PERSAMAAN KEADAAN

UNIVERSITAS GADJAH MADA

Termodinamika

studi tentang karakter/sifat bahan

bila dikenakan suatu proses termodinamik

Bagaimana keadaan bahan itu secara lengkap?

Bagaimana hubungan antara variabel-variabel keadaannya?

suatu sistem

P,V,T,m

Apakah nilai-nilai *P, V, T* dan *m* bisa ditentukan secara bebas semua?

jika gas

*volume*nya bisa ditentukan dengan menentukan ukuran wadah

temperatur bisa ditentukan dengan pemanasan

massa bisa ditentukan dengan seberapa jumlah gas yang dapat dimasukkan

tekanan ??

Setelah temperatur,volume dan massanya ditentukan, ternyata tekanan nilainya tidak bisa bebas, tetapi ditentukan oleh karakteristik/sifat alami gas itu, dalam bentuk hubungan :

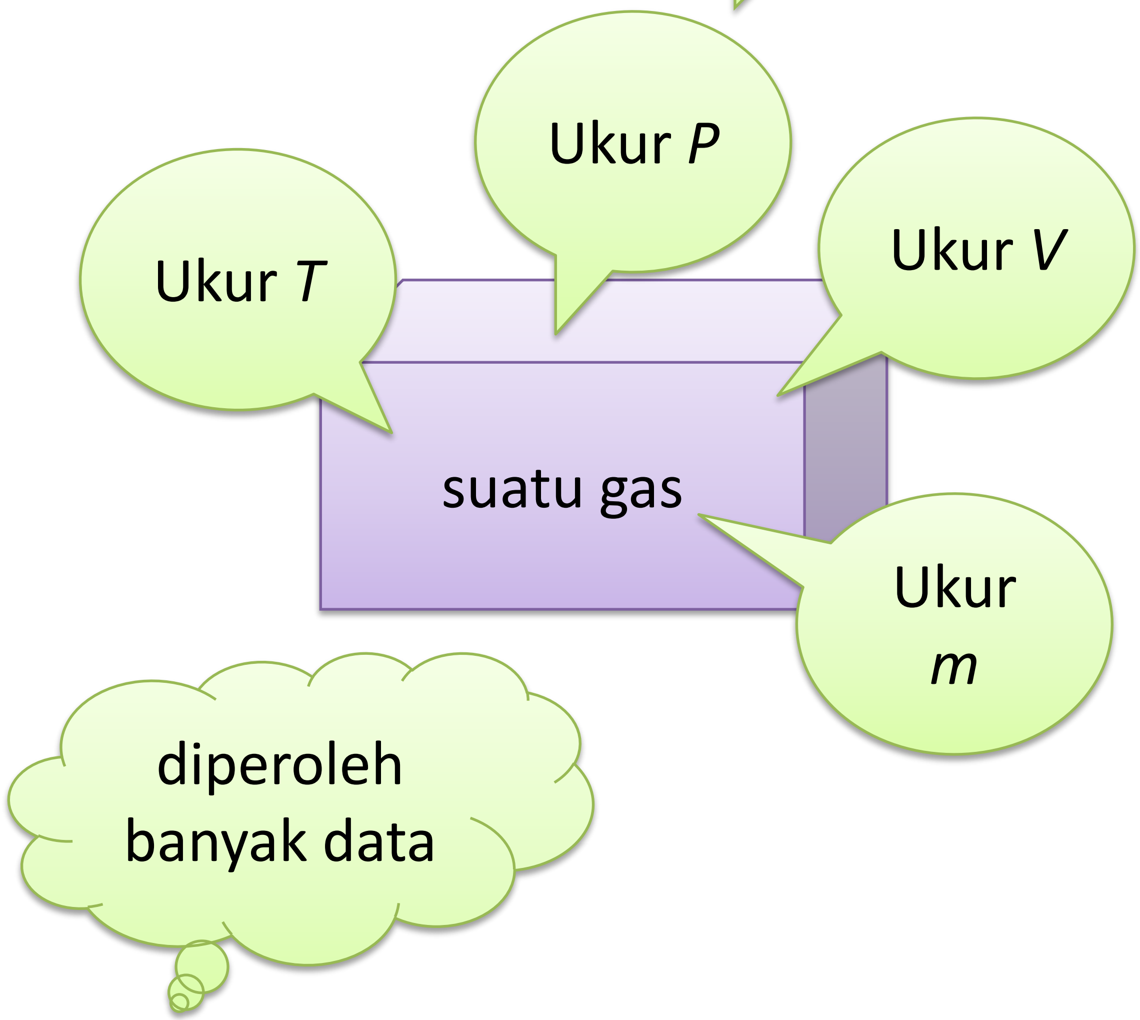
$$f(P,V,T,m)=0$$

disebut Persamaan Keadaan bahan, tiga variabel ditentukan bebas, 1 variabel tidak bisa ditentukan secara bebas

$$f(P,v,T)=0$$

tidak bergantung pada jumlah zat

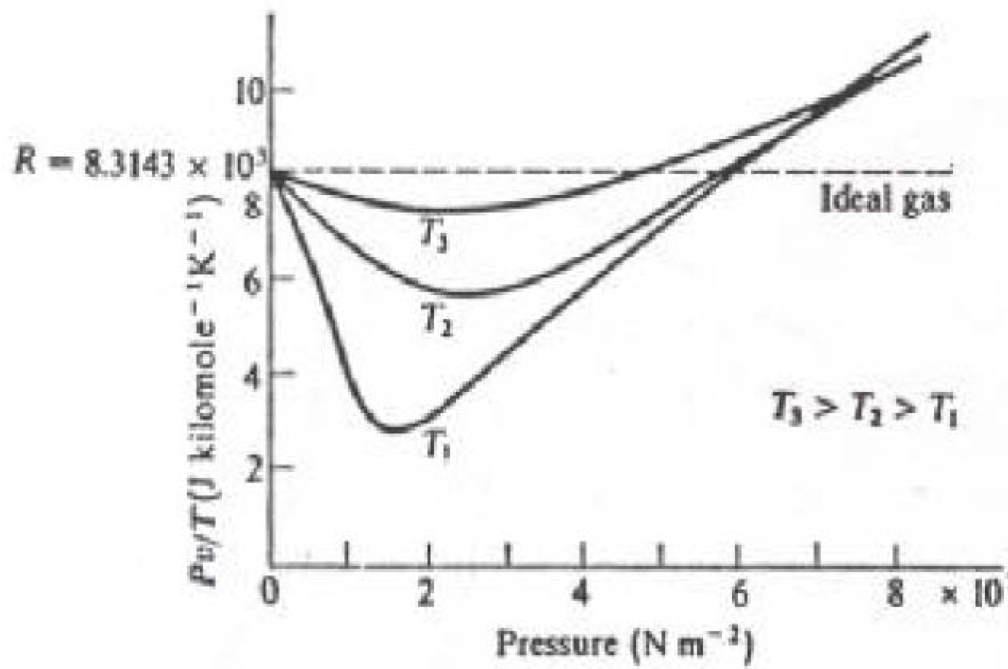
eksperimen untuk menentukan persamaan keadaan:



UNIVERSITAS GADJAH MADA

Dari data-data tersebut, pilih untuk suatu *T*, kemudian dihitung *Pv/T*, lalu dibuat grafik antara *Pv/T* vs *P*

grafik untuk gas CO_2



Untuk tekanan yang rendah, semua kurva konvergen pada satu titik

Demikian juga untuk gas-gas lain, meskipun bentuk kurva berbeda, namun semua konvergen pada titik yang sama.

titik itu adalah :

R = 8,3143 × 10^3 J.kilomole^{-1}.K^{-1}

konstanta gas umum

Pada tekanan yang cukup rendah, dapat dituliskan untuk semua gas :

$$\frac{Pv}{T} = R$$

UNIVERSITAS GADJAH MADA

didefinisikan :

ada gas ideal yang memiliki sifat :

$$\frac{Pv}{T} = R$$

jadi, persamaan gas ideal :

