sekarang perhatikanlah jalan reversibel lain yang terdiri atas proses adiabatik (i-a) dan (b-f), yang dihubungkan dengan proses isotermal (a-b). kurva isoterm ini selalu dapat ditemukan sedemikian rupa sehingga luas digaris zig-zag ini sama dengan luas dibawah jalan R tadi

$W_{iabf} = W_{irf}$, sedangkan ΔU adalah tetap ($U_f - U_i$) (mengapa ?), maka hukum ke-1 mengatakan $Q_{iabf} = (U_f - U_i) - W_{iabf}$.

Dari (a) dan (b) dapat disimpulkan : $Q_{iabf} = Q_{irf}$

Dengan kata lain : 'Pada proses reversibel antara dua titik keseimbangan I dan f, selalu dapat ditemukan jalan reversibel terdiri atas adiabat-isoterm-adiabat, sedemikian rupa sehingga kalor yang terlibat dalam kedua jalan itu adalah sama (kedua jalan reversibel tersebut adalah equivalen)

Kebenaran ini oleh Clausius digunakan untuk membuktikan adanya suatu fungsi keadaan, yang kita kenal dengan nama entropi



Perhatikan suatu siklus reversibel sebarang (R) dalam diagram P-V. atas pengamatan diatas, siklus demikian dapat dibagi-bagi atas sejumlah pita, yang masing-masing terdiri atas dua kurva isoterm dan dua kurva adiabat, jadi merupakan siklus carnot. (Inilah sebabnya mengapa siklus carnot disebut siklus dasar)

Pita-pita dapat diambil sedemikian rupa, sehingga luas siklus R sama dengan luas gambar berzig-zag tertutup itu. Dengan kata lain :

'Setiap siklus reversibel apapun bentuknya, dapat dianggap terdiri atas sejumlah siklus carnot

untuk siklus carnot diketahui berlaku $\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$ atau $\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0$, disini

$|Q_1|$ adalah kalor yang masuk selama siklus T_1 , dan $|Q_2|$ adalah kalor yang keluar dari sistem pada suhu T_2 .

Dengan kembali memakai konvensi tanda pada Q, dapat ditulis bahwa

Untuk pita ke-1 : $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = 0$,

Untuk pita ke-2 : $\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_4}{T_4} = 0$, dan seterusnya

Maka untuk siklus ini berlaku :

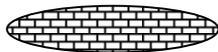
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \dots = 0 \text{ atau } \sum_{j=1}^{2N} \frac{Q_j}{T_j} = 0$$

Disini penjumlahan diambil sebanyak jumlah siklus yang ada, yakni N, jadi ada 2N buah isoterm. Dengan kata lain, penjumlahan diambil sepanjang garis zig-zag tertutup (Merupakan siklus reversibel).

Hasil (9-2) ini dikenal sebagai teorema Clausius : 'Setiap siklus R dapat diganti siklus ber zig-zag'.

Apabila jumlah pita dalam rumus (9-2) diperbanyak (jaringan adiabat-isoterm-adiabat diperhalus), garis tutup zig-zag menjadi kurva kontinyu bertutup : siklus

Rumus (9-2) menjadi



Dalam matematika, pernyataan diatas berarti bahwa $\frac{dQ}{T}$ merupakan diferensial eksal,

yakni : diferensial total suatu fungsi keadaan. Fungsi ini diberi nama entropi sistem dengan lambang S. maka :

$$\left(\frac{dQ}{T} \right)_R = dS \text{ adalah diferensial eksak, hingga}$$

$$\oint_R dS = 0 : \text{Integrasi ds sepanjang siklus reversibel adalah 0}$$

$$\int_R^f dS = S_f - S_i = \Delta S_{if} : \text{integrasi terbatas dS tidak bergantung jalan integrasi, melulu ditentukan oleh titik awal dan titik akhir}$$

Jalan berfikir Clausius :

- Setiap proses R equivalent (ad-iso-ad) karena W dapat dibuat sama. ΔU memang sama, jadi $Q = \Delta U - W$ menjadi sama

- Untuk 1 siklus carnot berlaku $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$. Untuk siklus R yang terdiri atas N

siklus carnot :

$\sum \frac{Q_j}{T_j} \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0$, berarti bahwa $\frac{dQ}{T}$ adalah diferensial eksak $\cong ds$, dimana S

adalah suatu fungsi keadaan.

$$\frac{dQ}{T} = dS(\text{eksak}) \rightarrow \int_i^f dS = \Delta S_{if} = S_f - S_i$$

$$\oint dS = 0$$

Catatan :

- dQ bukanlah diferensial eksak, akan tetapi $\frac{dQ}{T}$ adalah eksak. dalam pada ini faktor $\frac{1}{T}$ disebut faktor pengintegrasi
- berdasarkan penalaran matematik murni, caratheodory juga berhasil membuktikan adanya fungsi entropi.

