



MODUL KIMIA DASAR ANORGANIK
KES 202 (KJ010)

Materi Pertemuan 12
Konsep Dasar Termodinamika 1

Disusun Oleh:
Reza Fadhillah, S.TP., M.Si

UNIVERSITAS ESA UNGGUL
2018

Tinjauan Makroskopik-Mikroskopik dan Sistem Termodinamika

A. DEFINISI DAN APLIKASI THERMODINAMIKA

Termodinamika adalah ilmu tentang energi, yang secara khusus membahas tentang hubungan antara energi panas dengan kerja. Seperti telah diketahui bahwa energi di dalam alam dapat terwujud dalam berbagai bentuk, selain energi panas dan kerja, yaitu energi kimia, energi listrik, energi nuklir, energi gelombang elektromagnet, energi akibat gaya magnet, dan lain-lain. Energi dapat berubah dari satu bentuk ke bentuk lain, baik secara alami maupun hasil rekayasa teknologi. Selain itu energi di alam semesta bersifat kekal, tidak dapat dibangkitkan atau dihilangkan, yang terjadi adalah perubahan energi dari satu bentuk menjadi bentuk lain tanpa ada pengurangan atau penambahan. Prinsip ini disebut sebagai prinsip konservasi atau kekekalan energi. Prinsip termodinamika tersebut sebenarnya telah terjadi secara alami dalam kehidupan sehari-hari. Bumi setiap hari menerima energi gelombang elektromagnetik dari matahari, dan di bumi energi tersebut berubah menjadi energi panas, energi angin, gelombang laut, proses pertumbuhan berbagai tumbuh-tumbuhan dan banyak proses alam lainnya.

Proses di dalam diri manusia juga merupakan proses konversi energi yang kompleks, dari input energi kimia dalam makanan menjadi energi gerak berupa segala kegiatan fisik manusia, dan energi yang sangat bernilai yaitu energi pikiran kita. Dengan berkembangnya ilmu pengetahuan dan teknologi maka prinsip alamiah dalam berbagai proses termodinamika direkayasa menjadi berbagai bentuk mekanisme untuk membantu manusia dalam menjalankan kegiatannya. Mesin-mesin transportasi darat, laut, maupun udara merupakan contoh yang sangat kita kenal dari mesin konversi energi, yang merubah energi kimia dalam bahan bakar atau sumber energi lain menjadi energi mekanis dalam bentuk gerak atau perpindahan di atas permukaan bumi, bahkan sampai di luar angkasa. Pabrik-pabrik dapat memproduksi berbagai jenis barang, digerakkan oleh mesin pembangkit energi listrik yang menggunakan prinsip konversi energi panas dan kerja. Untuk kenyamanan hidup, kita memanfaatkan mesin air conditioning, mesin pemanas, dan refrigerators yang menggunakan prinsip dasar termodinamika. Beberapa aplikasi dari termodinamika khususnya dalam rekayasa teknik disajikan dalam Tabel 1.1 berikut ini.

Aplikasi termodinamika yang begitu luas dimungkinkan karena perkembangan ilmu termodinamika sejak abad ke-17 yang dipelopori dengan penemuan mesin uap di Inggris, dan diikuti oleh para ilmuwan termodinamika seperti Willian Rankine, Rudolph Clausius, dan Lord Kelvin pada abad ke-19. Pengembangan ilmu termodinamika dimulai dengan pendekatan mikroskopik, yaitu sifat termodinamis didekati dari perilaku umum partikel-partikel zat yang menjadi media pembawa energi, yang disebut pendekatan termodinamika klasik. Pendekatan tentang sifat termodinamis suatu zat berdasarkan perilaku kumpulan partikel-partikel disebut pendekatan mikroskopis yang merupakan perkembangan ilmu termodinamika modern, atau disebut termodinamika statistik. Pendekatan

Tabel 1.1 beberapa aplikasi termodinamika
Cakupan dari Aplikasi termodinamika

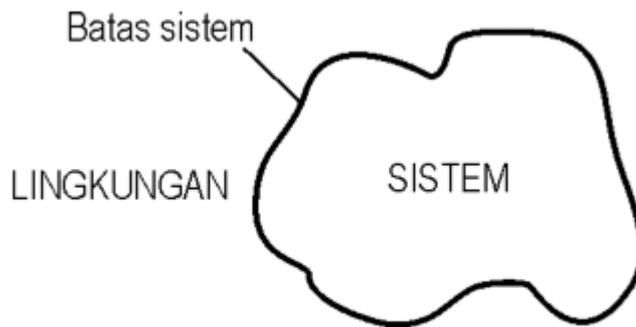
Mesin automotif
Turbin
Pompa, Kompresor
Pembangkit tenaga nuklir, uap
Sistem pendorong pesawat terbang dan roket
Pemanas, ventilasi dan AC
Sistem pembakaran
Sistem energi alternatif:
Piranti termoelektrik dan termionic
Pembangkit tenaga sel surya
Sistem Geotermal
Pembangkit tenaga angin
Aplikasi Biomedis:
Sistem life-support
Organ buatan (artifisial)

termodinamika statistik dimungkinkan karena perkembangan teknologi komputer, yang sangat membantu dalam menganalisis data dalam jumlah yang sangat besar.

B. TINJAUAN MAKROSKOPIK DAN MIKROSKOPIK

1. Tinjauan Makroskopik

Di dalam menganalisis situasi-situasi fisika, maka kita biasanya memusatkan perhatian kita pada suatu bagian materi yang kita pisahkan di dalam pikiran kita dari lingkungan luarnya. Kita menamakan bagian seperti itu adalah sistem. Segala sesuatu di luar sistem tersebut yang mempunyai pengaruh langsung kepada sifat sistem tersebut dinamakan lingkungan. Batas antara sistem dengan lingkungannya disebut batas sistem (boundary), seperti terlihat pada Gambar 1.1. Dalam aplikasinya batas sistem merupakan bagian dari sistem maupun lingkungannya, dan dapat tetap atau dapat berubah posisi atau bergerak.