$$\frac{Pv}{T} = R$$

atau

$$Pv = RT$$

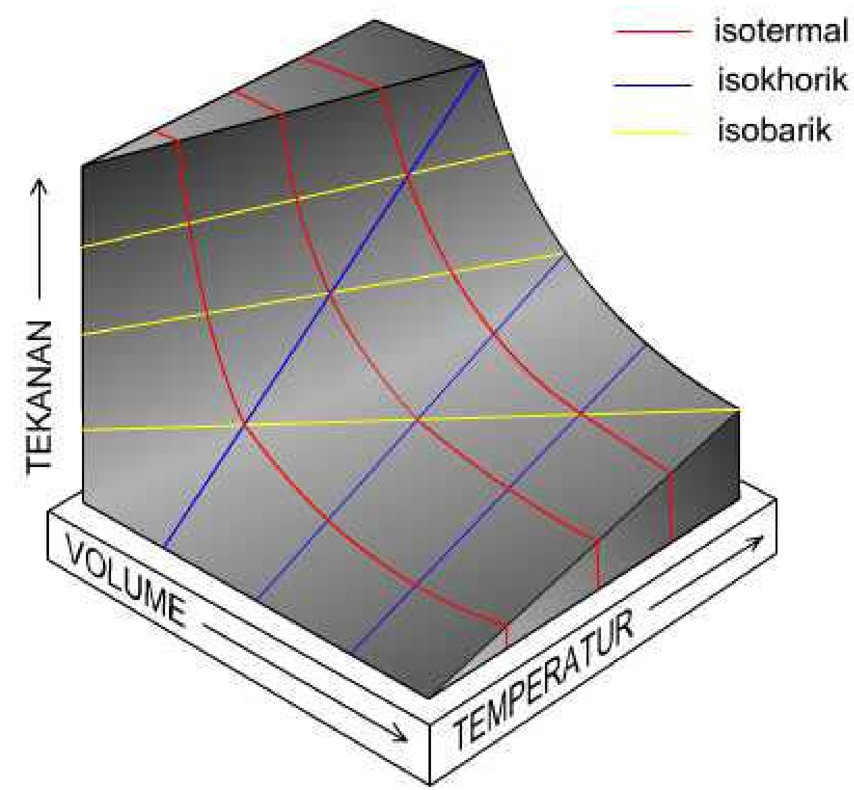
atau

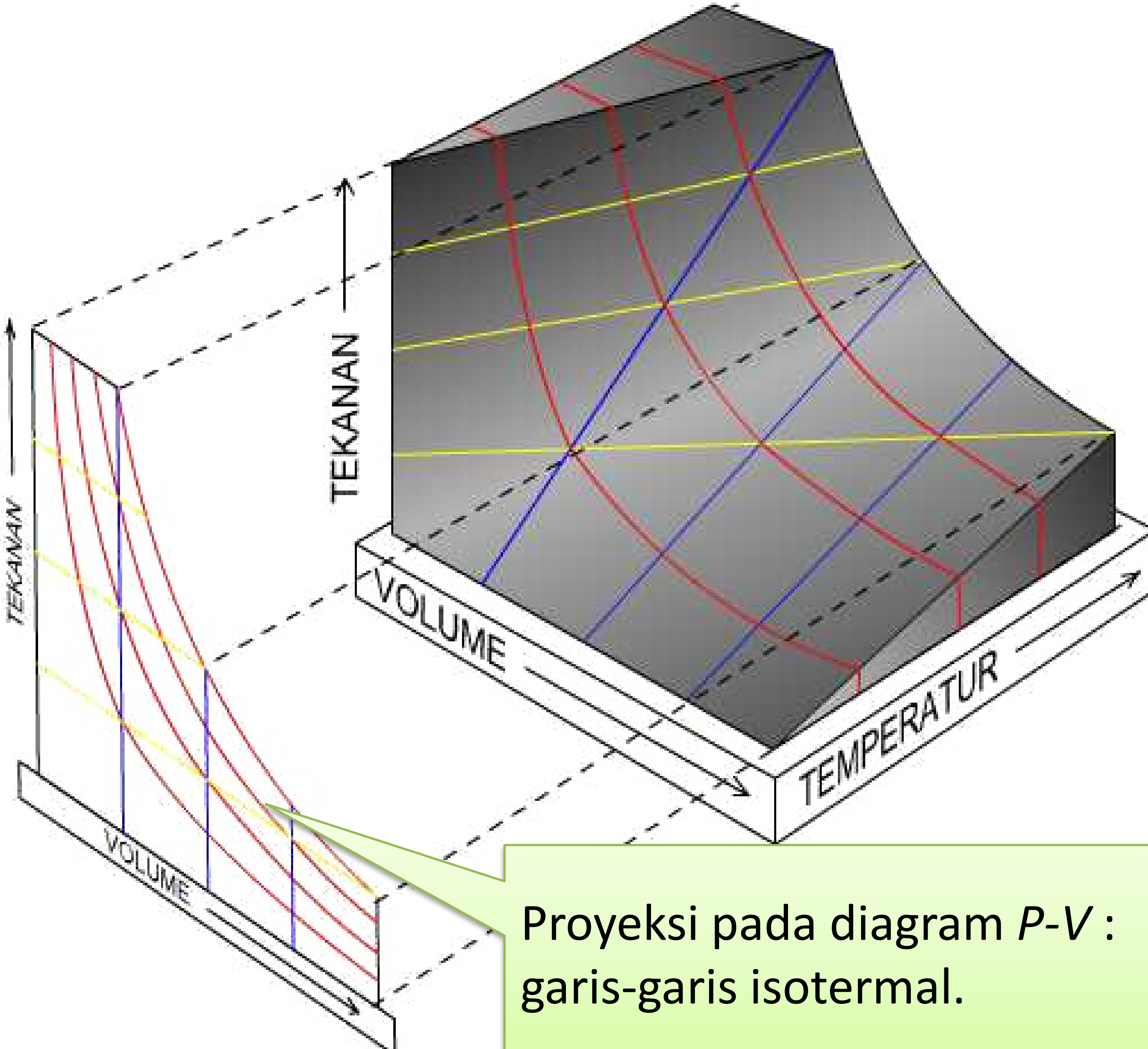
$$PV = nRT$$

PERMUKAAN *P-v-T* UNTUK GAS IDEAL

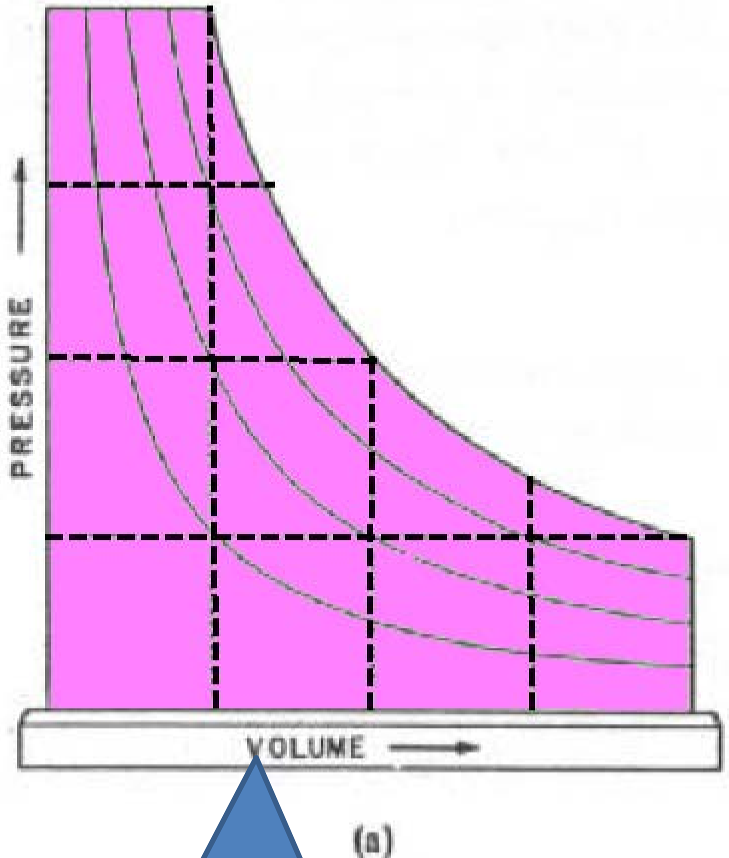
Setiap titik pada permukaan menyatakan keadaan kesetimbangan.
Garis-garis menyatakan proses kuasistatik.

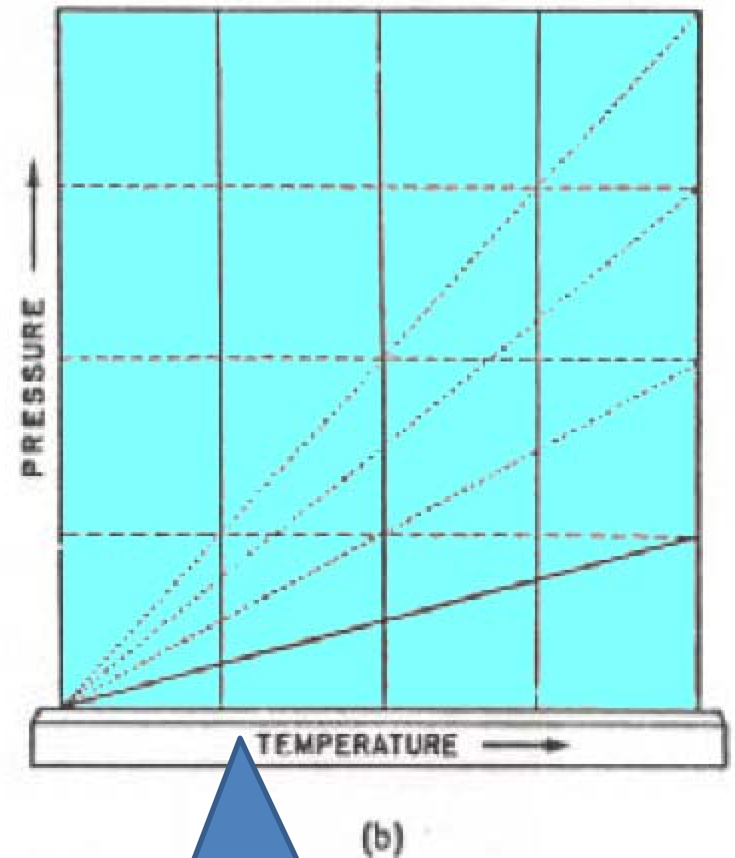
Garis merah : isotermal
Garis biru : isokhorik
Garis kuning : isobarik





Proyeksi pada diagram *P-V* : garis-garis isotermal.





proyeksi pada bidang *P-v*

proyeksi pada bidang *P-T*

UNIVERSITAS GADJAH MADA

untuk proses isokhorik, dengan massa gas tertentu :

$$P = \left(\frac{nR}{V}\right)T = \text{ konstanta} \times T$$

P fungsi linear terhadap *T*

bagaimana kalau prosesnya
isobarik??
isotermal??

Persamaan keadaan gas sejati (nyata)

Van der Waals,
pada tahun 1873

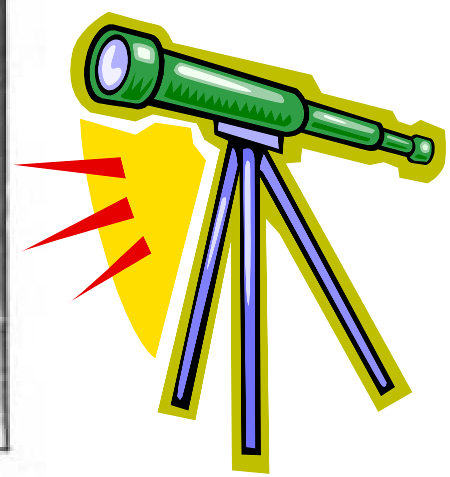
$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

a dan *b* nilainya konstan untuk suatu jenis gas, namun berbeda untuk gas yang berbeda

ada data-datanya??

Table 2–1 Constants a and b in van der Waals equation. P in N m^{-2}, v in m^3 kilomole^{-1}, T in kelvins, $R = 8.31 \times 10^3$ J kilomole^{-1} K^{-1}.

Substance	a (J m^3 kilomole^{-2})	b (m^3 kilomole^{-1})
He	3.44×10^3	0.0234
H_2	24.8	.0266
O_2	138	.0318
CO_2	366	.0429
H_2O	580	.0319
Hg	292	.0055



UNIVERSITAS GADJAH MADA

Van der Waals :

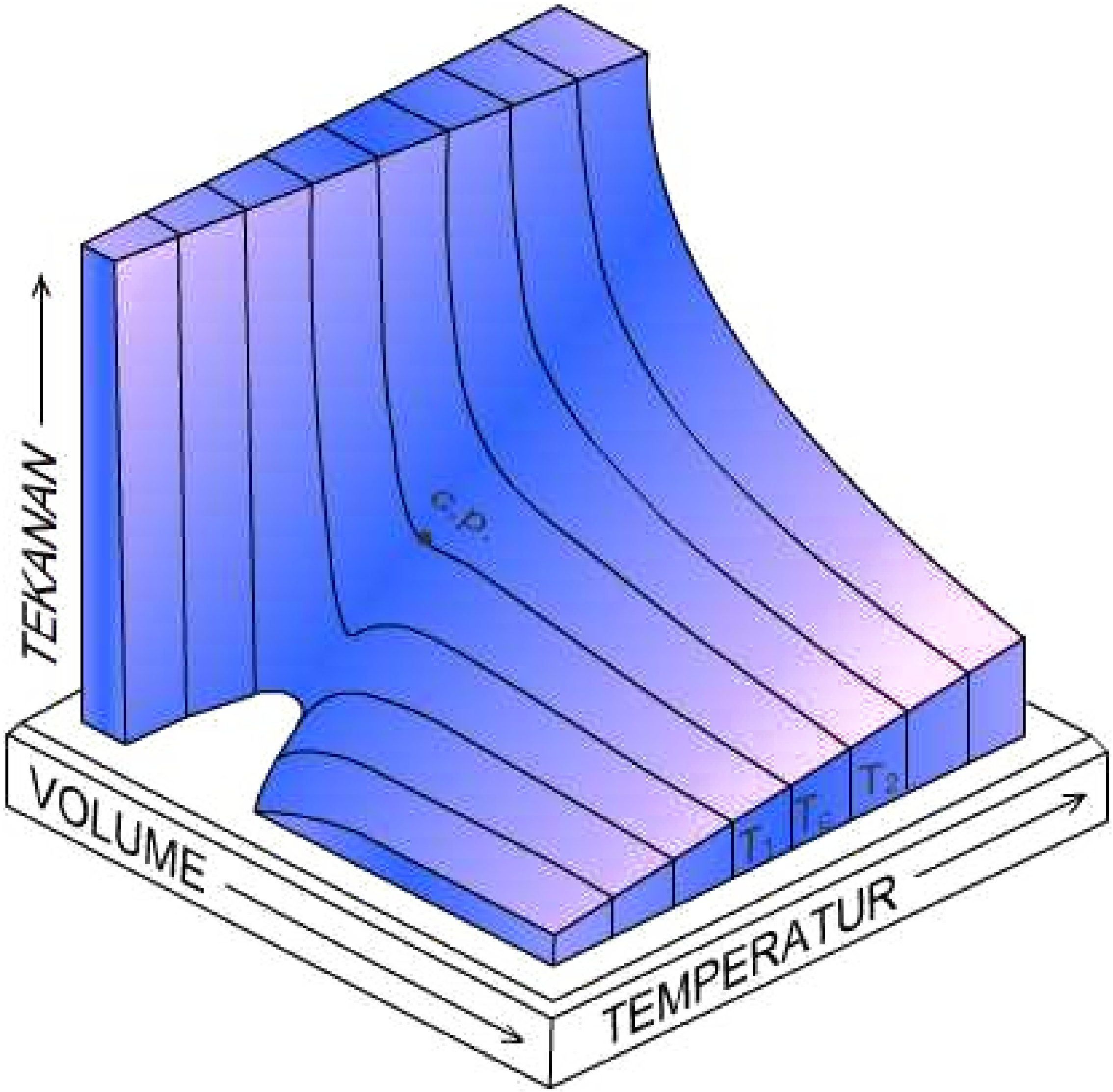
$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

untuk nilai *v* yang sangat besar :

