

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/280612859>

Catatan Kuliah Fisika Statistik

Book · August 2010

DOI: 10.13140/RG.2.1.4588.5287

CITATIONS

2

READS

107,110

3 authors:



Sparisoma Viridi

Bandung Institute of Technology

310 PUBLICATIONS 680 CITATIONS

SEE PROFILE



Siti Nurul Khotimah

Bandung Institute of Technology

90 PUBLICATIONS 273 CITATIONS

SEE PROFILE



Novitrian N.

Bandung Institute of Technology

42 PUBLICATIONS 202 CITATIONS

SEE PROFILE

Catatan Kuliah Fisika Statistik

Sparisoma Viridi, Siti Nurul Khotimah, dan Novitrian

Agustus 2010

Isi

1	Pendahuluan	1
1.1	Ruang lingkup	1
1.2	FI3202 Fisika Statistik (4 SKS)	2
1.3	Versi catatan kuliah	3
1.4	Buku rujukan	3
2	Faktorial dan Fungsi Gamma	5
2.1	Faktorial	5
2.2	Fungsi gamma untuk n bulat positif	5
2.3	Fungsi gamma untuk n kelipatan ganjil $\frac{1}{2}$	7
2.4	Fungsi gamma yang lebih umum	9
2.5	Aproksimasi Striling	9
2.6	Aproksimasi dengan grafik	9
2.7	Aproksimasi lain	10
2.8	Script menggambar grafik $\ln n$	10
2.9	Referensi	11
3	Pengali Tak Tentu Lagrange	13
3.1	Maksimum dan minimum suatu fungsi	13
3.2	Syarat tambahan	14
3.3	Referensi	17

4	Konfigurasi Paling Mungkin Suatu Statistik	19
4.1	Syarat batas suatu sistem	19
4.2	Memaksimumkan \mathcal{W}	21
4.3	Distribusi suatu statistik	23
4.4	Referensi	24
5	Parameter β	25
5.1	Dua buah sistem kontak secara termal	25
5.2	Hukum pertama termodinamika	27
5.3	Teori kinetik gas	29
5.4	Referensi	30
6	Degenerasi dalam Ruang Fasa	31
6.1	Ruang fasa enam dimensi	31
6.2	Integral volume ruang momentum	32
6.3	Integral volume ruang laju	33
6.4	Integral volume ruang energi	33
6.5	Integral volume ruang frekuensi	34
6.6	Integral volume ruang panjang gelombang	34
6.7	Referensi	35
7	Distribusi Suatu Statistik	37
7.1	Bentuk umum distribusi ketiga statistik	37
7.2	Statistik Maxwell-Boltzmann	38
7.3	Statistik Bose-Einstein	40
7.4	Statisti Fermi-Dirac	41
7.5	Bentuk umum distribusi statistik lain	42
7.6	Referensi	42

8	Termodinamika Gas Ideal Monoatomik	43
8.1	Peluang termodinamika $\mathcal{W}_{\text{maks}}$ gas ideal klasik	43
8.2	Fungsi partisi Boltzmann	45
8.3	Tekanan dan kalor jenis	47
8.4	Persamaan keadaan	49
8.5	Referensi	50
9	Paradoks Gibb	51
9.1	Entropi gas klasik	51
9.2	Pencampuran dua gas berbeda jenis	52
9.3	Pencampuran gas sejenis: paradoks Gibb	54
9.4	Gas ideal semi-klasik	55
9.5	Referensi	56
10	Statistik Fermi-Dirac: \overline{N}_j dan ΔS	57
10.1	Soal	58
10.2	Jawab	60
11	Tingkat dan Keadaan Energi	63
11.1	Tingkat Energi	63
11.2	Keadaan Energi	63
12	Keadaan Makro dan Mikro	65
13	Peluang Termodinamika	67
13.1	Postulat termodinamika statistik	67
13.2	Peluang termodinamika	68
13.3	Observabel dan rata-rata bilangan okupasi	68
14	Pengali α dan β	71

14.1	Peluang termodinamik suatu keadaan makro	71
14.2	Keadaan makro yang paling mungkin	72
14.3	Fungsi distribusi dalam bentuk diferensial	72
14.4	Pengali β	73
14.5	Ruang fasa enam dimensi	76
14.6	Degenerasi dalam volume ruang fasa	77
14.7	Teori kinetik gas dan β	78
14.8	Pengali α	79
15	Energi Bebas Helmholtz	83
15.1	Energy bebas Helmholtz	83
15.2	Ekspansi reversibel	84
15.3	Energi sebagai fungsi dari energi bebas	85
15.4	C_V dari E	85
16	Fungsi Partisi Boltzmann	87
16.1	Fungsi partisi Boltzmann	87
16.2	Fungsi partisi dan energi bebas Helmholtz	88
16.3	Energi sistem dan fungsi partisi	89
16.4	Entropi dan fungsi partisi	89
16.5	Energi bebas tiap partikel	90
16.6	Kapasitas panas spesifik pada volume tetap	90
16.7	Tekanan sistem	90
17	Gas Ideal Monoatomik	91
17.1	Tingkat energi makro	91
17.2	Degenerasi tingkat energi makro	92
17.3	Fungsi partisi sistem	93
17.4	Persamaan keadaan dan besaran-besaran termodinamika	94

18 Distribusi Laju Molekular	95
18.1 Bilangan okupasi rata-rata tingkat energi makro	95
18.2 Laju yang paling mungkin	96
18.3 Laju rata-rata	97
18.4 Laju rms	97
18.5 Perbandingan ketiga laju	97
18.6 Ekipartisi energi	98
19 Paradoks Gibb	99
19.1 Fungsi partisi	99
19.2 Beberapa besaran termodinamika	101
19.3 Paradoks Gibb	103
19.4 Gas ideal semi-klasik	104
20 Ekipartisi Energi	107
20.1 Bentuk-bentuk energi	107
20.2 Rata-rata energi kinetik	108
20.3 Rata-rata energi potensial mirip pegas	109
20.4 Rata-rata energi osilator harmonik	110
20.5 Derajat kebebasan	111
20.6 Gas diatomik	111
20.7 Bukan suku kuadrat koordinat	111
21 Tambahan Informasi 1	113
21.1 Ilustrasi C_v bergantung T	113
21.2 Publikasi mengenai gas ideal dan ensemble mikrokanonik	114
22 Gas Ideal dalam Medan Gravitasi	117
22.1 Sistem	117

22.2 Persamaan termodinamika	117
22.3 Energi total	118
22.4 Fungsi partisi	118
22.5 Energi bebas Helmholtz	120
22.6 Entropi	121
22.7 Distribusi partikel sebagai fungsi ketinggian	121
22.8 Percobaan Perrin	124
23 Gas diatomik	125
23.1 Suku-suku energi	125
23.2 Fungsi-fungsi partisi	126
23.3 Fungsi partisi gerak translasi	126
23.4 Fungsi partisi gerak rotasi	126
23.5 Fungsi partisi gerak vibrasi	127
23.6 Fungsi partisi gerak elektron	127
23.7 Fungsi partisi spin nuklir	128
23.8 Fungsi partisi lengkap	128
23.9 Panas spesifik gas	129
24 Gas Bose-Einstein	133
24.1 Distribusi molekul gas	133
24.2 Gas foton dan radiasi benda hitam	135
24.3 Hukum radiasi Wien	137
24.4 Formula Rayleigh-Jeans	138
24.5 Hukum Stefan-Boltzmann	138
25 Gas Fermi-Dirac	141
25.1 Distribusi partikel	141
25.2 Fungsi Fermi	142

26 Ensemble Kanonis	143
26.1 Ensemble	143
26.2 Ensemble yang bertemperatur konstan	144
26.3 Sifat-sifat termodinamik ensemble kanonis	145
26.4 Evaluasi Fungsi Partisi Total	147
26.5 Fungsi Partisi Klasik	147
26.6 Fungsi partisi semi-klasik	148
26.7 Fungsi Partisi untuk Kasus Ada Interaksi	149
26.8 Distribusi energi pada ensembel kanonik	149
26.9 Aplikasi ensemble kanonis untuk gas tak ideal	150
27 Simulasi: Sistem Paramagnetik	153
28 Soal 1: Tingkat Energi dan Peluang Termodinamika	155
28.1 Soal	155
28.2 Jawab	156
29 Soal 2: Fungsi Distribusi dan Entropi	161
29.1 Soal	161
29.2 Jawab	162
30 Soal 3: Fungsi Partisi dan Tabulasi Keadaan Makro	165
30.1 Soal	165
30.2 Jawab	165
31 Soal 4: Distribusi Laju dan Persamaan Keadaaan	169
31.1 Soal	169
31.2 Jawab	170
32 Simulasi Keadaan Mikro dengan Kartu	175

33 Berkas-berkas	181
33.1 Kuis	181
33.2 Ujian	183

Catatan 1

Pendahuluan

Setiap cabang khusus fisika mula-mula dipelajari dengan memisahkan ruang yang terbatas dari lingkungannya. Bagian yang dipisahkan yang menjadi pusat perhatian kita disebut sistem, dan segala sesuatu diluar sistem disebut lingkungan. Bila suatu sistem telah dipilih maka kelakuan sistem atau antaraksinya dengan lingkungan atau keduanya dinyatakan dalam kuantitas-kuantitas fisis. Pada umumnya terdapat dua pandangan yang dapat diambil, pandangan makroskopik dan pandangan mikroskopik.