Kepustakaan

Buchdahl : Am J Phys, Jan 1949

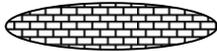
LandsBerg : Rev Mod Phys 28, 363 (1956)

Ketidaksamaan clausius

Apa hasilnya apabila penjumlahan dalam rumus (9.1) diadakan sepanjang siklus yang tidak reversibel ? Ternyata

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} < 0; \text{ atau } \oint \frac{dQ}{T} < 0; \text{ atau } \frac{dQ}{T} < dS$$

Arti



Teorema carnot : Mesin carnot (yang paling mendekati mesin reversibel) adalah mesin yang memiliki η terbesar dibanding dengan mesin-mesin kalor lain."Apabila mesin carnot C dan mesin lain NC dikerjakan antara dua RK yang sama, maka mesin NC memerlukan kalor yang lebih banyak untuk menghasilkan W yang sama"

karena $\eta_c > \eta_{NC}$ atau $\frac{W}{|Q_1|} > \frac{W}{|Q_1'|}$ maka $|Q_1'| > |Q_1|$. Jika ditulis $|Q_1'| = |Q_1| + |q|$, dengan $|q|$

adalah kalor ekstra yang diperlukan mesin NC, maka

$$\text{Untuk mesin C berlaku : } \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0, \text{ dengan konvensi } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \text{ dan}$$

Untuk mesin NC berlaku

$$\frac{|Q_1'|}{T_1} - \frac{|Q_2'|}{T_2} = \frac{|Q_1| + |q|}{T_1} - \frac{|Q_2| + |q|}{T_2} = \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} + |q| \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ yang dengan}$$

konvensi menjadi

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} = \underbrace{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}}_0 + q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = |q| \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ adalah negatif}$$

Jadi untuk siklus NR, diperoleh $\sum \frac{Q_i}{T_i} < 0$ dan $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ Terbukti

Dengan mengingat $\oint_R \frac{dQ}{T} = \oint_R dS = 0$, dapat disimpulkan bahwa untuk proses non-

reverseibel $\frac{dQ}{T} < dS$

Rangkuman

$$\sum_j \frac{Q_j}{T_j} \leq 0; \oint \frac{dQ}{T} \leq 0; \frac{dQ}{T} \leq dS$$

Contoh pemakaian

- Proses reversibel : Mesin Carnot bekerja antara dua RK bersuhu 300 K dan 100 K, dan dalam setiap siklusnya memerlukan kalor sebanyak 180 J

Hitunglah jumlah kalor yang terpakai (dapat diubah menjadi usaha luar)

Jawab

Teorema Clausius : $\sum_j \frac{Q_j}{T_j} = 0$, karena siklus carnot adalah siklus reversibel

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ atau } \frac{180}{300} + \frac{Q_2}{100} = 0, \text{ maka } Q_2 = -\frac{180}{3} = -60 \text{ J}$$

$$\text{hingga } W = |Q_1| - |Q_2| = 180 - 60 = 120 \text{ J}$$

Catatan : Soal dapat diselesaikan dengan pengertian η :

$$\eta = \frac{W}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{W}{180} = 1 - \frac{100}{300} = \frac{2}{3}, \text{ maka } W = 120 \text{ J}$$

- Proses non reverseibel : Suatu sistem berupa batang yang terisolasi dari lingkungan, dipasang antara dua RK. Dalam keadaan seimbang (Keadaan transien) sejumlah kalor Q dari RK-1 masuk ke sistem dan melalui sistem diteruskan masuk ke RK-2
Sistem sendiri tidak mengalami perubahan apapun. Jelaslah proses ini bersifat non-reverseibel. Akan terbukti bahwa teorema clausius berlaku pada proses yang nyata (alamiah) ini.

$$\sum \frac{Q_j}{T_j} = \frac{Q_m}{400} + \frac{Q_k}{200} = |Q| \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{200} \right) = -\frac{|Q|}{400}, \text{ negatif, sesuai dengan teorema}$$

Clausius

9.2

fungsi entropi untuk gas ideal akan diturunkan, berturut-turut $S=S(T,V)$, $S=S(T,P)$ dan $S=S(P,V)$

fungsi entropi untuk gas non-ideal dijelaskan dalam bab IX

$$S=S(T,V)$$

$$\text{Hukum ke-1 : } Q = \Delta U - W$$

$$\text{Hukum ke-1 untuk proses infinitesimal : } dQ = dU - dW$$

$$\text{Hukum ke-1 untuk proses kuasistatik : } dQ = dU + PdV$$

$$\text{Kalau sistem bersifat ideal : } dQ = C_v dT + PdV$$

$$\text{Kalau proses bersifat reversibel : } TdS = C_v(T)dT + PdV \text{ atau } dS = C_v(T)\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

Kasus 9-5 adalah S sebagai fungsi T dan V, namun dalam bentuk diferensial, akan tampak pula bahwa variabel integrasi telah terpisah. Hal ini memudahkan pengintegrasian

