

11.1

Seperti telah diketahui, termodinamika adalah ilmu yang pengembangannya seluruhnya didasarkan hasil eksperimentasi : ia meru-ppakan ilmu pengetahuan eksperimental.

Karena itu, penting bagi kita mengetahui besaran-besaran mana yang dapat kita peroleh secara langsung dari eksperimen dengan mengadakan berbagai pengukuran.

1. Tekanan (P), Volume(V), Suhu (T)
2. koefisien muai isobarik B dan kompreibilitas isotermik k
3. kapasitas kalro isobarik Cp dan gama

Untuk mengetahui berbagai fungsi keadaan termodinamika (S,Y,H,F,G), ungkapan matematik/teoritik tentang diferensial parsialnya akan selalu dinyatakan dalam besaran-besaran eksperimental diatas agar dengan demikian, ramalan teori dapat diuji kebenarannya melalui eksperimen/pengukuran.

Bab terakhir ini mencoba mengungkapkan hal-hal seperti ini secara lengkap.

Contoh : Informasi tentang persamaan keadaan $U=U(T,V)$ kita peroleh dari eksperimen, dengan mengukur beta, k dan p suatu sistem, karena dalam teori dapat diperoleh ungkapan :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{T\beta}{k} - p$$

11.2

sudah diketahui, bahwa apabila antara besaran X,Y,Z terdapat hubungan tertentu, maka :

- $f(X,Y,Z) = 0$ yang berarti $x = x(y,z)$ atau $y = y(x,z)$ atau $z = z(x,y)$
- $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$
- $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$
- Kalau $z = z(x,y)$ $dz = M(x,y)dx + N(x,y)dy$ dan $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$

Sekarang : kalau antara x,y,z dan K terdapat hubungan bahwa setiap besaran itu dapat dinyatakan sebagai fungsi dua besaran lain, yang mana saja, dan berlaku :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_K \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_K \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_K = +1$$

Bukti

Misalkan : $x = x(K,y)$, maka $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)_Y dK + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_K dy$ dan $y = y(K,z)$, maka

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial K}\right)_z dK + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_K dz$$

Isikan dy ke dalam dx diatas, maka diperoleh :

$$dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)_Y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_K \left(\frac{\partial y}{\partial K}\right)_z \right] dK + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_K \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_K dz, \text{ yang berarti } x = x(K,z) \text{ maka}$$

dapat ditulis :

$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)_Y dK + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_K dz$, hingga dapat disimpulkan :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_K \left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)_Y = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_K \text{ atau } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_K \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_K \left(\frac{\partial z}{\partial K}\right)_K = +1 \text{ disamping}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)_Y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_K \left(\frac{\partial y}{\partial K}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)_z \text{ tidak dipakai.}$$

Kita sudah kenal ke-4 potensial termodinamika beserta definisinya sebagai berikut : U; H = U + pV ; F = U – TS dan G = H – TS dan masing-masing mempunyai koordinat alamnya :

Diferensial totalnya adalah :

$$dU = T dS - PdV \quad U = U(S,V)$$

$$dH = T dS + VdP \quad H = H(S,P)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad F = F(T,V)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad G = G(T,P)$$

Cara mengingatnya adalah sebagai berikut :

Isikan huruf pertama kata-kata dalam kalimat : ‘Good physicist Have Studied Under Very Fine Teachers’ pada setiap sudut gambar. Empat potensial terdapat pada ke-4 sudut bujur sangkar, dan koordinat alamnya berada ditempat tetangga terdekatnya.

Pakai tanda ‘plus’ untuk tetangga disebelah kanan dan sebelah atas, sedangkan tanda minus untuk tetangga disebelah kiri dan sebelah kanan.

Ke-4 diferensial total potensial termodinamika merupakan diferensial eksak. Buktikan ini untuk gas ideal !

Maka memenuhi syarat Euler. Apabila syarat ini kita terapkan, terdapatlah hubungan yang dikenal sebagai hubungan Maxwell :

$$\text{Dari } dU \text{ diperoleh : } -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{\beta_s V}$$

$$\text{Dari } dH \text{ diperoleh : } \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{k_s}{\beta_s}$$

$$\text{Dari } dF \text{ diperoleh : } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\beta_T}{k_T}$$

$$\text{Dari } dG \text{ diperoleh : } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\beta_P V$$

Catatan :

- Ciri bahwa sesuatu diferensial parsial memenuhi hubungan Maxwell : Variabel tidak bebas apabila dikalikan dengan variabel yang dimatikan, menghasilkan dimensi ‘energi’ yakni TS dan PV

- Masing-masing hubungan diatas dapat dinyatakan dalam besaran-besaran yang mudah diukur dari eksperimen
- Hubungan maxwell ini dapat dilihat sebagai cara untuk dapat beralih variabel