1.1 Ruang lingkup

Pemerian makroskopik suatu sistem meliputi perincian beberapa sifat pokok sistem, atau sifat skala besar dari sistem, yang dapat diukur berdasarkan atas penerimaan indera kita. Termodinamika adalah contoh cabang ilmu fisika yang menerapkan pandangan makroskopik. Sedangkan, pemerian mikroskopik suatu sistem meliputi beberapa ciri khas seperti adanya pengandaian bahwa sistem terdiri atas sejumlah molekul, dan kuantitas-kuantitas yang diperinci tidak dapat diukur. Contoh penerapan pandangan mikroskopik untuk cabang ilmu fisika yaitu dalam fisika statistik. Bila kedua pandangan itu diterapkan pada sistem yang sama maka keduanya harus menghasilkan kesimpulan yang sama.

Ruang lingkup fisika statistik meliputi dua bagian besar, yaitu teori kinetik dan mekanika statistik. Berdasarkan pada teori peluang dan hukum mekanika, teori kinetik mampu menggambarkan sistem dalam keadaan tak seimbang, seperti: proses efusi, viskositas, konduktivitas termal, dan difusi. Disini, molekul suatu gas ideal tidak dianggap bebas sempurna tetapi ada antaraksi ketika bertumbukan dengan molekul lain atau dengan dinding. Bentuk antaraksi yang terbatas ini diacukan sebagai antaraksi lemah atau kuasi bebas. Ruang lingkup ini tidak membahas partikel berantaraksi kuat

Tidak seperti pada teori kinetik, mekanika statistik tidak membahas perin-

cian mekanis gerak molekular, tetapi berurusan dengan segi energi molekul. Mekanika statistik sangat mengandalkan teori peluang untuk menentukan keadaan seimbang sistem. Dalam kuliah ini, bahasan ditekankan pada sistem yang partikel-partikelnya berinteraksi sangat lemah baik untuk partikel-partikel terbedakan maupun tak terbedakan. Selain memiliki sifat kuasi bebas, molekul-molekul suatu gas ideal bersifat tak terbedakan karena molekul tidak berkecenderungan menempati tempat tertentu dalam ruang atau memiliki kecepatan tertentu. Sedangkan, untuk partikel-partikel yang menempati kedudukan kisi yang teratur dalam kristal, yakni partikel bergetar di sekitar titik tetap, dapat dibedakan karena letaknya.

Materi kuliah mencakup probabilitas dan fungsi distribusi, teori kinetik, dan mekanika statistik. Selain itu juga disentuh pengertian ensemble, terutama ensemble kanonis untuk perluasan penerapan pada gas yang menyimpang dari sifat ideal.

1.2 FI3202 Fisika Statistik (4 SKS)

Kuliah ini bertujuan untuk meletakkan dasar fisika statistik kepada mahasiswa tingkat 3 jenjang stratum 1. Setelah mengikuti kuliah ini, mahasiswa diharapkan: (1) memahami peran dan kedudukan fisika statistik dalam bidang fisika, (2) memahami dasar-dasar fisika statistik, (3) dapat menerapkannya dalam masalah sederhana, dan (4) dapat memahami kuliah lanjut tentang sifat-sifat zat maupun kuliah lain yang menggunakan fisika statistik.

Isi kuliah meliputi:

- Probabilitas dan fungsi distribusi,
- Teori kinetik gas: anggapan dasar, fluks molekul, tekanan, persamaan keadaan, prinsip ekipartisi energi,
- Fungsi distribusi laju menurut Maxwell,
- Gejala transport: penampang tumbukan, jalan bebas rata-rata, viskositas gas, konduktivitas termal gas, difusi gas.
- Mekanika statistik: tingkat energi, keadaan energi, keadaan makro, keadaan mikro,
- Statistik Maxwell-Boltzmann: peluang termodinamik, penurunan distribusi partikel, fungsi partisi, entropi dan paradoks Gibbs,
- Statistik semi-klasik: entropi, fungsi Helmholtz,
- Statistik Bose-Einstein: peluang termodinamik, penurunan distribusi partikel,
- Statistik Fermi-Dirac: peluang termodinamik, penurunan distribusi partikel,

- Keterbatasan ansambel mikrokanonis,
- Ansambel kanonis: gas riil dengan interaksi lemah.

Prasyarat: FI2182 Fisika Modern, FI2102 Fisika Matematika IA, FI2202 Fisika Matematika II, dan FI2202 Termodinamika.

Keempat prasyarat tersebut sebaiknya telah dipenuhi agar peserta matakuliah ini tidak mengalami kesulitan dalam mengikuti materi-materi dalam perkuliahan ini.

1.3 Versi catatan kuliah

Terdapat tiga versi catatan kuliah in sebelumnya, yaitu versi Mei 2010 yang digunakan dalam kuliah pada Semester II Tahun 2009/2010, versi Juli 2010 yang digunakan dalam kuliah Semester III Tahun 2009/2010, dan versi draft yang merupakan gabungan versi Mei 2010 ditambahkan dengan contoh simulasi untuk diajukan pada hibah penulisan buku. Versi yang ada sekarang adalah versi Agustus 2010 yang merupakan gabungan kesemua versi di atas. Oleh karena itu versi ini terlihat agak tidak terintegrasi.

1.4 Buku rujukan

Buku rujukan utama kuliah ini adalah

1. A. J. Pointon, "An Introduction to Statistical Physics for Students", Longmans, First Print, (1967)
2. Francis W. Sears and Gerhard L. Salinger, "Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley, Third Edition, Fifth Print, (1980)

Catatan 2

Faktorial dan Fungsi Gamma

Fungsi gamma atau biasa dituliskan sebagai $\Gamma(n)$ dan kaitannya dengan faktorial $n!$ akan dibicarakan dalam tulisan ini. Detil mengenai relasi tersebut dapat dilihat dalam literatur [1]. Faktorial untuk bilangan bulat dan setengah bulat akan digunakan dalam distribusi Maxwell-Boltzmann untuk energi, momentum, dan laju dalam suatu asembli klasik [2] dan juga dalam penurunan fungsi distribusi partikel yang memenuhi berbagai jenis statistik [3].

2.1 Faktorial

Faktorial dari suatu bilangan bulat, misalnya saja n , memiliki arti

$$n! = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot (n-3) \cdots 3 \cdot 2 \cdot 1, \quad (2.1)$$

di mana

$$0! = 1. \quad (2.2)$$

Demikianlah nilai faktorial terdefinisi pada nilai bilangan bulat positif.

2.2 Fungsi gamma untuk n bulat positif

Fungsi gamma didefinisikan sebagai

$$\Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx. \quad (2.3)$$

Dengan melakukan integrasi parsial terhadap Persamaan (2.3) dapat diperoleh

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n), \quad (2.4)$$

yang apabila dituliskan lebih jauh

$$\Gamma(n+1) = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot (n-3) \cdots 2 \cdot 1 \cdot \Gamma(1) = n! \Gamma(1). \quad (2.5)$$

Dengan menggunakan Persamaan (2.3) dapat dihitung bahwa

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1, \quad (2.6)$$

sehingga dapat diperoleh hubungan antara fungsi gamma dan faktorial, yaitu

$$\Gamma(n+1) = n!. \quad (2.7)$$

Soal 1. Aturan L'Hôpital menyatakan bahwa

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{g'(x)}, \quad (2.8)$$

di mana $f(a)$ dan $g(a)$ keduanya bernilai nol. Gunakan Persamaan (2.8) untuk menghitung

$$\left[e^{-x} x^n \right]_{x=0}^{\infty}. \quad (2.9)$$

Jawab 1. Persamaan (2.9) dapat dituliskan dalam bentuk

$$\left[e^{-x} x^n \right]_{x=0}^{\infty} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{e^{-x}}{x^{-n}} - \lim_{x \rightarrow 0} \frac{e^{-x}}{x^{-n}} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{e^{-x}}{x^{-n}} - 0. \quad (2.10)$$

Persamaan (2.10) dengan menggunakan aturan L'Hôpital akan menjadi

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{e^{-x}}{x^{-n}} &= \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{e^{-x}}{nx^{-n+1}} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{e^{-x}}{n(n-1)x^{-n+2}} \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{e^{-x}}{n(n-1)(n-2)x^{-n+3}} = \cdots = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{e^{-x}}{n!} = 0. \end{aligned}$$

Penggunaan aturan L'Hôpital dalam persamaan sebelumnya dilakukan pada bentuk x^n/e^x , baru kemudian pada setiap langkah dievaluasi untuk bentuk 0/0-nya (e^{-x}/x^{-n}).

Soal 2. Buktikan hubungan dalam Persamaan (2.4) dengan menggunakan integral parsial pada Persamaan (2.3) dan hasil dari Persamaan (2.9).