Suatu C_v dianggap konstanta (tidak bergantung T), integrasi menghasilkan :

$$\int_{S_0}^S dS = C_v \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \rightarrow S - S_0 = (C_v \ln T + nR \ln V) - (C_v \ln T_0 + nR \ln V_0)$$

dapat disimpulkan :

$$S = C_v \ln T + nR \ln V + \text{konst}$$

$$= \ln(T^{C_v} V^{nR}) + \text{konst} = \ln(T^{C_v} \cdot V^{C_v - C_p})$$

= Fungsi logaritmik dari T dan V

$$S=S(T,P)$$

Fungsi ini dapat kita peroleh dengan cara yang sama seperti diatas, dengan mengingat bahwa hukum ke-1 gas ideal yang mengalami proses infinitesimal reversibel adalah $TdS=C_p(T)dT-VdP$

$$\text{Apabila } C_p \text{ tetapan, diperoleh bentuk } S=\ln(T^{C_p} P^{-C_p} V^C) + \text{konst}$$

Catatan

Hasil ini dapat juga diperoleh dengan menggantikan V dengan P melalui persamaan keadaan gas ideal $PV=nRT$, didalam (9-5A)

Setersunya, $S=S(P,V)$ dapat juga diperoleh dengan menggantikan T dengan P dalam (9-6).

$$\text{Adapun hasilnya } S=\ln(P^c V V^{C_p}) + \text{konst}$$

Diagram T-S atau diagram entropi

Untuk proses reversibel berlaku

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



Untuk proses adiabatik reversibel :

$$dQ=0, \text{ (bahkan } Q=0), \text{ maka}$$

$$dS=0, \text{ atau } \Delta S=0 \text{ dan } S_f=S_i$$

Proses adiabatik reversibel atau proses isentrop dalam diagram T-S digambarkan sebagai garis lurus tegak

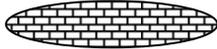
Diagram T-S berupa diagram energi, tepatnya diagram kalor

Mengapa disebut demikian ?

Untuk proses reversibel : $dQ=TdS$ maka $\int TdS = \text{luas dibawah kurva} = Q$, kalor yang terlibat dalam proses

Karena $W = |W_m| - |Q_K|$

Siklus Carnot khususnya mudah digambarkan dalam diagram T-S, karena berupa persegi panjang (atau bujur sangkar), hingga $|Q_m|$, $|Q_K|$, dan W dengan mudah dapat ditentukan/dihitung dengan ilmu ukur



$$\eta = \frac{|W|}{|Q_m|} = \frac{\text{Luas bola}}{\text{Luas bcd'a'}} = \frac{\text{bcd'a'} - \text{adb'a'}}{\text{bcd'a'}} = 1 - \frac{\text{add'a'}}{\text{bcd'a'}} = 1 - \frac{T_2(S_c - S_b)}{T_1(S_c - S_b)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Perubahan entropi pada proses reversibel

Menghitung ΔS (Sistem) pada proses reversibel (I dan f keadaan keseimbangan). Kita akan menghitung perubahan entropi ΔS sistem ideal pada proses reversibel isothermal, isokhorik, isobarik maupun adiabatik, dan menggambarkan proses-proses itu pada diagram T-S

1. Proses adiabatik

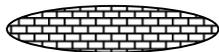


Kalau proses beresifat reversibel : $dQ=TdS$. Karena adiabatik : $dQ=0$, maka $S=\text{Tetap}$. $dS=0$; $\int dS = \Delta S = 0$ atau

Pada diagram T-S, proses adiabatik reversibel (atau proses isentrop) tampak sebagai garis lurus vertikal.

2. Proses isothermal reversibel

Jelaslah bahwa proses isothermal reversibilitas pada diagram T-S tergambar oleh garis lurus mendatar



Adapun perubahan entropi diperoleh dari rumus (9-5) atau rumus (9-6) :

(9-5) : $dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$. Karena $dT=0$, maka $dS = nR \frac{dV}{V}$ atau

$$\Delta S_T = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Jelas :

- Suatu ekspansi isothermal menghasilkan penambahan entropi sistem dan kompresi isothermal menghasilkan pengurangan entropi
- Apabila kita bertolak dari (9-6) : $dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$

$$\Delta S_T = -nR \ln \frac{P_f}{P_i}. \text{ Dapat juga dari (9-10A) dengan penggantian } V = \frac{nRT}{P}$$

3. Proses reversibel

Pada proses ini, $dV=0$ maka (9-5) menghasilkan :

$$dS_v = C_v(T) \frac{dT}{T} \text{ atau } \Delta S_v = \int C_v(T) \frac{dT}{T}$$



Jelas : Apabila C_v tetapan $\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_f}{T_i}$. Bagaimanakah proses isokhorik

tergambar pada diagram T-S ?