Gambar 1.1. Hubungan sistem, batas sistem dan lingkungan

Ketika suatu sistem telah dipilih, langkah selanjutnya adalah mendeskripsikan karakter atau sifat-sifat yang berhubungan dengan sistem atau interaksinya dengan lingkungan. Seperti yang telah disebutkan dalam perkembangan ilmu termodinamika di atas, secara umum ada dua tinjauan yang kita ambil yakni tinjauan mikroskopik dan tinjauan makroskopik. Tinjauan mikroskopik meliputi variabel atau sifat dari suatu sistem yang didekati dengan ukuran manusia yang lebih besar sedangkan tinjauan makroskopik meliputi sifat dari sistem yang didekati dengan ukuran molekul yang lebih kecil.

Jika kita ambil suatu sistem yang berisi sebuah silinder dalam mesin mobil. Analisa kimia akan menjelaskan tentang pencampuran hidrokarbon dengan udara sebelum dibakar, dan campuran setelah terjadi pembakaran yang menghasilkan produk hasil pembakaran yang memiliki ikatan kimia yang baru. Pernyataan dari segi kimiawi ini menjelaskan tentang massa dan komposisi dari sistem. Pada suatu saat sebuah sistem dapat dijelaskan lebih lanjut, misalkan aspek volume, di mana volume akan berubah-ubah sesuai dengan gerakan piston. Volume dari silinder dapat dengan mudah diukur dan dicatat dengan otomatis dalam laboratorium dengan cara memasang perangkat pada piston tersebut. Besaran lain yang sangat diperlukan dalam menjelaskan sistem ini adalah tekanan gas dalam silinder.

Setelah terjadi pembakaran campuran (bahan bakar minyak dan udara), tekanan akan menjadi besar, sebaliknya setelah terjadi ledakan dalam ruang pembakaran tekanan akan menjadi kecil. Dalam laboratorium pengukur tekanan akan digunakan untuk mengukur dan mencatat perubahan tekanan selama mesin bekerja. Akhirnya, ada satu lagi besaran yang tak boleh diabaikan dalam menjelaskan mesin yang bekerja tersebut. Besaran tersebut adalah temperatur (suhu), sebagaimana kita lihat, besaran ini dapat kita ukur sebagaimana besaran massa, volume dan tekanan. Kita telah dapat menjelaskan sistem dalam silinder dalam mesin kendaraan, dengan besaran masa, komposisi, volume, tekanan dan suhu. Besaran tersebut merujuk pada sesuatu dengan skala yang besar atau kumpulan sifat, dari suatu sistem yang memberikan penjelasan secara makroskopik, sehingga bisa juga disebut kuantitas makroskopik.

Untuk sistem lain selain gas seperti tegangan tali, bahan dielektrik, batang paramagnetik dan besaran yang berbeda haruslah disesuaikan untuk dapat memberikan penjelasan makroskopik dari sistem tersebut; akan tetapi kuantitas makroskopik secara umum memiliki sifat sebagai berikut.

1. Tidak mengandung asumsi khusus menyangkut struktur materi, medan, atau radiasi.
2. Mendeskripsikan sistem secara sederhana (memerlukan sedikit karakter dalam memberikan penjelasan).
3. Bersifat sangat mendasar, dapat dirasakan oleh indera.
4. Bersifat umum dan dapat diukur secara langsung.

Singkatnya, penjelasan secara mikroskopik dari suatu sistem mengandung beberapa sifat umum yang dapat diukur yang dimiliki oleh sistem tersebut. Termodinamika merupakan salah satu cabang dari ilmu alam yang sesuai dengan sifat mikroskopik atau karakteristik alam, termasuk kuantitas mikroskopik dari temperatur untuk setiap sistem. Adanya temperatur dalam termodinamika membedakan ilmu ini dengan cabang ilmu yang lain seperti, optik geometri, mekanika listrik dan magnet.

Contoh

Pada saat Anda menjatuhkan bola dari ketinggian tertentu, maka bola bergerak jatuh bebas ke tanah. Bagaimana anda menggambarkan hubungan sistem dan lingkungannya pada kasus bola jatuh bebas ini?

Penyelesaian:

Pada kasus bola jatuh bebas, maka bola dapat merupakan sistemnya dan lingkungannya dapat berupa udara dan bumi. Di dalam jatuh bebas kita dapat mencoba menentukan bagaimana udara dan bumi mempengaruhi gerakan bola tersebut.

2. Tinjauan Mikroskopik

Tinjauan mikroskopik merupakan hasil dari kemajuan yang pesat dalam pengetahuan mengenai molekul, atom dan inti selama kurun waktu satu abad ini. Dengan tinjauan ini suatu sistem dianggap terdiri dari jumlah yang amat besar (N) partikel, di mana setiap partikel memiliki energi E_1, E_2, \dots, E_n . Suatu partikel diasumsikan dapat berinteraksi antara satu dengan yang lainnya yang berarti terjadi tumbukan, atau ada gaya interaksi yang menyebabkan medan. Sistem partikel dapat dibayangkan terisolasi, atau dalam beberapa kasus dianggap sebagai sekelompok sistem yang sama yang terikat, atau disebut sistem assembly. Sehingga probabilitas matematik diterapkan, dan tingkat/derajat persamaan dari sistem tersebut diasumsikan sebagai tingkat/derajat dengan probabilitas yang terbesar. Masalah mendasar adalah menemukan jumlah partikel dalam setiap tingkat energi (tingkat populasi) jika suatu persamaan mampu menjangkau.

Mekanika statistik, merupakan salah satu cabang ilmu alam yang sesuai dengan karakter mikroskopik dari alam. Perlu diketahui bahwa mekanika statistik akan dibicarakan dalam buku ajar lainnya sehingga tidak perlu membahas materi lebih lanjut berdasarkan tinjauan mikroskopik. Sehingga jelas dari uraian di atas, bahwa penjelasan mikroskopik dari suatu sistem memiliki sifat sebagai berikut.

1. Memiliki asumsi menyangkut struktur materi, medan dan radiasi.
2. Menetapkan beberapa besaran untuk menjelaskan sistem.

3. Besaran yang ditetapkan tak perlu dapat dirasakan oleh indera, akan tetapi cukup dengan model matematis.
4. Tidak dapat diukur secara langsung, akan tetapi haruslah dihitung.