Jawab 2. Integral pada ruas kanan Persamaan (2.3) dihitung melalui integrasi parsial

$$\begin{aligned}\Gamma(n+1) &= \int_0^\infty e^{-x} x^n dx \\ \Rightarrow \int_0^\infty e^{-x} x^n dx &= [-e^{-x} x^n]_{x=0}^\infty + n \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx \\ &\Rightarrow \int_0^\infty e^{-x} x^n dx = 0 + n \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx \\ &\Rightarrow \int_0^\infty e^{-x} x^n dx = n \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx \\ &\Rightarrow \Gamma(n+1) = n\Gamma(n),\end{aligned}$$

yang memberikan sifat rekursif dari fungsi gamma seperti dituliskan dalam Persamaan (2.4).

Soal 3. Hitunglah $0!$ dengan menggunakan fungsi gamma.

Jawab 3. Dari Persamaan (2.7) dapat diperoleh bahwa $0! = \Gamma(1)$ dan dari Persamaan (2.6) diperoleh bahwa $\Gamma(1) = 1$. Dengan demikian dapat diperoleh bahwa $0! = 1$.

2.3 Fungsi gamma untuk n kelipatan ganjil $\frac{1}{2}$

Dengan menggunakan Persamaan (2.3) dapat dituliskan bahwa

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty e^{-x} x^{-\frac{1}{2}} dx. \quad (2.11)$$

Soal 4. Turunkan Persamaan (2.11) dari Persamaan (2.3).

Jawab 4. Gunakan nilai $n = \frac{1}{2}$.

Bila n adalah setengah bilangan bulat maka fungsi gamma akan memberikan hubungan

$$\Gamma(n+1) = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot (n-3) \cdots \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2}\right). \quad (2.12)$$

Persamaan (2.12) tetap memenuhi hubungan dalam Persamaan (2.4).

Nilai dari $\Gamma(\frac{1}{2})$ sendiri dapat dihitung dengan menyelesaikan Persamaan (2.11) sehingga diperoleh bahwa

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{-\frac{1}{2}} dx = \sqrt{\pi}. \quad (2.13)$$

Soal 5. Buktikan Persamaan (2.13).

Jawab 5. Pertama-tama tuliskan Persamaan (2.13) dalam bentuk

$$\int_0^{\infty} e^{-u} u^{-\frac{1}{2}} du.$$

Lalu misalkan $u = x^2$ sehingga

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} x^{-1} (2x dx) = 2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx.$$

Misalkan bahwa

$$I \equiv I_x = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx.$$

sehingga

$$I^2 \equiv I_x I_y = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy.$$

Ubahlah elemen luas dalam sistem koordinat kartesian $(dx)(dy)$ menjadi elemen luas dalam sistem koordinat polar $(dr)(rd\theta)$ dan dengan hubunga $r^2 = x^2 + y^2$ sehingga

$$I^2 \equiv \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{2\pi} e^{-r^2} r dr d\theta = \int_{r=0}^{\infty} e^{-r^2} \frac{1}{2} d(r^2) \int_{\theta=0}^{2\pi} d\theta = \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 2\pi = \pi.$$

Dengan demikian dapat diperoleh bahwa

$$I = \sqrt{\pi} \Rightarrow \int_0^{\infty} e^{-u} u^{-\frac{1}{2}} du = \sqrt{\pi} \Rightarrow \Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}.$$

Soal 6. Hitunglah $\Gamma(\frac{5}{2})$.

Jawab 6. $\Gamma(\frac{5}{2}) = \Gamma(1 + \frac{3}{2}) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Gamma(\frac{1}{2}) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}.$

2.4 Fungsi gamma yang lebih umum

Secara umum dapat dituliskan bahwa

$$\int_0^{\infty} e^{-\lambda x} x^{-\frac{1}{2}} dx = \frac{1}{\lambda^{\frac{1}{2}}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \quad (2.14)$$

dan

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a^{(n+1)/2}} \int_0^{\infty} y^{(n-1)/2} e^{-y} dy \\ &= \frac{1}{2a^{(n+1)/2}} \Gamma[(n+1)/2]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

2.5 Aproksimasi Striling

Aproksimasi Striling yang berguna untuk menyederhanakan faktorial dan saat menurunkannya adalah

$$n! \approx n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \quad (2.16)$$

atau

$$\ln n! \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi). \quad (2.17)$$

2.6 Aproksimasi dengan grafik

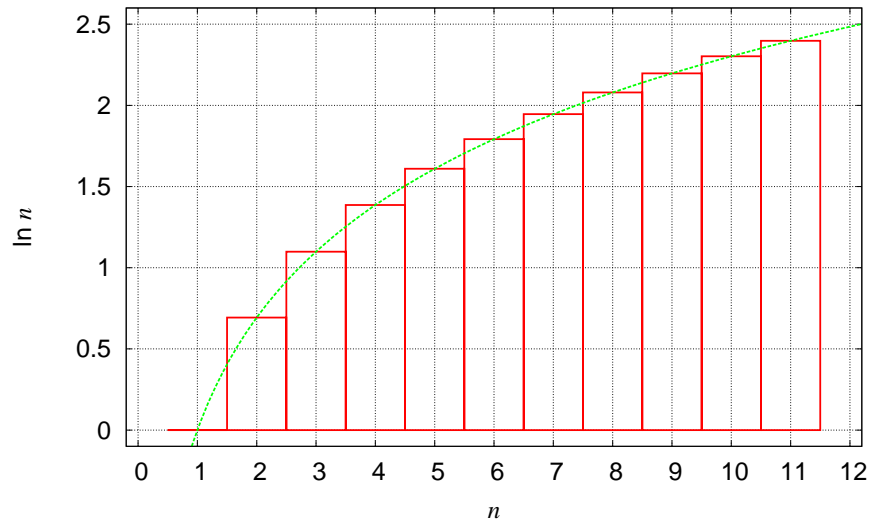
Aproksimasi lain untuk $\ln n!$ dapat diperoleh lewat grafik seperti ditunjukkan dalam Gambar 2.1. Dengan demikian dapat dituliskan bahwa aproksimasi untuk $\ln n!$ adalah

$$\ln n! = \sum_{i=1}^n \ln i \approx \frac{1}{2} \ln n + \int_1^n \ln x dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + 1. \quad (2.18)$$

Soal 7. Buktikan dari grafik aproksimasi dalam Persamaan (2.18) dengan menggunakan Gambar 2.1.

Jawab 7. Bahas luas dari kurva di bawah $\ln x$ untuk kotak pertama, di mana kelebihan kotak sebelah kanan titik tengah n adalah untuk bagian sebelah kiri di

bawah kurva. Demikian seterusnya sehingga tersisa saat kotak ke n ada faktor $\frac{1}{2} \ln n$ yang belum dihitung dalam $\int \ln x dx$. Lebar tiap kotak adalah 1.



Gambar 2.1: Histogram dari $\ln n$ dan kurva $\ln x$ yang saling digambarkan bertumpang tindih.

2.7 Aproksimasi lain

Dengan melihat nilai yang besar dari n di mana umumnya merupakan daerah kerja mekanika statistik dan umumnya yang dibahas adalah perubahan nilai atau turunan dari $\ln n!$ maka aproksimasi lain digunakan, yaitu

$$\ln n! \approx n \ln n - n. \quad (2.19)$$

Soal 8. Bandingkan nilai-nilai $\ln n!$ dengan menggunakan Persamaan (2.17), (2.18), dan (2.19).

Jawab 8. Perbandingan nilai-nilai $\ln n!$ yang diminta dapat dilihat dalam Tabel 2.1.

2.8 Script menggambar grafik $\ln n$

```
set term post eps color enhanced 28 lw 1
set output "ln-n.eps"
set size 1.4, 1.2
set xrange [-0.2:12.2]
```

Tabel 2.1: Nilai-nilai $\ln n!$ dengan menggunakan Persamaan (2.17), (2.18), dan (2.19).

n	$\ln n!$	Persamaan		
		(2.17)	(2.18)	(2.19)
10	15.1	15.1	15.18	13.03
50	148.48	148.48	148.56	145.6
100	363.74	363.74	363.82	360.52
150	605.02	605.02	605.1	601.6
170	706.57	706.57	706.65	703.09

```

set yrange [-0.1:2.6]
set xtics 1
set ytics 0.5
set grid
#set label "{/Italics D}_{/Italics L}" \
#at 0, 0.12
set xlabel "{/Italics n}"
set ylabel "ln {/Italics n}"
plot \
"data.txt" u 1:(log($1)) t "" lw 4 w boxes, \
log(x) t "" lw 4

```

Script di atas dipanggil dengan menggunakan aplikasi **gnuplot** sehingga berkas **ln-n.eps** dihasilkan seperti dalam Gambar 2.1.