Dari atas dapat disimpulkan pada proses isokhorik (C_v tetapan) :

$$S = C_v \ln T \text{ atau } T = \exp\left(\frac{S-a}{C_v}\right) = be^{\frac{S}{C_v}}$$

Maka : proses isokhorik tergambar sebagai kurva eksponen. Kemiringan pada kurva isokhorik ini kita peroleh dari (9-5) :

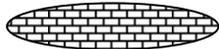
$$\text{Yakni } \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = \frac{T}{C_v}$$

Buktikan sendiri bahwa untuk $V_2 > V_1$, diperoleh kurva yang letaknya lebih rendah.

(Perhatikan hasil 9-10A atau 9-11)

4. Proses isobarik reversibel

Kita bertolak dari (9-6);



$$dS = C_p T \left(\frac{dT}{T}\right) - nR \frac{dP}{P}; \text{ pada proses isobarik } dS_p = C_p(T) \frac{dT}{T} \text{ atau}$$

$$\Delta S_p = \int C_p(T) \frac{dT}{T}$$

Apabila C_p bukan fungsi T, maka $\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$

Maka dapat disimpulkan, pada proses isobarik $A = C_p \ln T + c$

Kemiringan isobar (Diperoleh dari 9-6) : $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}$

- Kalau $P_2 > P_1$, maka isobarnya terletak diatas isobar P_1 .
- Dapatkah anda buktikan : pada diagram T-S, kurva isokhorik lebih suram daripada kurva isobar.

5. Perubahan entropi pada RK

Dengan mengingat sifat RK, bahwa kalor yang keluar maupun masuk RK tidak berlangsung secara isothermal, yakni terjadi pada suhu RK tersebut. Akan tetapi P

dan V_{RK} juga tidak berubah, maka keadaan keseimbangannya tidak pernah terganggu, hingga proses itu selalu bersifat reversibel.

$$\text{Maka berlaku } \Delta S_{RK} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_{RK}} \int dQ = \frac{Q}{T_{RK}}$$

Q disini adalah kalor yang keluar (atau masuk) RK , maka jalor yang masuk (atau keluar sistem), hingga dpat dihitung dengna menggunakan hukum ke-1 diterapkan pada sistem untuk proses tersebut, kemudian tandanya dibalik.

Contoh : Gas ideal berekspansi isothermal pada suhu T_0 . berapakah $(\Delta S)_{RK}$?

Untuk sistem : hukum ke-1 $dQ=CvdT+PdV$

$$dQ = 0 + nRT_0 \frac{dV}{V}, \text{ hingga}$$

$$Q = nRT_0 \int \frac{dV}{V} = nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i}, \text{ maka}$$

$$\text{Untuk RK : } Q = nRT_0 \ln \frac{V_i}{V_f}, \text{ jadi } (\Delta S)_{RK} = nR \ln \frac{V_i}{V_f}, \text{ (negatif)}$$

Karena pada ekspansi $V_f > V_i$, jadi RK menyerahkan sejumlah kalor

6. Perubahan entropi sistem pada perubahan fase

Perubahan fase adalah proses isothermal; ia terjadi pada suhu transisi, selain T yang tidak berubah, biasanya ada lagi satu kordinat yang tidak berubah, biasanya tekanan (perubahan fase pada udara luar). Perubahan entropi yang diderita sistem dihitung dari rumus :

$$(\Delta S) = \frac{Q_{\text{yang terlibat}}}{\text{Suhu transisi}}$$

Contoh : m kg es pad a $T=200$ K dipanasi hingga menjadi uap bersuhu 400 K pada tekanan atmosfer

Diketahui : C_p es= 2100 J/(Kg K) ; C_p uap air = 4200 J/Kg

Llebur es= 330 kJ/Kg; Luap air= 2260 kJ/Kg; C_{puap} air= 2100 J/Kg K

Hitunglah perubahan entropi sistem

Jawab

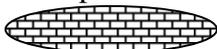
Seluruh proses sini bersifat reversibel. Dengna menganggap campuran es-air-uap air sebafei sistem hidrostatik ideal, maka untuk pemanasan berlaku : (hukum ke-1)

$$TdS=CpdT-VdP \rightarrow dS_p = Cp \frac{dT}{T}$$

Untuk perubahan gase berlaku rumus (9-14) diatas;

$T_f=400$ K adalah lebih tinggi daripada titik didih air, maka es itu tidak hanya mencair, makalah menguap. Proses-proses yang terjadi ialah

- Pemanasan es dari 200 K ke 273 K; pencairan es pada 273 K; pemaanasan air dari 273 ke 373 K; penguapan air pada 373 K, dan pemanasan uap air dari 373 K sampai 400 K. semuanya terjadi secara isobarik.



