

Fisika Statistik

Mirza Satriawan

Daftar Isi

1	Ringkasan Termodinamika	3
2	Konsep Ruang Fase	7
2.1	Keadaan mikro dan keadaan makro	7
2.2	Ruang Fase	7
2.3	Entropi	11
2.4	Entropi Gas Ideal	13
3	Rapat Ruang Fase dan Dinamikanya	18
3.1	Rapat Ruang Fase	18
3.2	Hipotesa Ergodik	20
3.3	Teorema Lioville	21
4	Teori Ensambel	23
4.1	Ensambel mikrokanonik	23
4.2	Entropi sebagai rerata ensambel	25
4.3	Ensambel Kanonik	26
4.4	Ensambel Makrokanonik	29
4.5	Ensambel Isobarik	32
5	Pemanfaatan Konsep-Konsep Ensambel	37
5.1	Teorema Virial dan Ekuipartisi	37
5.2	Faktor Koreksi Gibbs	41
5.3	Sistem Partikel Tak Saling Berinteraksi	43
5.4	Gas Ideal dalam Berbagai Ensambel	44
5.4.1	Gas ideal dalam ensambel kanonik	45
5.4.2	Gas ideal dalam ensambel makrokanonik	46

<i>DAFTAR ISI</i>	2
5.4.3 Gas ideal dalam ensambel isobarik	47
5.5 Hubungan Antara Berbagai Ensambel	48
5.6 Penghitungan Observabel Sebagai Rerata Ensambel	49
A Latihan Soal I	51
B Latihan Soal II	73

Bab 1

Ringkasan Termodinamika

Besaran-besaran terukur dalam termodinamika adalah besaran makroskopik, yang menggambarkan keadaan sistem banyak partikel secara total ataupun secara rerata. Besaran makroskopis ini dibagi menjadi dua jenis, besaran ekstensif dan besaran intensif. Besaran ekstensif nilainya sebanding dengan jumlah partikel, sedangkan besaran intensif merupakan rerata untuk seluruh partikel sehingga tidak bergantung pada jumlah partikel. Keadaan termodinamik dari suatu sistem digambarkan dengan besaran-besaran makroskopis baik ekstensif maupun intensif.

Kebanyakan hasil-hasil dari termodinamika berdasar pada dua hukum fenomenologis, yaitu hukum termodinamika pertama dan hukum termodinamika kedua. Untuk sebarang sistem termodinamik, hukum termodinamika pertama yang tidak lain adalah pernyataan mengenai kekekalan energi, dapat dinyatakan sebagai

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \quad (1.1)$$

dengan, ΔU adalah perubahan pada energi internal sistem U , ΔQ adalah jumlah energi panas yang diserap oleh sistem dan ΔW adalah usaha yang dilakukan oleh sistem terhadap lingkungannya. Untuk perubahan yang sangat kecil, kita dapat menuliskan $dU = dQ - dW$, dengan dW dapat dinyatakan dalam fungsi-fungsi keadaan makroskopis yang terdefinisikan dengan baik. Untuk suatu fluida dengan tekanan hidrostatis P , dan volume V , nilai usahanya adalah $dW = PdV$.

Hukum kedua termodinamika dapat dinyatakan dalam beberapa cara yang berbeda. Salah satunya adalah pernyataan Clausius, yaitu tidak ada suatu proses siklus yang mungkin, yang total efeknya adalah memindahkan panas dari wadah yang lebih dingin ke wadah yang lebih panas. Dari pernyataan ini dapat dideduksi dua hal, pertama keberadaan suatu skala temperatur termodinamika yang absolut, kedua adanya suatu fungsi keadaan yang kemudian disebut entropi S . Untuk suatu perubahan infinitesimal dan reversibel (dapat balik) antara dua keadaan yang setimbang termodinamis pada temperatur absolut T , perubahan entropinya

didefinisikan sebagai

$$dS = \frac{dQ|_{\text{rev}}}{T} \quad (1.2)$$

Sebagai akibatnya, hukum pertama dapat dituliskan dalam bentuk fungsi-fungsi keadaan, seperti misalnya

$$dU = TdS - PdV \quad (1.3)$$

Bila jumlah partikel N berubah maka

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (1.4)$$

dengan μ adalah potensial kimia. Untuk suatu proses yang irreversibel (tak dapat balik) maka

$$dS > dQ/T \quad (1.5)$$

dan untuk sebarang perubahan antara keadaan-keadaan setimbang dari sebuah sistem terisolasi $\Delta S \geq 0$

Hukum ketiga termodinamika menyatakan bahwa perubahan entropi dalam sebarang proses yang reversibel akan menuju nol ketika T menuju nol. Ini berakibat entropi suatu sistem pada $T = 0$ total bergantung ada kuantitas makroskopis lainnya. Karena hanya perubahan entropi yang terdefiniskan secara fisis, maka kita dapat memilih $S(T = 0) = 0$. Dengan menuliskan

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (1.6)$$

sehingga dengan menyatakan entropi dalam besaran-besaran makroskopis ekstensif $S(U, V, N)$, maka besaran-besaran intensif dapat dituliskan sebagai

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \quad \frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} \quad (1.7)$$

Bila sistem dinyatakan dalam besaran-besaran yang lain (ekstensif maupun intensif), maka dengan sejumlah transformasi Legendre dapat diperoleh besaran-besaran lainnya. Potensial yang sering digunakan diantaranya adalah energi dalam $U(S, V, N)$, energi bebas Helmholtz $F(T, V, N)$, energi bebas Gibbs $G(T, P, N)$, entalpi $H(S, P, N)$, dan potensial makro $\Omega(T, V, \mu)$. Definisi potensial-potensial tersebut dan persamaan diferensial yang terkait yang diperoleh dari hukum pertama dan kedua dapat diringkas sebagai berikut

$$U = TS - PV + \mu N \quad dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (1.8)$$

$$F = U - TS \quad dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (1.9)$$

$$G = F + PV \quad dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (1.10)$$

$$H = E + PV \quad dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (1.11)$$

$$\Omega = -F + \mu N \quad d\Omega = SdT + PdV + Nd\mu \quad (1.12)$$

Dari persamaan-persamaan di atas berbagai relasi antara derivatif kedua dari potensial dapat diperoleh. Misalnya kita dapatkan

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (1.13)$$

kemudian karena derivatif dari F tidak bergantung pada urutan pendiferensialannya (hal ini karena dF adalah diferensial eksak) maka

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (1.14)$$

persamaan-persamaan semacam ini, sering dinamai sebagai relasi Maxwell.

Himpunan relasi lainnya diperoleh dari asumsi bahwa entropi adalah variabel ekstensif. Selain entropi, besaran ekstensif lainnya misalnya adalah jumlah partikel N , volume V , dan energi dalam U . Sehingga sebagai fungsi dari N, V, U , maka

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad (1.15)$$

dengan menderifatifkan terhadap λ dan membuat $\lambda = 1$ kita dapatkan

$$U\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} + N\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} = S \quad (1.16)$$

yang ekuivalen dengan persamaan fundamental termodinamik (atau persamaan Euler)

$$U + PV - TS = \mu N \quad (1.17)$$

Dari persamaan ini dengan mudah dideduksi bahwa $G = \mu N$ dan $\Omega = PV$. Dengan mendiferensialkan pers. (1.17)

$$dU + PdV + VdP - \mu dN - Nd\mu = TdS + SdT \quad (1.18)$$

dan mengkombinasikannya dengan bentuk diferensial hukum pertama dan kedua termodinamika, akan kita peroleh

$$Nd\mu = -SdT + VdP \quad (1.19)$$

yang dikenal sebagai persamaan Gibbs-Duhem.

Panas jenis suatu sistem adalah jumlah panas yang dibutuhkan untuk meningkatkan suhu sistem sebanyak 1 K. Jumlah panas yang dibutuhkan bergantung dengan proses pemanasan yang dilakukan. Sehingga terdapat berbagai tipe panas jenis, tergantung pada variabel atau besaran apa yang konstan

$$C_X \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_X = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \quad (1.20)$$

dengan X adalah variabel yang konstan selama proses terjadi, misalnya pada volume V konstan atau tekanan P konstan.

Besaran termodinamik lainnya yang bermanfaat adalah koefisien ekspansi termal α , kompresibilitas isothermal κ_T dan kompresibilitas adiabatik κ_S , yang didefinisikan sebagai

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad \kappa_T \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \kappa_S \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} \quad (1.21)$$

Bab 2

Konsep Ruang Fase

2.1 Keadaan mikro dan keadaan makro

Kuantitas makro keadaan fisis suatu sistem merupakan perwujudan rerata kuantitas mikro sistem tersebut. Sebagai contoh, tekanan dari suatu gas merupakan perwujudan rerata tumbukan molekul-molekul gas dengan suatu permukaan, temperatur suatu materi terkait dengan rerata energi kinetik partikel-partikel dalam materi, dan lain sebagainya.

Tugas dari mekanika statistik adalah mendefinisikan dengan eksak proses pererataan, yang berawal dari kuantitas-kuantitas mikroskopis, seperti momentum dan koordinat misalnya, menjadi kuantitas-kuantitas makroskopik sistem. Jadi mekanika statistik memberikan hubungan antara teori-teori mikroskopik tentang materi dengan fenomena termodinamika. Kunci penghubungnya adalah konsep tentang entropi.

2.2 Ruang Fase

Bila suatu sistem fisis banyak partikel akan kita deskripsikan secara klasik, maka pendeskripsian kinematikanya, cukup dengan memberikan nilai posisi dan momentum setiap partikelnya, sebagai fungsi waktu. Sehingga keadaan gerak dari setiap partikel dalam sistem diketahui. Bila q adalah lambang untuk koordinat umum posisi, dan p adalah lambang untuk koordinat umum momentum, maka untuk pendekatan klasik, set variabel (q_i, p_i) untuk $i = 1, \dots, 3N$ cukup untuk mendeskripsikan keadaan gerak sistem N buah partikel dalam ruang berdimensi tiga (dengan asumsi tidak ada persyaratan fisis lain yang mengkaitkan variabel-variabel tersebut, yang dapat menyebabkan derajat kebebasan sistem berkurang). Set variabel (q_i, p_i) inilah yang mendeskripsikan keadaan mikro dari sistem. Set (q_i, p_i) dapat dibayangkan sebagai suatu titik dalam ruang berdimensi $6N$ yang disebut dengan ruang fase klasik. Suatu titik tertentu dalam ruang fase tepat terkait dengan satu keadaan mikro yang berupa keadaan gerak seluruh bagian

(misalnya keseluruhan N partikel) dalam sistem. Kita dapat juga secara analog mengkaitkan keadaan gerak setiap partikel dengan ruang fase berdimensi enam, kemudian keadaan gerak seluruh sistem digambarkan dengan N titik dalam ruang fase satu partikel ini. Tetapi di sini kita hanya akan menggunakan istilah ruang fase untuk penggambaran keseluruhan N partikel dalam sistem.

Dengan berjalannya waktu, setiap partikel dalam sistem akan berubah posisi dan momentumnya. Maka evolusi waktu sistem terkait dengan sebuah kurva (lintasan) $(q_i(t), p_i(t))$ dalam ruang fase, yang disebut dengan *lintasan ruang fase*. Lintasan ini, dalam tinjauan fisika klasik, ditentukan oleh persamaan gerak Hamiltonan untuk setiap partikel

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.1)$$

Sehingga bila Hamiltonan untuk sistem sudah diketahui, maka lintasan ruang fasenya juga akan diketahui. Hamiltonan sistem akan memberikan energi total sistem, dan secara umum Hamiltonan ini adalah fungsi dari keadaan gerak semua partikel dalam sistem, atau dengan kata lain fungsi dari titik ruang fase (q_i, p_i) dan waktu. Dalam sebuah sistem yang terisolasi, di mana energi total sistem tetap, Hamiltonannya tidak bergantung kepada waktu secara eksplisit. Sehingga, untuk kasus ini, Hamiltonan hanya fungsi dari titik ruang fase, dan nilainya

$$H(q_i(t), p_i(t)) = E \quad (2.2)$$

adalah besaran yang konstan. Dalam sistem yang terisolasi, sepanjang lintasan ruang fase $(q_i(t), p_i(t))$ nilai E selalu tetap.

Besaran-besaran fisis lain, secara umum selalu dapat dinyatakan sebagai fungsi titik ruang fase, seperti $A(q_i(t), p_i(t))$. Dinamika dari besaran-besaran fisis tersebut, selalu dapat diketahui melalui

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \quad (2.3)$$

yang dengan menggunakan persamaan gerak Hamiltonan pada pers. (2.1), dapat dituliskan menjadi

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\} \quad (2.4)$$

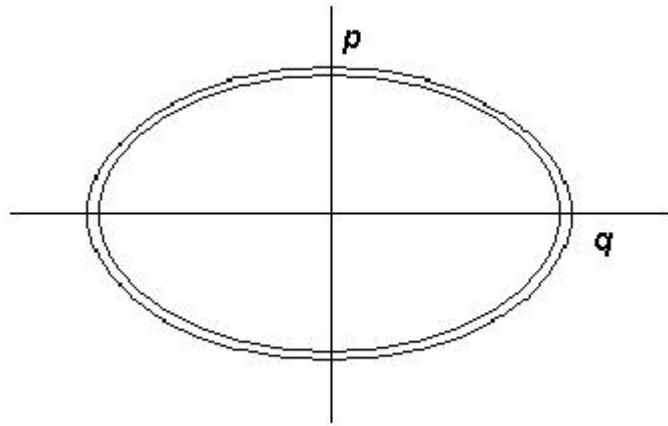
di mana kurung Poisson telah digunakan untuk meringkas suku jumlahan di atas. Bila $A = H$ dan H tidak secara eksplisit bergantung pada waktu ($\partial H / \partial t = 0$), karena $\{H, H\} = 0$ maka $dH/dt = 0$ yang berarti H konstan. Ini tidak lain adalah pernyataan kekekalan energi.

Persamaan (2.2) menggambarkan kumpulan titik-titik pada sebuah permukaan berdimensi $(6N - 1)$ dalam ruang fase. Permukaan ini sering disebut sebagai permukaan energi.

Untuk sebuah partikel yang bergerak dalam satu dimensi, konsep ruang fase ini mudah untuk divisualisasikan. Sebagai contoh diberikan sebuah partikel yang bergerak dalam pengaruh potensial osilator harmonis, dengan Hamiltonian diberikan oleh

$$H(q_i, p_i) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 \quad (2.5)$$

Ruang fase yang terkait dengan sistem ini berdimensi dua, dan diperlihatkan dalam gambar 2.1.



Gambar 2.1: Ruang Fase Osilator Harmonis 1 dimensi

Dalam gambar 2.1, telah digambar daerah antara energi E dan $E + \Delta E$. Karena H pada pers. (2.5) tidak bergantung dengan waktu secara eksplisit, maka energi total sistem tetap, dan persamaan

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 = E \quad (2.6)$$

tidak lain adalah persamaan sebuah lintasan elips (permukaan berdimensi satu dalam ruang fase berdimensi dua) dengan setengah panjang sumbu-sumbunya $a = \sqrt{2mE}$ dan $b = \sqrt{2E/K}$, dan frekuensi sudutnya $\omega = \sqrt{k/m}$. Luas ruang fase yang dibatasi lintasan elips tersebut adalah $\sigma = \pi ab = 2\pi E/\omega$. Setiap titik pada elips terkait dengan satu keadaan gerak dari osilator. Tapi setiap titik dari ruang fase dapat juga diidentifikasi dengan satu osilator dalam keadaan gerak tertentu. Ini berarti permukaan energi juga menggambarkan distribusi ruang fase dari banyak sistem yang sama pada satu saat. Dalam prakteknya hampir tidak mungkin memiliki suatu sistem dengan energi yang tetap, karena itu biasanya diperbolehkan adanya sedikit koreksi terhadap energi tersebut, sebesar ΔE . Selain itu dengan membolehkan sedikit koreksi ini, penghitungan-penghitungan nantinya akan lebih mudah. Kumpulan dari titik-titik ruang fase (sistem) tersebut yang terkait dengan sifat-sifat makroskopik (untuk kasus

di atas adalah energi antara E dan $E + \Delta E$) disebut sebagai *ensambel*. Jadi ensambel adalah kumpulan dari sistem yang sama, yang berbeda dalam keadaan mikroskopiknya.

Ruang fase dapat kita bagi menjadi elemen-elemen volume $d^{3N}q d^{3N}p$, yang juga disebut sebagai sel ruang fase. Dari konsep elemen volume ini kita dapat menghitung volume (berdimensi $6N$) dalam ruang fase yang dibatasi daerah tertentu. Volume ruang fase dilambangkan dengan ω , sedangkan elemen volume ruang fase $d\omega = d^{3N}q d^{3N}p$. Sebagai contoh volume ruang fase antara energi E dan $E + \Delta E$, diberikan oleh

$$\Delta\omega = \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} dq dp = \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} d\omega \quad (2.7)$$

Permukaan (berdimensi $6N - 1$) yang membatasi suatu volume ruang fase dilambangkan dengan σ , dengan elemen permukaannya adalah $d\sigma$. Sehingga luas permukaan energi diberikan oleh

$$\sigma(E) = \int_{E=H(p,q)} d\sigma \quad (2.8)$$

Istilah permukaan di sini harus dimaknai sebagai sesuatu yang membatasi volume berdimensi tertentu. Dimensi dari permukaan pembatas volume adalah satu dimensi di bawah dimensi volume yang dibatasinya. Seperti pada contoh tentang osilator harmonis di atas, permukaan energinya berupa keliling elipse (satu dimensi) yang membatasi volume ruang fase berupa area elipse (berdimensi dua).

Mari kita tinjau sebuah sistem terisolasi dengan variabel makroskopik E , V , dan N . Volume wadah sistem ini membatasi kemungkinan nilai koordinat posisi partikel-partikelnya, karena dengan diberikan nilai energi total maka hanya titik ruang fase pada permukaan energi saja yang diperbolehkan. Untuk suatu keadaan makro tertentu, terdapat sejumlah (sangat banyak) keadaan mikro berbeda $\Omega(E, V, N)$ yang memberikan keadaan makro ini. Bahkan dalam limit termodinamika ($V, N \rightarrow \infty$) jumlahnya bisa tak hingga. Karena setiap titik pada permukaan energi terkait dengan satu keadaan mikro, maka sebagai ukuran jumlah keadaan mikro, kita dapat memakai luas permukaan energi, dan kita asumsikan bahwa jumlah keadaan mikro $\Omega(E, V, N)$ sebanding dengan luas permukaan energi

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} \quad \text{dengan} \quad \sigma(E, V, N) = \int_{E=H(p_i, q_i)} d\sigma \quad (2.9)$$

dan σ_0^{-1} adalah konstanta kesebandingannya. Sifat termodinamika suatu sistem tidak akan bergantung pada nilai σ_0 karena yang dibutuhkan hanya perbedaan atau perubahan potensial-potensial termodinamika, bukan nilai absolutnya. Cukup memadai bila diketahui rasio Ω_1/Ω_2 untuk dua keadaan makroskopik, sehingga nilai sesungguhnya dari σ_0^{-1} tidak terlalu penting.

Jadi kita sudah memiliki cara menghitung jumlah keadaan mikro $\Omega(E, V, N)$ yang memberikan keadaan makro tertentu, yaitu dengan menghitung luas permukaan energi $\sigma(E, V, N)$.

Sayangnya perhitungan Ω secara langsung dari luas permukaan energi seringkali merupakan permasalahan integral yang sangat rumit, karena melibatkan integral permukaan berdimensi tinggi. Dalam banyak kasus perhitungan integral volume ruang fase untuk suatu sistem lebih mudah dilakukan dibanding menghitung integral permukaan energinya. Dari matematika kita mengetahui suatu teorema (Teorema Cavalieri) yang menyatakan bahwa penghitungan area dapat dilakukan dengan menggunakan hasil integral volume. Misalkan $\omega(E, V, N)$ adalah volume total ruang fase yang dibatasi oleh suatu permukaan energi $\sigma(E, V, N)$

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(p_i, q_i) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p \quad (2.10)$$

Untuk nilai ΔE yang kecil, volume yang dibatasi oleh dua permukaan energi E dan $E + \Delta E$ diberikan oleh

$$\Delta\omega = \omega(E + \Delta E) - \omega(E) = \left. \frac{\partial\omega}{\partial E} \right|_{V, N} \Delta E \quad (2.11)$$

Sedangkan teorema Cavalieri menyatakan

$$\Delta\omega = \sigma(E) \Delta E \quad (2.12)$$

sehingga

$$\sigma(E) = \frac{\partial\omega}{\partial E} \quad (2.13)$$

Dengan ini, kita dapat mencari nilai $\sigma(E)$ dengan mencari terlebih dulu volume ruang fase yang dibatasi oleh permukaan energi, kemudian digunakan persamaan di atas.

Kita ingin mengetahui jumlah keadaan mikro (terkait dengan suatu permukaan energi - keadaan makro) karena dalam keadaan kesetimbangan termodinamis, keadaan makro yang paling mungkin muncul adalah keadaan makro yang jumlah keadaan mikronya terbanyak. Kesimpulan ini berdasarkan pada asumsi logika statistik. Terkandung dalam kesimpulan tersebut suatu postulat dasar bahwa semua keadaan mikro dengan energi total yang sama memiliki probabilitas yang sama untuk muncul atau terwujud. Berikutnya kita akan membuat penghubung antara jumlah keadaan mikro dengan besaran-besaran makroskopik termodinamis, yaitu melalui konsep entropi.