2.9 Referensi

1. Mary L. Boas, "Mathematical Methods in the Physical Sciences", John Wiley & Sons, New York, Second Edition, 457-462 (1983)
2. A. J. Pointon, "An Introduction to Statistical Physics for Students", Longmans, First Print, 189-191 (1967)
3. Francis W. Sears and Gerhard L. Salinger, "Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley, Third Edition, Fifth Print, 424-426 (1980)

Catatan 3

Pengali Tak Tentu Lagrange

Pengali Tak Tentu Lagrange (the Lagrange method of undetermined multipliers) adalah suatu metoda matematika untuk mencari maksimum atau minimum suatu fungsi yang dibatasi oleh suatu syarat dari fungsi lain [1], di mana metode ini termasuk dalam optimisasi matematika [2]. Bila jumlah variabel bebas dan syarat yang membatasi sedikit, cukup dilakukan substitusi standar. Akan tetapi bila jumlah variabel bebas dan syarat-syarat banyak, maka akan terdapat terlalu banyak fungsi yang harus diselesaikan secara bersama-sama. Di sinilah metoda ini berperan dengan memperkenalkan satu konstanta untuk setiap syarat dari satu fungsi lain yang diperlukan [3]. Penjelasan yang cukup sederhana dapat dilihat dalam literatur [4].

3.1 Maksimum dan minimum suatu fungsi

Bila terdapat suatu fungsi $f(x, y, z)$ yang ingin dicari nilai maksimum atau minimumnya, maka cukup dipenuhi

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz = 0. \quad (3.1)$$

Soal 1. Suatu lingkaran yang terletak di pusat koordinat dengan jari-jari R memiliki fungsi $f(x, y) = x^2 + y^2 - R^2 = 0$. Tentukanlah nilai maksimum dan minimum dari x .

Jawab 1. Gunakan Persamaan (3.1) sehingga diperoleh

$$df = 2xdx + 2ydy = 0.$$

Untuk mencari nilai maksimum dari x maka perlu dicari nilai y lewat

$$\frac{dx}{dy} = \frac{y}{x} = 0 \Rightarrow y = 0.$$

Gunakan nilai ini ke persamaan lingkaran sehingga diperoleh bahwa

$$x^2 - R^2 = 0 \Rightarrow x = \pm R.$$

Jadi nilai maksimum dan minimum x berturut-turut adalah $-R$ dan $+R$.

Soal 2. Tentukan nilai y minimum dari fungsi $f(x, y) = y - x^2 = 0$.

Jawab 2. Gunakan Persamaan (3.1) sehingga diperoleh

$$df = dy - 2xdx = 0.$$

Untuk mencari nilai minimum y perlu dicari nilai x dari

$$\frac{dy}{dx} = 2x = 0 \Rightarrow x = 0.$$

Dengan demikian dapat diperoleh bahwa

$$y - 0^2 = 0 \Rightarrow y = 0,$$

yang merupakan nilai minimum y .

3.2 Syarat tambahan

Mencari minimum atau maksimum suatu fungsi $f(x, y, z)$ tidak cukup dengan menggunakan Persamaan (3.1) bila terdapat syarat tambahan berupa fungsi lain, misalnya $\phi(x, y, z)$. Untuk itu diperkenalkan dengan suatu metode yang menggunakan pengali berupa konstanta α yang belum diketahui nilainya, pengali tak tentu Lagrange, sehingga perluasan dari Persamaan (3.1) yang merupakan kondisi yang harus terpenuhi adalah

$$df + \alpha d\phi = 0, \tag{3.2}$$

dengan bentuk $d\phi$ mirip dengan bentuk df . Bila bentuk $\phi(x, y, z)$ dapat dituliskan dalam bentuk

$$\phi(x, y, z) = 0 \quad (3.3)$$

maka

$$d\phi = \frac{\partial\phi}{\partial x}dx + \frac{\partial\phi}{\partial y}dy + \frac{\partial\phi}{\partial z}dz = 0. \quad (3.4)$$

Selanjutnya dapat diperoleh dari Persamaan (3.4) bentuk

$$dx = - \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}dy + \frac{\partial\phi}{\partial z}dz \right) / \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} \right), \quad (3.5)$$

sebagaimana untuk dy maupun dz . Substitusi Persamaan (3.5) ke Persamaan (3.1) akan memberikan

$$\begin{aligned} df &= \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz = 0, \\ \Rightarrow df &= \frac{\partial f}{\partial x} \left[- \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}dy + \frac{\partial\phi}{\partial z}dz \right) / \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz = 0, \\ \Rightarrow df &= \left[\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial x} \left(\frac{\partial\phi/\partial y}{\partial\phi/\partial x} \right) \right] dy + \left[\frac{\partial f}{\partial z} - \frac{\partial f}{\partial x} \left(\frac{\partial\phi/\partial z}{\partial\phi/\partial x} \right) \right] dz = 0. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Dengan $\frac{\partial f}{\partial x} / \frac{\partial\phi}{\partial x}$ pada titik stasioner diberi nilai $-\alpha$ maka

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \alpha \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) = 0. \quad (3.7)$$

Persamaan (3.6) dapat dituliskan menjadi

$$df \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \alpha \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \alpha \frac{\partial\phi}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} + \alpha \frac{\partial\phi}{\partial z} \right) dz = 0. \quad (3.8)$$

Agar Persamaan (3.8) dapat menentukan suatu titik stasioner maka setiap suku dalam tanda kurung harus bernilai nol, sebagaimana persamaan tersebut harus dipenuhi untuk setiap nilai dari perubahan dy dan dz , maka kurung kedua dan ketiga harus bernilai nol, sementara kurung pertama bernilai nol akibat definisi dari α dalam Persamaan (3.7).

Karena α merupakan rasio dari $-\frac{\partial f}{\partial x} / \frac{\partial\phi}{\partial x}$ pada suatu titik stasioner, nilainya hanya dapat ditentukan dengan melakukan substitusi kembali solusi yang diperoleh ke persamaan yang merupakan syarat awal $\phi(x, y, z) = 0$. Oleh karena itu

α dikenal sebagai suatu pengali tak tentu atau lebih umum, pengali tak tentu Lagrange (a Lagrange undetermined multiplier).

Soal 3. Suatu fungsi $f(x, y, z)$ ingin diminimumkan dengan syarat-syarat $\phi_1(x, y, z)$, $\phi_2(x, y, z)$, dan $\phi_3(x, y, z)$. Tentukanlah bentuk persamaan yang harus dipecahkan dengan memperkenalkan tiga buah pengali tak tentu Lagrange.

Jawab 3. Dengan menggunakan Persamaan (3.2) dapat dituliskan

$$df = \alpha\phi_1 + \beta\phi_2 + \gamma\phi_3 = 0$$

adalah fungsi yang harus dipecahkan dengan pengali-pengali tak tentu Lagrangennya adalah α , β , dan γ , yang akan dicari kemudian.

Soal 4. Tentukan kuadrat jarak minimum dan maksimum dari suatu titik $(2R, 0)$ terhadap lingkaran $x^2 + y^2 = R^2$.

Jawab 4. Fungsi yang ingin dicari titik stasionernya adalah

$$f(x, y) = (x - 2R)^2 + y^2$$

dengan syarat batas

$$\phi(x, y) = x^2 + y^2 - R^2 = 0.$$

Dengan menggunakan Persamaan (3.2) dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned} df + \alpha d\phi &= [2(x - 2R)dx + 2ydy] + \alpha[2xdx + 2ydy] = 0. \\ [x(1 + \alpha) - 2R]dx + y(1 + \alpha)dy &= 0. \\ \frac{dx}{dy} &= \frac{y(1 + \alpha)}{2R - x(1 + \alpha)}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Nilai x minimum dan maksimum dapat dicari dengan membuat Persamaan (3.9) menjadi nol, sehingga

$$0 = y(1 + \alpha) \Rightarrow \begin{cases} y = 0, & \alpha = ? \\ \alpha = -1, & y = ? \end{cases}$$

Bila dipilih $y = 0$ maka diperoleh dari syarat batas bahwa $x = \pm R$ sehingga f bernilai R^2 dan $(3R)^2$. Dengan menggunakan $x = 2R/(1 + \alpha)$ dan $\alpha = -1$ tidak memberikan solusi karena tidak memenuhi fungsi yang $\phi(x, y)$ yang membatasi.

Soal 5. Tentukan kuadrat jarak minimum dan maksimum dari suatu titik (R, R) terhadap lingkaran $x^2 + y^2 = R^2$.

Jawab 5. Fungsi yang ingin dicari titik stasionernya adalah

$$f(x, y) = (x - R)^2 + (y - R)^2$$

dengan syarat batas

$$\phi(x, y) = x^2 + y^2 - R^2 = 0.$$

Dengan menggunakan Persamaan (3.2) dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned} df + \alpha d\phi &= [2(x - R)dx + 2(y - R)dy] + \alpha[2xdx + 2ydy] = 0. \\ [x(1 + \alpha) - R]dx + [y(1 + \alpha) - R]dy &= 0. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dapat dipilih $\alpha = \pm\sqrt{2} - 1$ agar Persamaan (3.10) dapat bernilai nol dan fungsi yang membatasi tetap terpenuhi. Dengan pilihan ini diperoleh bahwa kuadrat jarak minimum adalah $(3 - 2\sqrt{2})R^2$ dan kuadrat jarak maksimum adalah $(3 + 2\sqrt{2})R^2$.