9.4

Sekarang akan dihitung ΔS sistem, pada proses non-reversibel. Sebagai contoh akan dibahas proses pencampuran (mixing), yakni :

1. Pencampuran dua cairan :
Air (1 Kg) pada suhu 373 K dicampurkan pada air 1 Kg (supaya mudah perhitungannya) bersuhu 1 273 K secara adiabatik dan isobarik.
2. Pencampuran dua gas; :
Gas H₂ pada (P,V,T) dicampurkan dengan gas N₂ pada (P,V,T) yang sama secara adiabatik.

Nyata bahwa kedua proses diatas bersifat non-reversibel, hingga kita cenderung mengatakan bahwa rumus $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ tidak berlaku/tidak dapat digunakan dalam perhitungan.

Tetapi kita perhatikan juga, bahwa keadaan keseimbangan, maka teorema Clausius mengatakan : titik f dicapai dari titik i melalui suatu jalan reversibel, sehingga

$$\Delta S_{if} = \int_i^f \frac{dQ}{T} \text{ dapat digunakan dan karena } dS \text{ adalah suatu fungsi keadaan, maka nilai}$$

integralnya hanyalah ditentukan oleh titik awal dan titik akhir, tidak oleh jalan sebenarnya. dengan kata lain :

'Apabila dalam suatu proses non-reversibel, i dan f merupakan keadaan keseimbangan, maka (dalam menghitung ΔS) jalan non-reversibel tersebut dapat diganti dengan jalan reversibel.

$$\text{Pergantian ini berarti : } \Delta S_{\text{non-rev}} = \Delta S_{\text{Rev}} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f dS = S_f - S_i \text{ . i dan f keadaan}$$

keseimbangan.

Catatan

- Pergantian ini berlaku juga seandainya f saja yang merupakan keadaan keseimbangan, (titik i bukan keadaan keseimbangan) namun secara perhitungan menjadi lebih rumit.
- Apabila kedua keadaan i dan f bukan keadaan keseimbangan, ΔS harus ditentukan dengan cara-cara lain. Inilah bidang 'Non-equilibrium Thermodynamic'
- a. 1 Kg air pada suhu 373 K dicampur dengan 1 Kg air bersuhu 273 K. sistem ideal, Cp tetapan. Berapakah ΔS_{Sistem} kalau pencampuran ini berlangsung adiabatik-isobarik ?

jawab

Jelas keadaan i (sebelum dicampur adalah keadaan keseimbangan; dengan demikian pula keadaan f. jelas pula proses ini non-reversibel.

$$\text{Dengan rumus (9-12) diperoleh : } \Delta S_i = \int_{273}^{323} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{323}{273} \text{ (dengan mudah}$$

dihitung bahwa Tf = 323 K)

$$S_{ii} = \int_{273}^{323} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{323}{273}$$

Maka selisih sistem $\Delta S_{\text{sistem}} = C_p \ln \frac{(323)^2}{(323)(273)} > 0$

- b. Gas H_2 pada (P,V,T) tertentu berada dalam bejana kiri, sedangkan gas N_2 pada (P,V,T) yang sama berada dibagian kanan. Kedua gas dianggap bersifat ideal kalau dinding pemisah dimusnahkan. Peristiwa ini disebut difusi dan disebabkan karena partikel gas memiliki kecepatan (hanyut) sebesar \approx sebesar 1000 m/s. Jelaslah bahwa proses difusi ini adalah non-reversibel tetapi jelas juga bahwa keadaan awal maupun keadaan akhir kedua gas adalah keadaan keseimbangan. Berarti, bahwa dalam menghitung perubahan entropis sistem, kita memakai jalan ganti yang bersifat reversibel. Perhitungannya adalah sebagai berikut :

Untuk H_2 : pada T tetap V bertambah besar, maka dari rumus (9-5)

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \text{ maka}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln 2, \text{ dan untuk } N_2$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln 2 \text{ (benarkah } n_{H_2} = n_{N_2}$$

maka

$$\Delta S_{\text{sistem}} = 2nR \ln 2 > 0$$

9.5

Seperti telah diketahui : Sistem + Lingkungan = Alam Semesta

Apabila perhitungan ΔS dilakukan pada sistem dan juga pada lingkungannya untuk proses reversibel maupun non-reversibel, segera terungkap bahwa :

$$(\Delta S)_{\text{alam}} = \{(\Delta S)_{\text{Sist}} + (\Delta S)_{\text{Lingk}}\} \geq 0 \text{ yang disebut Azas Entropi}$$

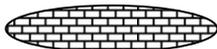
suatu versi perumusan lain, dari azas ini ialah

untuk sistem yang terisolasi dari lingkungan $[(\Delta S)_{\text{Lingkungan}} = 0]$, berlaku

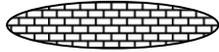
$$(\Delta S)_{\text{Sist}} \geq 0 \text{ Untuk proses reversibel dan nonreversibel}$$

Azas ini sangat penting. Pembuktiannya akan diberikan dengan memperhatikan proses-proses yang ada. Proses ini nyatanya adalah perumusan lain dari hukum ke-2