Contoh

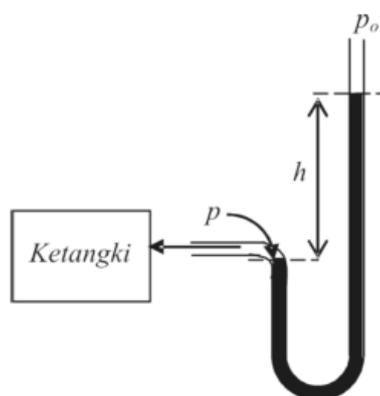
Contoh-contoh aplikasi dari termodinamika yang memerlukan kajian mikroskopis untuk menjelaskan gejala fisisnya antara lain adalah laser, plasma (lapisan tipis), aliran gas kecepatan sangat tinggi, kinetika kimia, temperatur sangat rendah (crogenics), dan sebagainya.

3. Hubungan Tinjauan Makroskopik dan Tinjauan Mikroskopik

Walaupun kelihatannya kedua tinjauan tersebut sangatlah berbeda dan tidak cocok, akan tetapi kedua tinjauan tersebut diterapkan dalam sistem yang sama sehingga harus menghasilkan kesimpulan yang sama pula. Kedua tinjauan tersebut dapat disatukan karena beberapa sifat yang dapat diukur secara langsung yang memberikan penjelasan secara makroskopik sebenarnya merupakan harga rata-rata dari sejumlah besar sifat-sifat mikroskopik sistem dalam jangka waktu tertentu. Sebagai contoh, tekanan sebuah gas, yang dipandang secara makroskopik, diukur secara operasional dengan menggunakan sebuah manometer. Gambar 1.2 merupakan salah satu contoh alat manometer terbuka yang mengukur tekanan tolak. Manometer tersebut terdiri dari sebuah tabung yang berbentuk U yang berisi cairan, sebuah ujung tabung adalah terbuka ke atmosfer dan ujung lainnya dihubungkan kepada sebuah sistem (misalkan tangki) yang tekanannya p akan kita ukur. Persamaan yang digunakan adalah:

$$p - p_o = \rho gh \quad (1.1)$$

Jadi, tekanan tolak, $p - p_0$ adalah sebanding dengan perbedaan tinggi dari kolom-kolom cairan di dalam tabung U. Jika tabung tersebut berisi gas di bawah tekanan tinggi maka suatu cairan yang rapat seperti air raksa dapat digunakan di dalam tabung tersebut dan air dapat digunakan bila yang terlibat adalah tekanan gas rendah.



Gambar 1.2. Manometer tabung terbuka

Dipandang secara mikroskopik, maka tekanan tersebut dihubungkan kepada kecepatan rata-rata per satuan luas pada kecepatan di mana molekul-molekul gas mengantarkan momentum kepada fluida manometer sewaktu molekul-molekul menumbuk permukaan manometer. Tekanan, bagaimanapun juga, merupakan sifat yang dapat kita rasakan, dan kita dapat merasakan efek dari tekanan tersebut. Tekanan sendiri telah muncul, dapat diukur dan digunakan dalam jangka waktu lama sebelum diketahui alasan bahwa tekanan merupakan hasil dari adanya interaksi molekul. Jika teori tentang molekul berubah, contohnya dengan tidak menggunakan hasil chaos, konsep tekanan akan tetap dimengerti oleh semua orang. Beberapa pengukuran sifat makroskopik juga sama seperti yang kita rasakan.

Sifat tersebut tidak akan berubah selama indera kita merasakan hal yang sama dan tidak salah. Perbedaan penting antara tinjauan makroskopik dan mikroskopik adalah tinjauan mikroskopik diluar jangkauan indera kita dan pengukuran langsung menyangkut struktur mikroskopik partikel, gerakan, tingkat energi dan interaksinya kemudian menghitung besaran yang terukur. Tinjauan mikroskopik mengalami perubahan beberapa kali, dan kita tak pernah yakin bahwa asumsi tersebut dibenarkan sampai kita membandingkan beberapa kesimpulan berdasarkan asumsi tersebut dengan kesimpulan yang sama dengan hasil percobaan bukti tinjauan makroskopik. Dengan kata lain, ketika kita mencoba untuk mengerti kenyataan fisis dari hasil perhitungan mikroskopik, maka kita harus melihat tinjauan makroskopik sebagai pedoman. Lewat sejarahnya, penyelidikan mengenai termodinamika selalu dicari dari hukum umum, hubungan, dan prosedur untuk memahami fenomena makroskopik ketergantungan suhu. Karena tidak ada asumsi mengenai struktur mikroskopik dari materi makatermodinamika tidak disanggah sebagaimana tetapan mikroskopik model klasik dan kuantum yang dimasukkan dalam mekanika statistik.

Contoh

Bagaimana cara memandang hubungan makroskopis dan mikroskopis dari temperatur sebuah gas?

Penyelesaian:

Seperti halnya kita memandang tekanan dalam gas pada contoh di atas, maka secara makroskopis temperatur sebuah gas dapat diukur juga secara operasional dengan menggunakan alat termometer. Dipandang secara mikroskopis, maka temperatur sebuah gas dapat dihubungkan kepada tenaga kinetik rata-rata translasi dari molekul-molekul.

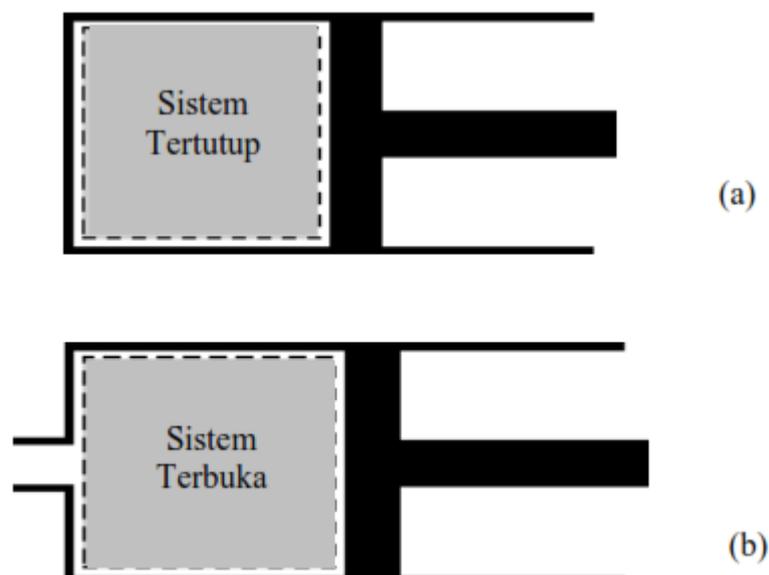
C. RUANG LINGKUP DAN SISTEM TERMODINAMIKA