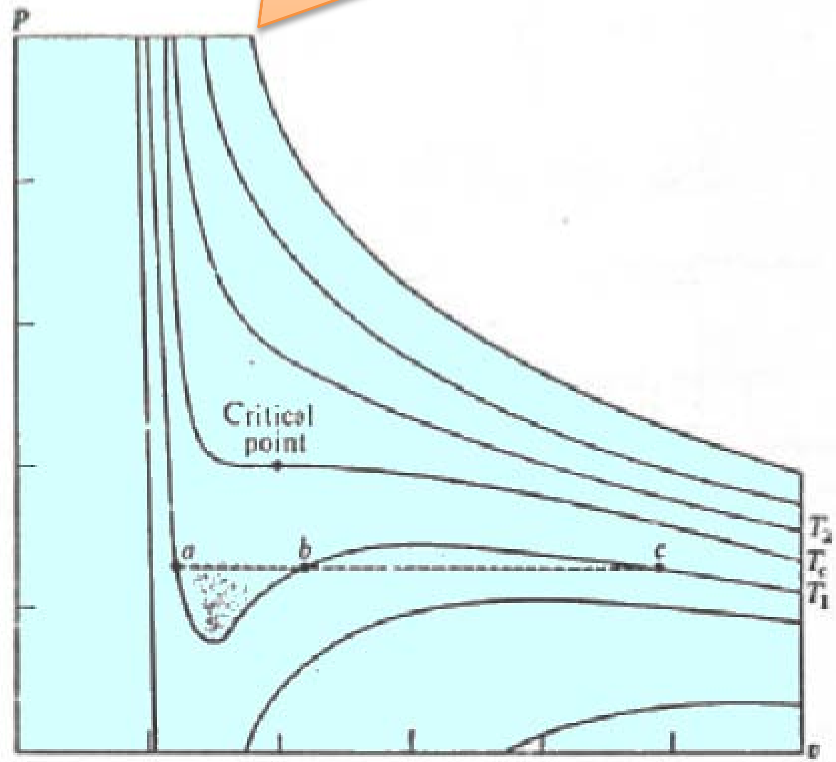
menjadi persamaan gas ideal

UNIVERSITAS GADJAH MADA

Permukaan *P-V-T* gas Van der Waals



garis-garis isotermal gas van der Walls



Pada temperatur rendah, mis. T_1, terdapat 3 akar nyata pada daerah nilai P tertentu.

Pada temperatur T_c, ketiga akar menyatu (titik c.p → *critical point*)

Ada berapa akar untuk temperatur di atas T_c??

UNIVERSITAS GADJAH MADA

Penulisan lain persamaan gas van der Waals

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

$$\Rightarrow Pv-Pb+\frac{a}{v}-\frac{ab}{v^2}=RT$$

$$\Rightarrow Pv^3-Pbv^2+av-ab-RTv^2=0$$

$$\boxed{\Rightarrow Pv^3-\left(Pb+RT\right)v^2+av-ab=0}$$

UNIVERSITAS GADJAH MADA

Persamaan keadaan gas nyata yang lain

$$Pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \cdots$$

A, *B*, dan *C* adalah koefisien yang merupakan fungsi temperatur, dinamakan *koefisien virial*.

Bisakah dicari koefisien virial untuk gas van der Waals??

Persamaan gas van der Waals dituliskan dalam bentuk :

$$Pv = RT\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-1}-\frac{a}{v}$$

teorema binomial :

$$\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-1}=1+\frac{b}{v}+\frac{b^2}{v^2}+\cdots$$

maka :

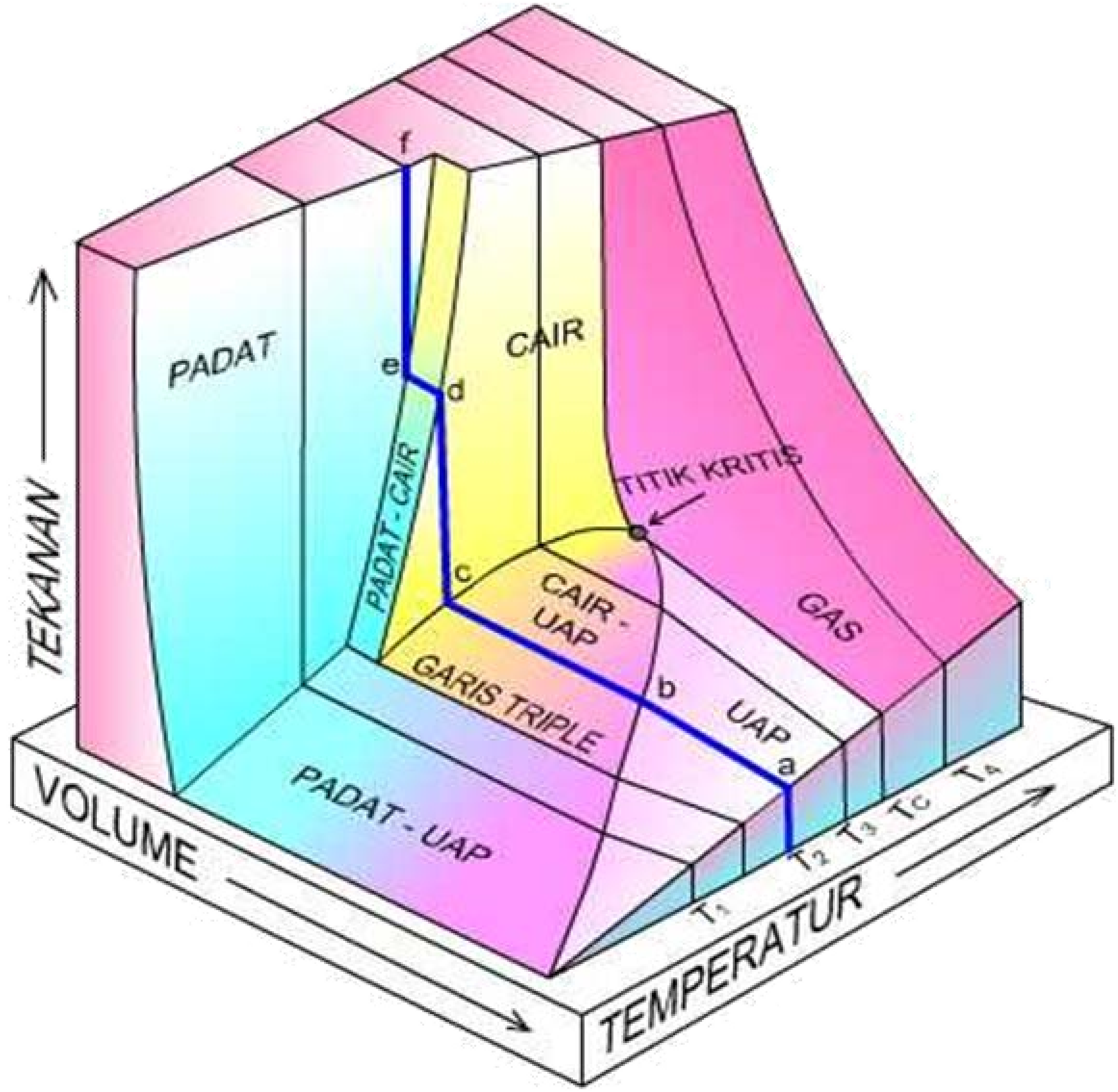
$$Pv = RT+\frac{RTb-a}{v}+\frac{RTb^2}{v^2}+\cdots$$

jadi untuk gas van der Waals

$$A = RT$$
$$B = RTb-a$$
$$C = RTb^2$$

dst...

Permukaan *P-v-T* untuk zat sejati, yang menyusut saat membeku (mis. CO_2)



UNIVERSITAS GADJAH MADA

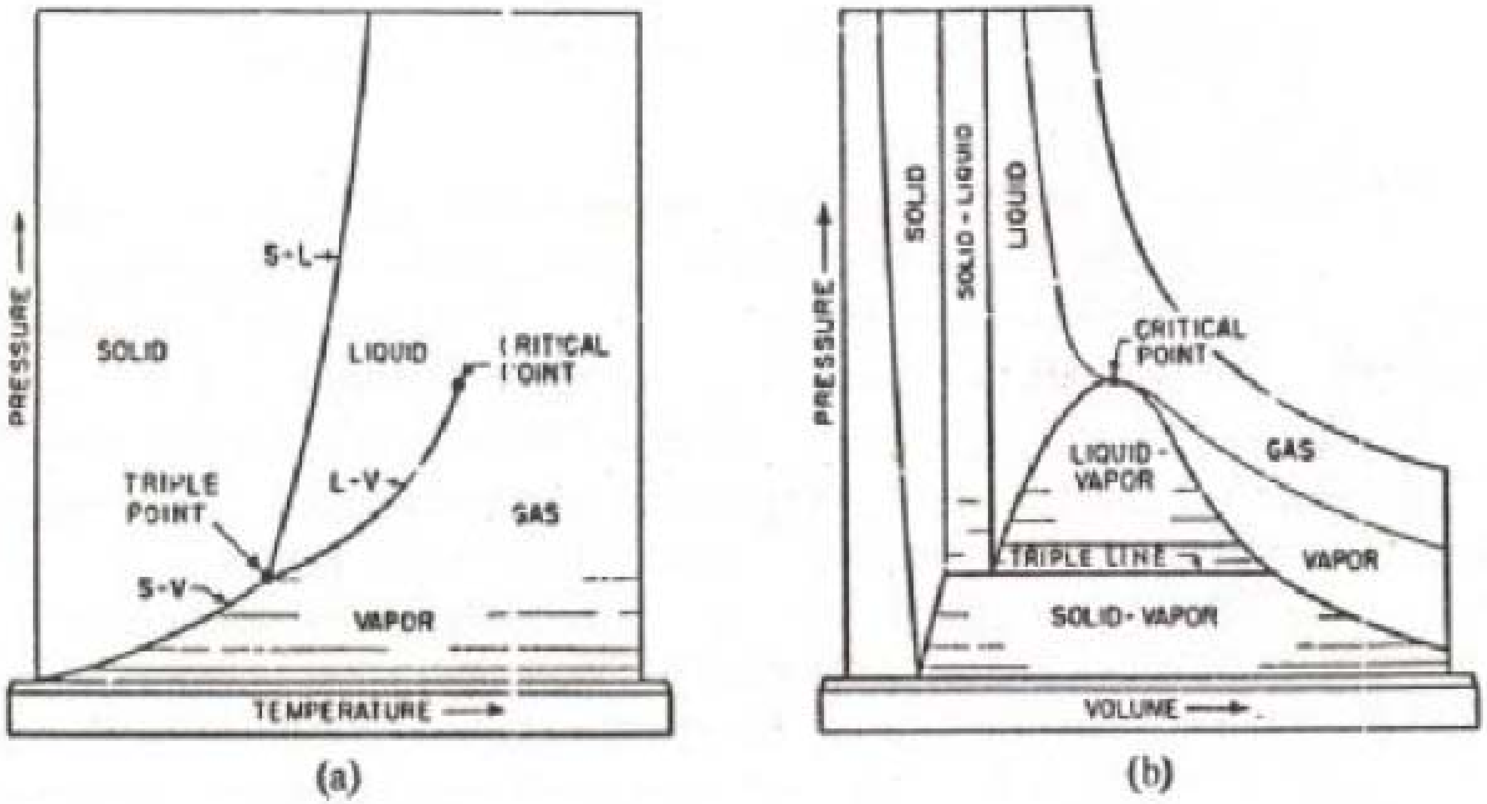
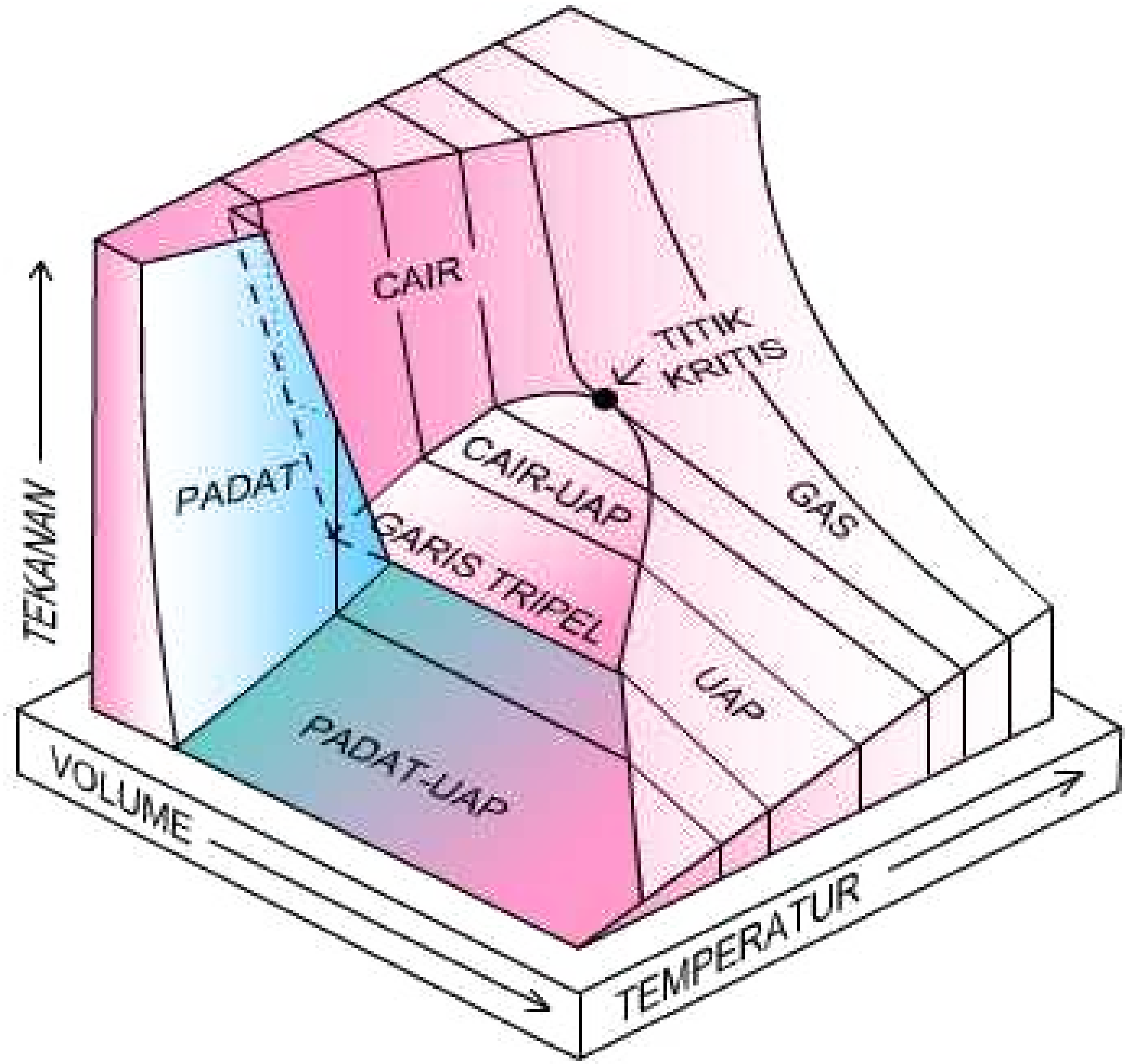