2.3 Entropi

Mari kita tinjau sebuah sistem terisolasi yang terdiri dari dua subsistem dengan besaran keadaan E_i, V_i dan $N_i, i = 1, 2$, sehingga

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 = \text{konstan} & dE_1 &= -dE_2 \\ N &= N_1 + N_2 = \text{konstan} & dN_1 &= -dN_2 \\ V &= V_1 + V_2 = \text{konstan} & dV_1 &= -dV_2 \end{aligned}$$

Ini berarti sub-sub sistem tersebut dapat saling bertukar energi maupun partikel dan dapat pula bertukar volume. Akan tetapi dalam keadaan setimbang, nilai E_i , V_i dan N_i akan berada pada nilai rerata tertentu. Bila dianggap kedua subsistem tersebut saling independen secara statistik, maka keadaan mikro sistem (total) adalah semua kemungkinan dari perkalian keadaan-keadaan mikro kedua subsistem, dan jumlah keadaan mikro sistem (total) terkait dengan suatu keadaan makro adalah perkalian dari jumlah keadaan-keadaan mikro kedua subsistem

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (2.14)$$

Dalam keadaan setimbang termodinamik, keadaan makro yang paling terbolejadi, adalah keadaan dengan jumlah keadaan mikronya terbesar, $\Omega = \Omega_{\text{maks}}$, sehingga $d\Omega = 0$. Bila kita membentuk diferensial total persamaan (2.14) kita dapatkan

$$d\Omega = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2 \quad (2.15)$$

atau dengan membagi persamaan ini dengan Ω , didapatkan

$$d \ln \Omega = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2 \quad (2.16)$$

Untuk keadaan setimbang termodinamik, berarti

$$d \ln \Omega = 0 \quad \ln \Omega = \ln \Omega_{\text{maks}} \quad (2.17)$$

Sekarang sistem yang sama ditinjau secara termodinamik. Bila energi dalam dari sistem terisolasi diidentikkan dengan total energi E , maka entropinya diberikan oleh

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad (2.18)$$

berdasar pada sifat ekstensif dari entropi. Diferensial total entropinya adalah

$$dS = dS_1 + dS_2 \quad (2.19)$$

Dan dalam keadaan setimbang termodinamis, nilai entropi sistem akan maksimum

$$dS = 0 \quad S = S_{\text{maks}} \quad (2.20)$$

Dengan membandingkan pers. (2.17) dengan (2.20) dan pers. (2.17) dengan (2.19), dapat kita simpulkan adanya keterkaitan hubungan antara $\ln \Omega$ dengan entropi S . Karena itu dipostu-latkan

$$S = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (2.21)$$

dengan k adalah suatu konstanta kesebandingan. Persamaan ini sangat penting bagi mekanika statistik. Persamaan ini mendasari penghitungan semua sifat-sifat termodinamik dari sistem banyak partikel dengan menggunakan Hamiltonan $H(p_i, q_i)$. Setelah diperoleh entropi

$S(E, V, N)$ maka informasi tentang besaran-besaran termodinamika lainnya dapat diketahui, misalnya melalui

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N}, \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V} \quad (2.22)$$

Sayangnya menghitung jumlah keadaan mikro Ω tidak selalu mudah. Untuk sistem-sistem yang kompleks kita harus menggunakan teori ensambel, dan memilih sistem sebagai sistem yang tertutup atau terbuka. Pers. (2.22) juga menunjukkan pada kita bahwa konstanta σ_0 dalam penghitungan jumlah keadaan mikro tidak memiliki konsekuensi praktis, karena hanya memberi tambahan konstan terhadap nilai entropi. Sedangkan dalam termodinamika hanya perbedaan entropi sajalah yang terukur.

Walaupun begitu konstanta σ_0 perlu untuk ditinjau lebih mendalam lagi. Konstanta σ_0 per definisi tidak lain adalah elemen permukaan ruang fase yang dihuni oleh sebuah keadaan mikro. Dalam tinjauan mekanika klasik hal ini tidak bermakna karena titik keadaan mikro dalam ruang fase memiliki kerapatan tak hingga, sehingga kita harus memakai sembarang satuan luas permukaan. Akan tetapi dalam tinjauan mekanika kuantum, karena relasi ketidakpastian Heisenberg, setiap keadaan mikro setidaknya menempati sebuah volume seluas $\Delta p \Delta q \geq h$ atau $\Delta^{3N} p \Delta^{3N} q \geq h^{3N}$. Karena itu ruang fase dalam tinjauan mekanika kuantum terdiri dari sel-sel dengan ukuran h^{3N} . Dalam pendekatan semikuantum, untuk sistem N partikel dalam ruang tiga dimensi, kita dapat mengambil nilai $\sigma_0 = 1/h^{3N}$. Jumlah keadaan mikro, sesuai pers.(2.9), kemudian diberikan oleh

$$\Omega(E, V, N) = \int_{H(p_i, q_i)=E} \frac{d\sigma}{h^{3N}} \quad (2.23)$$

Sehingga kita dapat menghitung jumlah keadaan mikro secara absolut, dan pers. (2.21) memberikan nilai absolut entropi tanpa adanya konstanta tambahan. Nilai entropi $S = 0$ terkait dengan suatu sistem yang hanya memiliki tepat satu buah keadaan mikro ($\Omega = 1$). Dalam prakteknya misalnya sistem kristal ideal pada temperatur nol mutlak memiliki nilai entropi sama dengan nol. Pernyataan bahwa sistem semacam tadi pada temperatur $T = 0$ memiliki nilai entropi $S = 0$, dikenal juga sebagai hukum termodinamika ketiga.

2.4 Entropi Gas Ideal

Sebagai contoh konkrit, kita akan menghitung sifat-sifat termodinamika gas ideal klasik. Hamiltonian (non relativistik) untuk N partikel gas ideal bermassa m adalah

$$H(p_i, q_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.24)$$

Komponen koordinat dan momentum telah diberi nomer dari 1 sampai $3N$. Volume ruang fase yang dibatasi oleh permukaan energi E adalah

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(p_i, q_i) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p \quad (2.25)$$

Karena Hamiltonian gas ideal tidak bergantung pada posisi partikel-partikelnya, maka integral terhadap koordinatnya dapat langsung dihitung dan menghasilkan volume,

$$\omega(E, V, N) = V^N \int_{H(p_i) \leq E} d^{3N}p \quad (2.26)$$

Karena syarat batas integrasi, dapat dituliskan sebagai

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq (\sqrt{2mE})^2 \quad (2.27)$$

maka, integral yang tersisa ini tidak lain dari volume bola berdimensi- $3N$ dengan jejari $\sqrt{2mE}$. Volume sebuah bola berdimensi D dengan jejari R diberikan oleh rumus (lihat lampiran)

$$V_D(R) = \frac{\pi^{D/2}}{\frac{D}{2}\Gamma(\frac{D}{2})} R^D \quad (2.28)$$

Sehingga pers. (2.26) dapat dituliskan sebagai

$$\omega(E, V, N) = \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2}\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2} V^N \quad (2.29)$$

Dengan menggunakan pers. (2.13) kita dapatkan

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{3N} E^{3N/2-1} \quad (2.30)$$

dan entropi untuk gas ideal ini diberikan oleh

$$S(E, V, N) = k \ln \left[\frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{3N} E^{3N/2-1} \right] \quad (2.31)$$

Untuk limit termodinamika ($N \rightarrow \infty$) kita dapat menggunakan pendekatan Stirling

$$\ln \Gamma(n) \approx (n-1) \ln(n-1) - (n-1) \approx n \ln n - n \quad (2.32)$$

dan rumusan entropi gas ideal di atas dapat dituliskan sebagai

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{V}{\sigma'} \right) \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right] \quad (2.33)$$

dengan konstanta baru $\sigma' = \sigma_0^{1/N}$.

Perumusan sifat-sifat thermodynamika lainnya dapat dengan mudah diperoleh

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{E} \quad \text{atau} \quad E = \frac{3}{2} NkT \quad (2.34)$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{Nk}{V} \quad \text{atau} \quad pV = NkT \quad (2.35)$$

dan didapatkan hasil-hasil yang sesuai dengan hasil-hasil perumusan gas ideal.

Akan tetapi perumusan untuk entropi gas ideal pada pers. (2.33) belum benar, karena entropi yang dirumuskannya bukan merupakan besaran yang ekstensif. Entropi, sebagai besaran ekstensif, seharusnya meningkat sebanyak α kali, ketika besaran ekstensif lainnya seperti E , V dan N juga ditingkatkan sebanyak α kali. Tetapi dalam pers. (2.33) terdapat faktor $\ln \alpha$ yang menyebabkannya tidak ekstensif.

Hasil entropi gas ideal di atas ternyata kontradiksi dengan fakta bahwa entropi adalah besaran ekstensif. Untuk memahami penyebabnya lebih lanjut, mari kita tinjau sebuah sistem terisolasi yang terdiri dari dua bagian berisikan gas ideal A dan gas ideal B terpisahkan oleh sebuah dinding. Kedua gas ideal berada dalam keadaan temperatur dan tekanan yang sama. Bila dindingnya dienyapkan maka kedua gas akan tersebar dan keduanya akan mengisi seluruh wadah sistem sampai keadaan seimbang baru tercapai. Karena energi dalam dari gas ideal tidak bergantung pada volume, dan bergantung pada temperatur, dan karena energi dalam selalu tetap selama seluruh proses, maka temperatur maupun tekanan juga tidak berubah. Tetapi entropi sistem meningkat, yang disebut juga dengan entropi pencampuran. Perubahan entropi sistem, adalah entropi setelah terjadi pencampuran dikurangi entropi sistem sebelum dinding pembatas dihilangkan. Bila dipakai perumusan pada pers. (2.33) maka

$$\Delta S = S_f(T, V_A + V_B, N_A + N_B) - S_i(T, V_A, V_B, N_A, N_B) \quad (2.36)$$

dengan

$$\begin{aligned} S_i(T, V_A, V_B, N_A, N_B) = & N_A k \left[\frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{V_A}{\sigma'} \right) \left(\frac{4\pi m E}{3N_A} \right)^{3/2} \right] \right] \\ & + N_B k \left[\left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V_B}{\sigma'} \right) \left(\frac{4\pi m E}{3N_B} \right)^{3/2} \right] \right] \end{aligned} \quad (2.37)$$

dan

$$S_f(T, V_A + V_B, N_A + N_B) = (N_A + N_B) k \left[\frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{V_A + V_B}{\sigma'} \right) \left(\frac{4\pi m E}{3(N_A + N_B)} \right)^{3/2} \right] \right] \quad (2.38)$$

Sehingga

$$\Delta S = N_A k \ln \left[\frac{V_A + V_B}{V_A} \right] + N_B k \ln \left[\frac{V_A + V_B}{V_B} \right] \quad (2.39)$$

Jadi perubahan entropinya positif $\Delta S > 0$, sebagaimana mestinya bila sebuah proses pencampuran terjadi.

Sekarang seandainya kedua gas ideal dalam kedua bagian sistem tadi adalah gas-gas ideal yang identik. Perhitungan untuk perubahan entropi dengan menggunakan pers. (2.33) akan menghasilkan hasil yang sama, yaitu tetap $\Delta S > 0$. Akan tetapi hasil ini tidak mungkin benar, karena setelah dinding pembatas dihilangkan, bila kedua bagian adalah gas yang sama, tidak akan terjadi proses makroskopis yang dapat terdeteksi. Kita dapat juga meletakkan dinding pembatas kembali dan mendapatkan keadaan awal semula, tanpa membutuhkan proses lain. Jadi prosesnya adalah proses yang dapat balik (*reversibel*), sehingga seharusnya $\Delta S = 0$.

Secara lebih detail, dalam mekanika klasik, partikel-partikel secara prinsip dapat dibedakan. Kita dapat melabeli partikel-partikel, sehingga untuk kasus di atas kita dapat memberi nomer partikel ke-1 sampai ke- N_A untuk partikel yang ada di bagian A, dan partikel ke- $N_A + 1$ sampai partikel ke- $N_A + N_B$ untuk partikel yang ada di bagian B. Ketika dinding pemisah dihilangkan, partikel-partikel akan bergerak secara acak ke semua arah memenuhi seluruh wadah. Kita tidak akan dapat mengembalikan ke kondisi awal sesuai pelabelan partikel sebelum dinding pemisah dihilangkan. Inilah yang menyebabkan perubahan entropinya positif.

Sebaliknya dalam tinjauan mekanika kuantum, argumen semacam ini tidak berlaku. Karena secara prinsip kita tidak akan dapat melabeli partikel-partikel. Walaupun pada suatu waktu tertentu kita mengetahui posisi partikel secara pasti, tetapi dengan berjalannya waktu, posisi partikel tidak akan diketahui, hanya probabilitas keberadaannya saja yang diketahui. Jadi partikel-partikel secara prinsip tak terbedakan.

Walaupun permasalahan ini akan terselesaikan secara mendasar setelah kita memperkenalkan mekanika statistik kuantum, tetapi untuk sementara kita bisa menggunakan suatu resep dari Gibbs untuk menghilangkan paradoks ini. Intinya adalah jumlah keadaan mikro yang terhitung lebih banyak dari yang seharusnya. Dua atau lebih keadaan mikro yang hanya terbedakan dari pelabelan partikel-partikelnya, dianggap sebagai keadaan mikro yang sama. Untuk sistem N partikel yang bebas bergerak, akan ada sebanyak $N!$ pelabelan bagi partikel-partikel sistem. Karena itu perumusan jumlah keadaan mikro yang kita peroleh sebelumnya, harus dibagi dengan $N!$, yang terkenal sebagai faktor koreksi Gibbs. Perlu diperhatikan bahwa, tidak semua sistem mengharuskan pembagian dengan $N!$, bila setiap partikel dapat secara efektif terbedakan (seperti dalam sistem kristal), maka tidak perlu diikutkan faktor koreksi Gibbs. Lebih jauh mengenai faktor koreksi Gibbs akan kita bahas di bagian lain.

Dengan mengikutkan faktor koreksi Gibbs, persamaan untuk entropi gas ideal adalah

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{V}{\sigma'} \right) \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right] - k \ln N! \quad (2.40)$$

dengan pendekatan Stirling, menjadi

$$S(E, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left[\left(\frac{V}{N\sigma'} \right) \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right] \quad (2.41)$$

Perumusan entropi di atas sudah memenuhi sifat ekstensifitas entropi. Juga dapat ditunjukkan, dengan menggunakan pers. (2.41), bukan hanya hasil-hasil pada pers. (2.34) dan (2.35) tetap benar, tetapi untuk kasus pencampuran dua gas ideal yang identik akan diperoleh hasil yang benar $\Delta S = 0$.

Bab 3

Rapat Ruang Fase dan Dinamikanya

3.1 Rapat Ruang Fase

Dalam bagian sebelumnya, kita telah menghitung sifat makroskopis dari suatu sistem terisolasi dengan nilai E , V dan N tertentu. Sekarang kita akan membangun suatu formalisme yang lebih umum yang dapat digunakan untuk menggambarkan sistem terisolasi dan jenis sistem yang lain, yaitu sistem tertutup dan terbuka. Dalam sebuah keadaan makro, sebuah sistem mungkin dapat terwujudkan oleh sejumlah besar keadaan mikro. Dalam sistem terisolasi, semua keadaan mikro tersebut berada pada permukaan energi dan kesemua keadaan mikro ini secara prinsip telah diasumsikan memiliki kebolehjadian yang sama. Jadi telah diasumsikan bahwa semua keadaan mikro pada permukaan energi dari suatu sistem terisolasi memiliki probabilitas yang sama. Asumsi ini adalah postulat dasar dari mekanika statistik. Untuk sistem yang tidak terisolasi, dapat saja terjadi bahwa keadaan-keadaan mikro dengan energi tertentu lebih besar atau lebih kecil probabilitas terwujudnya dibanding keadaan-keadaan mikro dengan energi yang lain. Sehingga keadaan mikro tidak lagi dianggap memiliki probabilitas yang sama, tetapi harus dikalikan dengan suatu fungsi bobot $\rho(q_i, p_i)$ yang bergantung pada energi keadaan tersebut. Jadi untuk setiap titik ruang fase (q_i, p_i) , terdapat suatu fungsi bobot $\rho(q_i, p_i)$ yang diinterpretasikan sebagai rapat probabilitas bagi sistem makro untuk mencapai keadaan titik ruang fase tersebut. Dalam teori ensambel diasumsikan bahwa semua kuantitas termodinamik dari suatu keadaan fisis dapat diwujudkan sebagai rerata ensambel dari suatu besaran mikroskopik yang bersesuaian $f(q_i, p_i)$. Karena itu kita tidak hanya harus menentukan rapat ruang fase untuk suatu sistem yang tidak terisolasi, tetapi juga mencari fungsi $f(q_i, p_i)$ yang terkait dengan suatu besaran makroskopik tertentu. Tetapi dalam prakteknya, kita tidak perlu mencari semua besaran mikroskopik untuk setiap besaran termodinamika, karena sering kali cukup dengan mengetahui satu besaran termodinamika dinyatakan sebagai rerata ensambel suatu besaran mikroskopik, sedangkan besaran-besaran termodinamika lainnya dapat diperoleh melalui kaitan-kaitan dalam termodinamika.

Untuk suatu sistem yang terisolasi, ρ akan lenyap diluar permukaan energi, dan akan bernilai konstan pada permukaan energi. Rapat probabilitas ρ disebut juga dengan rapat ruang fase, dan nilainya dipilih dinormalkan sama dengan satu (sesuai interpretasinya sebagai probabilitas) sehingga

$$\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q_i, p_i) = 1 \quad (3.1)$$

Untuk sebarang observabel $f(q_i, p_i)$, secara umum kita dapat memperoleh nilai rerata $\langle f \rangle$ yang mana setiap keadaan mikro (q_i, p_i) menyumbang sesuai dengan bobotnya $\rho(q_i, p_i)$

$$\langle f \rangle = \int d^{3N}q d^{3N}p f(q_i, p_i) \rho(q_i, p_i) \quad (3.2)$$

Karena setiap titik di ruang fase (q_i, p_i) dapat diidentifikasi dengan sebuah kopi dari sistem dengan keadaan mikro tertentu, maka pers. (3.2) tidak lain adalah rerata meliputi set kopi identik sistem, atau meliputi seluruh anggota ensambel. Sehingga kuantitas $\langle f \rangle$ disebut sebagai rerata ensambel dari kuantitas f . Untuk sistem yang terisolasi, ρ diberikan oleh

$$\rho_{mk}(q_i, p_i) = \frac{1}{\sigma} \delta(E - H(q_i, p_i)) \quad (3.3)$$

Fungsi δ di atas menjamin bahwa semua titik yang tidak berada di permukaan energi dengan luas $\sigma(E)$ memiliki bobot 0, sedangkan faktor σ adalah faktor penormalisir. Rapat ruang fase untuk suatu sistem terisolasi terkait dengan suatu ensambel yang disebut sebagai ensambel mikrokanonik (dinotasikan dengan indek mk). Sistem lain tentu miliki rapat ruang fase yang berbeda, yang harus dihitung terlebih dahulu.

Untuk perhitungan-perhitungan praktis, karena keberadaan fungsi δ , persamaan (3.3) menjadi sangat menyulitkan. Untuk itu akan lebih mudah untuk menuliskannya sebagai

$$\rho_{mk} = \begin{cases} \text{konstan}, & E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{selainnya} \end{cases} \quad (3.4)$$

Konstanta dalam persamaan di atas ditentukan dari normalisasi

$$\int d^{3N}q d^{3N}p \rho_{mk} = \text{konstanta} \int_{E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p = 1 \quad (3.5)$$

Integral ini, secara pendekatan tidak lain adalah pers. (2.23), sehingga

$$\text{konstanta} = (\Omega(E, V, N) h^{3N})^{-1} \quad (3.6)$$

Karena faktor h^{3N} seringkali muncul, mulai sekarang faktor ini akan diikutsertakan dalam definisi dari elemen volume ruang fase. Sehingga sekarang berlaku

$$\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q_i, p_i) = 1 \quad (3.7)$$

dan

$$\langle f \rangle = \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q_i, p_i) f(q_i, p_i) \quad (3.8)$$

Definisi semacam ini lebih baik, karena sekarang rapat ruang fase adalah suatu besaran yang tak berdimensi. Rapat ruang fase untuk ensambel mikrokanonik yang ternormalisir (tanpa koreksi Gibbs) menjadi

$$\rho_{mk} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{selainnya} \end{cases} \quad (3.9)$$

3.2 Hipotesa Ergodik

Dalam bagian ini akan ditinjau lebih dalam mengenai konsep rerata ensambel. Sampai saat ini, kita telah mulai dari suatu asumsi dasar yang tidak dapat langsung dijabarkan dari mekanika klasik. Padahal di sisi lain, penyelesaian persamaan gerak Hamiltonian dari suatu sistem $(q_i(t), p_i(t))$ sebagai fungsi waktu, seharusnya menentukan secara unik semua keadaan mikro yang mungkin untuk sistem. Akan tetapi ketergantungan waktu dari lintasan ruang fase, tidaklah begitu penting dalam konsep rerata ensambel. Sebaliknya kita hanya perlu mengkaitkan suatu probabilitas untuk setiap titik ruang fase (q_i, p_i) . Dalam keadaan setimbang termal, semua besaran termodinamik tidak gayut terhadap waktu. Sehingga secara prinsip, kuantitas-kuantitas termodinamik ini dapat dihitung sebagai rerata waktu dari lintasan ruang fase, yaitu

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T dt f(q_i(t), p_i(t)) \quad (3.10)$$

ketergantungan waktu dari $(q_i(t), p_i(t))$ ditentukan oleh persamaan gerak Hamilton. Rerata waktu sepanjang lintasan ruang fase bukan merupakan hal yang esensial, sebab untuk menghitungnya solusi lengkap dari persamaan gerak harus diketahui. Akan tetapi, secara prinsip penting. Yaitu, bila seseorang dapat membuktikan secara matematis bahwa rerata waktu secara esensial mengarah kepada hasil yang sama dengan rerata ensambel, maka asumsi dasar mekanika statistik dapat memiliki landasan pemikiran dasar secara mikroskopis.