3.3 Referensi

1. Mary L. Boas, "Mathematical Methods in the Physical Sciences", John Wiley & Sons, New York, Second Edition, 174-181 (1983)
2. Wikipedia contributors, "Lagrange multipliers", Wikipedia, The Free Encyclopedia, 26 May 2010, 20:32 UTC, http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Lagrange_multipliers&oldid=364362085 [accessed 6 July 2010]
3. Francis W. Sears and Gerhard L. Salinger, "Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley, Third Edition, Fifth Print, 421-423 (1980)
4. A. J. Pointon, "An Introduction to Statistical Physics for Students", Longmans, First Print, 189-191 (1967)

Catatan 4

Konfigurasi Paling Mungkin Suatu Statistik

Dari ketiga statistik yang dipelajari, yaitu statistik Maxwell-Boltzmann, statistik Bose-Einstein, dan statistik Fermi-Dirac, dapat diperoleh rumusan mengenai peluang termodinamika suatu keadaan makro k , yaitu \mathcal{W}_k . Dengan menganggap bahwa suatu sistem tersusun atas banyak partikel maka terdapat suatu puncak yang cukup tajam dari \mathcal{W}_k terhadap nilai-nilai lain di sekelilingnya, yang disebut sebagai $\mathcal{W}_{k,\text{maks}}$ dan dicari dengan memaksimumkan \mathcal{W}_k [1].

4.1 Syarat batas suatu sistem

Sistem yang dibahas di sini dibatasi pada sistem tertutup dan terisolasi. Istilah tertutup dan terisolasi terkait dengan jumlah total partikel dalam sistem N dan energi total sistem U , di mana energi pada tingkat energi j adalah ϵ_j dan jumlah partikel yang menempati tingkat energi tersebut adalah N_j .

Soal 1. Bila terdapat M tingkat energi dengan masing-masing tingkat energi ditempati oleh N_j partikel, tuliskan rumusan bagaimana menghitung jumlah total partikel dalam sistem.

Jawab 1. Jumlah total partikel dalam sistem dihitung melalui

$$N = \sum_{j=1}^M N_j. \quad (4.1)$$

Soal 2. Energi tingkat energi j adalah ϵ_j dan ditempati oleh N_j partikel. Hitunglah energi total sistem U apabila terdapat M tingkat energi.

Jawab 2. Energi total sistem U dihitung melalui

$$U = \sum_{j=1}^M \epsilon_j N_j. \quad (4.2)$$

Soal 3. Hitunglah energi rata-rata sistem bila energi tingkat energi j adalah ϵ_j dan ditempati oleh N_j partikel.

Jawab 3. Energi rata-rata sistem dihitung melalui

$$\bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = \frac{\sum_{j=1}^M \epsilon_j N_j}{\sum_{j=1}^M N_j}. \quad (4.3)$$

Soal 4. Apa yang dimaksud dengan sistem tertutup dan terisolasi? Bagaimana merumuskannya terkait dengan Persamaan (4.1) dan (4.2)?

Jawab 4. Sistem tertutup berarti bahwa jumlah partikel dalam sistem tetap. Tidak terjadi perubahan jumlah partikel, jumlah partikel tidak berkurang melalui keluarnya partikel dari sistem atau jumlah partikel tidak bertambah melalui masuknya partikel ke dalam sistem. Syarat ini dirumuskan dengan

$$dN = d \left(\sum_j N_j \right) = \sum_j dN_j = 0. \quad (4.4)$$

Sedangkan sistem terisolasi berarti energi total sistem tetap yang dirumuskan melalui

$$dU = d \left(\sum_j \epsilon_j N_j \right) = \sum_j \epsilon_j dN_j = 0. \quad (4.5)$$

Soal 5. Bagaimana cara mencari $\mathcal{W}_{k,\text{maks}}$ dari suatu sistem tertutup dan terisolasi dengan memperkenalkan dua pengali tak tentu Lagrange a dan b ?

Jawab 5. Fungsi yang harus dimaksimumkan adalah \mathcal{W}_k dengan mencari turunan parsialnya terhadap N_j dan syarat batas yang harus dipergunakan adalah $dN = 0$ (sistem tertutup) dan $dU = 0$ (sistem terisolasi). Dengan demikian

$$d\mathcal{W} + adN + bdU = 0, \quad (4.6)$$

yang lebih eksplisitnya adalah

$$\sum_j \frac{\partial \mathcal{W}_k}{\partial N_j} dN_j + \sum_j \frac{\partial (aN)}{\partial N_j} dN_j + \sum_j \frac{\partial (bU)}{\partial N_j} dN_j = 0,$$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \sum_j \frac{\partial \mathcal{W}_k}{\partial N_j} dN_j + \sum_j \frac{\partial (a \sum_i dN_i)}{\partial N_j} dN_j + \sum_j \frac{\partial (b \sum_i \epsilon_i dN_i)}{\partial N_j} dN_j = 0, \\
&\quad \Rightarrow \sum_j \frac{\partial \mathcal{W}_k}{\partial N_j} dN_j + \sum_j a \delta_{ij} \frac{\partial N_i}{\partial N_j} dN_j + \sum_j b \epsilon_i \delta_{ij} \frac{\partial N_i}{\partial N_j} dN_j = 0, \\
&\quad \Rightarrow \sum_j \frac{\partial \mathcal{W}_k}{\partial N_j} dN_j + a \sum_j dN_j + b \sum_j \epsilon_j dN_j = 0. \quad (4.7)
\end{aligned}$$

Umumnya, yang dimaksimumkan bukanlah \mathcal{W}_k akan tetapi $\ln \mathcal{W}_k$ sehingga Persamaan (4.6) akan menjadi

$$d \ln \mathcal{W} + \alpha dN + \beta dU = 0, \quad (4.8)$$

dengan memperkenalkan α dan β sebagai pengali tak tentu Lagrange. Dengan menggunakan prosedur yang sama untuk menghasilkan Persamaan (4.7) dapat diperoleh

$$\sum_j \frac{\partial \ln \mathcal{W}_k}{\partial N_j} dN_j + \alpha \sum_j dN_j + \beta \sum_j \epsilon_j dN_j = 0. \quad (4.9)$$

Selanjutnya \mathcal{W}_k dalam Persamaan (4.9) akan dituliskan hanya sebagai \mathcal{W} agar tidak indeks k tidak membingungkan.

4.2 Memaksimumkan \mathcal{W}

Telah diperoleh bahwa persamaan yang harus dipecahkan adalah Persamaan (4.9), yang dapat dituliskan kembali menjadi

$$\sum_j \left[\frac{\partial \ln \mathcal{W}}{\partial N_j} + \alpha + \beta \epsilon_j \right] dN_j = 0. \quad (4.10)$$

Untuk mencari nilai $\ln \mathcal{W}$ maksimum (dapat juga minimum) maka harus pula berlaku maksimum untuk setiap suku yang terkait dengan dN_j , yang berarti bahwa

$$\frac{\partial \ln \mathcal{W}}{\partial N_j} + \alpha + \beta \epsilon_j = 0. \quad (4.11)$$

Soal 6. Bila $\mathcal{W} = \prod_j N_j!$, selesaikan Persamaan (4.11) untuk setiap N_j dengan menggunakan aproksimasi Stirling.

Jawab 6. Aproksimasi Stirling untuk $\ln n!$ dalam Persamaan (2.17) memberikan $\ln N! \simeq N \ln N - N$. Dengan demikian dapat diperoleh bahwa

$$\ln \mathcal{W} = \sum_j (\ln N_j!) \simeq \sum_j (N_j \ln N_j - N_j).$$

Soal 7. Tentukan $\ln \mathcal{W}$ untuk statistik Maxwell-Boltzmann.

Jawab 7. Statistik Maxwell-Boltzmann

$$\mathcal{W}_{\text{MB}} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \quad (4.12)$$

sehingga

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{W}_{\text{MB}} &= \ln N! + \sum_j (N_j \ln g_j - \ln N_j!) \\ &\simeq N \ln N - N + \sum_j (N_j \ln g_j - N_j \ln N_j + N_j) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Soal 8. Tentukan $\ln \mathcal{W}$ untuk statistik Bose-Einstein.

Jawab 8. Statistic Bose-Einstein

$$\mathcal{W}_{\text{BE}} = \prod_j \frac{[(g_j - 1) + N_j]!}{(g_j - 1)! N_j!} \quad (4.14)$$

sehingga

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{W}_{\text{BE}} &= \sum_j [(g_j - 1) + N_j]! - \sum_j (g_j - 1)! - \sum_j N_j! \\ &\simeq \sum_j \{[(g_j - 1) + N_j] \ln [(g_j - 1) + N_j] - [(g_j - 1) + N_j]\} \\ &\quad - \sum_j \{(g_j - 1) \ln (g_j - 1) - (g_j - 1)\} - \sum_j \{N_j \ln N_j - N_j\} \\ &\simeq \sum_j \{[(g_j - 1) + N_j] \ln [(g_j - 1) + N_j] - (g_j - 1) \ln (g_j - 1) \\ &\quad - N_j \ln N_j\}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Soal 9 Tentukan $\ln \mathcal{W}$ untuk statistik Fermi-Dirac.