Fig. 2–8 Projections of the surface in Fig. 2–6 onto (a) the P-T plane and (b) the P-v plane.

Permukaan *P-v-T* untuk zat sejati, yang mengembang saat membeku (mis. H_2O)



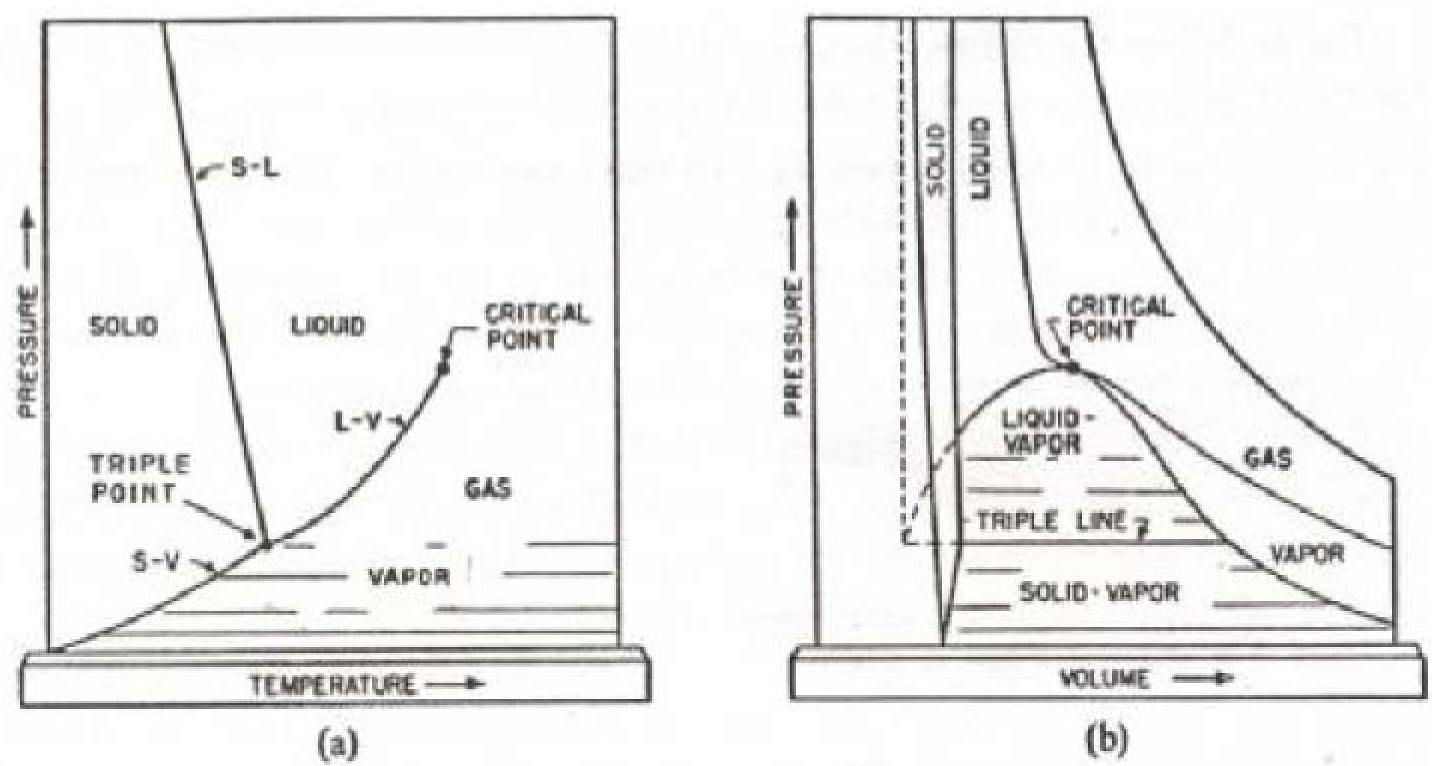
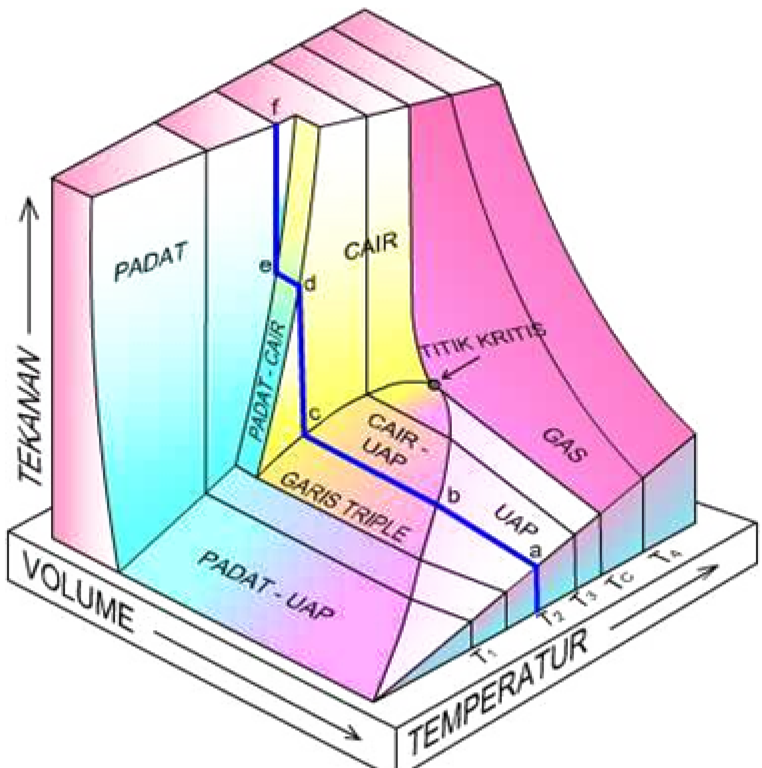
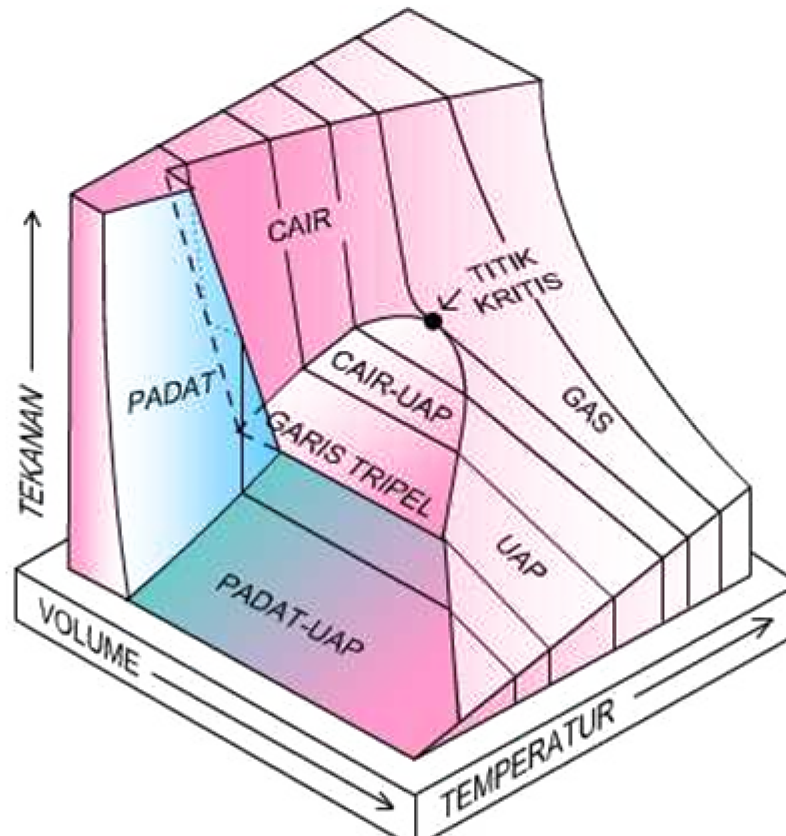


Fig. 2–9 Projections of the surface in Fig. 2–7 onto (a) the *P-T* plane and (b) the *P-v* plane.