Rerata waktu \bar{f} dan rerata ensambel $\langle f \rangle$ untuk sistem yang terisolasi dengan nilai energi tertentu, akan bernilai sama bila setiap titik di permukaan energi dilewati dengan jumlah yang sama oleh lintasan ruang fase. Kondisi ini, yang diperkenalkan oleh Boltzman di tahun 1871, disebut dengan hipotesa ergodik. Dalam kasus ini, rerata terhadap waktu akan dengan tepat sama dengan rerata terhadap semua titik di permukaan energi, dan dapat dibenarkan untuk menganggap setiap titik di permukaan energi memiliki bobot yang sama. Sebagai contoh adalah sistem osilator harmonis satu dimensi. Untuk setiap periodenya setiap titik di permukaan energi akan dilewati satu kali. Sayangnya untuk sistem berdimensi tinggi, dengan permukaan energi berdimensi tinggi, dapat dibuktikan secara matematis bahwa lintasan ruang

fase secara prinsip tidak akan dapat melintasi semua titik di permukaan energi. Ini karena persamaan gerak Hamilton selalu memiliki suatu penyelesaian unik, sehingga lintasan ruang fase tidak akan pernah melintasi dirinya sendiri, sedangkan di sisi lain tidak akan mungkin memetakan secara bijektif (secara satu - satu) interval (lintasan) satu dimensi ke permukaan berdimensi tinggi.

Walaupun begitu untuk membuktikan kesamaan antara rerata waktu dan rerata ensambel, tidak perlu semua titik terlewati oleh lintasan ruang fase. Cukup bila lintasan ruang waktu dapat lewat cukup dekat sekali dengan setiap titik ruang fase. Asumsi ini disebut sebagai hipotesis kuasi ergodik. Sayangnya sampai saat ini semua usaha untuk mendasarkan ensambel teori pada mekanika klasik telah gagal, sehingga asumsi-asumsi fisika statistik harus kita tetapkan secara aksiomatik (diterima sebagai suatu kebenaran).

3.3 Teorema Liouville

Dalam bagian ini kita akan meninjau dinamika dari rapat ruang fase, yang terangkum dalam teorema Liouville.

Rerata ensambel untuk sebuah sistem yang setimbang termodinamik harus independen terhadap waktu, sehingga rapat ruang fase tidak boleh secara eksplisit bergantung pada waktu. Ensambel seperti ini ($\partial\rho/\partial t = 0$) disebut sebagai ensambel yang stasioner. Akan tetapi konsep ruang fase dapat juga digunakan untuk mendeskripsikan proses dinamik. Untuk itu kita membolehkan ketergantungan waktu secara eksplisit pada rapat ruang fase $\rho(q_i, p_i, t)$, walau untuk termodinamika kita hanya membutuhkan ensambel yang tak bergantung pada waktu.

Bila pada saat t_0 suatu sistem berada pada suatu keadaan mikro (q_i, p_i) , maka dengan berjalannya waktu sistem ini akan berevolusi ke keadaan mikro yang lain $(q_i(t), p_i(t))$. Sepanjang lintasan ruang fase, rapat ruang fasenya berubah dengan waktu. Perubahannya secara umum dituliskan sesuai pers. (2.4)

$$\frac{d}{dt}\rho(q_i(t), p_i(t), t) = \frac{\partial}{\partial t}\rho(q_i(t), p_i(t), t) + \{\rho, H\} \quad (3.11)$$

Tinjau suatu volume ruang fase ω . Setiap titik ruang fase dari volume ini akan menjadi titik awal dari lintasan ruang fase. Dengan berjalannya waktu, semua sistem akan bergerak ke titik-titik ruang fase yang berbeda, memetakan seluruh volume ω pada saat t ke volume ω' pada saat t' . Dalam proses ini, tidak ada titik yang hilang dan tidak ada titik yang terbentuk (karena keadaan mikro sistem tidak mungkin tiba-tiba hilang atau tiba-tiba terbentuk). Sehingga proses pemetaan ini dapat diinterpretasikan sebagai aliran dari suatu ‘fluida’ yang tak termampatkan.

Kelajuan sistem ‘mengalir keluar’ dari suatu volume berhingga ω diberikan oleh fluks

yang melalui permukaan pembatas volume

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} d\omega \rho = - \int_{\sigma} \rho (\vec{v} \cdot \vec{n}) d\sigma \quad (3.12)$$

dengan \vec{v} adalah kecepatan ‘fluida’, yang diberikan oleh vektor (\dot{q}_i, \dot{p}_i) . Menurut hukum Gauss, pers. (3.12) dapat ditulis sebagai

$$\int_{\omega} d\omega \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \right) = 0 \quad (3.13)$$

dengan

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right) \quad (3.14)$$

Sehingga sepanjang lintasan ruang fase, berlaku persamaan kontinuitas

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.15)$$

Di sisi lain, dari pers. (2.1), dengan menggunakan persamaan gerak Hamiltonan, kita dapatkan

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \right) \quad (3.16)$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) \quad (3.17)$$

atau

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \{\rho, H\} \quad (3.18)$$

karena suku terakhir pada pers. (3.16) lenyap. Sehingga kita dapatkan

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (3.19)$$

Derivatif waktu total dari rapat ruang fase lenyap sepanjang lintasan ruang fase. Inilah teorema Lioville (1838). Untuk ensambel stasioner, yang tidak bergantung secara eksplisit terhadap waktu ($\partial \rho / \partial t = 0$), diperoleh

$$\{\rho, H\} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \quad (3.20)$$

Seperti yang kita ketahui dari mekanika klasik, ini berarti bahwa ρ adalah konstanta gerak dan hanya bergantung pada kuantitas yang kekal. Sebagai contoh dapat ditunjukkan bahwa rapat ruang fase yang berupa fungsi Hamiltonan, $\rho(H(q_i, p_i))$, akan memenuhi pers. (3.20).

Bab 4

Teori Ensambel

4.1 Ensambel mikrokanonik

Dalam bagian ini kita akan membuktikan bahwa untuk sistem yang terisolasi, rapat ruang fase yang konstan pada permukaan energi adalah yang paling terbolejadi untuk sistem tersebut. Metode yang kita gunakan nantinya juga akan berguna untuk menjabarkan rapat probabilitas sistem lainnya.

Kita tinjau \mathcal{N} kopi identik dari sebuah sistem terisolasi (sebuah ensambel), yang masing-masingnya dengan kuantitas makroskopik keadaan (E, V, N) . Perhatikan perbedaan antara \mathcal{N} dengan jumlah partikel N dalam sistem. Setiap sistem dari \mathcal{N} adalah suatu sistem pada saat tertentu dan berada dalam keadaan mikro tertentu (q_i, p_i) . Secara umum keadaan mikro ini berbeda satu sama lain, tetapi kesemuanya berada pada permukaan energi.

Sekarang permukaan energi kita bagi kedalam elemen-elemen permukaan dengan luas yang sama, $\Delta\sigma_i$, yang kita beri nomer. Setiap elemen permukaan ini mengandung sejumlah n_i sistem (sub ensambel). Bila kita memilih elemen permukaannya cukup kecil, maka setiap elemen terkait dengan satu keadaan mikro. Tinjau suatu $\Delta\sigma_i$, yang mengandung n_i buah keadaan mikro (sistem). Untuk keseluruhan tentunya terpenuhi

$$\mathcal{N} = \sum_i n_i \quad (4.1)$$

Jumlah sistem n_i dalam suatu elemen permukaan tertentu $\Delta\sigma_i$ terkait dengan bobot keadaan mikro tersebut dalam ensambel. Kuantitas n_i/\mathcal{N} dapat diinterpretasikan sebagai probabilitas suatu keadaan mikro i di $\Delta\sigma_i$. Probabilitas $p_i = n_i/\mathcal{N}$ terkait dengan $\rho(q_i, p_i)d^{3N}q d^{3N}p$ dalam formulasi kontinu.

Distribusi tertentu $\{n_1, n_2, \dots\}$ dari \mathcal{N} sistem di elemen-elemen permukaan dapat dicapai melalui beberapa cara yang berbeda. Bila kita melabeli \mathcal{N} sistem, misalkan untuk $\mathcal{N} = 5$ dengan 4 elemen permukaan, dengan $n_1 = 2, n_2 = 2, n_3 = 1$ dan $n_4 = 0$, maka ada banyak

kemungkinan konfigurasi yang beda, sebagiannya sebagai berikut

$n_1 = 2$	$n_2 = 2$	$n_3 = 1$	$n_4 = 0$
1,2	3,4	5	
1,3	2,5	4	
2,5	1,4	3	

Penghitungan total jumlah konfigurasi untuk suatu distribusi tertentu $\{n_i\}$ hanyalah masalah kombinatorial. Ada $\mathcal{N}!$ beda cara untuk melabeli sistem-sistem yang ada, tetapi untuk setiap cara ada $n_i!$ pertukaran di setiap sel ruang fase yang tidak memberi kasus yang berbeda, seperti misalnya di atas, bila sistem berlabel 1 dan 2 di sel nomer 1 dipertukarkan, jelas tidak ada perubahan. Sehingga total jumlah konfigurasi $w\{n_i\}$ untuk menghasilkan suatu distribusi tertentu $\{n_i\}$ diberikan oleh

$$w\{n_i\} = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_i n_i!} \quad (4.2)$$

Sekarang kita akan mencari probabilitas $W_{tot}\{n_i\}$ untuk mendapatkan suatu distribusi $\{n_i\}$ pada elemen permukaan σ_i . Misalkan ω_i adalah probabilitas mendapatkan sebuah sistem ada pada elemen permukaan $\Delta\sigma_i$, maka probabilitas untuk mendapatkan n_i buah sistem di $\Delta\sigma_i$ adalah $(\omega_i)^{n_i}$, karena sistem dalam ensambel independen secara statistik satu dari yang lainnya. Sehingga

$$W_{tot}\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{(\omega_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (4.3)$$

Untuk mendapatkan distribusi yang paling besar kemungkinannya untuk terwujud $\{n_i\}$ dari \mathcal{N} sistem, maka kita harus menentukan nilai maksimum dari pers. (4.3). Bentuk pers. (4.3) kurang menguntungkan, sehingga tidak begitu mudah untuk mencari nilai maksimumnya. Untuk itu kita akan mencari maksimum dari $\ln W_{tot}\{n_i\}$ yang secara prinsip sama dengan maksimum dari $W_{tot}\{n_i\}$. Untuk $\mathcal{N} \rightarrow \infty$, semua $n_i \rightarrow \infty$, sehingga semua faktor pada logaritma pada pers. (4.3) dapat didekati dengan pendekatan Stirling $\ln n! \approx n \ln n - n$.

$$\begin{aligned} \ln W_{tot} &= \ln \mathcal{N}! + \sum_i (n_i \ln \omega_i - \ln n_i!) \\ &= \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} + \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i - (n_i \ln n_i - n_i)) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Untuk memaksimalkannya maka total diferensialnya harus lenyap, sehingga

$$d \ln W_{tot} = - \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i) dn_i = 0 \quad (4.5)$$

akan tetapi karena $\{n_i\}$ terkait satu dengan yang lain melalui pers. (4.1), maka kita harus menggunakan metode pengali Lagrange, dengan menambahkan diferensial dari pers. (4.1)

$$\lambda d\mathcal{N} = \lambda \sum_i dn_i = 0 \quad (4.6)$$

sehingga, setelah digabung dengan pers. (4.5), menghasilkan syarat

$$\sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda) dn_i = 0 \quad (4.7)$$

sebagai kondisi untuk memaksimalkan $\ln W_{tot}$. Karena sekarang dn_i sudah saling independen, maka untuk setiap koefisiennya kita dapatkan syarat

$$\ln n_i = \lambda + \ln \omega_i \quad (4.8)$$

atau berarti

$$n_i = \omega_i e^\lambda = \text{konstan} \quad (4.9)$$

Persamaan (4.9) menunjukkan bahwa jumlah sistem n_i dalam suatu elemen permukaan $\Delta\sigma_i$ sebanding dengan probabilitas ω_i , sehingga sebanding dengan probabilitas mendapatkan sebuah sistem dalam $\Delta\sigma_i$.

Salah satu asumsi dasar dari fisika statistik adalah bahwa semua keadaan mikro (semua titik dalam ruang fase) secara prinsip adalah sama sehingga, terlepas dari raat ruang fase yang telah menampung probabilitas keterwujudannya, setiap titik harus memiliki probabilitas ω_i yang sama. Jadi ω_i sebanding dengan elemen permukaan $\Delta\sigma_i$. Ini berarti probabilitas ω_i untuk mendapatkan sebuah sistem di elemen permukaan i sebanding dengan ukuran $\Delta\sigma_i$. Bila semua elemen permukaan dipilih dengan ukuran luas yang sama, dan amat kecil, maka jumlah sistem n_i harus sama di semua elemen permukaan. Jadi telah terbukti bahwa untuk ensambel mikrokanonik, rapat ruang fase yang konstan pada permukaan energi adalah kemungkinan yang paling besar.

4.2 Entropi sebagai rerata ensambel

Kita belum menentukan fungsi $f(q_i, p_i)$ yang mana yang harus dipilih untuk menghitung kuantitas termodinamik tertentu sebagai rerata ensambel. Untuk ensambel mikrokanonik, dapat ditunjukkan bahwa hubungan antara termodinamik dan ensambel, diberikan lewat entropi. Pertama-tama, rapat ruang fase mikrokanonik diberikan oleh

$$\rho_{mc} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{selainnya} \end{cases} \quad (4.10)$$

kita juga ingat bahwa entropi diberikan oleh

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N). \quad (4.11)$$

Sehingga secara formal dapat ditulis

$$S(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q \, d^{3N} p \, \rho_{mc}(q_i, p_i) (-k \ln \rho_{mc}(q_i, p_i)) \quad (4.12)$$

Untuk membuktikannya, masukkan pers. (4.10) ke dalam pers. (4.12)

$$S(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p \frac{1}{\Omega} (-k \ln \frac{1}{\Omega}) \quad (4.13)$$

karena integrannya konstan maka

$$S(E, V, N) = \frac{1}{\Omega} k \ln \Omega \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p = k \ln \Omega \quad (4.14)$$

Sehingga dapat dituliskan

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle \quad (4.15)$$

Jadi entropi adalah rerata ensambel dari logaritma rapat ruang fase.

4.3 Ensambel Kanonik

Berikutnya kita akan mencari rapat ruang fase untuk sebuah sistem yang berada dalam keseimbangan termal dengan lingkungannya pada temperatur tertentu T , tetapi jumlah partikel (obyek) dalam sistem tidak berubah (sistem tertutup). Kita akan menggunakan teori ensambel yang telah dijabarkan di atas. Untuk sistem tertutup, energi sistem E_i tidak konstan sehingga setiap titik ruang fase dapat merupakan keadaan mikro yang mungkin bagi sistem. Ensambel yang terkait dengan sistem tertutup disebut sebagai ensambel kanonik. Dalam penjabaran di bawah ini, akan digunakan hasil-hasil yang telah diperoleh pada kasus ensambel mikrokanonik.

Pertama-tama, seluruh ruang fase kita bagi menjadi sel-sel yang sama ukurannya $\Delta\omega_i$. Bila sel ini cukup kecil, maka masing-masing akan terkait dengan satu keadaan mikro i . Kita tinjau \mathcal{N} kopi identik dari sebuah sistem tertutup, yang masing-masingnya memiliki besaran makroskopik keadaan (T, V, N) yang sama. Setiap sistem dari \mathcal{N} sistem pada saat tertentu, berada dalam keadaan mikro tertentu (q_i, p_i) .

Misalkan setiap elemen sel $\Delta\omega_i$ mengandung sejumlah n_i sistem. Keseluruhannya memenuhi

$$\mathcal{N} = \sum_i n_i \quad (4.16)$$

Kuantitas $p_i = n_i/\mathcal{N}$ dapat diinterpretasikan sebagai probabilitas munculnya suatu keadaan mikro i dari keseluruhan \mathcal{N} kopi sistem. Dalam keadaan setimbang termodinamis, walau energi sistem tidak tetap, akan ada nilai rerata energi yang kita simbolkan dengan U dan nantinya diidentifikasi sebagai energi dalam sistem. Jadi U adalah rerata statistik dari semua nilai energi yang mungkin, sehingga

$$U = \langle E_i \rangle = \sum_i p_i E_i \quad (4.17)$$

atau dengan $p_i = n_i/\mathcal{N}$, dapat ditulis

$$\mathcal{N}U = \sum_i n_i E_i \quad (4.18)$$

Jadi selain pers. (4.16), pers. (4.18) adalah persyaratan yang harus dipenuhi dalam ensambel kanonik. Hasil yang kita peroleh ketika menjabarkan ensambel mikrokanonik dapat kita gunakan di sini, hanya saja kalau dalam ensambel mikrokanonik kita memakai elemen permukaan, di sini kita memakai elemen sel ruang fase dalam seluruh ruang fasenya.

Total jumlah cara $W\{n_i\}$ untuk menghasilkan suatu distribusi tertentu $\{n_i\}$ diberikan oleh

$$W_{tot}\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{(\omega_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (4.19)$$

dengan ω_i adalah probabilitas mendapatkan satu keadaan mikro di dalam sel elemen $\Delta\omega_i$. Untuk mendapatkan distribusi yang paling besar kemungkinannya $\{n_i\}$ dari \mathcal{N} sistem, kita harus menentukan nilai maksimum dari pers. (4.19), dengan persyaratan dari pers. (4.16) dan pers. (4.18). Kita akan mencari maksimum dari $\ln W_{tot}\{n_i\}$ yang sama dengan maksimum dari $W_{tot}\{n_i\}$. Untuk $\mathcal{N} \rightarrow \infty$, semua $n_i \rightarrow \infty$, sehingga semua faktor dapat didekati dengan pendekatan Stirling.

$$\ln W\{n_i\} = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} + \sum_i ((n_i \ln n_i - n_i) - n_i \ln \omega_i) \quad (4.20)$$

Untuk memaksimalkannya, maka total diferensialnya harus lenyap, sehingga

$$d \ln W\{n_i\} = - \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i) dn_i = 0 \quad (4.21)$$

akan tetapi karena $\{n_i\}$ terkait satu dengan yang lain melalui pers. (4.16) dan (4.18), maka harus kita gunakan metode pengali Lagrange, dengan menambahkan diferensial dari pers. (4.16) dan (4.18) dikali suatu konstanta sembarang

$$\lambda \sum_i dn_i = 0 \quad (4.22)$$

$$-\beta \sum_i E_i dn_i = 0 \quad (4.23)$$

sehingga, setelah digabung dengan pers. (4.21), menghasilkan syarat

$$\sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda + \beta E_i) dn_i = 0 \quad (4.24)$$

sebagai kondisi untuk memaksimalkan $\ln W_{tot}$. Karena sekarang dn_i sudah saling independen, maka untuk setiap koefisiennya kita dapatkan syarat

$$\ln n_i = \lambda + \ln \omega_i - \beta E_i \quad (4.25)$$

atau berarti

$$n_i = \omega_i e^{\lambda} e^{-\beta E_i} \quad (4.26)$$

dengan memakai fakta bahwa probabilitas ω_i untuk sel ruang fase yang sama ukurannya, akan bernilai sama, maka diperoleh

$$p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (4.27)$$

Kuantitas yang ada dalam penyebut persamaan di atas didefinisikan sebagai fungsi partisi kanonik, yaitu

$$Z \equiv \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (4.28)$$

Untuk menentukan faktor β , kita gunakan konsep dalam ensambel mikrokanonik yang dianggap juga berlaku pada sembarang ensambel, yaitu entropi sebagai rerata ensambel adalah $S = \langle -k \ln \rho \rangle$

$$S = \langle -k \ln \rho_c \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_c(q_i, p_i) (-k \ln \rho_c(q_i, p_i)) \quad (4.29)$$

sebelum melanjutkan, bentuk perumusan dalam energi diskrit di pers. (4.27) dan (4.28), dituliskan dalam bentuk spektrum energi kontinu

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp(-\beta H(q_i, p_i)) \quad (4.30)$$

dan

$$\rho_c(q_i, p_i) = \frac{\exp(-\beta H(q_i, p_i))}{Z} \quad (4.31)$$

Sedangkan entropi dapat ditulis sebagai

$$S = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_c(q_i, p_i) [k\beta H(q_i, p_i) + k \ln Z] \quad (4.32)$$

Suku pertama dalam kurung siku menyumbang rerata energi, yaitu karena $U = \langle H \rangle$. Sedangkan suku kedua tidak bergantung pada titik ruang fase, sehingga dapat ditulis

$$S = k\beta U + k \ln Z \quad (4.33)$$

Dengan menggunakan $\partial S / \partial U = 1/T$, kita dapatkan

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = kU \frac{\partial \beta}{\partial U} + k\beta + \frac{\partial}{\partial U} (k \ln Z) \quad (4.34)$$

Karena

$$\frac{\partial}{\partial U} (k \ln Z) = \frac{k}{Z} \left(- \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) \right) \frac{\partial \beta}{\partial U} = -kU \frac{\partial \beta}{\partial U} \quad (4.35)$$

sehingga pers. (4.34) menjadi

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = k\beta \quad (4.36)$$

sehingga diperoleh $\beta = 1/kT$.