Jawab 9. Statistik Fermi-Dirac

$$\mathcal{W}_{\text{FD}} = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_j)! N_j!} \quad (4.16)$$

sehingga

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{W}_{\text{FD}} &= \sum_j g_j! - \sum_j (g_j - N_j)! - \sum_j N_j! \\ &\simeq \sum_j (g_j \ln g_j - g_j) - \sum_j [(g_j - N_j) \ln (g_j - N_j) - (g_j - N_j)] \\ &\quad - \sum_j (N_j \ln N_j - N_j) \\ &\simeq \sum_j [g_j \ln g_j - (g_j - N_j) \ln (g_j - N_j) - N_j \ln N_j] \end{aligned} \quad (4.17)$$

4.3 Distribusi suatu statistik

Dengan menggunakan Persamaan (4.11) untuk masing-masing statistik seperti dalam Persamaan (4.13), (4.15), dan (4.17), akan dapat diperoleh untuk konfigurasi yang paling mungkin distribusi partikel untuk masing-masing statistik, yaitu

$$N_{j,\text{MB}} = \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)}}, \quad (4.18)$$

$$N_{j,\text{BE}} = \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} - 1}, \quad (4.19)$$

$$N_{j,\text{FD}} = \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} + 1}. \quad (4.20)$$

Soal 10. Turunkan Persamaan (4.18).

Jawab 10. Dari Persamaan (4.13) dan Persamaan (4.11) dapat dituliskan dan diperoleh bahwa

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_j} \left\{ \ln \left[N \ln N + \sum_j (N_j \ln g_j - N_j \ln N_j) \right] \right\} + \alpha + \beta \epsilon_j &= 0 \\ \Rightarrow \ln \frac{g_j}{N_j} + \alpha + \beta \epsilon_j &= 0 \Rightarrow \ln \frac{g_j}{N_j} = -(\alpha + \beta \epsilon_j) \\ \Rightarrow \frac{g_j}{N_j} &= e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} \Rightarrow N_j = \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)}}, \end{aligned}$$

seperti dalam Persamaan (4.18).

Soal 11. Turunkan Persamaan (4.19).

Jawab 11. Dari Persamaan (4.15) dan Persamaan (4.11) dapat dituliskan dan diperoleh bahwa

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial N_j} \{[(g_j - 1) + N_j] \ln[(g_j - 1) + N_j] - (g_j - 1) \ln(g_j - 1) - N_j \ln N_j\} \\
 + \alpha + \beta \epsilon_j &= 0 \\
 \Rightarrow \ln[(g_j - 1) + N_j] - \ln N_j + \alpha + \beta \epsilon_j &= 0 \\
 \Rightarrow \ln \frac{[(g_j - 1) + N_j]}{N_j} = -(\alpha + \beta \epsilon_j) \Rightarrow \frac{g_j - 1}{N_j} &= e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} - 1 \\
 g_j >> 1 \Rightarrow \frac{g_j}{N_j} = e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} - 1 \Rightarrow N_j &= \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} - 1},
 \end{aligned}$$

seperti dalam Persamaan (4.19).

Soal 12. Turunkan Persamaan (4.20).

Jawab 12. Dari Persamaan (4.17) dan Persamaan (4.11) dapat dituliskan dan diperoleh bahwa

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial N_j} \{g_j \ln g_j - (g_j - N_j) \ln(g_j - N_j) - N_j \ln N_j\} + \alpha + \beta \epsilon_j &= 0 \\
 \Rightarrow \ln(g_j - N_j) - \ln N_j + \alpha + \beta \epsilon_j &= 0 \\
 \Rightarrow \ln \frac{g_j - N_j}{N_j} = -(\alpha + \beta \epsilon_j) \Rightarrow \frac{g_j}{N_j} = e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} + 1 \\
 \Rightarrow N_j &= \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} + 1},
 \end{aligned}$$

seperti dalam Persamaan (4.20).

4.4 Referensi

1. A. J. Pointon, "An Introduction to Statistical Physics for Students", Longmans, First Print, 14-15 (1967)

Catatan 5

Parameter β

Parameter β yang digunakan sebagai salah satu pengali tak tentu Lagrange untuk mencari nilai maksimum dari logaritma peluang termodinamika suatu keadaan makro $\ln \mathcal{W}$, sebagaimana dituliskan dalam Persamaan (4.8), perlu dicari artinya secara fisis. Distribusi partikel dari konfigurasi yang paling mungkin untuk ketiga statistik, Maxwell-Boltzmann (MB), Bose-Einstein (BE), dan Fermi-Dirac (FD), telah diperoleh dan masing-masing mengandung parameter β sebagaimana dituangkan dalam Persamaan (4.18), (4.19), dan (4.20). Bagaimana fungsi dari parameter β dan bentuk eksplisitnya dapat dilihat penjelasannya dalam [1] dan saduran bebasnya dalam [2].

5.1 Dua buah sistem kontak secara termal

Salah satu pendekatan yang digunakan untuk menunjukkan bagaimana interpretasi secara fisis dari parameter β adalah dengan memisalkan terdapatnya dua buah sistem tertutup yang hanya dapat saling mempertukarkan energi, akan tetapi tidak dapat mempertukarkan partikel. Kedua sistem yang dimaksud, secara gabungan, dianggap sebagai sistem yang terisolasi.

Soal 1. Bagaimanakah rumusan dua buah sistem yang masing-masing tertutup di mana keduanya dapat saling mempertukarkan energi, akan tetapi gabungan keduanya merupakan suatu sistem terisolasi terhadap lingkungannya? Gunakan untuk sistem pertama tanda ' dan untuk sistem kedua tanda ''.

Jawab 1. Kedua sistem merupakan sistem tertutup, sehingga dapat dituliskan bahwa

$$dN' = 0, \quad (5.1)$$

$$dN'' = 0, \quad (5.2)$$

dan karena gabungan keduanya merupakan sistem yang terisolasi dengan lingkungannya maka

$$dU = 0, \quad (5.3)$$

$$dU = dU' + dU''. \quad (5.4)$$

Saat dua buah sistem digabungkan maka ada parameter dalam sistem gabungan yang merupakan hasil perkalian dari parameter masing-masing sistem. Salah satu contoh parameter yang bersifat seperti ini adalah peluang termodinamika suatu keadaan makro (yang mulai sekarang diambil tak lain adalah keadaan makro yang paling mungkin muncul) \mathcal{W} . Jadi bila peluang keadaan makro yang paling mungkin muncul dari sistem pertama adalah \mathcal{W}' dan untuk sistem kedua adalah \mathcal{W}'' maka peluang keadaan makro sistem gabungan adalah

$$\mathcal{W} = \mathcal{W}'\mathcal{W}''. \quad (5.5)$$

Soal 2. Peluang termodinamika keadaan-keadaan makro suatu sistem adalah 20, 30, 4000, 35, 20, 5. Sedangkan suatu sistem lain memiliki peluang termodinamika keadaan-keadaan makro 1, 5, 1500, 3, 1. Tentukanlah peluang keadaan makro yang paling mungkin muncul dari gabungan kedua sistem tersebut.

Jawab 2. Untuk sistem pertama $\mathcal{W}' = 4000$ dan untuk sistem kedua $\mathcal{W}'' = 1500$, sehingga dengan menggunakan Persamaan (5.5) dapat diperoleh bahwa $\mathcal{W} = 6000000$.

Soal 3. Rumuskan dengan menggunakan pengali tak tentu Lagrange α' , α'' , dan β dua buah sistem tertutup yang dapat kontak secara termal dan merupakan sistem gabungan yang terisolasi terhadap lingkungannya. Serta jelaskan mengapa hanya perlu satu parameter β .

Jawab 3. Dengan menggunakan \mathcal{W} sistem gabungan dan syarat bahwa $dN' = 0$, $dN'' = 0$, dan $dU = 0$ maka dapat dituliskan bahwa

$$d \ln \mathcal{W} + \alpha' dN' + \alpha'' dN'' + \beta dU = 0, \quad (5.6)$$

sehingga dapat diperoleh untuk tiap dN'_j dan dN''_j

$$\frac{\partial \mathcal{W}'}{\partial N'_j} + \alpha' + \beta \epsilon'_j = 0, \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial \mathcal{W}''}{\partial N''_j} + \alpha'' + \beta \epsilon''_j = 0, \quad (5.8)$$

karena \mathcal{W}' hanya bergantung dari N'_j dan \mathcal{W}'' hanya bergantung dari N''_j .

Soal 4. Turunkan Persamaan (5.7) dan (5.8) dari Persamaan (5.6) dengan menggunakan Persamaan (5.4).

Jawab 4. Dapat dituliskan dan diperoleh bahwa

$$\begin{aligned}
d \ln \mathcal{W} + \alpha' dN' + \alpha'' dN'' + \beta dU &= 0, \\
d \ln(\mathcal{W}'\mathcal{W}'') + \alpha' dN' + \alpha'' dN'' + \beta d(U' + U'') &= 0, \\
d \ln \mathcal{W}' + d \ln \mathcal{W}'' + \alpha' dN' + \alpha'' dN'' + \beta dU' + \beta dU'' &= 0, \\
(d \ln \mathcal{W}' + \alpha' dN' + \beta dU') + (d \ln \mathcal{W}'' + \alpha'' dN'' + \beta dU'') &= 0, \\
\sum_j \left(\frac{\partial \mathcal{W}'}{\partial N'_j} + \alpha' + \beta \epsilon'_j \right) dN'_j + \sum_j \left(\frac{\partial \mathcal{W}''}{\partial N''_j} + \alpha'' + \beta \epsilon''_j \right) dN''_j &= 0
\end{aligned}$$

seperti dalam Persamaan (5.7) dan (5.8) di mana masing-masing suku harus nol untuk setiap perubahan dN'_j dan dN''_j .