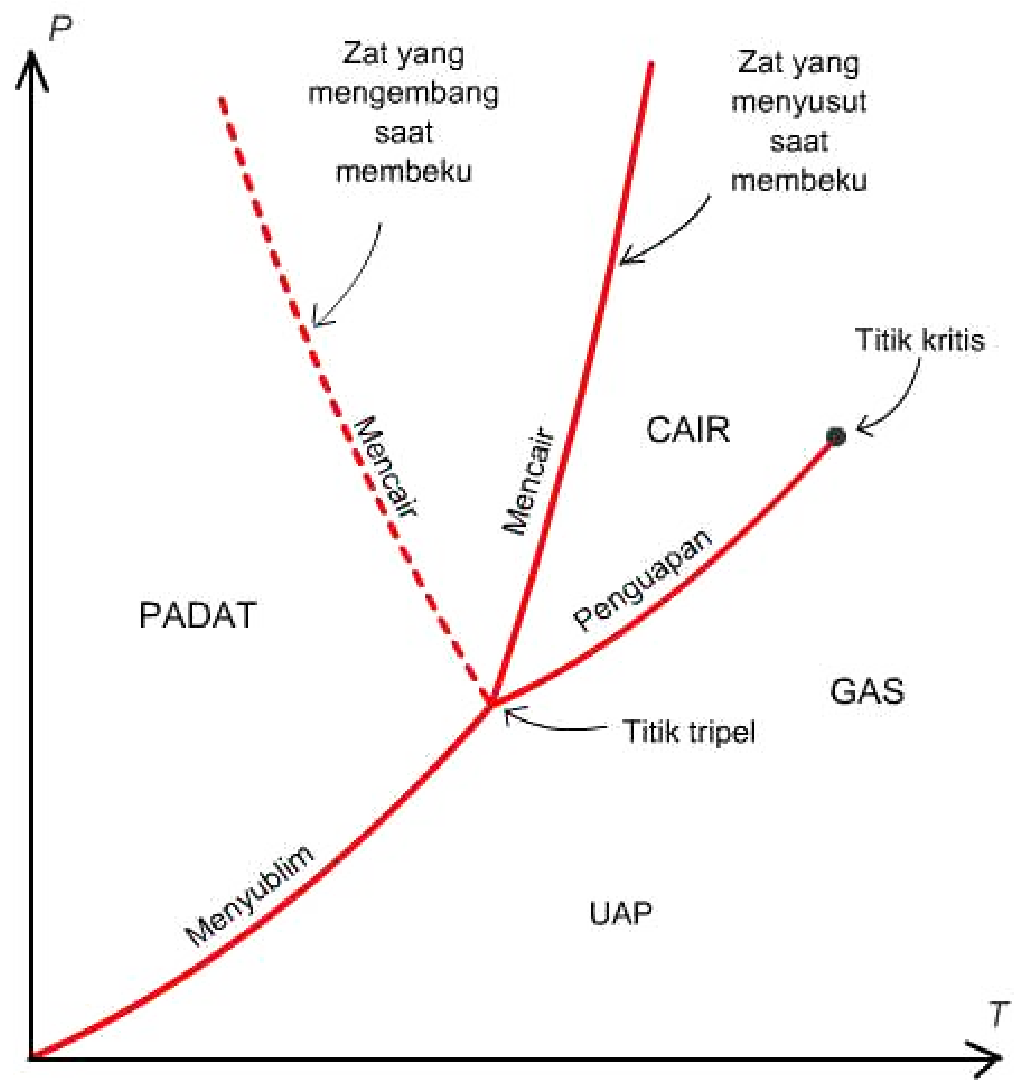
UNIVERSITAS GADJAH MADA

DI BAGIAN MANA PERBEDANNYA ?





UNIVERSITAS GADJAH MADA



Data-data titik tripel

Table 2-2 Triple-point data

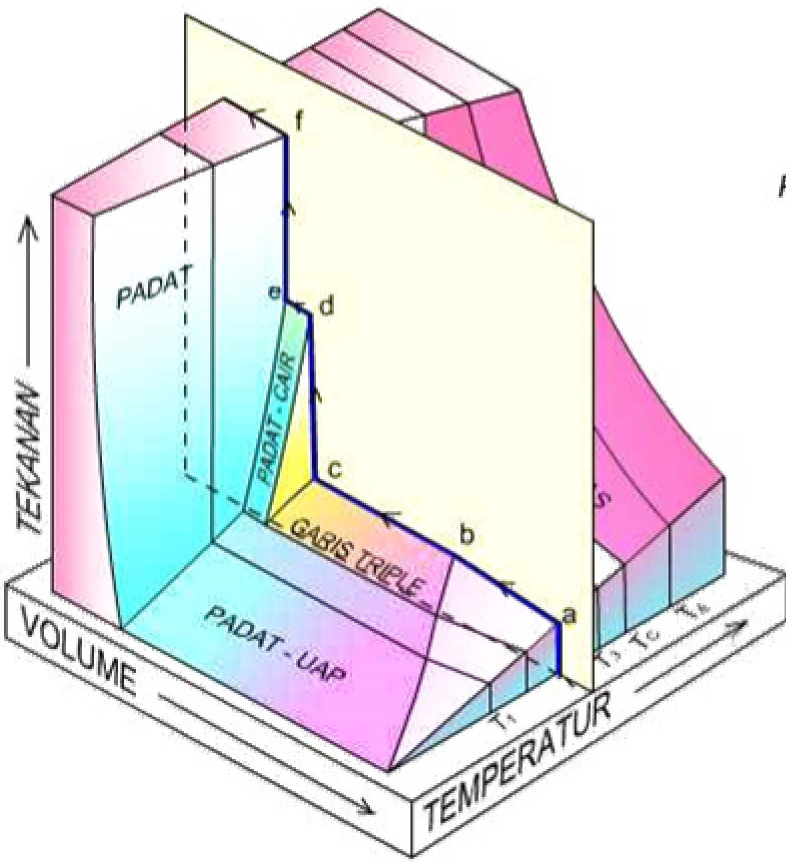
Substance	Temperature, (K)	Pressure, (Torr)
Helium (4) (λ point)	2.186	38.3
Hydrogen (normal)	13.84	52.8
Deuterium (normal)	18.63	128
Neon	24.57	324
Nitrogen	63.18	94
Oxygen	54.36	1.14
Ammonia	195.40	45.57
Carbon dioxide	216.55	3880
Sulfur dioxide	197.68	1.256
Water	273.16	4.58

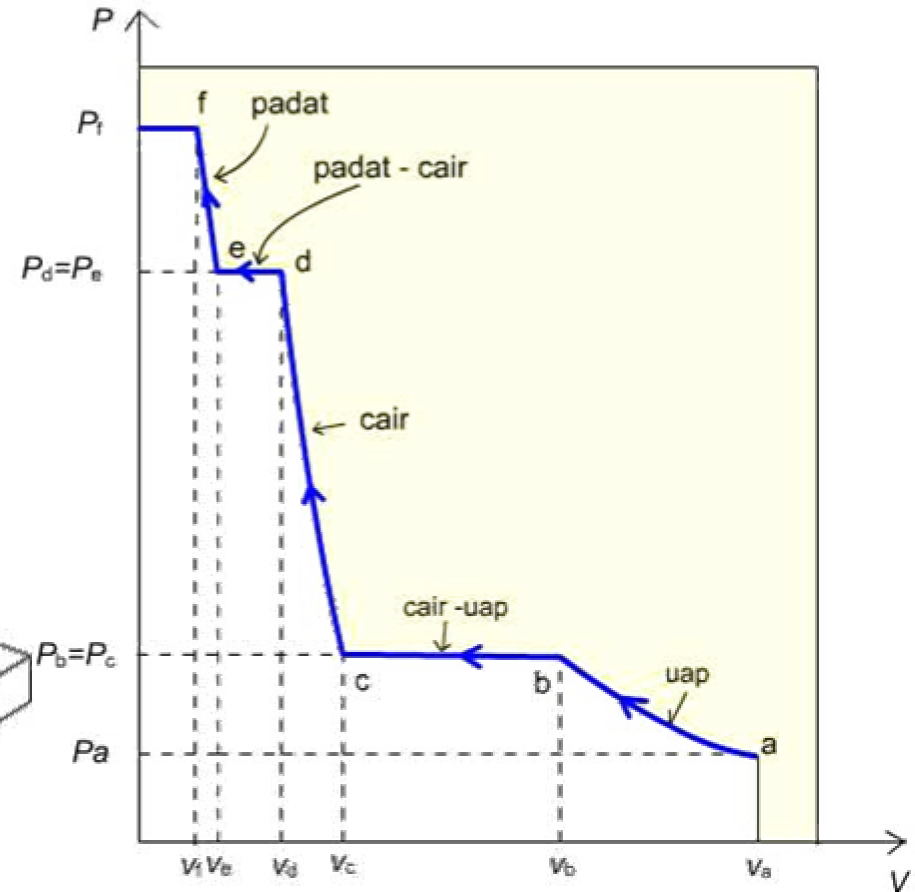
Data-data konstanta kritis

Table 2–3 Critical constants

Substance	T_c(K)	P_c(N m^{-2})	v_c(m^3 kilomole^{-1})
Helium 4	5.25	1.16×10^5	0.0578
Helium 3	3.34	1.15	0.0726
Hydrogen	33.3	12.8	0.0650
Nitrogen	126.2	33.6	0.0901
Oxygen	154.8	50.2	0.078
Ammonia	405.5	111.0	0.0725
Freon 12	384.7	39.7	0.218
Carbon dioxide	304.2	73.0	0.094
Sulfur dioxide	430.7	77.8	0.122
Water	647.4	209.0	0.056
Carbon disulfide	552	78	0.170

Proses kompresi pada temperatur konstan T_2





Persamaan keadaan sistem lain, selain sistem *P-v-T*

- Kawat logam atau batang logam yang berada pada pengaruh tegangan
- Bahan paramagnetik
- Dielektrik
- Permukaan/lapisan tipis cairan
- Sel elektrolit

UNIVERSITAS GADJAH MADA

$$L = L_0\left[1 + \frac{\mathcal{F}}{YA} + \alpha(T - T_0)\right],$$

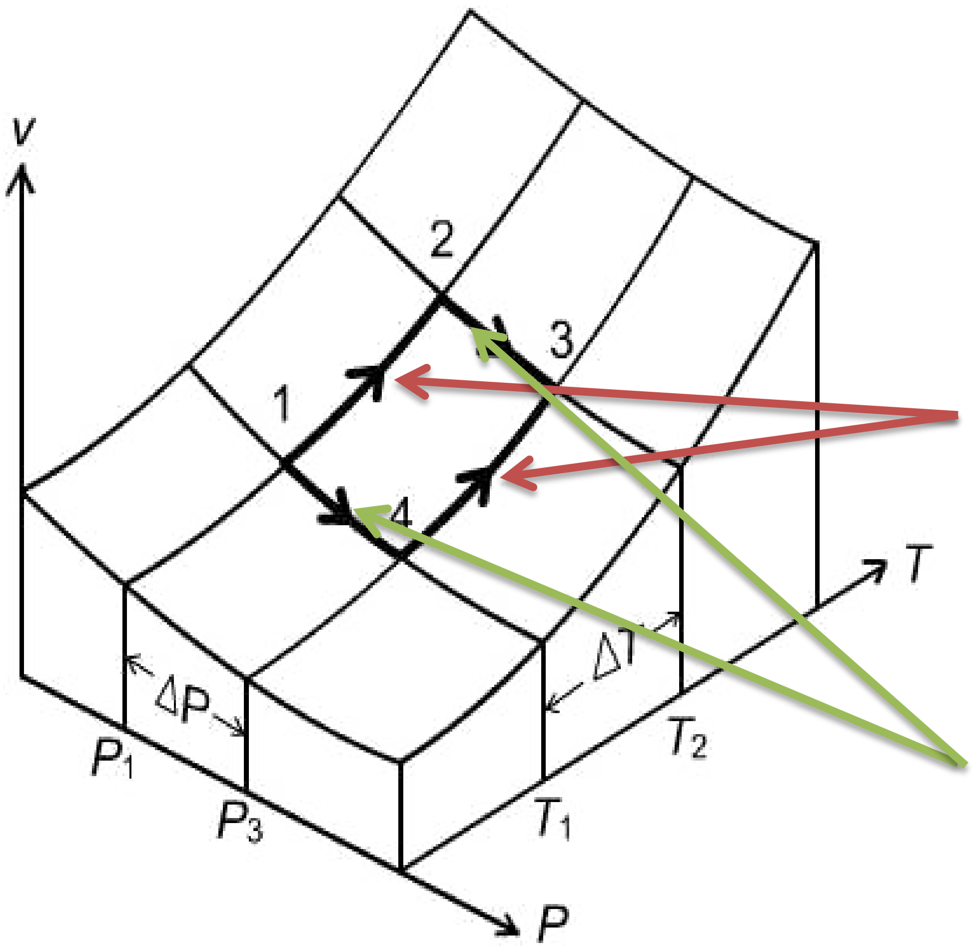
$$M = C_C\frac{\mathcal{H}}{T},$$

$$P = \left(a + \frac{b}{T}\right)E.$$

$$\sigma = \sigma_0\left(\frac{T_c - T}{T_c - T_0}\right),$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{20} + \alpha(t - 20^\circ) + \beta(t - 20^\circ)^2 + \gamma(t - 20^\circ)^3,$$

TURUNAN PARSIAL



Permukaan *P-V-T* untuk padatan atau cairan.

Pada tekanan konstan, volume bertambah dengan naiknya temperatur.

Pada temperatur konstan, volume berkurang dengan naiknya tekanan.