Telah ditegaskan bahwa penjelasan umum dari sifat suatu sistem, yang berarti beberapa sifat yang terukur, dapat dirasakan oleh indera kita, merupakan penjelasan secara makroskopik. Penjelasan tersebut merupakan titik awal penyelidikan dalam semua cabang ilmu alam. Sebagai contoh, sesuai mekanika benda tegar, kita mengambil tinjauan makroskopik yang hanya mempertimbangkan aspek eksternal dari benda tegar. Letak pusat, dari benda tegar ditetapkan dengan teliti pada sumbu koordinat. Posisi dan waktu dan kombinasi keduanya seperti kecepatan merupakan beberapa

besaran makroskopik yang digunakan dalam mekanika klasik atau disebut kuantitas mekanik. Kuantitas mekanik digunakan untuk menentukan energi potensial dan kinetik berdasarkan sumbu kuantitas, satuan, energi potensial dan kinetik benda secara menyeluruh. Tujuan dari mekanika adalah untuk mencari hubungan antara posisi dan waktu sebagaimana hukum Newton tentang gerak. Bagaimanapun juga, dalam termodinamika perhatian tertuju langsung pada isi dari sistem. Sehingga kita gunakan tinjauan makroskopik, dan ditekankan pada besaran makroskopik yang ada pada sistem. Hal ini merupakan fungsi dari percobaan yaitu untuk menentukan besaran yang tepat sebagai penjelasan seperti energi dalam. Besaran makroskopik termasuk suhu, melahirkan keadaan internal dari sistem yang disebut kuantitas termodinamika.

Kuantitas tersebut digunakan untuk menentukan energi dalam dari sebuah sistem. Hal tersebut merupakan tujuan termodinamika, dengan kuantitas termodinamika terdapat hubungan umum yang sesuai dengan hukum dasar termodinamika. Sistem yang digambarkan dalam bentuk kuantitas termodinamika dinamakan sistem termodinamika. Dalam bidang teknik, sistem termodinamika yang sangat penting adalah gas, seperti udara, uap; campuran, seperti uap minyak dan udara; dan uap yang berhubungan dengan cairan, seperti cairan dan uap freon. Termodinamika kimia sesuai dengan sistem ini berkaitan dengan transfer energi dalam reaksi kimia seperti permukaan lapisan tipis, sel listrik. Termodinamika fisika termasuk di dalamnya seperti sistem dalam kawat resistor, kapasitor, dan bahan paramagnetik.

Secara umum dalam termodinamika ada dua jenis sistem, yaitu sistem tertutup dan sistem terbuka (lihat Gambar 1.3). Dalam sistem tertutup massa dari sistem yang dianalisis tetap dan tidak ada massa keluar dari sistem atau masuk ke dalam sistem, tetapi volumenya bisa berubah. Jadi, yang dapat keluar masuk sistem tertutup adalah energi dalam bentuk panas atau kerja.



Gambar 1.3. Jenis sistem dalam termodinamika. (a) sistem tertutup, (b) sistem terbuka

Sistem tertutup dikatakan terisolasi jika tidak ada energi dalam bentuk apapun yang melintasi batasnya. Contoh sistem tertutup adalah suatu balon udara yang dipanaskan, di mana massa udara di dalam balon tetap, tetapi volumenya berubah, dan energi panas masuk ke dalam massa udara di dalam balon. Dalam sistem terbuka, energi dan massa dapat keluar sistem atau masuk ke dalam sistem melewati batas sistem. Sebagian besar mesin-mesin konversi energi adalah sistem terbuka. Sistem mesin motor bakar adalah ruang di dalam silinder mesin, di mana campuran bahan bakar dan udara masuk ke dalam silinder, dan gas buang keluar sistem melalui knalpot.

Turbin gas, turbin uap, pesawat jet dan lain-lain adalah merupakan sistem termodinamika terbuka, karena secara simultan ada energi dan massa keluar masuk sistem tersebut. Karakteristik yang menentukan sifat dari sistem disebut variabel keadaan/sifat sistem, seperti tekanan (P), temperatur (T), volume (V), massa (m), viskositas, konduksi panas, dan lain-lain. Selain itu ada juga sifat yang didefinisikan dari sifat yang lainnya seperti, berat jenis, volume spesifik, panas jenis, dan lain-lain. Dari penjelasan di atas, secara umum variabel keadaan dari sistem termodinamika dapat digolongkan menjadi 2 (dua) besaran, yakni:

1. besaran ekstensif, yakni variabel keadaan yang berbanding lurus dengan massa atau volume (ukuran) dari sistem. Perbandingan antara besaran ekstensif dengan massa disebut besaran spesifik (biasanya disimbolkan dengan huruf kecil).
2. besaran intensif, yakni variabel keadaan yang tidak bergantung pada massa atau volume dari sistem.

Sebagai contoh; misalkan volume sebuah sistem adalah V , dan volume spesifik dinyatakan oleh $v = V/m$. Jelas bahwa volume spesifik berbanding terbalik dengan kerapatan massa, ρ , yakni massa persatuan volume:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \quad (1.2)$$

Dari persamaan di atas, terlihat bahwa v tidak bergantung pada volume atau massa, dengan kata lain v merupakan besaran intensif. Pada banyak kasus termodinamika, lebih menguntungkan merumuskan dalam besaran spesifik (intensif) karena persamaan menjadi tidak bergantung pada massa atau volume. Pada Tabel 1.2 ini akan disajikan juga contoh besaran intensif dan besaran ekstensif pada beberapa sistem termodinamika.