Ditinjau dari segi reversibilitas, dan keadaan awal dan akhir sistem pertukaran kalor, maka proses-proses yang ada dapat kita golongkan sebagai berikut



- a. Proses reversibel adiabatik
 Proses ini berarti : ada pertukaran kalor antara sistem dan lingkungan yang berlangsung secara reversibel,
 - misalnya terjadi perubahan suhu (misal isokhorik/isobarik)



hal terakhir ini bermakna bahwa diperlukan tak berhingga banyaknya RK yang bersuhu antara T_i dan T_f , lalu sistem berturut-turut dikontakkan pada RK-RK satu demi satu agar berpeluang bertukar kalor perhatikan pertukaran kalor sebanyak dQ_i , maka ini berlangsung pada suhu RK yakni T_j , maka :

$$(dj)_{sist} = + \left(\frac{dQ}{T} \right)_j . \text{ Dilain pihak RK menyerahkan kalor } dQ_j \text{ ke sistem}$$

$$(dsj)_{RK} = - \left(\frac{dQ}{T} \right)$$

$$(dsj)_{alam} = 0 , \text{ maka}$$

$$\Delta S_{alam} = \sum_j (dSj)_{alam} = 0$$

- misalnya tidak terjadi perubahan suhu : proses reversibel isothermal (9.3.2)
 b. Proses reversibel adiabatik, misalnya kompresi atau ekspansi

Jelas bahwa disini berlaku : $(\Delta S)_s = \int \frac{dQ}{T} = 0$, (karena sistem tidak menerima/melepas kalor $dQ=0$)

$$(\Delta S)_{RK} = \frac{Q}{T_{RK}} = 0 \text{ karena } Q=0$$

maka

$$(\Delta S)_{alam} = 0$$

kesimpulan : pada proses-proses reversibel, $(\Delta S)_{alam} = 0$

- c. Proses-proses non-reversibel, non-adiabatik antara dua keadaan kesetimbangan
 - Pada cairan kendal diadakan W, yang berubah menjadi Q. Q kemudian meninggalkan sistem ke RK, sehingga keadaan sistem tidak berubah. Ini proses non-reversibel, sebab kebalikannya akan berarti : RK melepas Q yang kemudian oleh sistem dapat diubah menjadi W seluruhnya. Ini jelas dilarang hukum ke-2 : jadi tak mungkin terjadi

Gambar

$(\Delta S)_{sistem} = 0$, karena keadaan sistem tidak berubah

$$(\Delta S)_{Lingkungan} = \frac{Q}{T_{RK}}, \text{ yang positif}$$

menjadi

$$(\Delta S)_{alam} = \frac{Q}{T_{RK}} > 0$$

W masuk, Q keluar

- Keluar masuk sistem, dan meninggalkannya lagi tanpa mengubah keadaan sistem $(\Delta S)_{Sist} = 0$, karena sistem tidak mengalami perubahan

$$(\Delta S)_{RK-1} = -\frac{|Q|}{T_2}, \text{ negatif karena kalor dair RK-1}$$

$$(\Delta S)_{RK-2} = +\frac{|Q|}{T_2}, \text{ positif karena kalor mask ke RK-2}$$

menjadi

$$(\Delta S)_{Alam} = -|Q| \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] > 0$$

- d. Proses-proses non-reversibel, adibaatik, antara dua keseimbangan

- Isobarik : pada cairan kental diadakan W luar, yang berubah menjadi kalor

$$(\Delta S)_{Sist} = \int_i^f \frac{dQ}{T}; \text{ menurut hukum ke-1 (dimisalkan sistem ideal);}$$

$$dQ = C_p dT - V dP = C_p dT$$

Kalau proses duangga berlangsung pada P tetap

$$dQ = C_p \int_i^f \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$(\Delta S)_{Ling} = 0, \text{ karena adiabatik maka : } (\Delta S)_{Alam} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} > 0$$

- Ekspansi gas ideal. Proses ini berlangsung non-reversibel, adiabatik, dan keadaan awal serta keaddan akhirnya berupa keadaan keseimbangan

$$(\Delta S)_{Sist} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \text{menurut hukum ke-1 } (\Delta S)_{Sist} = \int_i^f \left[C_v(T) + nR \frac{dV}{V} \right]. \text{ Kalau}$$

sistem dianggap ideal; $(\Delta S)_{Sist} = nR \frac{V_f}{V_i}$, yang jelas > 0

$$(\Delta S)_{Ling} = 0, \text{ karena adiabatik maka : } (\Delta S)_{Alam} = C_p \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

proses-proses non reversibel, adiabatik, yang berlangsung antara dua keadaan keseimbangan, selalu menghasilkan $(\Delta S)_{alam} > 0$, seperti digambarkan oleh kedua contoh diatas. Bukti umumnya adalah sebagai berikut :

Gambar

Perubahan entropi sistem antara dua keadaan seimbang pada proses non-reversibel, kita hitung melalui proses reversibel antara kedua titik keseimbangan yang sama.