Persamaan Keadaan untuk sistem *P*, *V*, *T*

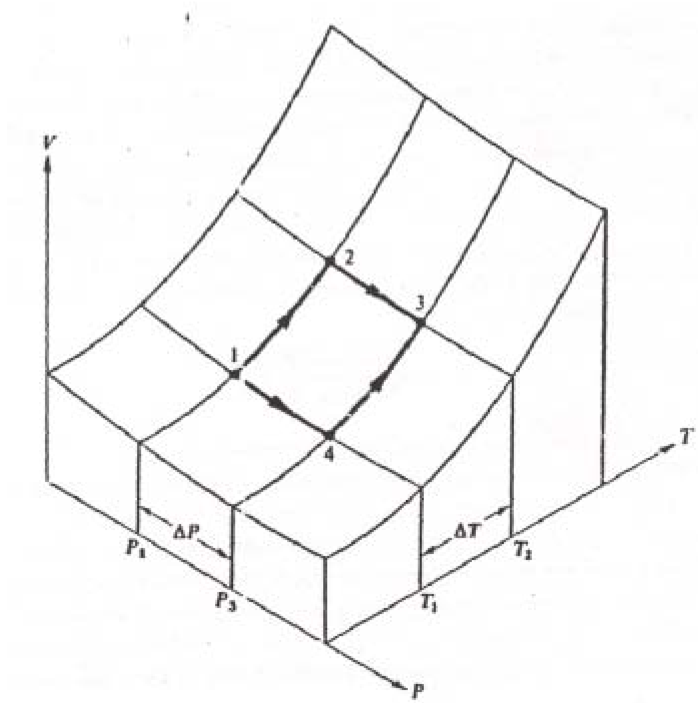
Hubungan antara variabel-variabel keadaan *P*, *V*, dan *T*

bisa diselesaikan untuk satu variabel tertentu

P → *P* sebagai fungsi dari *V* dan *T*

V → *V* sebagai fungsi dari *P* dan *T*

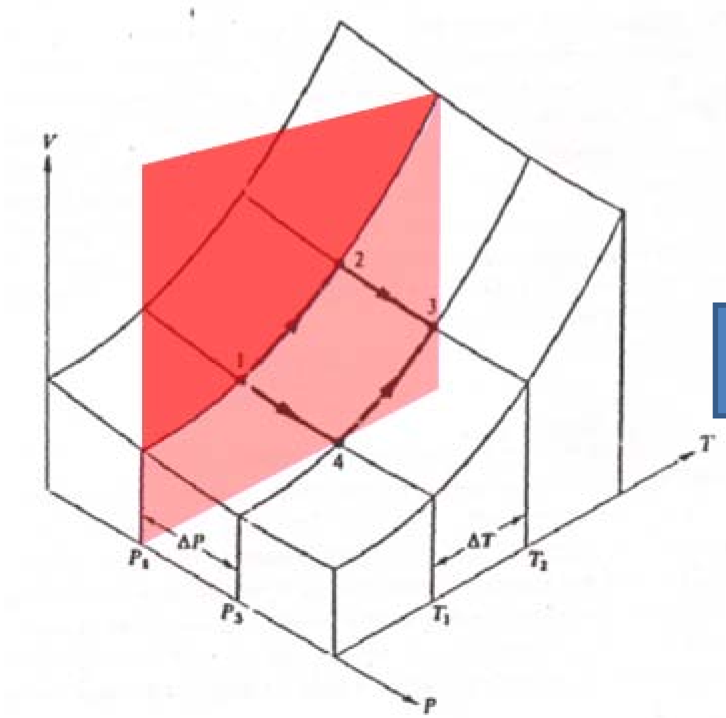
T → *T* sebagai fungsi dari *V* dan *T* diselesaikan untuk *V* ➔ *V* sebagai fungsi dari *P* dan *T*

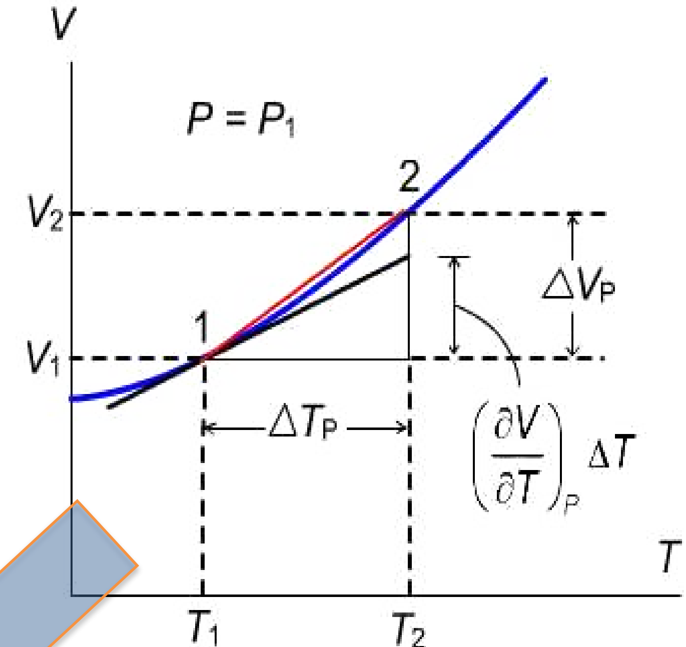


nilai *V* pada satu titik kesetimbangan tertentu ditunjukkan oleh tinggi permukaan di atas bidang *P*-*T*

atau

dengan memberikan kemiringan permukaan pada titik itu

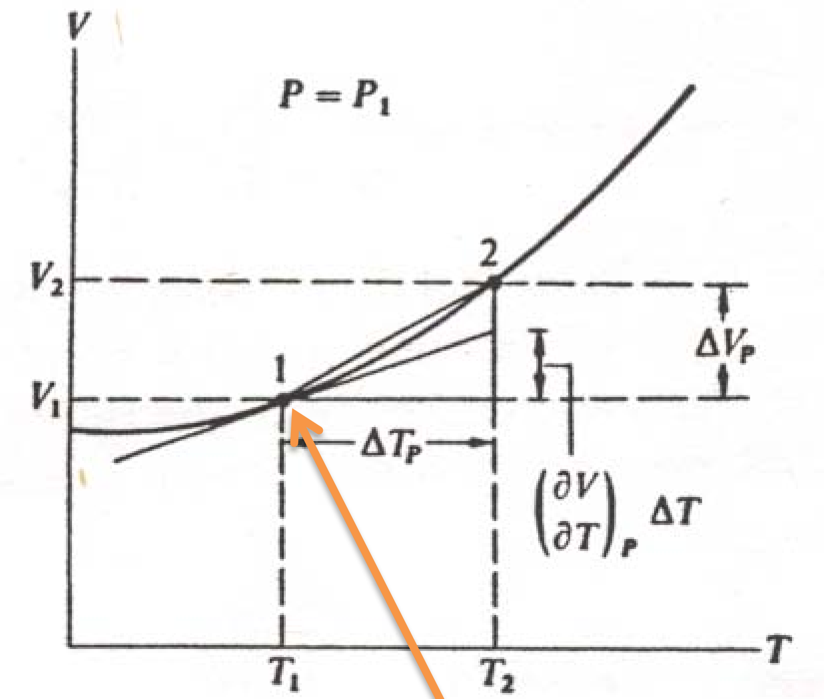




Grafik *V* sebagai fungsi *T* pada proses tekanan konstan

kemiringan grafik pada suatu titik?

kemiringan garis singgung di titik itu

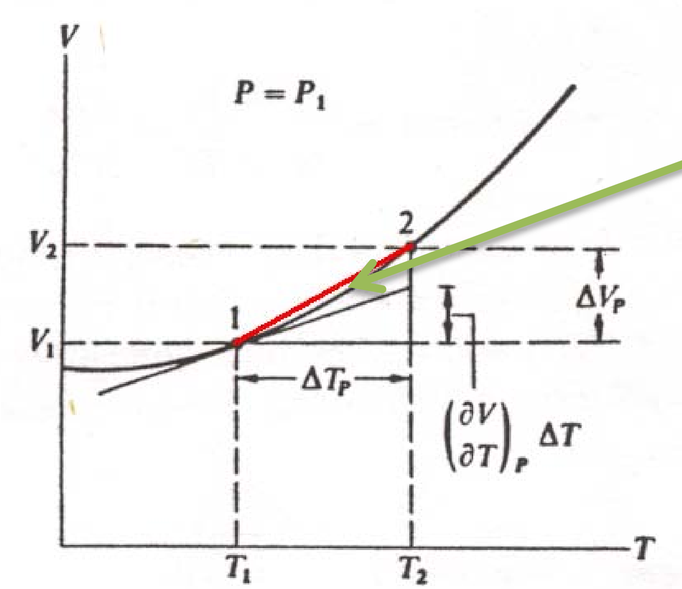


kemiringan (slope) garis singgung di suatu titik =
turunan *V* ke *T* di titik itu pada *P* konstan

kemiringan garis = $\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

untuk gas ideal

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$



kemiringan garis =

$$\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta V_P}{\Delta T_P}$$

2 → 1

$$\lim_{\Delta T_P \to 0} \frac{\Delta V_P}{\Delta T_P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

UNIVERSITAS GADJAH MADA

UNIVERSITAS GADJAH MADA

untuk :

$$\Delta T_P \to 0$$

$$\Delta V_P \to dV_p$$

$$\Delta T_P \to dT_P$$

dapat ditulis :

$$dV_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT_P$$

kemiringan garis singgung di suatu titik dibagi dengan nilai *V* di titik itu :

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

didefinisikan sebagai

koefisien ekspansi volum β

$$\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

atau :

$$\beta \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

untuk gas ideal

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

UNIVERSITAS GADJAH MADA

Untuk 2 keadaan yang berdekatan :

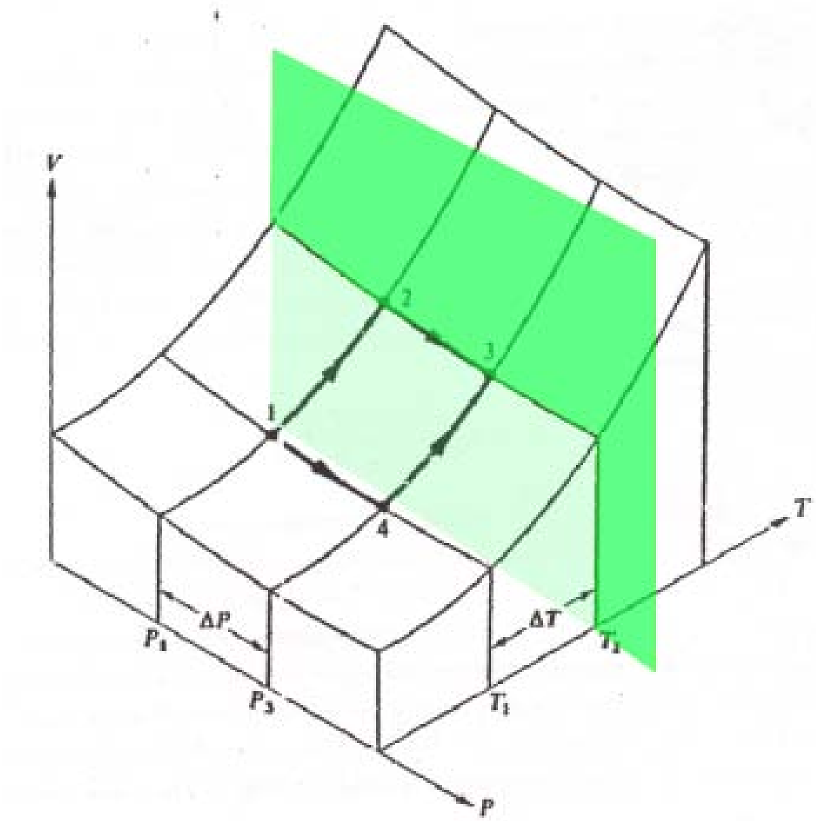
$$\beta = \frac{1}{V}\frac{dV_P}{dT_P} = \frac{dV_P / V}{dT_P}$$

β rata-rata antara dua titik keadaan

$$\bar{\beta} = \frac{\left(V_2 - V_1\right)/V_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{V_1}\frac{\Delta V_p}{\Delta T_P}$$