Pers. (4.33) di atas mempunyai makna yang terkait dengan termodinamika. Bila kita masukkan nilai β di atas, akan diperoleh

$$U - TS = -kT \ln Z \quad (4.37)$$

Sedangkan dari termodinamika kita ketahui bahwa energi bebas dari sebuah sistem $F = U - TS$. Sehingga kita dapatkan hubungan

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) \quad (4.38)$$

Jadi fungsi partisi Z dan energi bebas F adalah penghubung antara ensambel kanonik dengan termodinamik. Dalam penghitungan Z untuk suatu energi tertentu, semua keadaan di permukaan energi memiliki probabilitas yang sama, tetapi sekarang ada banyak permukaan energi yang berbeda dengan probabilitas sebanding dengan $e^{-\beta E}$. Kuantitas $e^{-\beta E}$ disebut juga dengan faktor Boltzmann. Seperti halnya rapat ruang fase mikrokanonik, rapat ruang fase kanonik juga hanya bergantung pada $H(q_i, p_i)$, hal ini sesuai dengan teorema Liouville.

4.4 Ensambel Makrokanonik

Dalam bagian ini kita akan menjabarkan rapat ruang fase untuk sistem terbuka, sistem yang berada dalam keadaan kesetimbangan termal dengan lingkungan pada suatu suhu tertentu T , dan berada dalam keadaan kesetimbangan jumlah partikel, dengan potensial kimia tertentu μ .

Tinjau suatu ensambel terdiri dari \mathcal{N} kopi sistem dengan keadaan makro yang identik, yaitu pada T , V dan μ tertentu. Masing-masing sistem ini memiliki sejumlah partikel N (untuk semua kemungkinan nilainya) dan berada pada titik ruang fase tertentu. Semua ruang fase untuk setiap $N = 1, 2, \dots$ kemudian dibagi menjadi sel-sel yang sama besarnya $\Delta\omega_{i,N}$ yang dilabeli dengan i dan N . Indeks i, N menunjukkan sel ruang fase i dalam ruang fase dengan jumlah partikel tertentu N . Di dalam setiap sel ruang fase ini akan terdapat sejumlah $n_{i,N}$ kopi sistem, dan kita akan mencari distribusi yang paling terbolejadi $\{n_{i,N}\}$ bagi keseluruhan ensambel. Distribusi $n_{i,N}$ ini harus memenuhi tiga kondisi. Pertama total jumlah \mathcal{N} tetap

$$\sum_{i,N} n_{i,N} = \mathcal{N} \quad (4.39)$$

Kedua, untuk nilai temperatur tertentu, terdapat energi rerata

$$\sum_{i,N} n_{i,N} E_i = \mathcal{N} \langle E_i \rangle = \mathcal{N} U \quad (4.40)$$

Kedua kondisi di atas mirip dengan kondisi untuk ensambel kanonik. Kondisi ketiga terkait dengan sistem terbuka yaitu jumlah partikel dalam sistem tidak tetap, tetapi dalam keadaan setimbang termodinamik akan terdapat nilai rerata jumlah partikel tertentu $\langle N \rangle$

$$\sum_{i,N} n_{i,N} N = \mathcal{N} N \quad (4.41)$$

Hasil yang kita peroleh ketika menjabarkan ensambel kanonik dan mikrokanonik, dapat kita gunakan untuk mendapatkan distribusi untuk kasus makrokanonik. Jadi dengan logika yang sama, akan kita dapatkan bahwa total probabilitas untuk suatu distribusi diberikan oleh

$$W\{n_{i,N}\} = \mathcal{N}! \prod_{i,N} \frac{(\omega_{i,N})^{n_{i,N}}}{n_{i,N}!} \quad (4.42)$$

hanya saja sekarang sel-sel ruang fase dilabeli dengan dua indeks, dan $\omega_{i,N}$ adalah probabilitas mendapatkan satu keadaan mikro di dalam sel $\Delta\omega_{i,N}$. Untuk mendapatkan distribusi yang paling terbolejadi, dicari nilai ekstrim dari logaritma pers. (4.42),

$$\ln W\{n_{i,N}\} = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_{i,N} [(n_{i,N} \ln n_{i,N}) - n_{i,N} \ln \omega_{i,N}] \quad (4.43)$$

yaitu

$$d \ln W\{n_{i,N}\} = - \sum_{i,N} [\ln n_{i,N} - \ln \omega_{i,N}] dn_{i,N} = 0. \quad (4.44)$$

Karena $n_{i,N}$ saling terkait dengan pers. (4.39) - (4.41), maka dipakai metode pengali Lagrange, dengan pengali Lagranganya λ , $-\beta$, dan α

$$\lambda \sum_{i,N} dn_{i,N} = 0 \quad (4.45)$$

$$-\beta \sum_{i,N} E_i dn_{i,N} = 0 \quad (4.46)$$

$$\alpha \sum_{i,N} N dn_{i,N} = 0 \quad (4.47)$$

Bila keseluruhanya dijumlah, diperoleh

$$\sum_{i,N} [\ln n_{i,N} - \ln \omega_{i,N} - \lambda + \beta E_i - \alpha N] dn_{i,N} = 0 \quad (4.48)$$

Sekarang semua $dn_{i,N}$ saling independen, sehingga koefisien dalam kurung siku di atas harus lenyap. Sehingga diperoleh kondisi untuk distribusi yang paling terbolejadi sebagai berikut

$$n_{i,N}^* = \omega_{i,N} e^{\lambda} \exp[-\beta E_i + \alpha N] \quad (4.49)$$

Nilai e^λ ditentukan melalui (4.39), sedangkan probabilitas $\omega_{i,N}$ untuk sel ruang fase yang seukuran dianggap sama. Sehingga dari pers. (4.39) diperoleh

$$p_{i,N} = \frac{n_{i,N}^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_i + \alpha N)}{\sum_{i,N} \exp(-\beta E_i + \alpha N)}, \quad (4.50)$$

yang diinterpretasikan sebagai probabilitas ruang fase. Untuk kasus dengan spektrum energi kontinu, persamaan ini menjadi rapat ruang fase makrokanonik

$$\rho_{Mk}(N, q_i, p_i) = \frac{\exp(-\beta H(q_i, p_i) + \alpha N)}{\sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp[-\beta(H(q_i, p_i) - \mu N)]} \quad (4.51)$$

Analog dengan kasus ensambel kanonik, bagian penyebut persamaan di atas didefinisikan sebagai fungsi partisi makrokanonik

$$Z = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp[-\beta(H(q_i, p_i) - \mu N)] \quad (4.52)$$

Nilai β dan α dapat ditentukan melalui formulasi entropi sebagai rerata ensambel dari logaritma rapat ruang fase $S = -k \ln \rho$. Dari pers. (4.51), kita peroleh

$$S(\beta, V, \alpha) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_{Mk} [k \ln Z + k\beta H(q_i, p_i) - k\alpha N] \quad (4.53)$$

Suku pertama dalam kurung segi di atas tidak bergantung pada titik di ruang fase, dan juga tidak bergantung pada jumlah partikel, sehingga bisa ditarik keluar dari integral ruang fase dan penjumlahan jumlah partikel, dan yang tersisa adalah integral normalisasi. Suku kedua dalam kurung persegi tidak lain adalah rerata dari energi, sedangkan suku terakhir adalah rerata jumlah partikel. Sehingga kita peroleh

$$S(\beta, V, \alpha) = k \ln Z(\beta, V, \alpha) + k\beta U - k\alpha \langle N \rangle \quad (4.54)$$

Perlu diperhatikan bahwa karena pers. (4.40), β dapat merupakan fungsi dari U dan α , demikian pula karena pers. (4.41), α dapat merupakan fungsi dari $\langle N \rangle$ dan β . Sehingga derivatif dari S terhadap U menghasilkan

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \beta}{\partial U} \frac{\partial}{\partial \beta} k \ln Z(\beta, V, \alpha) + k \frac{\partial \beta}{\partial U} U + k\beta \quad (4.55)$$

Dengan memakai $\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -kU$, maka

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = k\beta \quad (4.56)$$

sehingga $\beta = 1/kT$.

Derivatif S terhadap jumlah partikel menghasilkan

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} \frac{\partial}{\partial \alpha} k \ln Z(\beta, V, \alpha) - k \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} \langle N \rangle - k\alpha \quad (4.57)$$

Dengan memakai $\frac{\partial k \ln Z}{\partial \alpha} = k \langle N \rangle$, maka

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = \frac{\mu}{T} = -k\alpha \quad (4.58)$$

sehingga $\alpha = \mu/kT$. Bila hasil untuk β dan α kita kembalikan ke pers. (4.54), dan menyusun ulang hasilnya agar sesuai dengan bentuk yang dikenal dalam termodinamika, akan kita peroleh

$$U - TS - \mu \langle N \rangle = -kT \ln Z_{Mk}(T, V, \mu) \quad (4.59)$$

Sisi kiri persamaan di atas tidak lain adalah potensial makrokanonik dalam termodinamika Φ . Sehingga kita dapat menghitung Φ dari fungsi partisi makrokanonik dengan menggunakan formulasi

$$\Phi(T, V, \mu) = -kT \ln Z_{Mk}(T, V, \mu) \quad (4.60)$$

Jadi penghubung antara mekanika statistik dengan termodinamika untuk ensambel makrokanonik adalah fungsi partisi makrokanonik, melalui potensial makrokanonik Φ .

Perumusan untuk fungsi partisi makrokanonik di pers. (4.52) di atas adalah untuk sistem partikel yang terbedakan. Untuk sistem partikel tak terbedakan, seperti pada kedua ensambel lainnya, kita harus menambahkan faktor koreksi Gibbs $1/N!$, sehingga fungsi partisinya menjadi

$$Z_{Mk}(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp[-\beta(H(q_i, p_i) - \mu N)] \quad (4.61)$$

Persamaan ini dapat juga dituliskan sebagai

$$Z_{Mk}(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(e^{\beta\mu})^N}{N! h^{3N}} Z_k(T, V, N) \quad (4.62)$$

Besaran $e^{\beta\mu}$ disebut juga sebagai fugasitas.

4.5 Ensambel Isobarik

Ensambel terakhir yang akan kita bahas adalah ensambel isobarik, yang jarang dipakai ataupun dibahas dalam kebanyakan buku-buku fisika statistik. Ensambel ini terkait dengan suatu sistem tertutup, dengan dinding pembatas sistem dengan lingkungan dapat menyebabkan terjadinya pertukaran energi termal, tetapi tetap tidak dapat melewati partikel. Sehingga nilai energi total sistem tidak tetap, sedangkan jumlah partikel dalam sistem tetap. Tetapi selain

hal yang mirip dengan sistem tertutup, pada sistem ini dinding pembatas dengan lingkungan dapat berubah besarnya, sehingga volume sistem dapat berubah dan tidak tetap. Dalam keadaan setimbang termodinamik akan ada suatu nilai rerata energi ketika sistem dan lingkungan memiliki temperatur yang sama T . Selain itu dalam keadaan setimbang termodinamik akan ada suatu nilai rerata volume ketika sistem dan lingkungan memiliki tekanan yang sama P . Faktor terakhir inilah yang menyebabkan penamaan ensambel yang terkait dengan sistem sebagai ensambel isobarik (tekanan tetap). Ensambel isobarik berlaku untuk sistem tertutup dengan kesetimbangan sistem dan lingkungan pada tekanan konstan.

Kita akan menggunakan teori ensambel seperti sebelumnya untuk sistem tertutup, tetapi dengan menambahkan tambahan persyaratan untuk volume yang dapat berubah. Jadi untuk setiap nilai volume V sistem, kita memiliki satu ruang fase, mirip seperti pada kasus ensambel makorkanonik. Hanya saja sekarang parameternya V adalah parameter kontinu. Untuk setiap ruang fase dengan volume V tertentu, ruang fasenya kita bagi menjadi sel-sel yang sama ukurannya dan dilambangkan dengan $\Delta\omega_{i,V}$. Kita tinjau \mathcal{N} kopi identik dari sebuah sistem tertutup isobarik, yang masing-masingnya memiliki besaran makroskopik keadaan (T, P, N) yang sama. Setiap sistem dari \mathcal{N} sistem pada saat tertentu, berada dalam keadaan mikro tertentu (q_i, p_i) dengan volume V tertentu.

Misalkan setiap elemen sel $\Delta\omega_{i,V}$ mengandung sejumlah n_i sistem. Keseluruhannya harus memenuhi

$$\mathcal{N} = \int_V dV \sum_i n_{i,V} \quad (4.63)$$

Kuantitas $p_{i,V} = n_{i,V}/\mathcal{N}$ dapat diinterpretasikan sebagai probabilitas munculnya suatu keadaan mikro i dengan volume sistem V dari keseluruhan \mathcal{N} kopi sistem. Selain persyaratan yang terkait dengan energi dalam, yaitu

$$\mathcal{N}U = \int_V dV \sum_i n_{i,V} E_i \quad (4.64)$$

kita harus menambahkan persyaratan untuk kemungkinan perubahan volume. Pada keadaan kesetimbangan termodinamik, akan terdapat suatu rerata volume $\langle V \rangle$ ketika sistem dan lingkungan memiliki nilai tekanan yang sama P . Jadi

$$\mathcal{N} \langle V \rangle = \int_V dV \sum_i n_{i,V} V \quad (4.65)$$

Jadi selain pers. (4.63) dan (4.64), pers. (4.65) adalah persyaratan yang harus dipenuhi dalam ensambel isobarik. Hasil yang kita peroleh ketika menjabarkan ensambel kanonik dapat kita gunakan di sini,

Hasil yang kita peroleh ketika menjabarkan ensambel kanonik, dapat kita gunakan. Jadi dengan logika yang sama, akan kita dapatkan bahwa total probabilitas untuk suatu distribusi

diberikan oleh

$$W\{n_{i,V}\} = \mathcal{N}! \int_V dV \prod_i \frac{(\omega_{i,V})^{n_{i,V}}}{n_{i,V}!} \quad (4.66)$$

hanya saja sekarang sel-sel ruang fase dilabeli dengan dua indeks, dan $\omega_{i,V}$ adalah probabilitas mendapatkan satu keadaan mikro di dalam sel $\Delta\omega_{i,V}$. Untuk mendapatkan distribusi yang paling terbolejadi, dicari nilai ekstrim dari logaritma pers. (4.66),

$$\ln W\{n_{i,V}\} = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \int_V dV \sum_i [(n_{i,V} \ln n_{i,V}) - n_{i,V} \ln \omega_{i,V}] \quad (4.67)$$

yaitu

$$d \ln W\{n_{i,V}\} = - \int_V dV \sum_i [\ln n_{i,V} - \ln \omega_{i,V}] dn_{i,V} = 0. \quad (4.68)$$

Karena $n_{i,V}$ saling terkait dengan (4.63), (4.64), dan pers. (4.65), maka dipakai metode pengali Lagrange, dengan pengali Lagranganya λ , $-\beta$, dan γ

$$\lambda \int_V dV \sum_i dn_{i,V} = 0 \quad (4.69)$$

$$-\beta \int_V dV \sum_i E_i dn_{i,V} = 0 \quad (4.70)$$

$$\gamma \int_V dV \sum_i V dn_{i,V} = 0 \quad (4.71)$$

Bila keseluruhannya dijumlah, diperoleh

$$\int_V dV \sum_i [\ln n_{i,V} - \ln \omega_{i,V} - \lambda + \beta E_i - \gamma V] dn_{i,V} = 0 \quad (4.72)$$

Sekarang semua $dn_{i,V}$ saling independen, sehingga koefisien dalam kurung siku di atas harus lenyap. Sehingga diperoleh kondisi untuk distribusi yang paling terbolejadi sebagai berikut

$$n_{i,V}^* = \omega_{i,V} e^\lambda \exp[-\beta E_i + \gamma V] \quad (4.73)$$

Nilai $\omega_{i,V} e^\lambda$ dapat dieliminir dengan menggunakan definisi probabilitas, yang bila dijumlah harus sama dengan satu. Sehingga diperoleh

$$p_{i,v} = \frac{n_{i,V}^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_i + \gamma V)}{\int_V dV \sum_i \exp(-\beta E_i + \gamma V)}, \quad (4.74)$$

yang diinterpretasikan sebagai probabilitas ruang fase ensambel isobarik. Untuk kasus dengan spektrum energi kontinu, persamaan ini menjadi rapat ruang fase ensambel isobarik

$$\rho_{ib}(V, q_i, p_i) = \frac{\exp(-\beta H(q_i, p_i) + \gamma V)}{\int_V dV \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp[-\beta(H(q_i, p_i) + \gamma V)]} \quad (4.75)$$

Analog dengan kasus ensambel kanonik, bagian penyebut persamaan di atas didefinisikan sebagai fungsi partisi isobarik

$$\Xi = \int_V dV \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp[-\beta(H(q_i, p_i) + \gamma V)] \quad (4.76)$$

Nilai β dan γ dapat ditentukan melalui formulasi entropi sebagai rerata ensambel dari logaritma rapat ruang fase $S = -k \ln \rho$. Dari pers. (4.75), kita peroleh

$$S(\beta, N, \gamma) = \int_V dV \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_{ib} [k \ln \Xi + k\beta H(q_i, p_i) - k\gamma V] \quad (4.77)$$

Suku pertama dalam kurung segi di atas tidak bergantung pada titik di ruang fase, dan juga tidak bergantung pada integral V , sehingga bisa ditarik keluar, dan yang tersisa adalah integral normalisasi. Suku kedua dalam kurung persegi tidak lain adalah rerata dari energi, sedangkan suku terakhir adalah rerata volume. Sehingga kita peroleh

$$S(\beta, N, \gamma) = k \ln \Xi(\beta, N, \gamma) + k\beta U - k\gamma \langle V \rangle \quad (4.78)$$

Perlu diperhatikan bahwa karena pers. (4.64), β dapat merupakan fungsi dari U , demikian pula karena pers. (4.65), γ dapat merupakan fungsi dari $\langle V \rangle$ dan β . Sehingga derivatif dari S terhadap U menghasilkan

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \beta}{\partial U} \frac{\partial}{\partial \beta} k \ln \Xi(\beta, N, \gamma) + k \frac{\partial \beta}{\partial U} U + k\beta \quad (4.79)$$

Dengan memakai $\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = -kU$, maka

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = k\beta \quad (4.80)$$

sehingga $\beta = 1/kT$.

Derivatif S terhadap rerata volume menghasilkan

$$\frac{\partial S}{\partial \langle V \rangle} = \frac{\partial \gamma}{\partial \langle V \rangle} \frac{\partial}{\partial \gamma} k \ln \Xi(\beta, N, \gamma) - k \frac{\partial \gamma}{\partial \langle V \rangle} \langle V \rangle - k\gamma \quad (4.81)$$

Dengan memakai $\frac{\partial k \ln \Xi}{\partial \gamma} = k \langle V \rangle$, maka

$$\frac{\partial S}{\partial \langle V \rangle} = \frac{P}{T} = -k\gamma \quad (4.82)$$

sehingga $\gamma = P/kT$. Bila hasil untuk β dan γ kita kembalikan ke pers. (4.78), dan menyusun ulang hasilnya agar sesuai dengan bentuk yang dikenal dalam termodinamika, akan kita peroleh

$$U - TS + P \langle V \rangle = -kT \ln \Xi(T, P, N) \quad (4.83)$$

Sisi kiri persamaan di atas tidak lain adalah potensial termodinamika yang dikenal sebagai energi bebas Gibbs G . Sehingga kita dapat menghitung energi bebas Gibbs G dari fungsi partisi isobarik dengan menggunakan formulasi

$$G(T, P, N) = -kT \ln \Xi(T, N, P) \quad (4.84)$$

Jadi penghubung antara mekanika statistik dengan termodinamika untuk ensambel isobarik adalah fungsi partisi isobarik, melalui energi bebas Gibbs G .

Perumusan untuk fungsi partisi isobarik di pers. (4.76) di atas adalah untuk sistem partikel yang terbedakan. Untuk sistem partikel tak terbedakan, seperti pada ensambel lainnya, kita harus menambahkan faktor koreksi Gibbs $1/N!$, sehingga fungsi partisinya menjadi

$$\Xi(T, N, P) = \int_V dV \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp[-\beta(H(q_i, p_i) - \beta PV)] \quad (4.85)$$

Bab 5

Pemanfaatan Konsep-Konsep Ensambel

5.1 Teorema Virial dan Ekuipartisi

Dalam bagian ini kita akan membuat pernyataan mengenai rerata energi $U = \langle E \rangle$ dari sebuah sistem pada temperatur T tertentu. Misalkan semua koordinat ruang fase q_i dan p_i dilambangkan dengan x_i , dengan $(i = 1, \dots, 6N)$. Kita akan menghitung kuantitas berikut ini

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{6N} x \rho(\vec{x}) x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \quad (5.1)$$

ρ di sini, bisa berupa rapat ruang fase mikrokanonik atau kanonik. Untuk kasus mikrokanonik kita dapatkan

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{\Omega h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^{6N} x x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \quad (5.2)$$

$$= \frac{1}{\Omega h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^{6N} x x_i \frac{\partial (H - E)}{\partial x_k} \quad (5.3)$$

karena $\partial E / \partial x_k = 0$ (E tetap). Dengan memakai trik yang sama ketika melakukan perhitungan untuk Ω dalam ensambel mikrokanonik, kita dapat tuliskan

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{\Omega h^{3N}} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{0 \leq H \leq E} d^{6N} x x_i \frac{\partial (H - E)}{\partial x_k} \quad (5.4)$$

Integrasi partial menghasilkan

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle &= \frac{1}{\Omega h^{3N}} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \left[\int_{0 \leq H \leq E} d^{6N-1} x [x_i (H - E)]_{x_i \min}^{x_i \max} \right. \\ &\quad \left. - \int_{0 \leq H \leq E} d^{6N} x (H - E) \frac{\partial x_i}{\partial x_k} \right] \end{aligned} \quad (5.5)$$

Suku pertama akan lenyap karena nilai x_i min dan x_k min memiliki nilai ekstrimum terkait dengan titik yang terletak di permukaan energi sehingga faktor $(H - E)$ lenyap. Sehingga sekarang (dengan memakai $\partial x_i / \partial x_k = \delta_{ik}$, kita dapatkan

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = -\frac{\delta_{ik}}{\Omega h^{3N}} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{0 \leq H \leq E} d^{6N} x (H - E) \quad (5.6)$$

Derivatif terhadap E di atas dapat dilakukan dengan menggunakan perumusan derivatif terhadap integral sebagai berikut

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{x=f(\alpha)}^{x=g(\alpha)} dx F(\alpha, x) = & \int_{x=f(\alpha)}^{x=g(\alpha)} \frac{\partial F(\alpha, x)}{\partial \alpha} dx \\ & + \left[\frac{\partial g}{\partial \alpha} F(\alpha, g(\alpha)) - \frac{\partial f}{\partial \alpha} F(\alpha, f(\alpha)) \right] \end{aligned} \quad (5.7)$$

Dengan menerapkan formula di atas, diperoleh

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = -\frac{\delta_{ik}}{\Omega h^{3N}} \Delta E \left(\int_{0 \leq H \leq E} d^{6N} x (-1) + \left[\frac{\partial E}{\partial E} (E - E) - 0(0 - E) \right] \right) \quad (5.8)$$

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \delta_{ik} \frac{\Delta E}{\Omega} \Sigma \quad (5.9)$$

Karena Ω adalah jumlah keadaan di kulit dengan ketebalan ΔE , maka $\Omega/E \approx g = \partial \Sigma / \partial E$ adalah rapat keadaan.

