Lanjutan bab 11

1.4

a. $TdS = C_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = C_V dT + \frac{T}{K_T} dV$

Penurunannya :

Anggap S=S(T,V), maka untuk proses infinitesimal $ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

Ingat : $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V$ untuk proses reversibel dan dari M-3 : $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$,

yang setelah diisikan menghasilkan : $dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$

Pemakaiannya :

- Artinya : Kalau dari suatu sistem Cv=f(TV) dan persamaan keadaan diketahui, S=S(TV) diketahui pula
- Untuk proses non-reversibel berlaku tanda TdS>…..
- Rumus diatas memungkinkan kita menghitung ΔS pada proses isotermik atau isokhorik reversibel, menghitung ΔT pada proses isentrop atau isokhorik reversibel, ataupun ΔV pada proses isentrop atau isotermik reversibel.
- Bahkan menghitung kalor pada proses isotermik atau isokhorik reversibel, ada Cv dan persamaan keadaan sistem diketahui (lebih-lebih sebagai fungsi T dan V)

Contoh : 1 Mol gas van der walls dikompressi secara isotermik, hingga volumnya tingga separo dari volume semula; hitunglah kalor yang terlibat dalam proses ini.

$$Tds = C_V \underbrace{dT}_{0} + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

Untuk gas Van Der Walls : $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, maka :

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$ maka $Q_{T_0} = \int_i^f TdS$ (karena proses bersifat isotermik reversibel) =

$RT = \int_i^f \frac{dV}{V-b} = RT_0 \frac{V_f - b}{V_i - b} = RT_0 Ln\frac{1}{2}$ = negatif, berarti sistem mengeluarkan kalor.

Bagaimana QT_0 untuk gas ideal ?

- Apabila diterapkan pada gas ideal, rumus TdS tersebut menjadi TdS = C_vdT + PdV (bujktikan sendiri).

Catatan :

Rumus seperti (11.3) menyatakan bahwa fungsi yang diferensialnya terdapat dalam ruas kiri, dinyatakan sebagai fungsi T dan V, maka dapat diintegrasikan apabila C_v dan $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ diketahui sebagai fungsi T dan V. Integrasik akan dapat berlangsung segera. Tetapi, apabila Cv dan atau $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ tidakdiketahui sebagai funsi T dan V, peneylesaian integralakan lebih sukar/panjang, karena variabel perlu dialihkan dahulu.

Besaran seperti $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ meliputi koordinat P,V dan T maka dapat diketahi dari persamaan keadaan.

b. $TdS = Cp\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = CpdT - T\beta_p VdP$

Penurunannya :

S=S(T,P), maka $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$, dan $TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$

Ingat : $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_p$ dan dari M-4 : $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, maka

$TdS = CpdT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$

Pemakaian : diperlukan informasi tentang Cp dan persamaan keadaan sistem, lebih-lebih sebagai fungsi T dan P.

- Kalor yang terlibat dalam $\frac{\text{kompresi}}{\text{ekspansi}}$ isotermik pada To :

  $Q_{T_0} = T_0\int_i^f dS = -T_0\int_i^f \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$ dengan $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ iambil dari persamaan keadaan.

- Kalor yang terlibat dalam $\frac{\text{Pemanasan}}{\text{pendinginan}}$ isobarik pada P_0 :

  $Q = \int_i^f C(T.P)dT$

- Proses isentropik : $\int_i^f Cp\frac{dT}{T} = \int_i^f \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$; dengan rumus ini kita dapat menghitung perubahan T pada proses isentrop dimana tekanan dinaikkan/diturunkan, atau kita dapat menghitung perubahan tekanan yang terjadi pada proses isentrop dimana suhu sistem dinaikkan/diturunkan.
- Apabila pada sistem ideal rumus (11.4) diatas menjadi TdS = C_PdT-VdP
- Rumus (11.4) memberi informasi tentang S=S(P,T)

Contoh : sejumlah raksa bersuhu 273 K. tekanan luarnya diperbesar dari 0 atm menjadi 1000 atm secara isotermik (reversibel). Kalau V = 15 mL, β = 178 x 10^{-6} 1/K, dan K = 3,88 x 10^{-6} 1/atm, tentukanlah jumlah kalor yang terlibat dalam proses ini, dan tentujkan juga usaha yang harus dilakukan.

Karena isotermik reversibel, maka T_0dS = dQ = $-T_0\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP.$

$QT_0 = -T_0\int V\beta dP$. Dengan menganggap bahwa volume raksa hanya sedikit sekali berubah,

maka $QT_0 \approx -T_0\, v\beta(P_{akhir}-P_{awal})$

QT_0 = -(173 K)(15x10^{-6})(1000 atm)(1.01 x 10^5 Pa/atm)(178x10^{-6} K^{-1}) = -73,7 J (Kalor ini keluar sistem)

Kitqa dapat mengerti bahwa kalor ini keluar, karna benda ditekan, menerima energi mekanis, hingga menjadi panas. Tetapi karena proses berlangsung isotermik, maka kalor ini harus keluar.

$WT_0 = -\int PdV$, yang dapat dihitung kalau persamaan keadaan sistem diketahui, karena bukan demikian halnya, maka diadakan perubahan sebagai berikut :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$ untuk proses isotermik menjadi

$$dV_{T_0} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = -\,PA\,dP$$ maka :

$$W_{T_0} = +\int_i^f PVk\,dP \approx +Vk\int_i^f PdP = +Vk\,\frac{1}{2}\left(P_f^{\;2} - P_i^{\;2}\right)$$

=+(15x10^{-6}m^3)3,88x10^{-6} 1/atm)1/2(1000atm)^2(1,01x10^5 Pa/atm) = +2,94 J.

Dalam percobaan ini, kita masukkan 2,94 J ke dalam sistem, sistem kemudian mengeluarkan 73,7 J, maka menurut hukum ke-1, energi dalam sistem telah berkurang sebanyak (73,7-2,94) J = 70,76 J

c. $$\mathrm{TdS} = \mathrm{Cp}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{P} \mathrm{dV} + \mathrm{Cv}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{V} \mathrm{dP} = \frac{\mathrm{Cp}}{\beta \mathrm{V}}\mathrm{dV} + \frac{\mathrm{Cv}}{\beta}\mathrm{dP}$$

Penurunannya adalah

S=S(V,P) maka $\mathrm{dS} = \left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{P} \mathrm{dV} + \left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{V} \mathrm{dP} = \mathrm{Pakai\ aturan\ rantai}$, maka

$$\mathrm{TdS} = \mathrm{T}\left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{P}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{P} \mathrm{dV} + \mathrm{T}\left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{V}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{V} \mathrm{dP}$$

Maka : $\mathrm{TdS} = \mathrm{Cp}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{P} \mathrm{dV} + \mathrm{Cv}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{V} \mathrm{dP}$

Pemakaian :

- Untuk gas ideal berlaku : $\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{P} = \frac{\mathrm{p}}{\mathrm{nR}} = -\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{V}}$, dan $\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{V} = \frac{\mathrm{p}}{\mathrm{nR}} = -\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{P}}$, maka rumus (11.5) menjadi $\mathrm{TdS} = \mathrm{CpT}\frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{V}} + \mathrm{CvT}\frac{\mathrm{dP}}{\mathrm{P}}$ atau $\mathrm{dS} = \mathrm{Cp}\frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{V}} + \mathrm{Cv}\frac{\mathrm{dP}}{\mathrm{P}}$
- Rumus (11.5) diatas dipakai dalam soal menyangkut perubahan volum dan atau perubahan tekanan pada proses isontrop ataupun non-isentrop