UNIVERSITAS GADJAH MADA

Tinjau untuk proses isotermal
(lintasan 2→3)



kemiringan garis singgung =

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

dengan uraian yang mirip dengan sebelumnya

$$dV_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP_T$$

Untuk gas ideal dengan *T* konstan :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$$

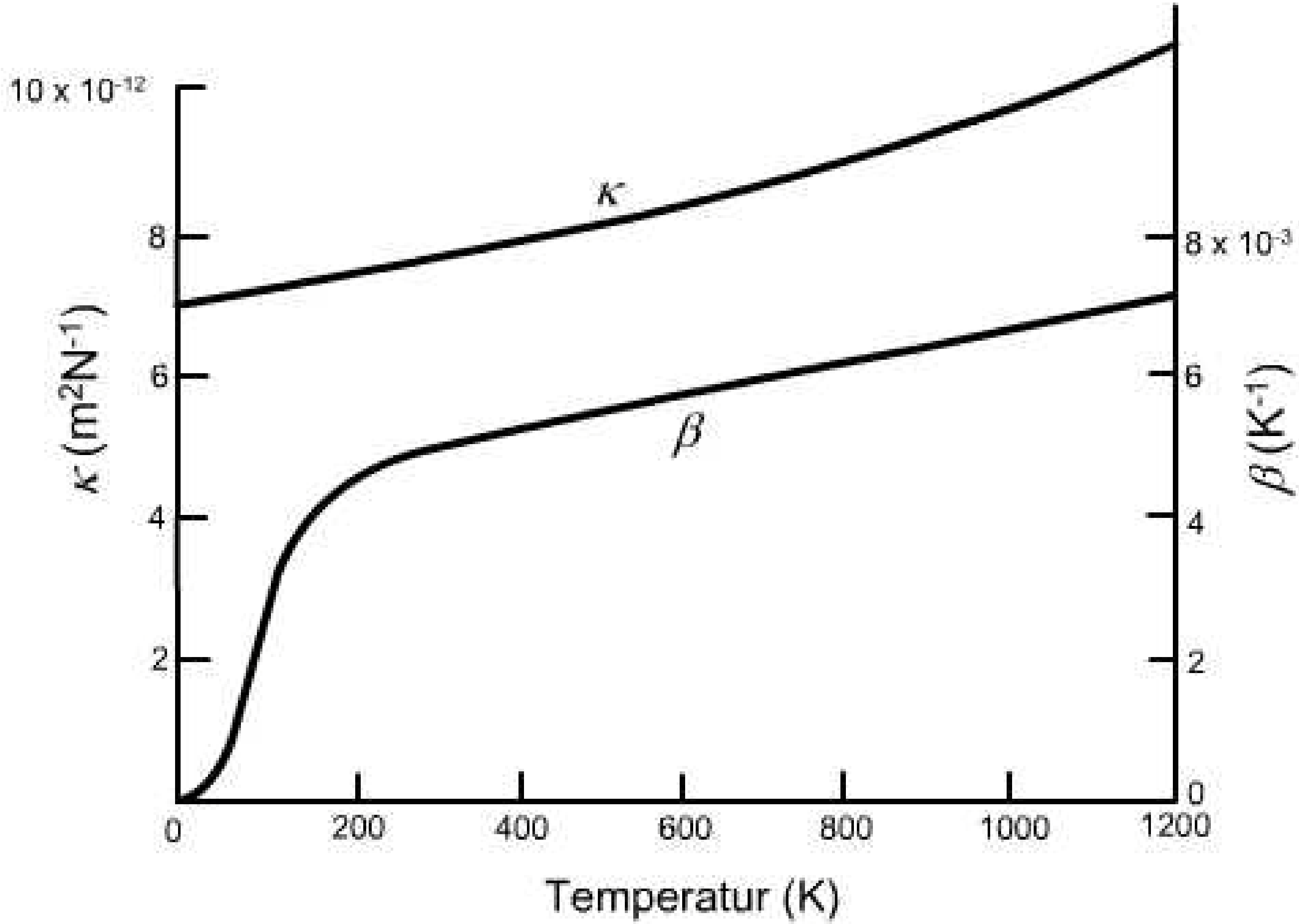
didefinisikan kompressibilitas isotermal :

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

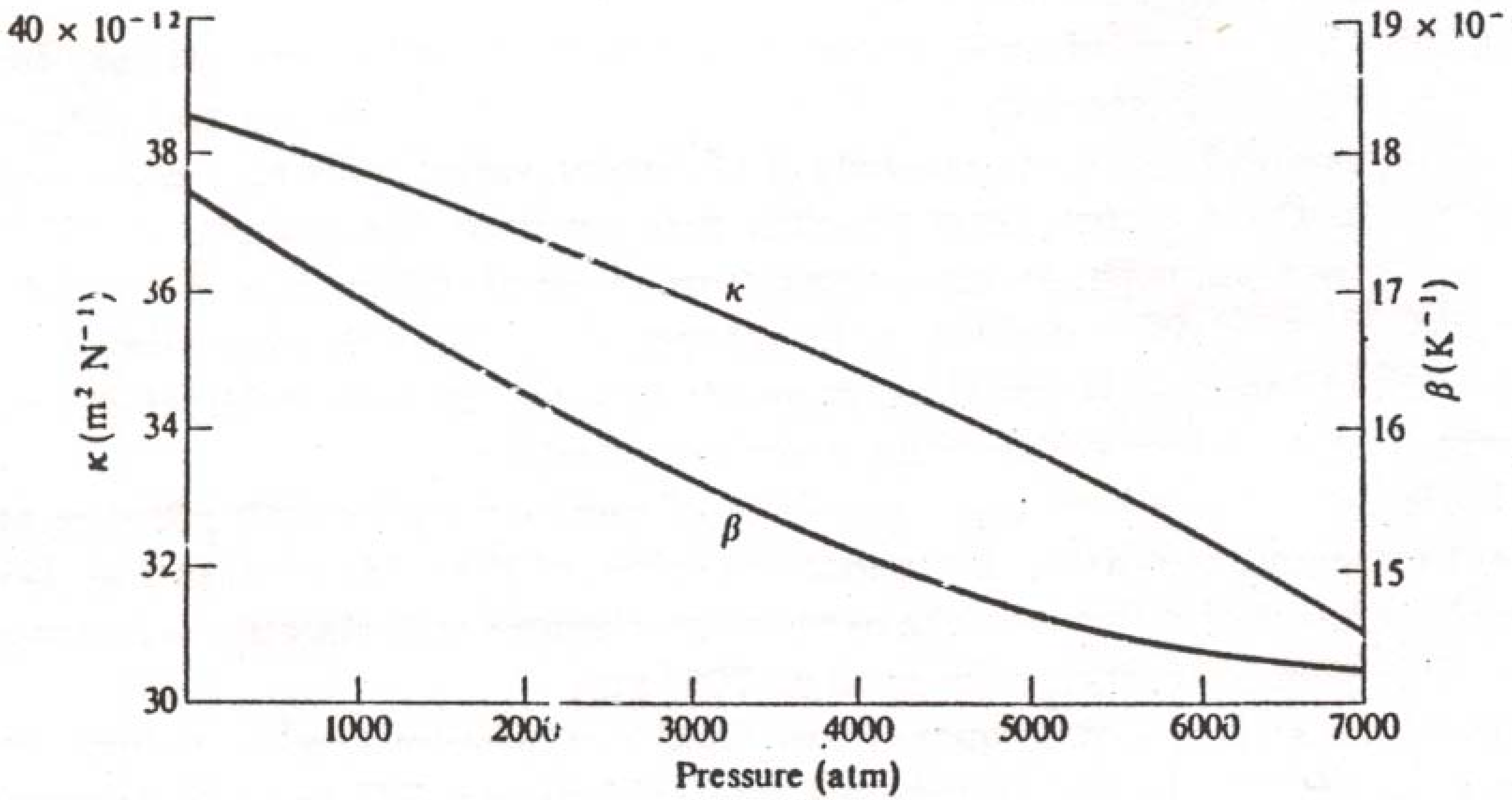
tanda negatif karena volume selalu mengecil untuk kenaikan tekanan pada temperatur konstan

Pada umumnya, β dan κ adalah fungsi tekanan dan temperatur

UNIVERSITAS GADJAH MADA

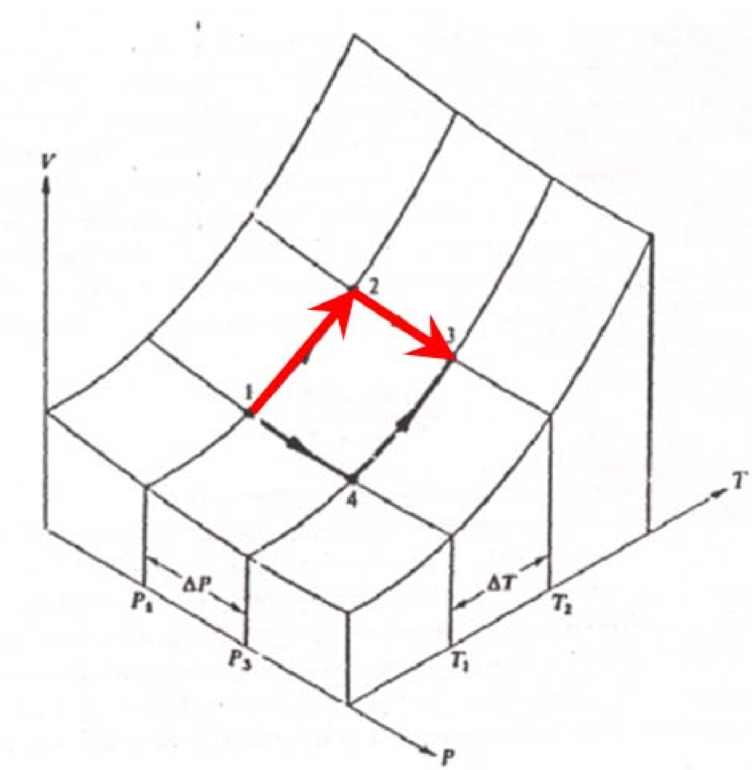


Koefisien ekspansi volum (β) dan kompresibilitas termal (κ) tembaga sebagai fungsi temperatur, pada tekanan 1 atm



Koefisien ekspansi (β) dan kompresibilitas (κ) merkuri sebagai fungsi tekanan, pada temperatur 0°C

perubahan volume pada proses :
1→2→3



untuk :

$$\Delta T_P \to 0$$

$$\Delta P_T \to 0$$

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

dalam besaran β dan κ :

$$dV = \beta V dT - \kappa V dP$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$$

Apa gunanya κ dan β

persamaan keadaan diketahui → turunan parsial V dapat dicari

data-data κ dan β diketahui dari eksperimen → persamaan keadaan dapat dicari

Misalkan diketahui dari eksperimen :

$$\beta = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = \frac{1}{P}$$

Bagaimana persamaan keadaannya ??

dari $\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$ → $\frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} + \frac{dP}{P} = 0$

diintegralkan → $\ln(V) - \ln(T) + \ln(P) = \ln(\text{konstanta})$

$$\frac{PV}{T} = \text{konstanta}$$

← gas ideal

Latihan

Suatu bahan memiliki kompressibilitas termal $\kappa = \frac{aT^3}{P^2}$

dan ekspansivitas $\beta = \frac{bT^2}{P}$, *a* dan *b* konstanta.