Yang harus dibuktikan ialah $(\Delta S)_{alam} > 0$ untk proses I-f, yang non-reverseibel. Karena titik I dan f adalah titik keseimbangan, maka titik i selalu dapat dicapai dari titik f melalui jalan yang reverseibel, maka melalui jalan-jalan reverseibel f-k (=adiabatik), ke-j (isotermik) dan j-i (adiabatik).

Dengan demikian kita peroleh suatu siklus non-reverseibel ifkji. Perubahan entropi sistem selama siklus adalah :

$$(\Delta S)_{fk} = 0, \text{ karena jalan adiabatik. Maka } S_k = S_f.$$

$$(\Delta S)_{kj} = S_j - S_k \text{ atau } = S_j - S_f$$

$$(\Delta S)_{ji} = 0, \text{ karena adiabatik maka } S_j = S_i.$$

$$(\Delta S)_{fkji} = S_j - S_f \text{ atau } = S_i - S_f. \text{ Untuk seluruh siklus :}$$

$$(\Delta S)_{siklus} = (\Delta S)_{fkji} + (\Delta S)_{if} = \text{Haruslah nol. Maka}$$

$$(\Delta S)_{if} = -(\Delta S)_{fkji} = -(S_i - S_f) = S_f - S_i$$

Kesimpulan :

Kita telah berhasil menghitung (ΔS) pada proses non-reversibel, dengan menghitung (ΔS) untuk proses reverseibel antara dua titik keseimbangan yang sama

$$(\Delta S)_{sist} = S_f - S_i$$

$(\Delta S)_{alam} = S_f - S_i$. Bagaimanakah tandanya ? Kita lihat bahwa sepanjang siklus fkji, hanya pada cabang kj terdapat pertukaran kalor.

$Q_{kj} = T(S_j - S_k) = T(S_i - S_k) = T(S_i - S_f)$, karena isotermik. Kita lihat bahwa selama siklus fkjif, pada sistem dilakukan kerja W , yang positif.

Karena W positif, maka $S_f > S_i$, yang berarti $(\Delta S)_{alam} > 0$

Kesimpulan

Pada proses-proses nonreversibel $(\Delta S)_{alam} > 0$

Pemakaian azas entropi

Azas entropi dapat dipakai dalam penyelesaian soal-soal tertentu.

- Teorema carnot

Mesin carnot (yang merupakan mesin yang paling mendekati reversibel) memiliki efisiensi tertinggi, diantara mesin-mesin lain yang dikerjakan antara dua RK yang sama.

Gambar

Mesin kalor bekerja antara RK-1 yang bersuhu T_1 dan RK-2 yang bersuhu T_2 .

mesin menyerap kalor $|Q|$ dan menghasilkan sejumlah usaha $|W|$. Buktikan

bahwa efisiensi mesin itu adalah terbesar, apabila ia mesin carnot.

Bukti : $\text{alam} = \overbrace{\text{RK} - 1}^{\text{Lingkungan}} + \overbrace{\text{RK} - 2 + \text{Mesin}}^{\text{Sistem}}$

$$(\Delta S)_{\text{RK-1}} = -\frac{|q|}{T_1}, \text{ karena kalor keluar daripadanya suhu } T_1.$$

$$(\Delta S)_{\text{RK-2}} = -\frac{|Q| - |W|}{T_2}. \text{ (energi sebesar } |Q| - |W| \text{ masuk pada } T_2.$$

$$(\Delta S)_{\text{mesin}} = 0 \text{ karena bersiklus}$$

$$(\Delta S)_{\text{alam}} = -\frac{|Q| - |W|}{T_2} - \frac{|Q|}{T_1} \geq 0$$

Maka $|W| \leq |Q| \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, jadi $|W|_{\text{maks}} = |Q| \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = Q \eta_{\text{Carnot}}$

Bandingkan bukti ini dengan bukti pada (8.2.v), dimana digunakan mesin kalor dan mesin pendingin dsambung menjadi satu.

- Minimal cost estimation mesin pendingin

Gambar

Mesin pendingin yang mendinginkan benda B yang semula bersuhu T_1 menjadi T_2 , memerlukan usaha $|W|$. Kita ingin menghitung $|W|_{\text{min}}$ yang diperlukan

Jawab

Misalkan setelah B didinginkan sampai suhu T_2 , kalor sebesar $|Q|$ telah keluar daripadanya, dan entropinya berubah dari S_i menjadi S_f yang lebih kecil.