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \delta_{ik} \frac{\Sigma}{\frac{\partial S}{\partial E}} = \frac{\delta_{ik}}{\frac{\partial}{\partial E} \ln \Sigma} \quad (5.10)$$

Untuk jumlah partikel yang sangat besar ($N \rightarrow \infty$), $\ln \Sigma \approx \ln \Omega$ (karena $E^N \approx E^{N-1}$), sehingga $k \ln \Sigma$ dapat diganti dengan entropi

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = k \frac{\delta_{ik}}{\frac{\partial S}{\partial E}|_{N,V}} = \delta_{ik} kT \quad (5.11)$$

Bila x_i adalah koordinat q_i , maka menurut persamaan gerak Hamilton, $\partial H / \partial q_i = -\dot{p}_i$ sehingga kita dapatkan

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = - \langle q_i \dot{p}_i \rangle = - \langle q_i F_i \rangle = kT \quad (5.12)$$

Analog dengan ini, bila $x_i = p_i$, maka dengan $\partial H / \partial p_i = \dot{q}_i$, diperoleh

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle = kT \quad (5.13)$$

Besaran $p_i \dot{q}_i$ adalah dua kali energi kinetik dalam arah dimensi tertentu, sehingga untuk sebuah partikel i yang dapat bergerak dalam tiga dimensi diperoleh

$$\langle T_i \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (5.14)$$

dengan T_i adalah energi kinetik partikel ke i .

Bila pers. (5.12) dituliskan dalam bentuk vektor, kita dapatkan

$$-\langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = 3kT \quad (5.15)$$

Sehingga untuk N buah partikel kita dapatkan teorema virial

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = \frac{3}{2} NkT \quad (5.16)$$

Persamaan sebelumnya, pers. (5.15) disebut juga dengan virial Clausius. Pers. (5.14) adalah ukuran rerata energi kinetik, sedangkan virial Clausius menunjukkan ukuran rerata energi potensial. Untuk memahami hal ini, kita tinjau kasus di mana gaya F_i dapat dituliskan sebagai gradien dari sebuah potensial, sehingga

$$-\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \nabla V_i \right\rangle \quad (5.17)$$

Bila potensialnya memenuhi $V \propto r^\alpha$, maka diperoleh

$$\langle \vec{r}_i \cdot \nabla V_i \rangle = \left\langle r \frac{\partial V_i}{\partial r} \right\rangle = \alpha \langle V_i \rangle \quad (5.18)$$

Sehingga menurut pers. (5.16),

$$\langle T_i \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle V_i \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (5.19)$$

Jadi virialnya memang sebanding dengan rerata energi potensial. Khususnya untuk $\alpha = 2$, secara rerata energi kinetik dan energi potensialnya sama besarnya dan nilainya adalah $\frac{1}{2}kT$ untuk setiap arah spasial. Pernyataan ini dapat diformulasikan menjadi lebih umum untuk Hamiltonan yang mengandung hanya suku-suku kuadratik

$$H = \sum_{i=1}^{3N} (A_i p_i^2 + B_i q_i^2) \quad (5.20)$$

Dapat ditunjukkan bahwa untuk Hamiltonan semacam ini, diperoleh

$$2H = \sum_{i=1}^{3N} \left(p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (5.21)$$

Rerata nilai total energi adalah

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{3N} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle + \sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle \right] \quad (5.22)$$

Bila f adalah jumlah suku-suku kuadrat dalam Hamiltonan (di kasus ini f adalah $6N$), maka dengan menggunakan pers. (5.11) kita dapatkan

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} f k T \quad (5.23)$$

Dalam berbagai literatur, f sering disebut sebagai derajat kebebasan sistem. Tetapi istilah ini sebenarnya agak membingungkan karena dalam mekanika klasik derajat kebebasan sistem didefinisikan sebagai jumlah koordinat yang dibutuhkan untuk menggambarkan dinamika suatu sistem, padahal f hanya jumlah suku-suku yang kuadratis dalam Hamiltonan. Tetapi seandainya kita tetap memakai istilah ini untuk f , maka pers. (5.23) menyatakan bahwa: Secara rerata, setiap derajat kebebasan sistem pada suhu T tertentu memiliki energi termal $\frac{1}{2} k T$. Inilah yang biasa dikenal sebagai teorema ekuipartisi (teorema distribusi sama), yang menyatakan bahwa energi termal terdistribusi secara merata untuk setiap derajat kebebasan sistem. Teorema ekuipartisi, tentu saja, adalah kasus khusus dari teorema virial untuk potensial yang kuadratis.

Teorema virial yang kita peroleh di atas, diperoleh melalui proses pererataan ensemble; yaitu kita mereratakan meliputi semua kemungkinan keadaan mikro dari permukaan energi mikrokanonik. Tetapi teorema virial dapat juga dijabarkan langsung dari mekanika klasik dengan mengambil rerata temporal sepanjang lintasan ruang fase. Ini juga salah satu cara untuk mengecek kesamaan antara rerata waktu dan rerata ensemble (teorema ergodik). Untuk itu kita mulai dengan kuantitas berikut

$$G = \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i \quad (5.24)$$

Derivatif dari G adalah

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \sum_i \left(\dot{\vec{p}}_i \cdot \vec{r}_i + \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i \right) \quad (5.25)$$

Dengan $\sum_i \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i + \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i$ dan $\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i$, kita peroleh

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + 2T \quad (5.26)$$

Persamaan ini kemudian diambil rerata waktunya

$$\overline{\frac{\partial G}{\partial t}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \frac{\partial G}{\partial t} \quad (5.27)$$

atau

$$2\bar{T} + \overline{\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} [G(t) - G(0)] \quad (5.28)$$

Untuk suatu energo total tertentu, $G(t)$ adalah fungsi yang terbatas untuk sebarang waktu, sehingga nilai limit di sisi kanan persamaan di atas lenyap, dan kita peroleh

$$\bar{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \overline{\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i} \quad (5.29)$$

Persamaan di atas ini tidak lain adalah teorema virial, tetapi dengan nilai rerata waktu. Hubungan ini merupakan petunjuk langsung bahwa rerata waktu dan rerata ensambel memang benar memberikan hasil yang ekuivalen.

Sekarang kita akan menunjukkan bahwa hasil-hasil di atas juga dapat dijabarkan dengan memakai ensambel kanonik. Hal ini dilakukan dengan memasukkan rapat distribusi kanonik ke dalam pers. (5.1)

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{Zh^{3N}} \int d^{6N} x e^{-\beta H} x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \quad (5.30)$$

suku $e^{-\beta H} \frac{\partial H}{\partial x_k} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_k} e^{-\beta H}$ dapat diintegral parsialkan

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{Zh^{3N}} \left[\int d^{6N} x x_i \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta H} \right]_{x_{k\min}}^{x_{k\max}} + \frac{\delta_{ik}}{\beta} \int d^{6N} x e^{-\beta H} \right] \quad (5.31)$$

Suku pertama di sebelah kanan persamaan di atas lenyap. Karena bila x_k adalah momentum maka nilai $x_{k\min} \rightarrow -\infty$ dan $x_{k\max} \rightarrow +\infty$, sehingga energi kinetik menjadi sangat besardan $e^{-\beta H} \rightarrow 0$. Bila x_k adalah koordinat adalah maka $x_{k\min}$ dan $x_{k\max}$ berada pada dinding wadah. Pada dinding wadah, nilai momentumnya berbalik, sehingga potensial V menjadi tak hingga dan $e^{-\beta H} \rightarrow 0$. Untuk osilator (tanpa wadah) $x_{k\min} \rightarrow -\infty$ dan $x_{k\max} \rightarrow +\infty$, tetapi juga $V \rightarrow \infty$ sehingga $e^{-\beta H} \rightarrow 0$. Sedangkan integral terakhir di pers. (5.31) adalah fungsi partisi. Secara keseluruhan maka pers. (5.31) menjadi

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{\delta_{ik}}{\beta} = \delta_{ik} kT \quad (5.32)$$

Sama seperti hasil dari ensambel mikrokanonik.

5.2 Faktor Koreksi Gibbs

Dalam ensambel mikrokanonik, kita telah melihat paradok Gibbs, yaitu pelabelan partikel secara klasik mengarah langsung kepada kontradiksi termodinamik. Kita kemudian memperkenalkan sebuah faktor koreksi, $1/N!$, pada jumlah keadaan mikro $\Omega(E, V, N)$,

$$\Omega_d(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^{3N} q d^{3N} p \quad (5.33)$$

$$\Omega_{nd}(E, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^{3N} q d^{3N} p \quad (5.34)$$

Indeks d (*distinguishable*) dan nd (*nondistinguishable*) menunjukkan kasus terbedakan dan tak terbedakan. Koreksi ini dapat digeneralisir ke sebarang ensambel, dengan mengubah volume infinitesimal ruag fase sebagai berikut

$$d\Omega_d(E, V, N) = \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \rightarrow d\Omega_{nd}(E, V, N) = \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N!h^{3N}} \quad (5.35)$$

Untuk ensambel kanonik, rapat ruang fasenya diberikan oleh

$$\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp[-\beta H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)] \quad (5.36)$$

Fungsi partisi $Z(T, V, N)$, analog dengan kasus mikrokanonik, untuk partikel terbedakan diberikan oleh

$$Z_d(T, V, N) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \exp(-\beta H) \quad (5.37)$$

sedangkan untuk partikel tak terbedakan

$$Z_{nd}(T, V, N) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N!h^{3N}} \exp(-\beta H) \quad (5.38)$$

Kita akan memberi dasar yang lebih detil mengenai penggeneralisasian pers. (5.35) untuk sebarang ensambel. Rapat ruang fase $\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ untuk partikel terbedakan menunjukkan rapat probabilitas untuk partikel 1 berada di \vec{r}_1 dengan momentum \vec{p}_1 , dan seterusnya. Bila pelabelan partikel tidak berpengaruh, maka

$$\rho_{nd}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_P \rho_d(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \quad (5.39)$$

Penjumlahan di atas meliputi semua permutasi dari $(1, \dots, N)$. Bila hamiltonannya tidak berubah dengan berubahnya label partikel. Maka

$$H(\vec{r}_{P1}, \dots, \vec{r}_{PN}, \vec{p}_{P1}, \dots, \vec{p}_{PN}) = H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \quad (5.40)$$

benar untuk sebarang permutasi. Ini akan menyebabkan

$$\rho_d(\vec{r}_{P1}, \dots, \vec{r}_{PN}, \vec{p}_{P1}, \dots, \vec{p}_{PN}) = \rho_d(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \quad (5.41)$$

karena ρ_d bergantung pada \vec{r}_i dan \vec{p}_i hanya lewat hamiltonan H . Sehingga pers. (5.39) menjadi

$$\rho_{nd}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = N! \rho_d(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \quad (5.42)$$

Tampak munculnya faktor $N!$. Jadi kita tidak hanya mendapatkan dasar penggeneralisasian faktor koreksi Gibbs, tetapi juga memperoleh syarat suatu sistem di mana hal ini dapat berlaku.

Yaitu sistem yang Hamiltonannya invarian terhadap sebarang pelabelan koordinat dan momennya, atau invarian terhadap permutasi label partikelnya. Misalnya, Hamiltonan gas ideal klasik

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_{Pi}|^2}{2m} \quad (5.43)$$

memenuhi syarat ini (Pi melambangkan sebarang permutasi dari indeks i). Contoh Hamiltonan yang tidak memenuhi syarat ini, misalnya adalah bila untuk setiap partikel, energi potensialnya berbeda, yang secara eksplisit bergantung ada label partikel

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 (\vec{r}_i - \vec{b}_i)^2 \quad (5.44)$$

Suku kedua persamaan di atas mengandung faktor \vec{b}_i yang spesifik untuk setiap partikel, sehingga permutasi indeks i jelas akan mengubah suku ini.

Probabilitas mendapat suatu sistem dalam sebarang sel ruang fase, untuk kasus terbedakan dan tak terbedakan, sama. Karena faktor $N!$ dari rapat ruang fase meniadakan faktor $N!$ dari elemen volume. Ini merupakan konsekuensi dari normalisasi $\int d^{6N} w = 1$

$$d^{6N} w = \rho_d(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N}} \quad (5.45)$$

$$= \rho_{nd}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}} \quad (5.46)$$

5.3 Sistem Partikel Tak Saling Berinteraksi

Untuk sistem yang Hamiltonannya adalah jumlahan Hamiltonan satu partikel, $h(q_i, p_i)$

$$H = \sum_{i=1}^N h(q_i, p_i) \quad (5.47)$$

perhitungan dengan ensambel kanonik, relatif mudah. Fungsi partisi sistem semacam ini menjadi

$$Z(T, V, N) = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}} \exp(-\beta H(q_i, p_i)) \quad (5.48)$$

$$= \prod_{i=1}^N \int \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} \exp(-\beta h(q_i, p_i)) \quad (5.49)$$

Bila diidentifikasi fungsi partisi untuk satu partikel

$$Z(T, V, 1) = \int \frac{dq dp}{h^3} \exp(-\beta h(q, p)) \quad (5.50)$$

maka dapat dituliskan untuk partikel tak terbedakan

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} (Z(T, V, 1))^N \quad (5.51)$$

dan untuk partikel terbedakan

$$Z(T, V, N) = (Z(T, V, 1))^N \quad (5.52)$$

Ini akan sangat memudahkan dalam perhitungan, karena kita cukup meninjau fungsi partisi satu partikel saja, untuk menghitung fungsi partisi sistem. Rapat ruang fase sistem totalnya menjadi

$$\begin{aligned} \rho_N &= \frac{\exp(-\beta H(q_i, p_i))}{Z(T, V, N)} \\ &= N! \left(\frac{\exp(-\beta h(q_1, p_1))}{Z(T, V, 1)} \right) \left(\frac{\exp(-\beta h(q_1, p_1))}{Z(T, V, 1)} \right) \dots \end{aligned} \quad (5.53)$$

Probabilitas $\rho_N(q_i, p_i)$ untuk mendapatkan N partikel pada titik ruang fase (\vec{q}, \vec{p}) sama dengan produk semua probabilitas untuk mendapatkan sebuah partikel tertentu pada keadaan mikro satu partikel tertentu.

Untuk sistem partikel yang saling tak berinteraksi, probabilitas mendapatkan sebuah partikel ppada koordinat q dengan momentum p , diberikan oleh distribusi

$$\rho_i(q, p) = \frac{\exp(-\beta h(q, p))}{Z(T, V, 1)} \quad (5.54)$$

Awalnya pers. (5.54) adalah distribusi untuk sebuah sistem yang mengandung satu partikel saja. Karena N partikel dalam sistem yang saling tak berinteraksi, tidak mempengaruhi satu dengan yang lain, pers. (5.54) juga menjadi rapat ruang fase untuk sistem banyak partikel. Setiap partikel dari N partikel membentuk ‘sistem’ sendiri dan untuk suatu waktu tertentu menempati keadaan mikro satu partikel tertentu. Sedangkan seluruh partikel yang lain membentuk ‘lingkungan’ pada temperatur tertentu.

Hal penting dalam hal ini adalah probabilitas mendapati sebuah partikel dalam suatu keadaan mikro tertentu, independen dari keadaan mikro partikel lainnya, atau dalam teori ensambel, sistem tunggal dari ensambel independen dari yang lain. Dalam sistem yang partikelnya saling berinteraksi, hal ini tidak lagi benar. Sehingga keadaan mikro sebuah partikel tertentu bergantung [ada partikel lainnya. Hamiltonian untuk sebuah partikel juga mengandung koordinat dan momentum partikel lainnya, dan kita tidak dapat menuliskan persamaan terkait dengan pers. (5.54)

5.4 Gas Ideal dalam Berbagai Ensambel

Sebelumnya kita telah menghitung besaran-besaran termodinamika untuk sistem gas Ideal melalui konsep ensambel mikrokanonik. Dalam bagian ini kita akan melakukan hal yang sama tetapi melalui ensambel-ensambel lainnya, yaitu ensambel kanonik, makrokanonik dan isobarik.

5.4.1 Gas ideal dalam ensambel kanonik

Ditinjau suatu sistem N partikel gas ideal dalam wadah bervolume V yang berada dalam kesetimbangan termal dengan lingkungan pada suhu T . Hamiltonan untuk partikel yang tak saling berinteraksi dalam sistem gas ideal klasik, diberikan oleh

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} \quad (5.55)$$

Fungsi partisi kanoniknya diberikan oleh

$$Z_k(T, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} \right] \quad (5.56)$$

Karena Hamiltonannya bebas terhadap integral posisi, maka dapat ditulis

$$Z_k(T, V, N) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int dp_i \exp \left[-\beta \frac{p_i^2}{2m} \right] = \frac{V^N}{N!h^{3N}} (\pi 2mkT)^{3N/2} \quad (5.57)$$

Dari sini akan diperoleh nilai energi bebas Helmholtz

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N!h^{3N}} (\pi 2mkT)^{3N/2} = -NkT \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2 N} \right)^{3/2} + 1 \right] \quad (5.58)$$

di mana telah digunakan pendekatan Stirling. Dari sini diperoleh persamaan keadaan gas ideal

$$-\frac{P}{T} = \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{N,T} = -\frac{NkT}{V} \quad (5.59)$$

atau

$$PV = NkT \quad (5.60)$$

Sedangkan persamaan energi dalamnya diperoleh setelah dicari terlebih dahulu entropi sistem

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{N,V} = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2 N} \right)^{3/2} + 1 \right] + \frac{3}{2} Nk \quad (5.61)$$

Kemudian energi dalam diperoleh melalui

$$U = F + TS = \frac{3}{2} NkT \quad (5.62)$$

5.4.2 Gas ideal dalam ensambel makrokanonik

Ditinjau suatu sistem partikel gas ideal dalam wadah terbuka bervolume V yang berada dalam kesetimbangan termal dengan lingkungan pada suhu T dan kesetimbangan potensial kimia dengan lingkungan pada nilai potensial kimia μ . Hamiltonan untuk partikel yang tak saling berinteraksi dalam sistem gas ideal klasik, diberikan oleh

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} \quad (5.63)$$

Fungsi partisi makrokanoniknya diberikan oleh

$$Z_{Mk}(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp -\beta \left[\sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} - \mu N \right] \quad (5.64)$$

Karena Hamiltonannya bebas terhadap integral posisi, maka dapat ditulis

$$\begin{aligned} Z_{Mk}(T, V, \mu) &= \sum_{N=1}^{\infty} \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^3 N \int dp_i \exp -\beta \left[\frac{p_i^2}{2m} - \mu N \right] \\ &= \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\beta\mu} V (2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \right)^N = \exp \left[e^{\beta\mu} V (2\pi m k T / h^2)^{3/2} \right] \end{aligned} \quad (5.65)$$

Dari sini akan diperoleh nilai potensial termodinamika makro Φ

$$\Phi = -kT \ln Z_{Mk}(T, V, \mu) = -kT e^{\beta\mu} \left[V (2\pi m k T / h^2)^{3/2} \right] \quad (5.66)$$

Dari sini diperoleh persamaan keadaan gas ideal, karena $\Phi = -PV$. Tetapi untuk mendapatkan bentuk yang biasanya, maka perlu dicari terlebih dulu nilai rerata jumlah partikel

$$N = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \Big|_{T, V} = e^{\beta\mu} \left[V (2\pi m k T / h^2)^{3/2} \right] \quad (5.67)$$

sehingga, dari $\Phi = -PV$ dan persamaan di atas diperoleh

$$PV = NkT \quad (5.68)$$

Sedangkan persamaan energi dalamnya diperoleh setelah dicari terlebih dahulu entropi sistem

$$S = - \frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{\mu, V} = k e^{\beta\mu} \left[V (2\pi m k T / h^2)^{3/2} \right] \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) \quad (5.69)$$

Kemudian energi dalam diperoleh melalui

$$\begin{aligned} U &= \Phi + TS + \mu N = -kT e^{\beta\mu} \left[V (2\pi m k T / h^2)^{3/2} \right] \\ &+ kT e^{\beta\mu} \left[V (2\pi m k T / h^2)^{3/2} \right] \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) + \mu e^{\beta\mu} \left[V (2\pi m k T / h^2)^{3/2} \right] = \frac{3}{2} NkT \end{aligned} \quad (5.70)$$

5.4.3 Gas ideal dalam ensambel isobarik

Ditinjau suatu sistem partikel gas ideal dalam wadah terbuka dengan volume wadah dapat berubah, yang berada dalam kesetimbangan termal dengan lingkungan pada suhu T dan kesetimbangan tekanan dengan lingkungan pada nilai tekanan P . Hamiltonian untuk partikel yang tak saling berinteraksi dalam sistem gas ideal klasik, diberikan oleh

$$H = \sum_{i=1} \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} \quad (5.71)$$

Fungsi partisi isobariknya diberikan oleh

$$\Xi(T, P, N) = \int_V \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp -\beta \left[\sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + PV \right] \quad (5.72)$$

Karena Hamiltonannya bebas terhadap integral posisi, maka dapat ditulis

$$\begin{aligned} \Xi(T, P, N) &= \int_V dV \frac{V^N e^{-\beta 3NPV}}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int dp_i \exp -\beta \left[\frac{p_i^2}{2m} \right] \\ &= \int_0^\infty dV \frac{V^N e^{-\beta 3NPV}}{N!} (2\pi m kT/h^2)^{3N/2} \approx (3NP\beta)^{-N} (2\pi m kT/h^2)^{3N/2} \end{aligned} \quad (5.73)$$

di mana telah digunakan pendekatan nilai $N \gg 1$. Dari sini akan diperoleh nilai energi bebas Gibbs G

$$G = -kT \ln \Xi(T, P, N) = -kTN \ln \left[\frac{kT}{3NP} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (5.74)$$

Persamaan keadaan gas ideal diperoleh melalui

$$V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, N} = \frac{NkT}{P} \quad (5.75)$$

sehingga, diperoleh

$$PV = NkT \quad (5.76)$$

Sedangkan persamaan energi dalamnya diperoleh setelah dicari terlebih dahulu entropi sistem

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{N, P} = kN \left(\ln \left[\frac{kT}{3NP} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right) \quad (5.77)$$

Kemudian energi dalam diperoleh melalui

$$U = G + TS - PV = \frac{3}{2} NkT \quad (5.78)$$

5.5 Hubungan Antara Berbagai Ensambel

Sebelum melihat hubungan antara berbagai ensambel-ensambel dalam mekanika statistik, akan diberikan ringkasan untuk seluruh ensambel dalam bentuk tabel.