Tabel 2.1. Pemakaian besaran intensif dan besaran ekstensif

Sistem	Besaran intensif	Besaran ekstensif
Hidrostatik	Tekanan (P)	Volume (V)
Tegangan tali	Tegangan (τ)	Panjang (L)
Film Tipis	Tegangan permukaan (γ)	Luasan (A)
Sel elektrokimia	Emf (ϵ)	Muatan (Z)
Papan dielektrik	Medan listrik (E)	Polarisasi
Batang paramagnetik	Medan listrik (H)	Magnetisasi (M)
Sistem lainnya	Temperatur (T)	Entropi (S)
Sistem umum	Gaya umum	pergeseran

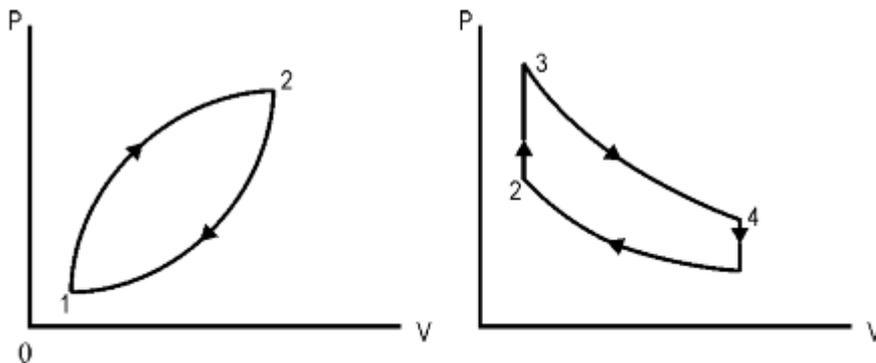
Suatu sistem dapat berada pada suatu kondisi yang tidak berubah, apabila masing-masing jenis sifat sistem tersebut dapat diukur pada semua bagiannya dan tidak berbeda nilainya. Kondisi tersebut disebut sebagai keadaan (state) tertentu dari sistem, di mana sistem mempunyai nilai sifat yang tetap. Apabila sifatnya berubah maka keadaan sistem tersebut disebut mengalami perubahan keadaan. Suatu sistem yang tidak mengalami perubahan keadaan disebut sistem dalam keadaan seimbang (equilibrium). Perubahan sistem termodinamika dari keadaan seimbang satu menjadi keadaan seimbang lain disebut proses, dan rangkaian keadaan di antara keadaan awal dan akhir disebut lintasan proses seperti terlihat pada Gambar 1.4 di bawah ini:



Gambar 1.4. Proses dari keadaan 1 ke keadaan 2

Tergantung dari jenis prosesnya, maka keadaan 2 dapat dicapai dari keadaan 1 melalui berbagai lintasan yang berbeda. Proses termodinamika biasanya digambarkan dalam sistem koordinat dua sifat, yaitu P - V diagram, P - v diagram, atau T - S diagram. Proses yang berjalan pada satu jenis sifat tetap, disebut proses iso – diikuti nama sifat nya, misalnya proses isobaris (tekanan konstan), proses isochoris (volume konstan), proses isothermis (temperatur konstan) dan lain-lain. Suatu sistem disebut menjalani suatu siklus, apabila sistem tersebut menjalani rangkaian beberapa proses, dengan

keadaan akhir sistem kembali ke keadaan awalnya. Pada Gambar 1.5 (a) terlihat suatu siklus terdiri dari 2 jenis proses, dan Gambar 1.5 (b) siklus lain dengan 4 jenis proses.



Gambar 1.5.

Diagram siklus termodinamika. (a) siklus dengan 2 proses, (b) siklus dengan 4 proses

Kesetimbangan Termal dan Hukum ke Nol Termodinamika

A. KESETIMBANGAN TERMAL

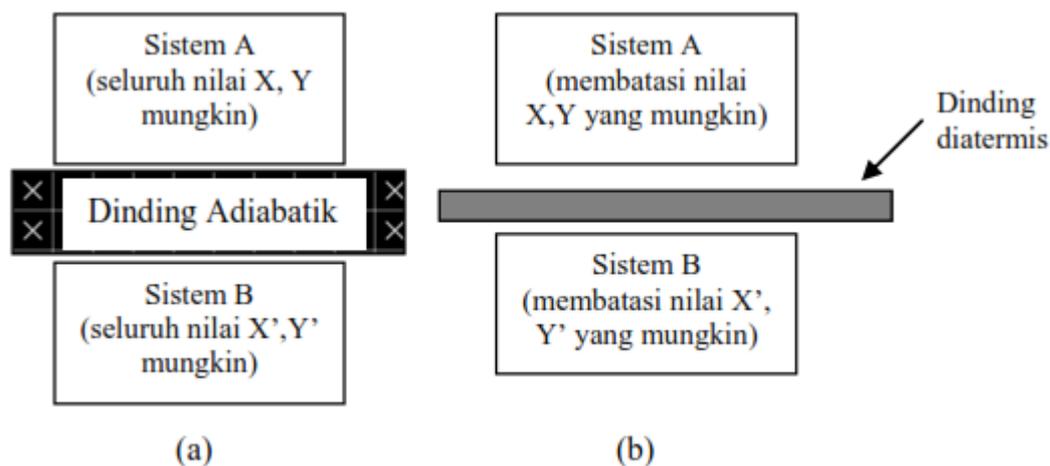
Beberapa percobaan telah membuktikan bahwa untuk setiap komposisi yang diberikan dengan massa dan temperatur yang konstan, memungkinkan diperoleh harga tekanan dan volume yang berbeda-beda untuk gas. Jika tekanan dijaga tetap, maka nilai volume akan bervariasi dan memiliki kisaran nilai yang lebar. Dengan kata lain tekanan dan volume adalah koordinat bebas akan tetapi dapat dihubungkan dengan persamaan sederhana yang disebut dengan hukum Boyle.

Baru-baru ini, percobaan telah menunjukkan bahwa untuk kawat dengan massa tetap, tegangan dan panjang merupakan koordinat yang bebas, seperti halnya pada kasus permukaan lapisan tipis, tegangan permukaan dan luasan akan bervariasi secara bebas pula. Beberapa sistem yang awalnya kelihatan sangat kompleks, seperti sel listrik dengan dua elektroda yang berbeda dan elektrolit, mungkin masih bisa dijelaskan dengan bantuan dua koordinat bebas. Dilain pihak, beberapa sistem termodinamika yang tersusun beberapa bagian yang sama membutuhkan tetapan dua koordinat bebas untuk setiap bagian yang sama. Pembahasan secara rinci tentang sistem termodinamika dan koordinat termodinamika akan dibahas pada bab berikutnya.