Karena kedua sistem hanya dapat mempetukarkan kalor maka saat terjadinya kesetimbangan hanya satu parameter yang akan berniali sama yaitu temperatur T (hal ini sesuai dengan hukum ke-nol termodinamika). Dari (5.7) dan (5.8) dapat dilihat bahwa hanya satu parameter yang sama untuk kedua sistem yaitu β . Dengan demikian dapat diperoleh bahwa seharusnya

$$\beta = \beta(T) \quad (5.9)$$

yang merupakan suatu intepretasi secara fisis kelakuan dari β .

5.2 Hukum pertama termodinamika

Terdapat pula sudut pandang lain untuk melihat arti dari pengali β yang memanfaatkan hubungan yang diungkapkan oleh hukum pertama termodinamika, yaitu

$$dU = dQ - pdV. \quad (5.10)$$

Dengan menggunakan Persamaan (4.5) dalam bentuk yang lebih umum di mana mungkin terdapat perubahan $d\epsilon_j$ maka dapat dituliskan bahwa

$$dU = d \left(\sum_j \epsilon_j N_j \right) = \sum_j N_j d\epsilon_j + \sum_j \epsilon_j dN_j. \quad (5.11)$$

Perubahan volume akan mengubah tingkat-tingkat energi sebagaimana kasus partikel dalam kotak sedangkan perubahan kalor akan membuat terjadinya pe-

rubahan susunan partikel dalam tingkat-tingkat energi. Dengan demikian dapat dituliskan bahwa

$$\sum_j N_j d\epsilon_j = -pdV, \quad (5.12)$$

$$\sum_j \epsilon_j dN_j = dQ. \quad (5.13)$$

Soal 5. Pada saat tercapainya kesetimbangan sehingga tidak lagi terjadi perubahan volume, turunkan bentuk parameter β secara eksplisit dengan menggunakan rumusan pengali tak tentu Lagrange dalam mencari peluang termodinamika suatu keadaan makro \mathcal{W} yang paling mungkin dan rumusan entropi dari Boltzmann serta hubungan antara perubahan entropi dengan perubahan kalor. Sistem merupakan sistem tertutup.

Jawab 5. Rumusan pengali tak tentu Lagrange dalam mencari peluang termodinamika suatu keadaan makro \mathcal{W} yang paling mungkin memberikan

$$d\mathcal{W} + \alpha dN + \beta dU = 0,$$

di mana bila tidak terjadi perubahan volume maka melalui hukum pertama termodinamika

$$dU = dQ,$$

sehingga dapat diperoleh

$$d\mathcal{W} + \alpha dN + \beta dQ = 0.$$

Dengan menerapkan syarat sistem tertutup, yaitu $dN = 0$ maka dapat diperoleh bahwa

$$d \ln \mathcal{W} = -\beta dQ.$$

Selanjutnya dengan menggunakan ungkapan Boltzmann untuk entropi, yaitu

$$S = k \ln \mathcal{W}, \quad (5.14)$$

dan hubungan $dS = dQ/T$ dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned}
d \ln \mathcal{W} &= -\beta dQ \\
\Rightarrow d \left(\frac{S}{k} \right) &= -\beta dQ \\
\Rightarrow \frac{dS}{k} &= -\beta dQ \\
\Rightarrow \frac{dS}{dQ} &= -\beta k \\
\Rightarrow \frac{1}{T} &= -\beta k \\
\beta &= -\frac{1}{kT}.
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Persamaan (5.15) menggambarkan hubungan eksplisit antara β dan T .

5.3 Teori kinetik gas

Khusus untuk statistik Maxwell Boltzmann, terdapat hubungan

$$N_j = g_j e^{\alpha_j + \beta \epsilon_j}$$

seperti telah ditunjukkan oleh Persamaan (4.18). Sedangkan teori kinetik gas menyatakan bahwa energi rata-rata tiap partikel gas monoatomik adalah

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT. \tag{5.16}$$

Jumlah total partikel dapat diperoleh lewat

$$N = \sum_j N_j = \sum_j g_j e^{\alpha_j + \beta \epsilon_j} \approx \int_0^\infty [2\pi(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon / h^3] e^{\alpha + \beta \epsilon} \tag{5.17}$$

dan energi sistem

$$U = \sum_j \epsilon_j N_j = \sum_j \epsilon_j g_j e^{\alpha_j + \beta \epsilon_j} \approx \int_0^\infty \epsilon [2\pi(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon / h^3] e^{\alpha + \beta \epsilon} \tag{5.18}$$

di mana

$$g_j \equiv \frac{2\pi(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon}{h^3}. \tag{5.19}$$

Kemudian dengan menggunakan relasi yang diperoleh dari integral parsial

$$\int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon = -\frac{3}{2\beta} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon \quad (5.20)$$

dan bahwa $\bar{\epsilon} = U/N$ maka

$$\bar{\epsilon} = -\frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow \beta = -\frac{1}{kT},$$

seperti dalam Persamaan (5.15).

Soal 6. Buktikan Persamaan (5.20).

Jawab 6. Dengan melihat bentuk persamaan yang dimaksud maka dapat dituliskan

$$\begin{aligned} \int \epsilon^{3/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon &= \frac{1}{\beta} \epsilon^{3/2} e^{\beta\epsilon} - \int \frac{3}{2\beta} \epsilon^{1/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon \\ \Rightarrow \int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon &= \left[\frac{1}{\beta} \epsilon^{3/2} e^{\beta\epsilon} \right]_0^\infty - \frac{3}{2\beta} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon \\ &\Rightarrow \int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon = 0 - \frac{3}{2\beta} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon \\ &\Rightarrow \int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon = -\frac{3}{2\beta} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{\beta\epsilon} d\epsilon, \end{aligned}$$

di mana telah digunakan suatu asumsi mengenai nilai β , yaitu bahwa $\beta < 0$.

Soal 7.

5.4 Referensi

1. A. J. Pointon, "An Introduction to Statistical Physics for Students", Longmans, First Print, 19-25 (1967)
2. Sparisoma Viridi dan Siti Nurul Khotimah, "Catatan Kuliah Fisika Statistik", Semester II Tahun 2009/2010, Mei, 21-27 (2010)

Catatan 6

Degenerasi dalam Ruang Fasa

Degenerasi atau jumlah keadaan energi g_j pada suatu tingkat energi j yang memiliki energi antara ϵ_j dan $\epsilon_j + d\epsilon_j$ yang bersifat diskrit dapat dilihat menjadi suatu besaran yang berharga kontinu [1]. Bagaimana hal itu dapat dilakukan, akan diilustrasikan dalam catatan ini.

6.1 Ruang fasa enam dimensi

Saat sebuah partikel bergerak dalam ruang tiga dimensi (x, y, z) dan memiliki momentum pada ketiga arah tersebut (p_x, p_y, p_z) , keadaan partikel tersebut setiap saat secara lengkap dispesifikasikan dengan enam koordinat yaitu (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . Ruang di mana partikel dispesifikasikan dengan enam koordinat tersebut disebut sebagai ruang enam dimensi atau ruang Γ .

Soal 1. Bila elemen volume ruang koordinat tiga dimensi adalah $dx dy dz$, tentukanlah elemen volume ruang fasa enam dimensi Γ .

Jawab 1. Ruang Γ memiliki koordinat x, y, z, p_x, p_y, p_z untuk tiap-tiap partikel. Dengan demikian elemen volumenya adalah

$$d\Gamma = (dV)(dV_p) = (dx, dy, dz)(dp_x, dp_y, dp_z) = dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (6.1)$$

Kaitan antara g_j dan $d\Gamma$ adalah

$$g_j \equiv \frac{d\Gamma}{h^3}, \quad (6.2)$$

di mana h adalah konstanta Planck, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$.

Bila fungsi yang akan diinteralkan, dalam hal ini adalah suku

$$\frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_j} + c}, \quad c = -1, 0, 1,$$

tidak bergantung pada koordinat spasial (x, y, z) maka $d\Gamma$ dapat dituliskan menjadi

$$d\Gamma = V dp_x dp_y dp_z$$

yang artinya telah dilakukan integrasi terhadap elemen volume spasial. Demikian pula bila suku tersebut tidak mengandung koordinat momentum (p_x, p_y, p_z) maka dapat dituliskan menjadi

$$d\Gamma = V_p dx dy dz$$

yang artinya telah dilakukan integrasi terhadap elemen volume momentum.

6.2 Integral volume ruang momentum

Elemen ruang momentum $dp_x dp_y dp_z$ dapat pula dituliskan sebagai

$$dV_p = dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$$

apabila sifat momentumnya dianggap isotropik, homogen ke semua arah.