Ensambel	Variabel	Penghubung
Mikrokanonik	E, V, N	$S = -k \ln \Omega$
Kanonik	T, V, N	$F = -kT \ln Z_k(T, V, N)$
Makrokanonik	T, V, μ	$\Phi = -kT \ln Z_{Mk}(T, V, \mu)$
Isobarik	T, P, N	$G = -kT \ln \Xi(T, P, N)$

Sedangkan fungsi-fungsi partisi untuk ensambel-ensambel tersebut, dapat kita tuliskan sebagai (tanpa faktor koreksi Gibbs)

1. Ensambel mikrokanonik

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H(q_i, p_i)=E} \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \delta(H(p_i, q_i) - E) \quad (5.79)$$

2. Ensambel kanonik

$$Z_k(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \exp \left(-\beta H(q_i, p_i) \right) \quad (5.80)$$

3. Ensambel makrokanonik

$$Z_{Mk}(T, V, \mu) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \exp -\beta \left(H(q_i, p_i) - \mu N \right) \quad (5.81)$$

4. Ensambel isobarik

$$\Xi(T, P, N) = \int_V dV \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \exp -\beta \left(H(q_i, p_i) + PV \right) \quad (5.82)$$

Tampak bahwa fungsi partisi yang satu merupakan transformasi Laplace dari fungsi partisi yang lainnya. Berawal dari jumlah keadaan mikro $\Omega(E, V, N)$ yang bernilai konstan pada suatu permukaan energi. Transformasi Laplace terhadap $\Omega(E, V, N)$ pada variabel E , dengan memperkenalkan variabel baru $\beta = 1/kT$, akan menghasilkan fungsi partisi kanonik $Z_k(T, V, N)$. Transformasi Laplace terhadap $Z_k(T, V, N)$ pada variabel N dengan memperkenalkan variabel baru $-\beta\mu$, akan menghasilkan fungsi partisi makrokanonik. Transformasi Laplace terhadap $Z_k(T, V, N)$ pada variabel V dengan memperkenalkan variabel baru $-\beta P$, akan menghasilkan

fungsi partisi isobarik. Jadi fungsi-fungsi partisi dari berbagai ensambel saling terkait melalui transformasi Laplace, dengan menggantikan suatu variabel ekstensif dengan variabel intensif. Perhatikan bahwa tidak akan ada fungsi partisi yang keseluruhan variabelnya adalah besaran intensif, karena tidak ada potensial termodinamika yang akan terkait dengan fungsi partisi semacam itu.

5.6 Penghitungan Observabel Sebagai Rerata Ensambel

Dalam pendahuluan ke teori ensambel, kita mengasumsikan bahwa semua observabel dapat dituliskan sebagai rerata ensambel dari suatu fungsi $f(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ tertentu.

$$\langle f(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \rangle = \int \frac{d^{3N} q_i d^{3N} p_i}{h^{3N}} \rho(\vec{q}_i, \vec{p}_i) f(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \quad (5.83)$$

Jadi rapat ruang fase $\rho(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ mengandung semua informasi tentang sistem yang dapat diberikan oleh mekanika statistik. Kita akan meninjau fungsi mana yang harus dipilih untuk mendapatkan observabel tertentu. Salah satunya, kita sudah mengetahui bahwa entropi diberikan sebagai rerata ensambel dari $f_S(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = -k \ln \rho(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$:

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle \quad (5.84)$$

Di sisi lain dari pers. (5.84) kita dapat menentukan potensial termodinamik $S(E, V, N)$ (mikrokanonik) dan $F(T, V, N)$ (kanonik). Jadi pers. (5.84) sudah mengandung semua sifat-sifat termodinamik dari sistem. Sifat-sifat ini tidak perlu dihitung lewat pers. (5.83), cukup dimulai dari pers. (5.84), kemudian kuantitas-kuantitas termodinamika lainnya dijabarkan dari kaitan-kaitan termodinamika. Walaupun kita dapat juga menuliskan fungsi $f(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ terkait dengan besaran-besaran tertentu. Misalnya energi dalam, diberikan sebagai rerata ensambel dari Hamiltonian

$$U = \langle H(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \rangle \quad (5.85)$$

Akan tetapi dengan memakai pers. (5.83) kita juga dapat memperoleh observabel yang tidak diberikan oleh termodinamika. Sebagai contoh adalah rapat ruang fase

$$\rho = \left\langle h^{3N} \prod_{i=1}^N \delta(\vec{q}_i - \vec{q}'_i) \delta(\vec{p}_i - \vec{p}'_i) \right\rangle \quad (5.86)$$

analog dengan hal di atas, distribusi ruang fase untuk partikel i diperoleh dari

$$\langle \rho_i(\vec{q}, \vec{p}) \rangle = \langle h^3 \delta(\vec{q}_i - \vec{q}) \delta(\vec{p}_i - \vec{p}) \rangle \quad (5.87)$$

Untuk partikel yang saling tak berinteraksi, $\rho_i(\vec{q}, \vec{p})$ identik dengan distribusi satu partikel $\rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1)$. Dengan cara yang sama dapat diperoleh rapat partikel i di ruang koordinat:

$$\rho_i(\vec{q}) = \langle \delta(\vec{q}_i - \vec{q}) \rangle \quad (5.88)$$

atau distribusi momentum partikel i :

$$\rho_i(\vec{p}) = \langle \delta(\vec{p}_i - \vec{p}) \rangle \quad (5.89)$$

Rapat partikel total dalam ruang koordinat adalah

$$\rho_i(\vec{q}) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{q}_i - \vec{q}) \rangle \quad (5.90)$$

dan distribusi momentum total adalah

$$\rho_i(\vec{p}) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{p}_i - \vec{p}) \rangle \quad (5.91)$$

Perhatikan normalisasi yang berbeda untuk persamaan-persamaan di atas

$$\int d^3\vec{q} \rho_i(\vec{q}) = \int d^3\vec{p} \rho_i(\vec{p}) = 1 \quad (5.92)$$

$$\int d^3\vec{q} \rho(\vec{q}) = \int d^3\vec{p} \rho(\vec{p}) = N \quad (5.93)$$

Salah satu kuantitas yang cukup menarik adalah distribusi jarak relatif antara dua partikel atau relatif momentum antara dua partikel,

$$f_{ik}(q) = \langle \delta(r - |\vec{q}_i - \vec{q}_k|) \rangle \quad (5.94)$$

Distribusi $f_{ik}(r)$ adalah rapat probabilitas untuk mendapatkan partikel i dan k dengan jarak pemisah r . Distribusi momentum relatif

$$f_{ik}(p) = \langle \delta(p - |\vec{p}_i - \vec{p}_k|) \rangle \quad (5.95)$$

Jarak rerata partikel i dan k adalah

$$\langle q_{ik} \rangle = \langle |\vec{q}_i - \vec{q}_k| \rangle = \int_0^\infty q f_{ik}(q) dq \quad (5.96)$$

Demikian pula dengan rerata momentum relatif partikel i dan k , diberikan oleh

$$\langle p_{ik} \rangle = \langle |\vec{p}_i - \vec{p}_k| \rangle = \int_0^\infty p f_{ik}(p) dp \quad (5.97)$$

Demikian seterusnya, dengan cara yang analog kita dapat menghitung distribusi jarak relatif untuk lebih dari dua partikel, misalnya probabilitas beberapa partikel menjadi sangat dekat (pembentukan kluster atau droplet).

Lampiran A

Latihan Soal I

1. Hitunglah volume ruang fase yang dibatasi permukaan energi, untuk suatu sistem partikel gas ultrarelativistik dengan jumlah partikel N dan energi E konstan. Diketahui Hamiltonannya diberikan oleh

$$H = \sum_i^N |\vec{p}|c$$

dengan c adalah kecepatan cahaya.

Jawab:

Sistem tersebut adalah sistem terisolasi dengan volume V dan energi total tetap sebesar E . Energi sistem tersebut terkait dengan Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|c = E$$

Volume ruang fase yang dibatasi permukaannya

$$\omega = \int_{H \leq E} \prod_{i=1}^{3N} \frac{dp_i dq_i}{h^{3N}} = (V/h^3)^N \int_{H \leq E} \prod_{i=1}^{3N} dp_i$$

Karena Hamiltonannya independen terhadap arah momentum, maka dapat ditulis

$$\omega = (4\pi V/h^3)^N \int_{H \leq E} \prod_{i=1}^N p_i^2 dp_i$$

dengan substitusi $\vec{x}_i = \vec{p}_i c/E$, maka syarat permukaan energinya menjadi

$$\sum_{i=1}^N |\vec{x}_i| = 1$$

dan volume ruang fasenya menjadi

$$\omega = (4\pi V/h^3)^N \left(\frac{E}{c}\right)^{3N} \int_{\sum_{i=1}^N x_i \leq 1} \prod_{i=1}^N x_i^2 dx_i \equiv (4\pi V/h^3)^N \left(\frac{E}{c}\right)^{3N} C_N$$

dengan $x_i \equiv |\vec{x}_i|$ dan C_N adalah

$$C_N = \int_{\sum_{i=1}^N x_i \leq 1} \prod_{i=1}^N x_i^2 dx_i$$

Nilai integral C_N dapat diuraikan menjadi

$$C_N = \int_0^1 dx \, x^2 \int_{\sum_{i=1}^{N-1} x_i \leq 1-x} \prod_{i=1}^{N-1} x_i^2 dx_i$$

dengan substitusi $y_i = x_i/(1-x)$, dapat ditulis

$$C_N = \int_0^1 dx \, x^2 \int_{\sum_{i=1}^{N-1} y_i \leq 1} \prod_{i=1}^{N-1} y_i^2 dy_i (1-x)^{3N-3} = \int_0^1 dx \, x^2 (1-x)^{3N-3} C_{N-1}$$

bagian integral di atas tidak lain adalah fungsi beta, dan nilainya dapat diketahui

$$\int_0^1 u^{a-1} (1-u)^{b-1} du = \frac{\Gamma(a)\Gamma(b)}{\Gamma(a+b)}$$

sehingga didapatkan kaitan rekursi

$$C_N = \frac{2(3N-3)!}{(3N)!} C_{N-1}$$

Untuk $N = 1$, kita dapatkan

$$C_1 = \int_0^1 x^2 dx = \frac{1}{3}$$

Maka

$$C_N = \frac{2^N}{(3N)!}$$

Jumlah keadaan mikronya diberikan oleh

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!} \frac{\partial \omega}{\partial E} \approx (4\pi V/h^3)^N \left(\frac{E}{c}\right)^{3N} \frac{2^N}{N!(3N-1)!}$$

2. Carilah Entropi, temperatur, dan persamaan keadaan sistem dalam soal no 1.

Jawab:

Untuk mencari persamaan-persamaan termodinamikanya, pertama-tama harus dicari persamaan untuk entropinya, melalui

$$S = k \ln \Omega(E) = k \ln \left(\frac{8\pi V E^3}{c^3 h^3} \right)^N - (3N) \ln(3N) + 3N - N \ln N + N$$

atau

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{8\pi V E^3}{27 c^3 h^3 N^4} \right) + 4 \right]$$

Temperatur diberikan melalui

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3Nk}{E}$$

atau kita dapatkan juga persamaan energi dalam

$$E = 3NkT$$

Sedangkan persamaan keadaannya diperoleh dari informasi hubungan tekanan dengan besaran-besaran termodinamika yang lain. Tekanan diberikan oleh

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{Nk}{V}$$

sehingga persamaan keadaannya adalah

$$PV = NkT$$

sama dengan persamaan keadaan gas ideal yang biasa.

3. Carilah rasio antara panas jenis pada tekanan tetap dan panas jenis pada volume tetap $\gamma = C_p/C_V$ untuk sistem pada soal no 1.

Jawab: Panas jenis pada volume konstan diberikan oleh

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = 3Nk$$

sedangkan panas jenis pada tekanan konstan diberikan oleh

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P,N} = \left. \frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right|_{P,N} = 4Nk$$

Sehingga rasio antara $C_P/C_V = 4/3$.

4. Tinjau suatu sistem gas ideal non relativistik dalam ruang berdimensi sembarang d . Sistem gas ideal ini berada dalam suatu ruang yang tertutup bervolume V , tetapi dindingnya

dapat melewati energi panas (sistem tertutup). Dengan memakai metode ensambel kanonik, carilah persamaan energi dalam dan persamaan keadaan untuk sistem ini.

Jawaban:

Fungsi partisi kanoniknya adalah

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{dN} N!} \int \prod_i^{dN} dp_i dq_i \exp(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m})$$

Integral terhadap posisi untuk setiap partikel dapat dikerjakan langsung dan menghasilkan volume V .

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{h^{dN} N!} \prod_i^{dN} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \exp(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m})$$

Sedangkan integral terhadap momentum tidak lain adalah integral gaussian, sehingga

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{dN/2}$$

Energi bebas Helmholtz untuk sistem adalah (setelah digunakan pendekatan Stirling)

$$F = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{d/2} \right) + 1 \right]$$

Entropi untuk sistem

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V, N} = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{d/2} \right) + \frac{d+2}{2} \right]$$

Sedangkan energi dalam diberikan melalui

$$U = F + TS = \frac{d}{2} NkT$$

Persamaan keadaannya diperoleh melalui

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T, N} = \frac{NkT}{V}$$

atau $PV = NkT$

5. Tinjau suatu sistem N buah osilator anharmonis, yang hamiltonannya diberikan oleh

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + Kq_i^2 + Cq_i^4$$

dengan m adalah massa partikel, K dan C adalah konstanta. Carilah persamaan energi dalam untuk sistem ini.

Jawaban:

Fungsi partisi Kanoniknya adalah

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^N} \int \prod_i^N dp_i dq_i \exp(-\beta \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + Kq_i^2 + Cq_i^4)$$

Integral terhadap momentum dan posisinya saling bebas.

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^N} \prod_i^N \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \exp(-\beta \frac{p_i^2}{2m}) \int_{-\infty}^{\infty} dq_i \exp(-\beta(Kq_i^2 + Cq_i^4))$$

Integral terhadap momentum tidak lain adalah integral gaussian

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_i \exp(-\beta \frac{p_i^2}{2m}) = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2}$$

Sedangkan integral terhadap posisi, dengan ekspansi pada suku pangkat empat sebagai berikut ini

$$\exp(-\beta Cq_i^4) = \sum_{n=0}^{\infty} (-\beta C)^n \frac{q_i^{4n}}{n!}$$

menjadi

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq_i \sum_{n=0}^{\infty} (-\beta C)^n \frac{q_i^{4n}}{n!} \exp(-\beta Kq_i^2)$$

Dengan substitusi $x = \beta Kq_i^2$ integral di atas menjadi

$$\frac{1}{\beta K} \sum_{n=0}^{\infty} (-\beta C)^n \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n+(1/2)}}{(\beta K)^{2n+(1/2)} n!} \exp(-x)$$

Dengan definisi fungsi gamma $\Gamma(n) = \int_0^{\infty} dx x^{n-1} \exp(-x)$ maka hasilnya adalah

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-\beta C)^n \frac{\Gamma(2n + (3/2))}{(\beta K)^{2n+(3/2)} n!}$$

Hasil keseluruhan fungsi partisi menjadi

$$Z(T, V, N) = \left(\frac{2m\pi}{h^2 \beta^4 K^3} \right)^{N/2} \left(\sum_{n=0}^{\infty} (-C)^n \frac{\Gamma(2n + (3/2))}{(\beta K^2)^n n!} \right)^N$$

Untuk mencari energi dalam dicari terlebih dulu nilai energi bebas Helmholtz dan entropi

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \left[\left(\frac{2m\pi}{h^2 \beta^4 K^3} \right)^{1/2} \left(\sum_{n=0}^{\infty} (-C)^n \frac{\Gamma(2n + (3/2))}{(\beta K^2)^n n!} \right) \right]$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,N} = Nk \left[\ln \left[\left(\frac{2m\pi}{h^2 \beta^4 K^3} \right)^{1/2} \left(\sum_{n=0}^{\infty} (-C)^n \frac{\Gamma(2n + (3/2))}{(\beta K^2)^n n!} \right) \right] + 2 + \frac{\partial \ln f(T)}{\partial \ln T} \right]$$

dengan

$$f(T) = \sum_{n=0}^{\infty} (-C)^n \frac{\Gamma(2n + (3/2))}{(\beta K^2)^n n!}$$

Sehingga energi dalamnya adalah

$$U = F + TS = NkT \left[2 + \frac{\partial \ln f(T)}{\partial \ln T} \right]$$

6. Berikan gambaran ringkas langkah-langkah yang harus anda kerjakan bila anda berhadapan dengan sistem yang tertutup (dengan menggunakan metode ensambel kanonik) untuk mendapatkan besaran-besaran termodinamika sistem.

Jawaban: Langkah-langkahnya adalah

- Pertama tentukan dulu apakah sistem adalah sistem partikel terbedakan atau tak terbedakan, bila tak terbedakan maka perlu digunakan faktor Gibbs $1/N!$ pada definisi fungsi partisi kanoniknya.
 - Kemudian dengan diketahuinya Hamiltonan sistem, fungsi partisi kanonik dihitung.
 - Setelah diperoleh fungsi partisi $Z(T, V, N)$ kemudian dicari fungsi energi bebas Helmholtz melalui $F = -kT \ln Z(T, V, N)$
 - Besaran-besaran termodinamika lainnya dapat diperoleh dari derivatif-derivatif parsial F .
7. Setelah anda mempelajari empat jenis ensambel, cobalah untuk membuat ensambel baru yang terkait dengan suatu sistem, yang mana sistem dapat: bertukar energi dengan lingkungan dan berada pada kesetimbangan termal pada suhu T , partikel dapat keluar masuk ke dalam sistem dan berada pada kesetimbangan potensial kimia μ , volume dapat berubah-ubah dan berada dalam kesetimbangan mekanik dengan tekanan P . Tunjukkan bahwa tidak ada besaran potensial termodinamik yang terkait dengan ‘fungsi partisi’ yang anda peroleh dari ensambel semacam ini.

Jawaban:

Ditinjau suatu sistem banyak partikel dalam wadah terbuka yang berada dalam kesetimbangan termal dengan lingkungan pada suhu T , kesetimbangan potensial kimia dengan

lingkungan pada nilai potensial kimia μ , dan volumenya dapat berubah-ubah pada keseimbangan tekanan p .