Alam = Benda + RK + Sistem

$$(\Delta S)_{\text{Benda}} = S_f - S_i \text{ (negatif)}$$

$$(\Delta S)_{\text{mesin}} = 0 \text{ karena bersiklus}$$

$$(\Delta S)_{\text{RK}} = \frac{|Q| + |W|}{T_1} + (S_f - S_i) \geq 0 \text{ atau } |W| \geq T_1(S_i - S_f) - |Q|, \text{ jadi}$$

$$|W|_{\text{min}} \geq T_1(S_i - S_f) - |Q|$$

S_i dan S_f dari daftar entropi material, $|Q|$ ditentukan/dihitung menurut prosesnya.

$|W|$ adalah energi minimal yang harus dibiayai.

Catatan :

Kalau faktor waktu diperhitungkan, misalnya pendinginan tersebut tercapai dalam waktu lima detik, maka daya rata-rata yang harus dimiliki mesin itu secara minimal ialah

$$\bar{P}_{\text{min}} = \frac{|W|_{\text{min}}}{t}$$

9.6

Sehingga kini entropi adalah suatu besaran yang cukup abstrak. Bukan besaran yang nyata seperti, misalnya, tekanan P, Volum V atau suhu T. kita hanya tahu, bahwa entropi adalah besaran yang berubah niainya, apabila sistem mengalami proses non-adiabatik tertentu, dan perubahan ini tidak dapat diukur langsung, harus dihitung.

Untuk mendapatkan pengertian yang lebih nyata tentang apa entropi itu, kita ikuti karya bolzmann.

Sudah diketahui, bahwa semua proses alam bersifat spontan, dan non-reversibel. Juga diketahui bahwa proses-proses demikian entropi alam selalu naik.

Gambar

Perhatikan sistem berupa gas dalam bejana. Kita perhatikan gas itu dari segi ketidakteraturan partikel-partikelnya.

Dari teori kinetik gas diketahui, bahwa laju v molekul gas dalam keadaan seimbang tidaklah sama, tetapi memiliki suatu distribusi, yakni distribusi maxwell-boltsmann, yang mneyatkan adanya molekul yang cepat dan ada molekul yang lambat

Kita tahu, bahwa molekul-molekul gas bergerak dengan acak sangat tidak teratur \bar{v} nya, maupun posisinya. Tidak tampak ketertiban dalam gas. Kita tidak mendapatkan bahwa molekul-molekul cepat, misalnya, berada disuatu sudut bejana, dan molekul-molekul lambat berada disudut yang lain; kita tidak emenmukan ketertiban demikian. Kalau toh kita dapatinya pada sesuatu saat, maka dengan spontan keaaan tertib ini akan berubah menjadi pencapuran molekul cepat lambat dengan sempurna (dan segera). Jadi. Apapun ketertiban yang semula ada, akan segera musnah, dan terjadilah suatu keadaan yang sangat tidak tertib, dan keadaan demikian ini dapat bertahan = merupakan keadaan keseimbangan=keadaan stabil, jadi tidak berubah lagi, tanpa adanya gangguan dari luar. Rupa-rupanya ada hubungan antara bertambahnya entropi (S) dengan bertambahnya ketidaktertiban disorder) $S \approx D$

Dalam mekanika statistik diturunkan, bahwa ketidaktertiban molekul (D) dalam gas berbanding dengan probabilitas (P) mendapatkan molekul disesuatu tempat dengan sesuatu kecepatan tertentu

Berarti keadaan yang menunjukkan ketidaktertiban yang semakn besar, semakin besar pula kemungkinannya kita jumpai. Maka $D \approx P$.

Jadi $S \approx D \approx P$, atau $S \approx P$, dan Boltzman menemukan :

$$S \approx k \ln P$$

Atas pertimbangan dimensi, kita lihat bahwa koefesien perbandingan k tidak lagi lain adalah konstanta Boltzmann

Ilustrasi :

Perhatikan sistem terdiri atas empat keping uang

Kita cari P = Probabilitas menemukan sesuatu susunan dengan ketaidaktertiban tertentu.

| Susunan x yang mungkin | Gambarannya | $P(x)$ | Ketertiban | $S=k \ln P$ |
|------------------------|--|--------------|----------------------|----------------------------|
| 1. $x = 4$ G | GGGG GGGA;GGAG;GAGG;AGGG | 1/16 4/16 | Tertib sekali | $S_1 = k \ln \frac{1}{16}$ |
| 2. $x = 3$ G | GGAA;GAGA;AGGA;AAGG;AGAG;GAAG GAAA;AGAA;AAGA;AAAG | 6/16 4/16 | Tak tertib Tidak | $S_2 = k \ln \frac{4}{16}$ |
| 3. $x = 2$ G | AAAA | 1/16 | tertib sekali | $S_3 = k \ln \frac{6}{16}$ |
| 4. $x = 1$ G | | | Tak tertib Tertib | $S_3 = k \ln \frac{4}{16}$ |
| 5. $x = 0$ G | | | sekali | $S_5 = k \ln \frac{1}{16}$ |

Tanpak : susunan ke-3 yang paling tidak tertib, memiliki entropi yang paling besar.