Sekarang, untuk menyederhanakan diskusi kita, kita hanya menyepakati suatu sistem dengan massa dan komposisi yang tetap, tiap bagiannya hanya membutuhkan satu pasang koordinat bebas sebagai penjelasan dengan tidak meninggalkan arti sesungguhnya untuk menghemat kata-kata. Untuk menjelaskan sistem lain secara umum, kita tetap menggunakan simbol X dan Y untuk pasangan koordinat bebas, di mana

simbol X sebagai gaya umum (misalkan tekanan gas), dan Y sebagai perpindahan atau perubahan secara umum (misalkan volume gas). Suatu sistem dengan koordinat X dan Y memiliki nilai tetap yang berarti konstan selama keadaan luar tidak berubah atau disebut keadaan setimbang.

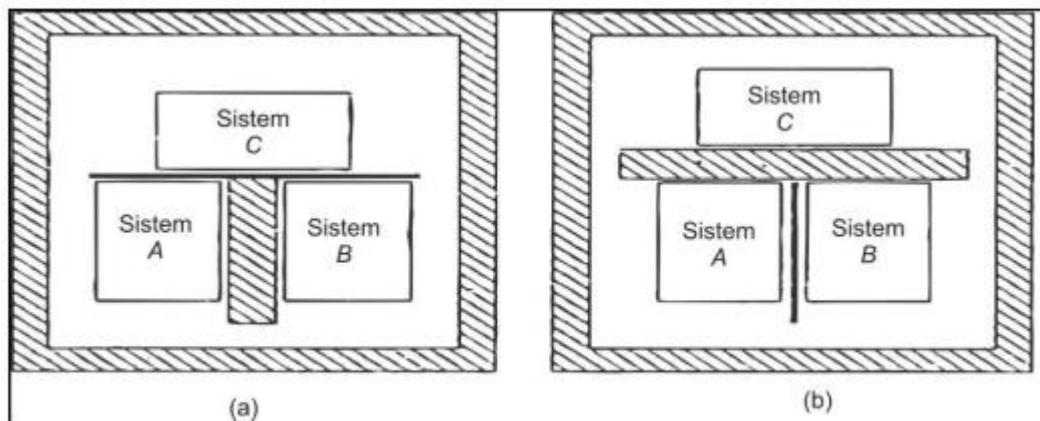
Percobaan telah menunjukkan bahwa adanya keadaan setimbang dalam suatu sistem bergantung pada dekatnya sistem lain dan batas (dinding) yang memisahkan dengan sistem yang berbeda. Dinding dapat bersifat sebagai adiabatik atau diathermis dalam kasus ideal. Jika batasnya adalah adiabatik (lihat Gambar 1.6a) maka keadaan setimbang untuk sistem A akan berdampingan dengan keadaan setimbang dari sistem B untuk semua nilai besaran, X, Y dan X', Y' - tersedia hanya jika batas tersebut mampu bertahan terhadap tegangan berbeda yang diberikan antara dua pasang koordinat tersebut. Kayu, beton, asbes atau karet sintetis merupakan cara untuk perbaikan percobaan yang mendekati dinding adiabatik yang ideal. Jika dua sistem dipisahkan oleh dinding diatermis seperti yang ditunjukkan Gambar 1.6b, nilai X, Y dan X', Y' akan berubah secara spontan sampai keadaan setimbang tercapai dari gabungan sistem tersebut. Dua sistem tersebut kemudian dikatakan terjadi kesetimbangan temperatur antara satu dengan yang lain.



Gambar 1.6. Sifat dinding dari (a) adiabatik, (b) diatermis

Dinding diatermis yang umum pada percobaan adalah menggunakan lembaran logam. Perlu dicatat bahwa Kesetimbangan termal merupakan keadaan yang dituju oleh dua sistem atau lebih, yang dicirikan dengan batasan nilai dari koordinat sebuah sistem, setelah terjadi hubungan antara satu dengan yang lain lewat dinding diathermis. Tidak seperti dinding diatermis, dinding adiabatik mencegah adanya hubungan antara satu sistem dengan sistem yang lain dan juga mencegah adanya kesetimbangan temperatur antara keduanya. Meskipun kita belum mendefinisikan konsep tentang panas, mungkin dapat dikatakan bahwa dinding diatermis merupakan suatu pembatas di mana suatu panas dapat berhubungan antara satu sistem dengan sistem yang lain, dengan tidak adanya perpindahan materi. Sedangkan dinding adiabatik yang ideal tidak menghantarkan panas.

Bayangkan dua sistem A dan B, dipisahkan oleh dinding adiabatik akan tetapi masih ada hubungan bersama dengan sistem ketiga, yakni C lewat dinding diatermis, keseluruhan sistem dikelilingi oleh dinding adiabatik sebagaimana dilihat pada Gambar 1.7a. Dalam percobaan menunjukkan bahwa dua sistem akan terjadi kesetimbangan termal dengan sistem ketiga. Tidak akan terjadi perubahan selanjutnya bila dinding adiabatik yang memisahkan sistem A dan B diganti dengan dinding diatermik, sebagaimana terlihat pada Gambar 1.7b. Jika, kedua sistem A dan B malah terjadi kesetimbangan termal dengan sistem C pada waktu bersamaan, pertama kali yang kita tetapkan adalah kesetimbangan antara A dan C lalu kemudian menetapkan kesetimbangan antara B dan C (keadaan sistem C sama pada kedua kasus); kemudian, ketika A dan B terjadi hubungan melalui dinding diatermik, maka akan terjadi kesetimbangan termal di antara keduanya. Kita tetap menggunakan pernyataan bahwa “dua sistem berada pada kesetimbangan termal” yang berarti juga dua sistem tersebut dalam keadaan di mana jika dua sistem dihubungkan oleh dinding diatermis maka gabungan sistem tersebut akan berada pada kesetimbangan termal.