Tinjau suatu ensambel terdiri dari \mathcal{N} kopi sistem dengan keadaan makro yang identik, yaitu pada T , p dan μ tertentu. Masing-masing sistem ini memiliki sejumlah partikel N dalam wadah bervolume V (untuk semua kemungkinan nilainya) dan berada pada titik ruang fase tertentu. Semua ruang fase untuk setiap $N = 1, 2, \dots$ dan V kemudian dibagi menjadi sel-sel yang sama besarnya $\Delta\omega_{i,N,V}$ yang dilabeli dengan i , N dan V . Indeks i, N, V menunjukkan sel ruang fase i dalam ruang fase dengan jumlah partikel N dan volume V tertentu. Di dalam setiap sel ruang fase ini akan terdapat sejumlah $n_{i,N,V}$ kopi sistem, dan kita akan mencari distribusi yang paling terbolejadi $\{n_{i,N,V}\}$ bagi keseluruhan ensambel. Distribusi $n_{i,N,V}$ ini harus memenuhi empat kondisi.

$$\sum_{i,N,V} n_{i,N,V} = \mathcal{N} \quad (\text{A.1})$$

Kedua, untuk nilai temperatur tertentu, terdapat energi rerata

$$\int_V dV \sum_{i,N,V} n_{i,N,V} E_i = \mathcal{N} \langle E_i \rangle = \mathcal{N}U \quad (\text{A.2})$$

$$\int_V dV \sum_{i,N,V} n_{i,N,V} N = \mathcal{N}N \quad (\text{A.3})$$

$$\int_V dV \sum_i n_{i,N,V} V = \mathcal{N} \langle V \rangle \quad (\text{A.4})$$

Dengan logika yang sama seperti pada enjabaran ensambel-ensambel sebelumnya, akan kita dapatkan bahwa total probabilitas untuk suatu distribusi diberikan oleh

$$W\{n_{i,N,V}\} = \mathcal{N}! \prod_{i,N,V} \frac{(\omega_{i,N,V})^{n_{i,N,V}}}{n_{i,N,V}!} \quad (\text{A.5})$$

hanya saja sekarang sel-sel ruang fase dilabeli dengan tiga indeks, dan $\omega_{i,N,V}$ adalah probabilitas mendapatkan satu keadaan mikro di dalam sel $\Delta\omega_{i,N,V}$. Untuk mendapatkan distribusi yang paling terbolejadi, dicari nilai ekstrim dari logaritma pers. (A.5),

$$\ln W\{n_{i,N,V}\} = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \int_V dV \sum_{i,N} [(n_{i,N,V} \ln n_{i,N,V}) - n_{i,N,V} \ln \omega_{i,N,V}] \quad (\text{A.6})$$

yaitu

$$d \ln W\{n_{i,N,V}\} = - \int_V dV \sum_{i,N} [\ln n_{i,N,V} - \ln \omega_{i,N,V}] dn_{i,N,V} = 0. \quad (\text{A.7})$$

Karena $n_{i,N,V}$ saling terkait dengan pers. (4.39) - (A.4), maka dipakai metode pengali Lagrange, dengan pengali Lagranganya λ , $-\beta$, α , dan γ

$$\lambda \int_V dV \sum_{i,N} dn_{i,N,V} = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$-\beta \int_V dV \sum_{i,N} E_i dn_{i,N,V} = 0 \quad (\text{A.9})$$

$$\alpha \int_V dV \sum_{i,N} N dn_{i,N,V} = 0 \quad (\text{A.10})$$

$$\gamma \int_V dV \sum_{i,N} V dn_{i,N,V} = 0 \quad (\text{A.11})$$

Bila keseluruhanya dijumlah, diperoleh

$$\int_V dV \sum_{i,N} [\ln n_{i,N,V} - \ln \omega_{i,N,V} - \lambda + \beta E_i - \alpha N - \gamma V] dn_{i,N,V} = 0 \quad (\text{A.12})$$

Sekarang semua $dn_{i,N,V}$ saling independen, sehingga koefisien dalam kurung siku di atas harus lenyap. Sehingga diperoleh kondisi untuk distribusi yang paling terbolejadi sebagai berikut

$$n_{i,N,V}^* = \omega_{i,N,V} e^\lambda \exp[-\beta E_i + \alpha N + \gamma V] \quad (\text{A.13})$$

Nilai e^λ ditentukan melalui (4.39), sedangkan probabilitas $\omega_{i,N,V}$ untuk sel ruang fase yang seukuran dianggap sama. Sehingga dari pers. (4.39) diperoleh

$$p_{i,N,V} = \frac{n_{i,N,V}^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_i + \alpha N + \gamma V)}{\sum_{i,N,V} \exp(-\beta E_i + \alpha N + \gamma V)}, \quad (\text{A.14})$$

yang diinterpretasikan sebagai probabilitas ruang fase. Untuk kasus dengan spektrum energi kontinu, persamaan ini menjadi rapat ruang fase makrokanonik

$$\rho_{Mk}(N, V, q_i, p_i) = \frac{\exp(-\beta H(q_i, p_i) + \alpha N + \gamma V)}{\int_V dV \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp[-\beta H(q_i, p_i) + \alpha N + \gamma V]} \quad (\text{A.15})$$

Kita sebut saja bagian penyebut persamaan di atas sebagai fungsi ‘partisi’

$$Z = \int_V dV \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp[-\beta H(q_i, p_i) + \alpha N + \gamma V] \quad (\text{A.16})$$

Nilai β , α dan γ dapat ditentukan melalui formulasi entropi sebagai rerata ensambel dari logaritma rapat ruang fase $S = -k \ln \rho$. Dari pers. (A.15), kita peroleh

$$S(\beta, \gamma, \alpha) = \int_V dV \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_{Mk} [k \ln Z + k\beta H(q_i, p_i) - k\alpha N - k\gamma V] \quad (\text{A.17})$$

Suku pertama dalam kurung segi di atas tidak bergantung pada titik di ruang fase, dan juga tidak bergantung pada jumlah partikel, sehingga bisa ditarik keluar dari integral ruang fase dan penjumlahan jumlah partikel, dan yang tersisa adalah integral normalisasi. Suku kedua dalam kurung persegi tidak lain adalah rerata dari energi, suku kedua adalah rerata jumlah partikel, dan suku terakhir adalah rerata volume. Sehingga kita peroleh

$$S(\beta, V, \alpha) = k \ln Z(\beta, \gamma, \alpha) + k\beta U - k\alpha \langle N \rangle - k\gamma \langle V \rangle \quad (\text{A.18})$$

Perlu diperhatikan bahwa karena pers. (A.2), β dapat merupakan fungsi dari U dan α , demikian pula karena pers. (A.3), α dapat merupakan fungsi dari $\langle N \rangle$ dan β , serta karena pers. (A.4), γ dapat merupakan fungsi dari $\langle V \rangle$ dan β . Sehingga derivatif dari S terhadap U menghasilkan

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \beta}{\partial U} \frac{\partial}{\partial \beta} k \ln Z(\beta, \gamma, \alpha) + k \frac{\partial \beta}{\partial U} U + k\beta \quad (\text{A.19})$$

Dengan memakai $\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -kU$, maka

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = k\beta \quad (\text{A.20})$$

sehingga $\beta = 1/kT$.

Derivatif S terhadap jumlah partikel menghasilkan

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} \frac{\partial}{\partial \alpha} k \ln Z(\beta, \gamma, \alpha) - k \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N \rangle} \langle N \rangle - k\alpha \quad (\text{A.21})$$

Dengan memakai $\frac{\partial k \ln Z}{\partial \alpha} = k \langle N \rangle$, maka

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = \frac{\mu}{T} = -k\alpha \quad (\text{A.22})$$

sehingga $\alpha = \mu/kT$.

Derivatif S terhadap volume menghasilkan

$$\frac{\partial S}{\partial \langle V \rangle} = \frac{\partial \gamma}{\partial \langle V \rangle} \frac{\partial}{\partial \gamma} k \ln Z(\beta, \gamma, \alpha) - k \frac{\partial \gamma}{\partial \langle V \rangle} \langle V \rangle - k\gamma \quad (\text{A.23})$$

Dengan memakai $\frac{\partial k \ln Z}{\partial \gamma} = k \langle V \rangle$, maka

$$\frac{\partial S}{\partial \langle V \rangle} = \frac{P}{T} = -k\gamma \quad (\text{A.24})$$

sehingga $\gamma = -P/kT$.

Bila hasil untuk β , α dan γ kita kembalikan ke pers. (A.18), dan menyusun ulang hasilnya agar sesuai dengan bentuk yang dikenal dalam termodinamika, akan kita peroleh

$$U - TS - \mu < N > + P < V > = -kT \ln Z_{Mk}(T, P, \mu) \quad (\text{A.25})$$

Tetapi sisi kiri persamaan di atas lenyap, sehingga sisi kanan tidak ada artinya, atau dengan kata lain fungsi partisi tersebut tidak terkait dengan besaran potensial termodinamika apapun.

8. Sistem N buah osilator harmonik memiliki Hamiltonian yang diberikan oleh

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_i^2$$

Sistem ini berada dalam keadaan kesetimbangan termal dengan lingkungan pada suhu T . Ensambel apa yang cocok digunakan untuk menganalisa sistem ini? Hitunglah entropi dan panas jenis pada volume konstan untuk sistem ini.

Jawaban:

Karena jumlah partikel tetap sedangkan energi dapat bertukar dengan lingkungan, maka ensambel yang cocok adalah ensambel kanonik. Fungsi partisinya adalah

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \prod_i^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \exp(-\beta \frac{p_i^2}{2m}) \int_{-\infty}^{\infty} dq_i \exp(-\beta (\frac{m\omega^2 q_i^2}{2}))$$

Integral terhadap momentum tidak lain adalah integral gaussian

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_i \exp(-\beta \frac{p_i^2}{2m}) = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2}$$

Integral posisi juga integral gaussian

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq_i \exp(-\beta (\frac{m\omega^2 q_i^2}{2})) = \left(\frac{2\pi}{m\omega^2 \beta} \right)^{1/2}$$

sehingga

$$Z(T, V, N) = \left(\frac{2\pi}{\omega\beta} \right)^{3N}$$

dan energi bebas Helmholtz

$$F(T, V, N) = -3NkT \ln \left(\frac{2\pi}{\omega\beta} \right)$$

Entropi diberikan oleh

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,N} = 3Nk \left[\ln \left(\frac{2\pi}{\omega\beta} \right) + 1 \right]$$

Energi dalamnya

$$U = F + TS = 3NkT$$

dan kapasitas panas pada volume konstan

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk$$

9. Dengan menggunakan ensambel makrokanonik, hitunglah Entropi, potensial kimia, dan kapasitas panas volume konstan, untuk gas ultrarelativistik yang berada dalam wadah bervolume V . Ingat bahwa setiap partikel gas ultrarelativistik memiliki energi kinetik yang diberikan oleh $E = |\vec{p}|c$, dengan \vec{p} adalah momentum dan c adalah kecepatan cahaya.

Jawaban:

Fungsi partisi makrokanoniknya

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{h^{3N}} \int \prod_i^{3N} dp_i dq_i \exp(-\beta \sum_i^N |\vec{p}_i|c)$$

Integral terhadap posisi bebas dan hanya memberikan sumbangan volume

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N} V^N}{h^{3N}} \prod_i^N \int_0^{\infty} 4\pi p_i^2 dp_i \exp(-\beta p_i c)$$

Integral ini dapat dikonversikan ke fungsi gamma, dan hasilnya

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \left(\frac{8V\pi e^{\beta\mu}}{(\beta ch)^3} \right)^N$$

Fungsi grand potensialnya diberikan oleh

$$\Phi = -kT \ln \sum_{N=1}^{\infty} \left(\frac{8V\pi e^{\beta\mu}}{(\beta ch)^3} \right)^N$$

Entropinya diberikan oleh

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{V, \mu} = k \left[\ln \sum_{N=1}^{\infty} \left(\frac{8V\pi e^{\beta\mu}}{(\beta ch)^3} \right)^N - \frac{\mu}{kT} + 3 \right]$$

Jumlah rerata partikel diberikan oleh

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \Big|_{V, T} = -NkT \ln \sum_{N=1}^{\infty} \left(\frac{8V\pi e^{\beta\mu}}{(\beta ch)^3} \right)^N$$

Energi dalamnya

$$U = \Phi + TS + \mu N = 3NkT$$

dan kapasitas panas pada volume konstan

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk$$

10. Tinjau suatu sistem gas diatomik yang molekulnya memiliki momen dipol listrik $\vec{\mu}$. Sistem tersebut berada dalam suatu wadah bervolume V , dalam daerah medan listrik homogen \vec{E} . Abaikan interaksi antara molekul

- (a) Carilah polarisasi listriknya \vec{P}
- (b) Hitunglah konstanta dielektrik gas tersebut dalam limit ketika medannya sangat rendah $|\vec{\mu} \cdot \vec{E}| \ll kT$.

Jawab:

Kita anggap medan listriknya mengarah ke sumbu z sehingga hanya P_z saja yang ada.

- (a) Ketika interaksi diabaikan, maka hamiltonan total adalah jumlah dari hamiltonan masing-masing molekul

$$H_1 = \frac{|\vec{p}_{\text{pm}}|^2}{2m} + \frac{I_{\text{pm}}\omega^2}{2} + \frac{k\Delta x^2}{2} - \vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (\text{A.26})$$

Pertama dicari fungsi partisi kanoniknya

$$Z(T, E, V, N) = \frac{1}{N!} [Z_{\text{kinetik}} Z_{\text{elektrik}}]^N \quad (\text{A.27})$$

Kita tidak perlu menghitung Z_{kinetik} , karena untuk mencari polarisasi medan listrik (=rerata momen dipol listrik per satuan volume) digunakan

$$P_z = \frac{1}{V\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial E_z} \Big|_{T, V, N} \quad (\text{A.28})$$

dengan

$$Z_{\text{elektrik}}(T, E) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{\beta \mu E_z \cos \theta} = 4\pi \frac{\sinh(\beta \mu E_z)}{\beta \mu E_z} \quad (\text{A.29})$$

sehingga

$$P_z = \frac{N}{V} \mu \left(\coth(\beta \mu E_z) - \frac{1}{\beta \mu E_z} \right) \quad (\text{A.30})$$

- (b) Konstanta dielektrik didefinisikan oleh $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ dan $\vec{D} \equiv \vec{E} + 4\pi \vec{P}$. sehingga

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{P_z}{E_z} \quad (\text{A.31})$$

Dalam limit medan yang lemah, polarisasi dapat didekati secara linear dalam E_z , sehingga

$$\frac{P_z}{E_z} \approx \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3kT} \quad (\text{A.32})$$

yang menghasilkan

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3kT} \quad (\text{A.33})$$

gas tersebut dalam limit ketika medannya sangat rendah $|\vec{\mu} \cdot \vec{E}| \ll kT$.

11. Suatu kristal terdiri dari N titik kisi kristal. Setiap titik kisi dapat dihuni oleh satu partikel tapi dapat juga kosong. Setiap partikel yang menghuni titik kristal memiliki energi ϵ , dan memiliki besar momen magnetik μ . Dalam medan magnet luar H , momen magnet setiap partikel hanya dapat memiliki dua orientasi (paralel atau antiparalel terhadap arah medan)

- (a) Carilah fungsi partisi kanonik untuk titik-titik kisi kristal ini
- (b) Carilah rerata energi sistem
- (c) Carilah magnetisasi M sistem ini

Jawab:

- (a) Karena masing-masing titik kristal independen dari yang lain maka fungsi partisi kanoniknya adalah produk dari fungsi partisi masing-masing titik kristal $Z(T, N) = Z_1(T)^N$. Energi setiap titik kristalnya diberikan oleh

$$E = n(\epsilon - \mu H s) \quad (\text{A.34})$$

dengan $n = 0, 1$ dan $s = \pm 1$. Sehingga fungsi partisi satu titik kristal diberikan oleh

$$Z_1(T) = \sum_{n=0,1} \sum_{s=\pm 1} e^{-\beta n(\epsilon - \mu H s)} = 1 + e^{-\beta \epsilon} (e^{\beta \mu H} + e^{-\beta \mu H}). \quad (\text{A.35})$$

- (b) Rerata energi dalam sistem diperoleh melalui

$$U = -\frac{\partial \ln Z(T, N)}{\partial \beta} = 2N \frac{\epsilon \cosh(\beta \mu H) - \mu H \sinh(\beta \mu H)}{e^{\beta \epsilon} + 2 \cosh(\beta \mu H)} \quad (\text{A.36})$$

- (c) Magnetisasi sistem ini diberikan oleh

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(T, N)}{\partial H} \Big|_{\beta} = 2N \mu \frac{\sinh(\beta \mu H)}{e^{\beta \epsilon} + 2 \cosh(\beta \mu H)} \quad (\text{A.37})$$

Suatu sistem gas ideal (tak saling berinteraksi) relativistik, dengan Hamiltonan satu partikelnya diberikan oleh

$$H_1 = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

Dalam sebuah wadah bervolume V pada suhu T dan potensial kimia μ .

- Hitunglah dengan menggunakan ensambel makrokanonik, fungsi partisi makrokanoniknya, energi dalamnya, dan entropinya.
- Tunjukkan bahwa persamaan keadaan gas ideal klasik masih benar
- Sekarang gunakan ensambel kanonik, asumsikan terdapat N buah partikel. Hitung ulang energi dalam sistem, dan hitunglah panas jenis pada volume konstan (akan lebih mudah dalam ensambel kanonik, daripada dalam ensambel makrokanonik).

Jawaban :

- Untuk menjawab pertanyaan bagian 1, kita justru harus mulai dari ensambel kanonik (soal ketiga). Karena partikelnya tidak saling berinteraksi, maka fungsi partisi kanoniknya dapat diperoleh dari fungsi partisi satu partikel

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N \quad (\text{A.38})$$

dengan

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int d^3 q d^3 p \exp(-\beta m c^2 \sqrt{1 + (p/mc)^2}) \quad (\text{A.39})$$

Dengan menggunakan sistem koordinat bola untuk momentum, diperoleh

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp \exp(-\beta m c^2 \sqrt{1 + (p/mc)^2}) \quad (\text{A.40})$$

Kemudian dilakukan substitusi sebagai berikut:

$$u = \beta m c^2; \quad \frac{p}{mc} = \sinh x; \quad dp = mc \cosh x \, dx \quad (\text{A.41})$$

sehingga

$$\sqrt{1 + (p/mc)^2} = \cosh x \quad (\text{A.42})$$

dan diperoleh

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} (mc)^3 \int_0^\infty dx \cosh x \sinh^2 x \exp(-u \cosh x) \quad (\text{A.43})$$

Integral di atas dapat dicari bentuknya di tabel integral (misalnya di Gradstein Ryshik),

$$\int_0^\infty \exp(-u \cosh x) \sinh(\gamma x) \sinh x \, dx = \frac{\gamma}{u} K_\gamma(u) \quad (\text{A.44})$$

dengan $K_\gamma(u)$ adalah fungsi Hankel dengan variabel imajiner. Dengan memakai fungsi K , maka dapat dituliskan

$$Z(T, V, 1) = \frac{4\pi V}{h^3} (mc)^3 \frac{K_2(u)}{u} \quad (\text{A.45})$$

dan fungsi partisi kanoniknya adalah

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{4\pi V}{h^3} (mc)^3 \frac{K_2(u)}{u} \right)^N \quad (\text{A.46})$$

sedangkan fungsi partisi makrokanoniknya adalah

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{4\pi V \exp(\beta\mu)}{h^3} (mc)^3 \frac{K_2(u)}{u} \right)^N \quad (\text{A.47})$$

atau dapat dituliskan sebagai

$$Z(T, V, \mu) = \exp \left(\frac{4\pi V z}{h^3} (mc)^3 \frac{K_2(u)}{u} \right) \quad (\text{A.48})$$

dengan $z = \exp(\beta\mu)$

Energi dalam diperoleh melalui

$$U = - \frac{\partial \ln Z(T, V, z)}{\partial \beta} \Big|_{z, V} \quad (\text{A.49})$$

$$U = - \left(\frac{4\pi V z}{h^3} (mc)^3 \right) kT \left[\frac{\partial K_2(u)}{\partial u} - \frac{K_2(u)}{u} \right] \quad (\text{A.50})$$

Derivatif fungsi- K dapat diperoleh dari kaitan rekursi sebagai berikut

$$\frac{\partial K_n(u)}{\partial u} = -K_{n-1}(u) - \frac{n}{u} K_n(u) \quad (\text{A.51})$$

sehingga hasil untuk energi dalam dapat ditulis sebagai

$$U = \left(\frac{4\pi V z}{h^3} (mc)^3 \right) kT \left[K_1(u) + 3 \frac{K_2(u)}{u} \right] \quad (\text{A.52})$$

Entropi diperoleh melalui

$$S = \frac{kT \partial \ln Z(T, V, z)}{\partial T} \Big|_{\mu, V} \quad (\text{A.53})$$

$$S = k \left(\frac{4\pi V z}{h^3} (mc)^3 \right) \left[\frac{K_2(u)}{u} \left(4 - \frac{\mu}{kT} \right) + K_1(u) \right] \quad (\text{A.54})$$

(b) Untuk mendapatkan persamaan keadaan, kita cari dulu rerata jumlah partikelnya

$$N = \frac{kT \partial \ln Z(T, V, z)}{\partial \mu} \Big|_{T, V} \quad (\text{A.55})$$

$$N = \left(\frac{4\pi V z}{h^3} (mc)^3 \frac{K_2(u)}{u} \right) \quad (\text{A.56})$$

Kemudian dari persamaan

$$pV = kT \ln Z(T, V, \mu) = kT \left(\frac{4\pi V z}{h^3} (mc)^3 \frac{K_2(u)}{u} \right) \quad (\text{A.57})$$

atau dari pers. (A.56), dapat kita tulis sebagai

$$pV = NkT \quad (\text{A.58})$$

Sama seperti hasil gas ideal klasik.

(c) Kita mulai dari pers. (A.46), energi dalam dapat diperoleh dari

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z(T, V, N)}{\partial T} \Big|_{V, N} \quad (\text{A.59})$$

sebelumnya, kita sederhanakan dulu dengan pendekatan stirling,

$$\ln Z(T, V, N) = N \left[1 + \ln \left(\frac{4\pi V}{Nh^3} (mc)^3 \frac{K_2(u)}{u} \right) \right] \quad (\text{A.60})$$

$$U = Nmc^2 \left(\frac{K_1(u)}{K_2(u)} + \frac{3}{u} \right) \quad (\text{A.61})$$

(Perhatian bahwa hasilnya berbeda dengan buku Greiner hal 238, karena pada hamiltonian kita di atas, energi diam setiap partikel diikutsertakan. Bila dikehendaki energi dalam yang hanya mengandung bagian tanpa energi diam, maka hasil di atas tinggal dikurangi sebesar Nmc^2).