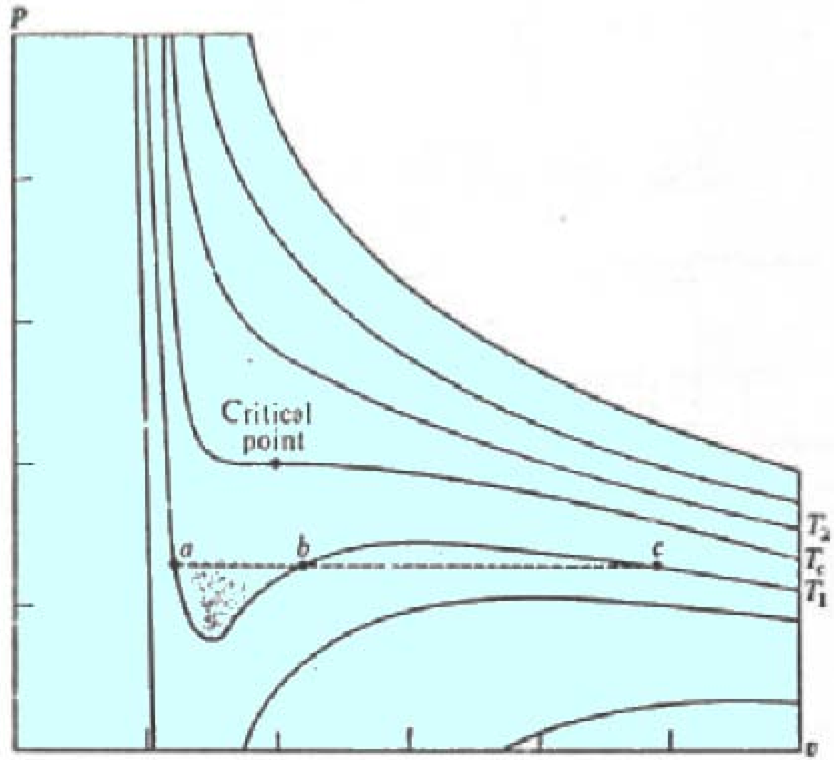
Carilah persamaan keadaan bahan itu, dan nilai dari $\frac{a}{b}$

Jawaban

$$v = v_0 \exp\left(\frac{aT^3}{P}\right)$$

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{3}$$

Konstanta kritis gas van der Waals



pada titik kritis

kemiringan garis = 0

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$$

titik kritis adalah juga titik balik

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

UNIVERSITAS GADJAH MADA

UNIVERSITAS GADJAH MADA

persamaan gas var der Walls dapat ditulis

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

maka :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3},$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}.$$

di titik kritis :

$$T = T_c$$

$$v = v_c$$

$$P = P_c$$

dan

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

diperoleh :

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \Rightarrow b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$v_c = 3b \Rightarrow b = \frac{v_c}{3}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

jika data-data T_c, P_c, dan v_c dimasukkan, kedua nilai b berbeda

var der Waals $\Rightarrow$ $$\frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Hubungan antara turunan-turunan parsial, untuk sistem dengan 3 variabel *x*, *y*, dan *z* yang memenuhi persamaan $f(x,y,z)=0$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

UNIVERSITAS GADJAH MADA

Hubungan antara turunan parsial

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

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] dV = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT$$

untuk dua keadaan yang temperaturnya sama, dan volumenya berbeda

$$dT = 0,\ dV \neq 0$$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] dV = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT$$

$$1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$

atau

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{(\partial P/\partial V)_T}$$

demikian juga, untuk :

$$dV = 0,\ dT \neq 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

dari 2 persamaan itu,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{(\partial P/\partial V)_T}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$$

Tunjukkan bahwa koefisien muai volum untuk gas Van der Waals adalah :

$$\beta = \frac{Rv^2(v - b)}{RTv^3 - 2a(v - b)^2}.$$

$$\beta \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Persamaan gas Van der Waals dapat ditulis :

$$T = \frac{1}{R}\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)$$

maka,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial v}\left[\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)\right]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\left[\left(P + \frac{a}{v^2}\right)\frac{\partial}{\partial v}(v-b) + (v-b)\frac{\partial}{\partial v}\left(P + \frac{a}{v^2}\right)\right]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\left[\left(P + \frac{a}{v^2}\right) + (v-b)\left(-\frac{2a}{v^3}\right)\right]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\left[P + \frac{a}{v^2} - \frac{2a(v-b)}{v^3}\right]$$

UNIVERSITAS GADJAH MADA

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\left[P + \frac{a}{v^2} - \frac{2a(v-b)}{v^3}\right]$$

Dari persamaan keadaan : $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$

maka
$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\left[\frac{RT}{v-b} \cancel{- \frac{a}{v^2}} \cancel{+ \frac{a}{v^2}} - \frac{2a(v-b)}{v^3}\right]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R}\left[\frac{RT}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{v^3}\right]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2}{Rv^3(v-b)}$$

selanjutnya $$\beta \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v}\frac{1}{\left(\partial T/\partial v\right)_P} = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

Jika $a = b = 0$: $$\beta = \frac{Rv^3}{RTv^3} = \frac{1}{T} \rightarrow \text{ gas ideal}$$

Buktikan untuk gas van der Waals :

$$\kappa = \frac{v^2 (v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

Bagaimana nilai κ jika $a = b = 0$?

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{2a(v-b)^2 - RTv^3}{v^3(v-b)^2}$$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v}\frac{1}{\left(\partial v/\partial P\right)_T} = -\frac{1}{v}\left(\frac{v^3(v-b)^2}{2a(v-b)^2 - RTv^3}\right)$$

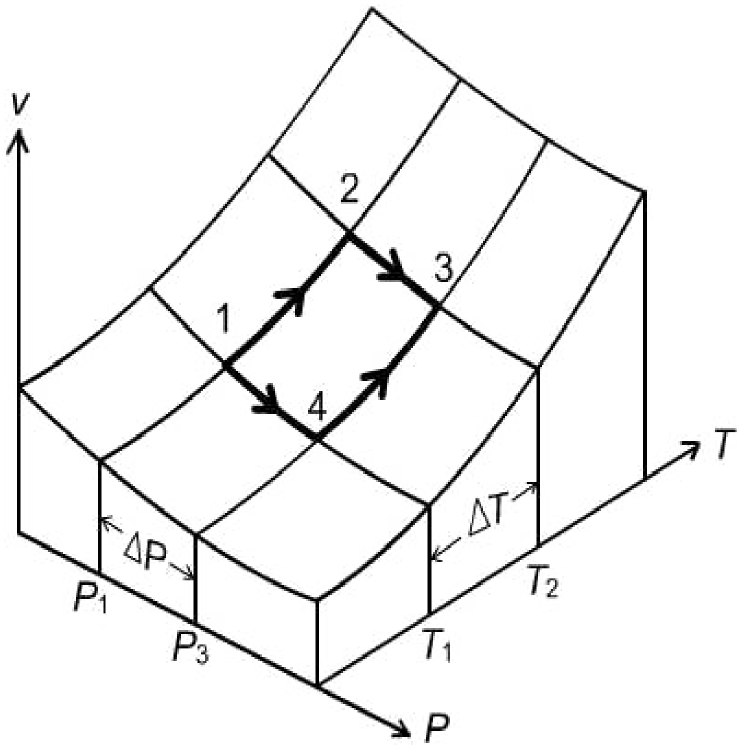
$$\kappa = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

Jika $a = b = 0$

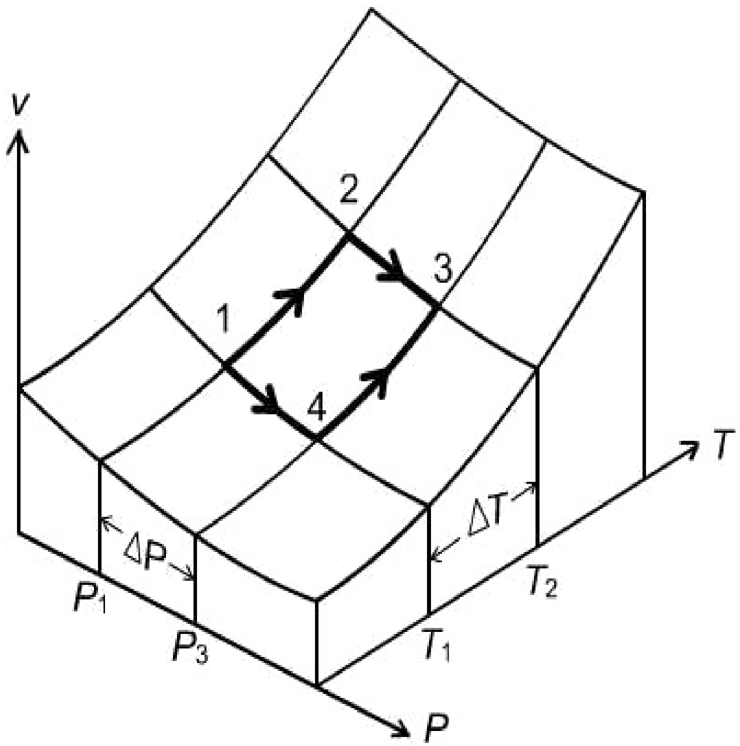
$$\kappa = \frac{v^4}{RTv^3} = \frac{v}{RT} = \frac{1}{RT/v} = \frac{1}{P}$$

Gas ideal

Diferensial eksak



Perubahan volume antara dua keadaan setimbang tidak bergantung pada jenis proses. Contohnya, beda volume antara keadaan 3 dan keadaan 1 adalah sama, baik prosesnya melalui 1→2→3, maupun 1→4→3.



Lintasan 1→2→3 :

$$dV_{1\to2\to3} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_1} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_2} dP$$

Lintasan 1→4→3 :

$$dV_{1\to4\to3} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_1} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_3} dT$$

Kedua perubahan volume itu sama, jadi

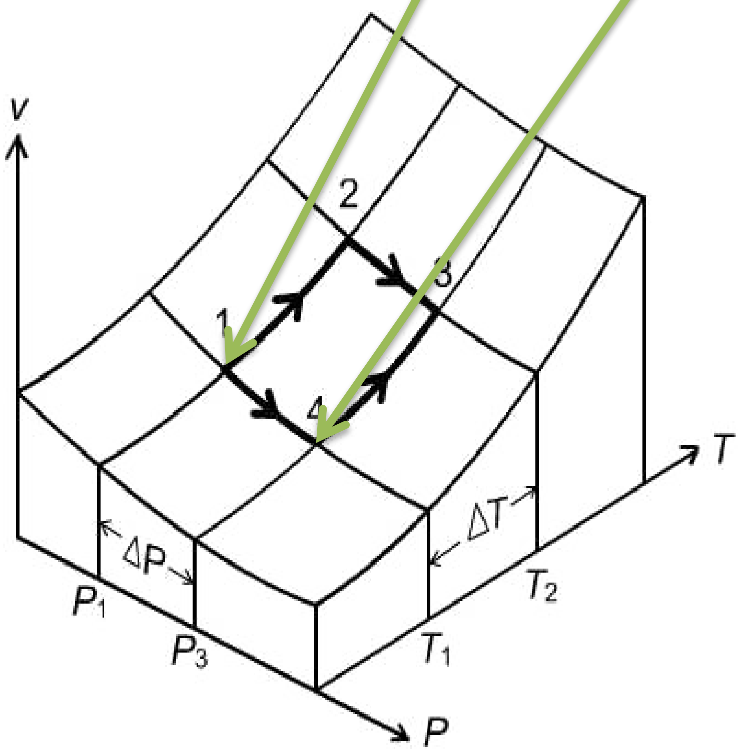
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_1} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_2} dP = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_1} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_3} dT$$

$$\Rightarrow \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_1} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_3}\right] dT = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_1} - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_2}\right] dP$$

UNIVERSITAS GADJAH MADA

Atau

$$\frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_1} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_3}\right]}{dP} = \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_1} - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_2}\right]}{dT}$$



Pada limit *dP* dan *dT* mendekati nol :
Ruas kiri adalah laju perubahan derivatif parsial pada temperatur konstan jika tekanan berubah sebesar *dP*, dari P_1 ke P_3.

ditulis :

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T$$

atau

$$\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

Dengan cara yang sama, ruas kanan :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P \quad \text{atau} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}$$

Jadi diperoleh hubungan :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}$$

Turunan parsial ke-2 tidak bergantung urutan

Hanya berlaku jika perubahan volume tidak bergantung pada jenis proses (lintasan)

Diferensial yang memiliki sifat : $$\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}$$ disebut sebagai 'diferensial eksak'

Diferensial dari variabel keadaan sistem adalah 'diferensial eksak'

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1$$

tidak bergantung lintasan

$$\oint dV = 0$$

intergal keliling (lintasan tertutup)

Secara umum

Jika ada tiga variabel *x*, *y* dan *z*, maka diferensial

$$dz = M(x,y)dx + N(x,y)dy$$

adalah eksak jika berlaku

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$

misalnya

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

$$M(P,T) \qquad N(P,T)$$

Soal

Dengan menggunakan kenyataan bahwa *dv* adalah diferensial eksak, dan definisi dari β dan κ, buktikan bahwa

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_P$$