Gambar 1.7. Hukum termodinamika ke Nol

Fakta eksperimen secara singkat dapat diungkapkan melalui hubungan berikut. Jika dua sistem (A dan B) yang memiliki kesetimbangan termal dengan sistem ketiga (C), maka A dan B berada dalam kesetimbangan termal terhadap satu sama lain. Sebagai mana yang telah dicetuskan oleh Ralph Flower, postulat kesetimbangan termal ini dinyatakan sebagai hukum termodinamika ke nol, yang menetapkan sebagai dasar konsep temperatur dan penggunaan termometer. Postulat tentang kesetimbangan termal dinamakan hukum ke nol, bukannya hukum pertama, karena perkembangan sejarah dalam memahami logika dari hukum termodinamika. Hukum pertama termodinamika, yang membentuk konservasi energi termasuk panas, telah dirumuskan dengan jelas oleh Hermann Helmholtz dan William Thompson pada tahun 1848 (kemudian Lord Kelvin) menggunakan data percobaan yang dikumpulkan oleh James Prescott Joule (1843-1849) dan wawasan dari Julius Mayer (1842).

Hukum kedua termodinamika dipostulatkan lebih awal (1824) di Pusat studi Sadi Carnot's yang mempelajari sistem kerja dari mesin uap. Secara

logika, prinsip Carnot harus diikuti dengan hukum pertama jika prinsipnya digambarkan sebagai larangan yang berarti di mana energi dapat dihubungkan selama masih konservasi. Sebagaimana postulat termodinamika yang telah berkembang lebih jauh, telah dicetuskan oleh Blower (1931) di mana kesetimbangan termal harus dijelaskan sebelum hukum pertama ditetapkan. Tidak mungkin mengubah deretan nomor dari dua hukum termodinamika yang telah dicetuskan sebelumnya. Dia memaksakan untuk memakai angka nol sebagai nomor hukum yang dibuatnya. Hal ini tidak berarti bahwa pada perkembangan selanjutnya akan ada hukum termodinamika ke minus.

Contoh

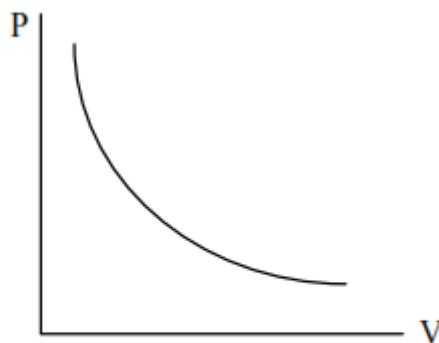
Dapatkan Anda jelaskan tentang hukum Boyle?

Penyelesaian:

Hukum Boyle merupakan hasil eksperimen yang menyatakan bahwa volume gas berbanding terbalik dengan tekanan yang diberikan padanya ketika temperatur dijaga konstan. Secara matematis ditulis:

$$V \propto \frac{1}{P} \text{ atau } PV = \text{konstan}$$

yaitu pada temperatur konstan, jika tekanan ataupun volume gas dibiarkan berubah, variabel yang satunya juga berubah sehingga hasil kali PV tetap konstan. Grafik P terhadap V untuk temperatur konstan ditunjukkan pada Gambar 1.8 berikut ini.



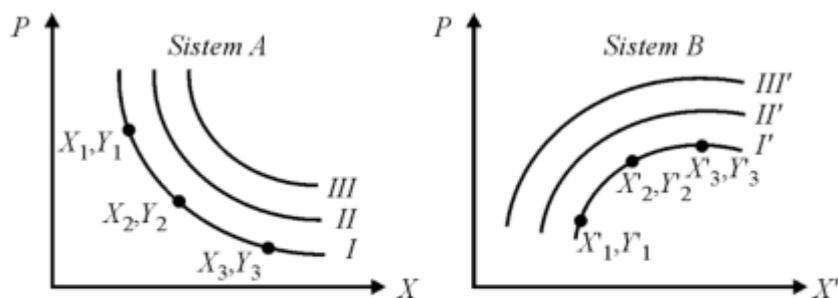
Gambar 1.8. Grafik tekanan vs Volume gas yang dinyatakan oleh hukum Boyle

Dalam kesetimbangan termodinamika, selain kesetimbangan termal (temperatur) juga harus memenuhi kesetimbangan mekanik dan kesetimbangan kimia. Artinya kuantitas dalam mekanik maupun kimia juga harus setimbang, contohnya tekanan, gaya, tegangan, konsentrasi dan lainlain.

B. KONSEP TEMPERATUR

Ketika Anda disuruh menyentuh batang es, air dan air yang baru saja dipanaskan, maka Anda akan dengan mudah membedakan benda-benda yang panas, hangat atau dingin. Perasaan melalui sentuhan adalah cara yang paling sederhana untuk membedakan benda-benda panas dari benda-benda dingin. Melalui sentuhan, maka kita dapat menyusun benda-benda menurut tingkat kepanasannya, yang memutuskan bahwa Air yang baru saja dipanaskan adalah lebih panas daripada air sebelumnya, air lebih panas daripada batang es dan sebagainya. Kita mengatakan ini sebagai pengertian temperatur. Hal ini adalah merupakan sebuah prosedur yang sanget subjektif untuk menentukan temperatur sebuah benda dan barang tentu tidaklah sangat berguna untuk tujuan-tujuan ilmu pengetahuan.

Dalam Kegiatan Belajar 1 juga telah dijelaskan tinjauan makroskopis dan mikroskopis dari temperatur. Secara makroskopis temperatur sebuah gas dapat diukur juga secara operasional dengan menggunakan alat termometer. Dipandang secara mikroskopis, maka temperatur sebuah gas dapat dihubungkan kepada tenaga kinetik rata-rata translasi dari molekul-molekul. Ilmu pengetahuan dalam memahami konsep temperatur dibangun berdasarkan kesetimbangan termal, yang telah dijelaskan pada hukum ke nol termodinamika. Dimisalkan sistem A menempati X_1, Y_1 pada kesetimbangan termal dengan sistem lain B yang menempati X_1', Y_1' . Jika sistem A dipindahkan dan keadaannya di rubah maka kita dapatkan keadaan kedua yakni X_2, Y_2 yang juga berada pada kesetimbangan termal dengan keadaan awal X_1', Y_1' dari sistem B. Dalam percobaan menunjukkan bahwa ada eksistensi satu pasang keadaan X_1, Y_1 ; X_2, Y_2 ; X_3, Y_3 di mana semuanya berada pada kesetimbangan termal dengan keadaan pada X_1', Y_1' dari sistem B, dan semuanya juga berada pada kesetimbangan termal antara satu dengan yang lain berdasarkan hukum ke nol. Kita tetap menganggap bahwa semua keadaan, jika di plot pada diagram X-Y, garis pada kurva seperti I pada Gambar 1.9, kita sebut dengan keadaan isothermal. Isothermal adalah suatu daerah di mana semua titik menggambarkan keadaan sebuah sistem berada pada keadaan kesetimbangan termal dengan keadaan sistem yang lain. Kita tidak mengasumsikan keadaan isothermal kontinu, walaupun percobaan dari sebuah sistem sederhana mengindikasikan adanya kurva isothermal yang kontinu dalam jumlah yang sedikit.