Panas jenis pada volume konstan dapat diperoleh melalui

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{N, V} = -\frac{u}{T} \frac{\partial U}{\partial u} \Big|_{N, V} \quad (\text{A.62})$$

$$C_V = -\frac{u}{T} Nmc^2 \left(\frac{K_1'(u)}{K_2(u)} - \frac{K_1(u)K_2'(u)}{K_2(u)^2} - \frac{3}{u^2} \right) \quad (\text{A.63})$$

dengan kaitan rekursi untuk fungsi- K , persamaan ini dapat disederhanakan menjadi

$$C_V = \frac{Nmc^2}{T} \left(u + \frac{3}{u} - \frac{K_1(u)}{K_2(u)} \left[3 + u \frac{K_1(u)}{K_2(u)} \right] \right) \quad (\text{A.64})$$

Tinjau suatu gas terdiri dari partikel-partikel boson berspin nol dalam ruang berdimensi d bervolume (dimensi d) sebesar V . Relasi energi per partikel dengan momentum partikel diberikan oleh (relasi dispersi)

$$\epsilon = a|\vec{p}|^j \quad (\text{A.65})$$

dengan a dan j adalah konstanta positif.

- Carilah jumlah partikel rerata per volume di tingkat dasar (ground state) dan jumlah total rerata partikel di tingkat tereksitasi, sebagai fungsi suhu T dan fugasitas $z = e^{\beta\mu}$.
- Carilah kondisi/relasi untuk j dan d agar kondensasi Boson dapat terjadi.
- Carilah persamaan keadaan gas ini
- Carilah populasi relatif keadaan dasar sebagai fungsi dari suhu, dengan menganggap N/V tetap.
- Carilah entropi per satuan volume

Jawaban:

Pertama-tama dicari rapat keadaannya (sebagai fungsi energi), dari kaitan

$$\epsilon = a|\vec{p}|^j \quad (\text{A.66})$$

yang berarti

$$p = (\epsilon/a)^{1/j} \quad (\text{A.67})$$

Kemudian volume ruang fase

$$VC_d p^{d-1} dp \frac{1}{h^d} \quad (\text{A.68})$$

dengan

$$C_d = \frac{\pi^{d/2}}{(d/2)\Gamma(d/2)}$$

menjadi

$$\frac{VC_d}{jh^da} (\epsilon/a)^{(d-j)/j} d\epsilon \quad (\text{A.69})$$

sehingga rapat keadaannya diberikan oleh

$$g(\epsilon) = \frac{VC_d}{jh^da} (\epsilon/a)^{(d-j)/j} \quad (\text{A.70})$$

Analog dengan kasus boson non relativistik, kita dapatkan

$$q(T, V) = -\frac{VC_d}{jh^da} \int_0^\infty (\epsilon/a)^{(d-j)/j} d\epsilon \ln(1 - z \exp(-\beta\epsilon)) - \ln(1 - z) \quad (\text{A.71})$$

atau dengan integrasi parsial, dapat ditulis sebagai

$$q(T, z, V) = \frac{VC_d}{dh^d a^{d/j}} \beta \int_0^\infty d\epsilon \frac{(\epsilon)^{d/j}}{z^{-1} \exp(\beta\epsilon) - 1} - \ln(1 - z) \quad (\text{A.72})$$

Demikian pula untuk jumlah partikel, kita dapatkan

$$N(T, z, V) = \frac{VC_d}{jh^d a^{d/j}} \int_0^\infty d\epsilon \frac{(\epsilon)^{(d-j)/j}}{z^{-1} \exp(\beta\epsilon) - 1} + \frac{z}{1 - z} \quad (\text{A.73})$$

dengan menggunakan fungsi g_n seperti halnya pada kasus nonrelativistik

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} \exp(x) - 1} \quad (\text{A.74})$$

maka kita dapat tuliskan

$$q(T, z, V) = \frac{VC_d}{dh^d (\beta a)^{d/j}} \Gamma((d/j) + 1) g_{(d/j)+1}(z) - \ln(1 - z) \quad (\text{A.75})$$

$$N(T, z, V) = \frac{VC_d}{jh^d (\beta a)^{d/j}} \Gamma(d/j) g_{(d/j)}(z) + \frac{z}{1 - z} \quad (\text{A.76})$$

(a) Jumlah partikel rerata per volume di tingkat dasar (ground state) diberikan oleh

$$\frac{N_0}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} \quad (\text{A.77})$$

sedangkan jumlah partikel di tingkat tereksitasi,

$$\frac{N_{\text{eks}}}{V} = \frac{C_d}{jh^d (\beta a)^{d/j}} \Gamma(d/j) g_{(d/j)}(z) \quad (\text{A.78})$$

(b) Kondensasi boson terjadi ketika jumlah $\frac{N_{\text{eks}}}{V}$ berhingga dan mencapai nilai maksimumnya, ketika $z = 1$. Karena fungsi $g_n(z)$ bernilai berhingga hanya ketika $n > 1$ maka syarat terjadinya kondensasi adalah $d/j > 1$.

(c) Persamaan keadaan gas diperoleh melalui

$$q(T, z, V) = \frac{pV}{kT} = \frac{VC_d}{dh^d (\beta a)^{d/j}} \Gamma((d/j) + 1) g_{(d/j)+1}(z) - \ln(1 - z) \quad (\text{A.79})$$

atau

$$p = kT \frac{C_d}{dh^d (\beta a)^{d/j}} \Gamma((d/j) + 1) g_{(d/j)+1}(z) - \frac{kT}{V} \ln(1 - z) \quad (\text{A.80})$$

pada limit termodinamik $V \rightarrow \infty$, suku kedua di atas lenyap (sumbangan tekanan dari keadaan dasar) sehingga

$$p = kT \frac{C_d}{dh^d (\beta a)^{d/j}} \Gamma((d/j) + 1) g_{(d/j)+1}(z). \quad (\text{A.81})$$

Ketika kondensasi maka $z = 1$ dan tekanan hanya fungsi dari suhu

$$p = kT \frac{C_d}{dh^d(\beta a)^{d/j}} \Gamma((d/j) + 1) \zeta((d/j) + 1)(z). \quad (\text{A.82})$$

sebaliknya ketika belum terjadi kondensasi, maka persamaan tekanan di (A.81) harus dilengkapi dengan hubungan antara rapat jumlah partikel (tereksitasi) dan suhu di pers. (A.78)

- (d) Populasi relatif keadaan dasar sebagai fungsi dari suhu, dengan menganggap N/V tetap. Untuk keadaan sebelum kondensasi, $T > T_c$ fraksi jumlah partikel di keadaan dasar dalam limit termodinamika, praktis nol. Untuk keadaan kondensasi, $T < T_c$, $z = 1$, dan

$$\frac{N}{V} = \frac{N_0}{V} + \frac{N_{\text{eks}}}{V} \quad (\text{A.83})$$

atau dengan menggunakan rapat partikel $n = N_0/V$ maka

$$n = n_0 + \frac{C_d}{jh^d(\beta a)^{d/j}} \Gamma(d/j) g_{(d/j)}(z) \quad (\text{A.84})$$

tetapi juga

$$n = \frac{C_d(kT_c)^{d/j}}{jh^d(a)^{d/j}} \Gamma(d/j) g_{(d/j)}(1) \quad (\text{A.85})$$

sehingga

$$\frac{n_0}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{d/j} \quad (\text{A.86})$$

- (e) Entropi per satuan volume diperoleh melalui

$$\frac{S}{V} = s = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial kTq}{\partial T} \right)_{V,\mu} \quad (\text{A.87})$$

atau

$$s = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\mu} \quad (\text{A.88})$$

dengan memakai perumusan tekanan pada pers. (A.81) maka diperoleh

$$s = k \left(\frac{d}{j} + 1 \right) \frac{C_d}{jh^d(\beta a)^{d/j}} \Gamma((d/j) + 1) g_{(d/j+1)}(z) - k \frac{N}{V} \ln z - \frac{k}{V} \ln(1 - z). \quad (\text{A.89})$$

12. Tinjau suatu sistem partikel identik yang tak saling berinteraksi tapi dapat terbedakan. Sistem ini berada dalam wadah (dimensi 3) bervolume V . Energi setiap partikel diberikan oleh $E = \alpha(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{5/2}$, dengan α adalah suatu tetapan. Gunakan ensemble makrokanonik untuk mendapatkan energi dalam U dan panas jenis C_V dari sistem ini.

Jawaban:

Fungsi partisi untuk satu partikel diberikan oleh

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3p d^3q \exp(-\beta(\alpha(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{5/2}))$$

Integral terhadap posisi, memberikan volume V , dan integral terhadap momentum, setelah diubah menjadi koordinat bola (momentum) menjadi

$$Z_1 = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp \exp(-\beta\alpha p^5)$$

dengan substitusi $x = \beta\alpha p^5$ maka

$$Z_1 = \frac{4\pi V \Gamma(3/5)}{5h^3(\beta\alpha)^{3/5}}$$

Sehingga fungsi partisi total makrokanoniknya adalah

$$Z_{mk} = \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta\mu N} \left(\frac{4\pi V \Gamma(3/5)}{5h^3(\beta\alpha)^{3/5}} \right)^N$$

atau

$$Z_{mk} = \left(1 - \frac{4\pi V e^{\beta\mu} \Gamma(3/5)}{5h^3(\beta\alpha)^{3/5}} \right)^{-1}$$

Energi dalam diperoleh melalui

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \Big|_{\beta\mu, V} = \left(1 - \frac{4\pi V e^{\beta\mu} \Gamma(3/5)}{5h^3(\beta\alpha)^{3/5}} \right)^{-1} \left(\frac{12\pi V e^{\beta\mu} \Gamma(3/5)}{25h^3(\beta\alpha)^{3/5} \beta} \right)$$

$$U = \frac{3}{5} kT \left(\frac{5h^3(\beta\alpha)^{3/5}}{4\pi V e^{\beta\mu} \Gamma(3/5)} - 1 \right)^{-1}$$

Karena rerata jumlah partikel diberikan oleh

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln Z_{mk}}{\partial \mu} \Big|_{T, V}$$

$$\langle N \rangle = \left(\frac{5h^3(\beta\alpha)^{3/5}}{4\pi V e^{\beta\mu} \Gamma(3/5)} - 1 \right)^{-1}$$

maka persamaan energi dalam di atas dapat ditulis sebagai

$$U = \frac{3}{5} \langle N \rangle kT$$

Sedangkan panas jenisnya pada volume konstan diberikan oleh

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{5} \langle N \rangle k$$

13. Suatu sistem N -buah partikel gas ideal klasik bermassa m yang berada pada sebuah permukaan bola (dua dimensi) dengan jejari bola R . Sistem ini berada pada kesetimbangan termal dengan lingkungan pada suhu T . Carilah persamaan energi dalam (sebagai fungsi dari T , R , dan N) dan persamaan keadaan untuk gas ideal ini.

Jawaban:

Sistem adalah sistem partikel yang tak terbedakan (karena gas ideal). Pada permukaan bola, berjejari R , koordinat posisi partikel dapat diberikan oleh variabel-variabel koordinat bola θ dan ϕ , sedangkan momentum diberikan oleh p_θ dan p_ϕ . Ensambel yang harus dipakai adalah ensambel kanonik. Fungsi partisi kanonik satu partikel diberikan oleh

$$Z_1 = \frac{R^2}{h^2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi \exp(-\beta(p_\theta^2 + p_\phi^2)/2m)$$

$$Z_1 = \frac{4\pi R^2}{h^2} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)$$

Maka fungsi partisi kanonik totalnya adalah

$$Z_k = \frac{1}{N!} \left(\frac{8\pi^2 m R^2}{h^2 \beta} \right)^N$$

Energi dalam dapat diperoleh melalui $U = F + TS$, dengan $F = -kT \ln Z$ dan entropi diberikan oleh

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,N} = Nk + k \ln Z$$

sehingga

$$U = -kT \ln Z + NkT + kT \ln Z = NkT$$

Untuk persamaan keadaan, kita cari persamaan untuk tekanan (dengan $V = A = 4\pi R^2$)

$$P = - \frac{\partial F}{\partial A} \Big|_{T,N} = NkT/A$$

Atau berarti persamaan keadaannya adalah

$$4\pi P R^2 = NkT$$

14. Suatu sistem N partikel memiliki hamiltonan (kuantum) yang diberikan oleh

$$H = -A \sum_{i=1}^N l_i \quad \text{dengan} \quad l_i = 1, 0, -1$$

dan A adalah suatu tetapan. Sistem ini berada dalam keadaan setimbang termal dengan lingkungannya pada temperatur T . Carilah persamaan energi dalam sistem.

Jawaban:

Ensembel yang harus dipakai adalah ensembel kanonik. Kita anggap partikelnya terbedakan. Fungsi partisi kanonik satu partikelnya diberikan oleh

$$Z_1 = \sum_{l_i=-1}^1 \exp(-\beta(-Al_i)) = e^{-\beta A} + 1 + e^{\beta A} = 1 + 2 \cosh(\beta A)$$

Fungsi partisi totalnya

$$Z_k = (1 + 2 \cosh(\beta A))^N$$

Energi dalam dapat diperoleh melalui $U = F + TS$, dengan $F = -kT \ln Z$ dan entropi diberikan oleh

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,N} = -\frac{2NA \sinh(\beta A)}{T(1 + 2 \cosh(\beta A))} + k \ln Z$$

sehingga

$$U = -\frac{2NA \sinh(\beta A)}{(1 + 2 \cosh(\beta A))}$$

15. Tuliskan langkah-langkah yang harus anda kerjakan, bila anda diminta untuk mencari suhu sistem sebagai fungsi energi dari suatu sistem N buah partikel yang memiliki energi tetap E dan berada dalam wadah bervolume V . Jelaskan juga jenis ensembel yang harus digunakan.

Jawaban:

1. Karena energi dan jumlah partikel tetap, maka ensembel yang dipakai adalah ensembel mikrokanonik
2. Kemudian dicari terlebih dahulu jumlah keadaan mikro $\Omega(E)$ sebagai fungsi energi, dengan mencari volume ruang fase sistem $\omega(E)$.
3. Jumlah keadaan mikro sebanding dengan luas permukaan energi $\sigma(E)$ yang dapat diperoleh dari derivatif volume ruang fase terhadap energi.
4. Kemudian dicari entropi dari $S = k \ln \Omega$.
5. Suhu sistem diperoleh dari derivatif entropi terhadap energi

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

Lampiran B

Latihan Soal II

1. Suatu sistem N -buah partikel gas ideal klasik bermassa m yang saling tak berinteraksi berada pada sebuah permukaan (dua dimensi) dengan luas A . Sistem ini memiliki energi total yang tetap sebesar E . Dengan mengasumsikan bahwa nilai N sangat besar, carilah entropi sistem (sebagai fungsi dari E , V , dan N) dan persamaan keadaan untuk gas ideal ini.

2. Suatu sistem N partikel memiliki hamiltonan (kuantum) yang diberikan oleh

$$H = -A \sum_{i=1}^N l_i \quad \text{dengan } l_i = 1, 0, -1$$

dan A adalah suatu tetapan. Sistem ini berada dalam keadaan setimbang termal dengan lingkungannya pada temperatur T . Carilah entropi sistem.

3. Tinjau suatu sistem partikel identik yang tak saling berinteraksi tapi dapat terbedakan. Sistem ini berada dalam wadah (dimensi 3) bervolume V . Energi setiap partikel diberikan oleh $E = \alpha(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{3/2}$, dengan α adalah suatu tetapan. Gunakan ensemble makrokanonik untuk mendapatkan energi dalam U dan panas jenis C_V dari sistem ini.
4. Suatu sistem N buah osilator harmonik kuantum dengan energi setiap osilatornya diberikan oleh

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{dengan } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Sistem ini berada dalam wadah bervolume V dengan energi total tetap sebesar E . Gunakan ensemble mikrokanonik untuk menghitung entropi dan temperatur dari sistem ini.

5. Tinjau suatu sistem gas ideal boson yang berada dalam wadah (dimensi 3) bervolume V . Energi setiap partikel gas tersebut diberikan oleh $E = \alpha|\mathbf{p}|^{3/2}$, dengan α adalah suatu konstanta. Carilah kapasitas panas pada volume konstan C_V dari sistem ini.

6. Suatu partikel baru, memenuhi aturan statistika kuantum yang bukan Fermi dan bukan Boson. Diketahui bahwa untuk keadaan tak terdegenerasi, dengan tingkat-tingkat energi yang diskrit E_i ($i = 0, \dots, \infty$) fungsi partisi makrokanoniknya diberikan oleh persamaan berikut ini:

$$Z = \prod_{i=0}^{\infty} \frac{1}{1 - x_i + \gamma x_i^2}$$

dengan $x_i = e^{\beta(\mu - E_i)}$ dan $\gamma < 1$ adalah konstanta positif. Carilah jumlah rerata partikel N dari sistem gas ideal partikel yang memenuhi statistika ini, dalam wadah bervolume V , dengan energi setiap partikelnya adalah $E = p^2/2m$.

7. Sistem di soal no 2. dapat mengalami kondensasi seperti sistem Boson. Carilah persamaan yang menunjukkan hubungan antara suhu kritis ketika terjadi kondensasi dengan jumlah rapat partikel N/V . (Petunjuk: Seperti halnya pada gas ideal Boson, tunjukkan bahwa nilai N/V untuk tingkat energi tereksitasi akan memiliki nilai maksimum.)
8. Suatu sistem klasik yang terdiri dari N buah partikel identik, berada pada suatu permukaan (dua dimensi), dengan posisi partikel dideskripsikan oleh variabel x dan y . Hamiltonian sistem ini diberikan oleh

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{(p_{xi}^2 + p_{yi}^2)}{B} + D(x_i^2 + y_i^2)^{3/2}$$

dengan p_{xi} dan p_{yi} adalah komponen momentum ke- x dan ke- y partikel i . Sedangkan B dan D adalah tetapan. Carilah rerata energi dalam, U dan kapasitas panas, C sistem ini. (Petunjuk: Anda tidak perlu mengerjakan integral yang muncul untuk mendapatkan hasil yang diminta)

9. Suatu sistem kuantum dengan dua tingkat aras energi, dengan energi E_1 dan E_2 . Sistem ini memiliki total energi E dan total jumlah partikel N . Tingkat energi E_1 merosot ('degenerate') sebesar $g_1 = 3$ sedangkan tingkat energi E_2 merosot sebesar $g_2 = 2$. Agihan (ensemble) apa yang seharusnya dipakai untuk menganalisa sistem ini? Jelaskan! Carilah jumlah partikel yang ada di tingkat E_1 sebagai fungsi dari temperatur T . Apakah sistem ini dapat memiliki nilai temperatur negatif? Berapa nilai energi total E agar temperatur sistem menjadi negatif?
10. Suatu sistem kuantum partikel boson memiliki aras-aras energi diberikan oleh

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, \dots, m$$

dengan m adalah suatu bilangan bulat positif berhingga. Dengan memakai ensemble makrokanonik carilah nilai rerata energi dalam U , jumlah partikel N , dan kapasitas panas

C . Untuk nilai potensial kimia $\mu = 0$, jelaskan kaitan antara C dengan jumlah aras energi m . Jelaskan kecenderungan nilai kapasitas panas C sistem ini, ditinjau dari sifat aras-aras energinya.

11. Tinjau suatu sistem gas ideal fermi yang berada dalam wadah (dimensi 3) bervolume V . Energi setiap partikel gas tersebut diberikan oleh $E = cp + m_0$, dengan p adalah besar momentum, c dan m_0 adalah suatu konstanta. Carilah energi dalam dan rerata jumlah partikel dari sistem ini dengan menggunakan ensambel makrokanonik.
12. Suatu sistem N buah partikel yang tidak saling berinteraksi, berada dalam suatu potensial yang memberikan tingkat-tingkat energi kuantum untuk setiap partikelnya sebagai berikut

$$E_m = Km, \quad m = -1, 0, 1$$

dengan K adalah suatu konstanta dan m sebagai bilangan kuantum. Abaikan energi gerak setiap partikel. Dengan memakai ensambel makro kanonik carilah nilai rerata energi dalam U dan kapasitas panas C_V sistem.

13. Suatu partikel baru, memenuhi aturan statistika kuantum yang bukan Fermi dan bukan Boson. Diketahui bahwa untuk keadaan tak terdegenerasi, dengan tingkat-tingkat energi yang diskrit E_i ($i = 0, \dots, \infty$) fungsi partisi makrokanoniknya diberikan oleh persamaan berikut ini:

$$Z = \prod_{i=0}^{\infty} \left(1 + x_i + \frac{x_i^2}{4}\right)$$

dengan $x_i = e^{\beta(\mu - E_i)}$, dan μ adalah potensial kimia. Carilah jumlah rerata partikel N dari sistem gas ideal partikel ini, dalam wadah bervolume V , dengan energi setiap partikelnya adalah $E = p^2/2m$. (Petunjuk: Ubahlah fungsi partisi di atas ke dalam bentuk perkalian dua faktor yang mirip bentuk statistika fermi).

14. Jelaskan perbedaan makna kata kondensasi pada sistem boson dengan makna kata kondensasi pada sistem transisi fase gas-cair (misalnya pada perubahan dari uap air menjadi air misalnya).