Gambar 1.9. Isothermal dari dua sistem yang berbeda

Dengan cara yang sama, pada sistem B kita temukan suatu keadaan $X1'', Y1''; X2'', Y2''; X3'', Y3''$ di mana semuanya berada pada kesetimbangan termal dengan satu keadaan $(X1, Y1)$ dari sistem A, dan juga pada kesetimbangan termal dengan sistem yang lain. Keadaan ini diplot pada diagram $X''-Y''$ seperti yang ditunjukkan Gambar 1.9 dan garis pada isothermal I'' . Dari hukum ke nol, diperoleh bahwa seluruh keadaan isothermal I dari sistem A berada pada kesetimbangan termal dengan seluruh keadaan pada isothermal I'' dari sistem B. Dengan kata lain kurva I dan I'' merupakan isothermal dari dua sistem.

Jika percobaan yang sama diulang dengan kondisi awal yang berbeda maka akan kita temukan garis pada kurva II , semua keadaan setimbang dari sistem B digambarkan pada kurva II'' . Dalam hal ini, mungkin akan ditemukan kumpulan isothermal I, II, III , dan seterusnya dari sistem A berhubungan dengan kumpulan I'', II'', III'' , dan seterusnya dari sistem B. Selanjutnya, dengan mengulang penerapan hukum ke nol, kita mungkin akan mendapatkan hubungan isothermal antara sistem satu dengan sistem yang lain dalam hal ini sistem C, D, dan sebagainya.

Semua keadaan hubungan isothermal dari semua sistem memiliki sesuatu yang bersifat umum dan memiliki satuan, di mana semua sistem memiliki kesetimbangan termal dengan sistem lainnya. Sistem itu sendiri, dalam keadaan ini mungkin dapat dikatakan memiliki sifat yang menjamin sistem tersebut tetap berada pada kesetimbangan termal dengan sistem lainnya. Kita biasa menyebut dengan variabel temperatur. Temperatur sistem merupakan sifat yang menentukan sistem tersebut memiliki atau tidak memiliki kesetimbangan termal dengan sistem lainnya. Sifat skalar dari suatu temperatur telah dijelaskan pada hukum ke nol termodinamika. Untuk sistem A dan B yang mencapai kesetimbangan termal maka diperlukan informasi yang menyatakan bahwa kedua sistem tersebut juga memiliki kesetimbangan termal dengan sistem ketiga C. Namun, hal ini tidaklah benar, sebagai contoh pada kesetimbangan mekanik dari sebuah padatan kristalin yang bersifat elastis, tensor dari tegangan terdapat pada dua bagian dari kristal tersebut, hal ini berarti dua bagian tersebut tidaklah dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan mekanik dengan sistem lainnya, karena setiap bagian dari kristalin tersebut memiliki kesetimbangan sendiri dengan sistem lainnya. Sejak kita ketahui bahwa temperatur merupakan besaran skalar maka temperatur dari semua sistem dalam keadaan setimbang digambarkan sebagai sebuah nilai. Pencetusan skala temperatur merupakan pengambilan dari sebuah aturan lengkap untuk menandai satu nilai pada hubungan isothermal, dan nilai berbeda untuk menandai hubungan isothermal yang lain. Jika ini telah dilakukan, maka kondisi yang dibutuhkan untuk mencapai kondisi kesetimbangan termal antara dua sistem adalah bahwa keduanya memiliki temperatur yang sama. Juga dapat kita pastikan jika dua sistem tersebut memiliki temperatur yang berbeda, maka dua sistem tersebut dikatakan tidak mencapai kesetimbangan termal.

Untuk menentukannya atau tidaknya dua gelas air pada keadaan setimbang, tidaklah perlu menghubungkan dua gelas tersebut dengan dinding diatermis dan melihat perubahan sifatnya seiring dengan waktu. Lebih baik, pipa kapilar yang diisi air raksa (sistem A) dimasukkan ke dalam gelas pertama (sistem B) dan beberapa sifatnya, seperti tinggi, dari kolom air raksa menjadi diam. Kemudian, dengan definisi seperti di atas, alat ini

memiliki temperatur yang sama dengan temperatur gelas pertama. Dengan mengulangi prosedur yang sama pada gelas yang lain (sistem C), jika tinggi kolom air raksa sama maka temperatur B dan C adalah sama. Selanjutnya, percobaan menunjukkan bahwa jika dua gelas sekarang dihubungkan, maka tidak ada perubahan dari sifatnya. Sebagai catatan, pipa kapiler yang berisi air raksa tidak membutuhkan skala; yang dibutuhkan hanyalah tinggi kolom air raksa antara dua spesimen haruslah sama. Alat ini disebut thermoscope, yang hanya dapat mengindikasikan kesamaan temperatur untuk menunjukkan kesetimbangan termal sebuah sistem. Selanjutnya untuk mengetahui secara kuantitas pengukuran temperatur, kita harus melakukan sistem percobaan yang standar.

Pengungkapan yang lebih formal, tetapi barangkali lebih fundamental mengenai hukum ke nol adalah: terdapat sebuah kuantitas skalar yang dinamakan temperatur, yang merupakan sebuah sifat semua sistem termodinamika (di dalam keadaan-keadaan kesetimbangan), sehingga kesamaan temperatur adalah merupakan syarat yang perlu dan cukup untuk kesetimbangan termal.