Soal 2. Turunkan $dV_p = 4\pi p^2 dp$.

Jawab 2. Dengan mengambil analogi seperti transformasi dari ruang spasial dengan sistem koordinat kartesian ke sistem koordinat bola, maka dapat dituliskan bahwa

$$dV_p = dp_x dp_y dp_z = (dp)(p d\theta)(p \sin \theta) d\varphi.$$

Apabila momentum p bersifat isotropik, maka dapat dilakukan integral terhadap variabel $d\theta$ dan $d\varphi$ sehingga dapat diperoleh

$$dV_p = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad p^2 dp = 4\pi p^2 dp.$$

Dengan demikian dapat dituliskan bahwa

$$d\Gamma = 4\pi V p^2 dp.$$

6.3 Integral volume ruang laju

Hubungan antara momentum dan laju adalah

$$p = mv \Rightarrow dp = m dv$$

sehingga dapat diperoleh

$$d\Gamma = 4\pi V m^3 v^2 dv.$$

Soal 3. Turunkan $d\Gamma = 4\pi V m^3 v^2 dv$.

Jawab 3. Gunakan hubungan $p = mv$ dan $dp = m dv$ dalam $d\Gamma = 4\pi V p^2 dp$.

6.4 Integral volume ruang energi

Energi setiap partikel dalam bentuk energi kinetik terkait dengan momentumnya adalah melalui hubungan

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

sehingga dapat dituliskan bahwa

$$d\epsilon = \frac{p dp}{m}.$$

Soal 4. Rumuskan $d\Gamma$ dalam bentuk $d\epsilon$.

Jawab 4. Dengan menggunakan $\epsilon = p^2/2m$, $d\epsilon = p dp/m$, dan $d\Gamma = 4\pi V p^2 dp$, dapat diperoleh

$$\begin{aligned} d\Gamma &= 4\pi V (p^2)(dp) \\ \Rightarrow d\Gamma &= 4\pi V (2m\epsilon) \left(\frac{m}{\sqrt{2m\epsilon}} d\epsilon \right) \\ \Rightarrow d\Gamma &= 2\pi V (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \end{aligned}$$

6.5 Integral volume ruang frekuensi

Khusus untuk partikel yang merupakan foton, maka energinya dirumuskan sebagai

$$\epsilon = h\nu$$

sehingga

$$d\epsilon = h d\nu.$$

Perlu diingat bahwa foton tidak memiliki massa sehingga momentumnya adalah $p = h\nu/c$.

Soal 5. Rumuskan $d\Gamma$ dalam bentuk $d\nu$.

Jawab 5. Dengan menggunakan $d\Gamma = 4\pi V p^2 dp$ dapat dituliskan bahwa

$$d\Gamma = 4\pi V (p^2)(dp) = 4\pi V \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \left(\frac{h d\nu}{c}\right) = 4\pi V \frac{h^3}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

6.6 Integral volume ruang panjang gelombang

Selain dalam ruang frekuensi, untuk partikel yang merupakan foton, dapat pula $d\Gamma$ dinyatakan dalam ruang panjang gelombang λ , dengan hubungan

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow d\lambda = -\frac{cd\nu}{\nu^2}.$$

Soal 6. Rumuskan $d\Gamma$ dalam bentuk $d\lambda$.

Jawab 6. Dengan menggunakan $4\pi V h^3 \nu^2 d\nu / c^3$ dan $\lambda = c/\nu$ (serta turunannya) dapat diperoleh

$$\begin{aligned} d\Gamma &= 4\pi V \frac{h^3}{c^3} \nu^2 d\nu \\ \Rightarrow d\Gamma &= 4\pi V \frac{h^3}{c^3} \left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \left[-\left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \frac{1}{c} d\lambda\right] = -\frac{4\pi V h^3}{\lambda^4} d\lambda. \end{aligned}$$

Bila diambil nilai positifnya dan sebuah foton memiliki dua arah polarisasi, maka degenerasi g_j tiap satuan volume akan menjadi

$$g(\lambda)d\lambda = \frac{g_j}{V} = \frac{4\pi h^3}{\lambda^4}d\lambda.$$

Umumnya hanya tanda negatif akibat penurunan tidak digunakan.

Soal 7. Gas foton memiliki statistik Bose-Einstein. Rumuskan bagaimana bentuk $g(\lambda)$ dan $n(\lambda)$.

Jawab 7. Suatu foton dalam gas foton memiliki dua arah polarisasi sehingga degenerasinya menjadi dua kali dari degenerasi yang diperoleh dari g_j . Selain itu umumnya jumlah denerasi atau keadaan yang diperbolehkan dinyatakan dalam tiap satuan volume [2], sehingga

$$g(\lambda)d\lambda = \frac{2g_j}{V} = \frac{2d\Gamma}{Vh^3} = \frac{8\pi}{\lambda^4}d\lambda.$$

Kemudian dengan menggunakan statistik Bose-Einstein dapat dituliskan bahwa

$$n(\lambda)d\lambda = g(\lambda)d\lambda f(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^4}d\lambda \frac{1}{e^{hc/k\lambda T} - 1}.$$

6.7 Referensi

1. Sparisoma Viridi dan Siti Nurul Khotimah, "Catatan Kuliah Fisika Statistika", Semester II Tahun 2009/2010, Mei, 24-25 (2010)
2. A. J. Pointon, "An Introduction to Statistical Physics for Students", Longmans, First Print, 51-55 (1967)

Catatan 7

Distribusi Suatu Statistik

Telah diperkenalkan dalam suatu catatan sebelumnya yang berjudul Konfigurasi Paling Mungkin Suatu Statistik, bagaimana bentuk distribusi dari ketiga statistik (Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein, dan Fermi-Dirac).

7.1 Bentuk umum distribusi ketiga statistik

Ketiga statistik memiliki bentuk umum distribusi partikel, yaitu

$$N_{j,\text{MB}} = \frac{g_j}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)}}, \quad (7.1)$$

untuk statistik Maxwell-Boltzmann,

$$N_{j,\text{BE}} = \frac{g_j}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)} - 1}, \quad (7.2)$$

untuk statistik Bose-Einstein, dan

$$N_{j,\text{FD}} = \frac{g_j}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)} + 1}. \quad (7.3)$$

untuk statistik Fermi-Dirac. Ketiga bentuk dalam Persamaan (7.1), (7.2), dan (7.3) dapat dituliskan dalam bentuk diferensialnya $N_X(\epsilon)d\epsilon$, di mana $X = \text{MB}$, BE , dan FD .

7.2 Statistik Maxwell-Boltzmann

Soal 1. Dengan menggunakan $d\Gamma = 2\pi V(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon$, $g_j \equiv d\Gamma/h^3$, $\beta = -1/kT$, tentukanlah $N_{\text{MB}}(\epsilon)d\epsilon$.

Jawab 1. Dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned}
 N_{j,\text{MB}} &= \frac{g_j}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)}} = g_j \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)}} \\
 \Rightarrow N_{\text{MB}}(\epsilon)d\epsilon &= \frac{2\pi V(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon}{h^3} \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon)}} \\
 \Rightarrow N_{\text{MB}}(\epsilon)d\epsilon &= \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} e^\alpha e^{\beta\epsilon} \epsilon^{1/2} d\epsilon \\
 \Rightarrow N_{\text{MB}}(\epsilon)d\epsilon &= \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} e^\alpha e^{-\epsilon/kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon.
 \end{aligned} \tag{7.4}$$

Soal 2. Bila diketahui bahwa bentuk distribusi Maxwell-Boltzmann dalam bentuk diferensial secara lengkap adalah [1]

$$N_{\text{MB}}(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} e^{-\epsilon/kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon, \tag{7.5}$$

tentukanlah nilai α dari Persamaan (7.4).

Jawab 2. Dari Persamaan (7.4) dan (7.5) dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned}
 \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} e^\alpha &= \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \\
 \Rightarrow e^\alpha &= \frac{Nh^3}{V(2m\pi kT)^{3/2}} \\
 \Rightarrow \alpha &= \ln \left[\frac{Nh^3}{V(2m\pi kT)^{3/2}} \right].
 \end{aligned} \tag{7.6}$$

Soal 3. Tunjukkan bahwa

$$\int_0^\infty N_{\text{MB}}(\epsilon)d\epsilon = N. \tag{7.7}$$

Jawab 3. Dapat dituliskan bahwa

$$\int_0^\infty N_{\text{MB}}(\epsilon)d\epsilon = \int_0^\infty \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} e^{-\epsilon/kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

$$= \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon.$$

Kemudian dengan menggunakan

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty e^{-x} x^{-\frac{1}{2}} dx = \sqrt{\pi},$$

dan

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{\frac{1}{2}} dx = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-x} x^{-\frac{1}{2}} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi},$$

dapat diperoleh

$$\int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon = (kT)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{1/2} d\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} (kT)^{3/2},$$

sehingga

$$\Rightarrow \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} (kT)^{3/2} = N.$$

Jadi, Persamaan (7.7) telah dapat dibuktikan. Sebenarnya nilai α dapat dicari karena syarat bahwa $\int_0^\infty N_{\text{MB}}(\epsilon) d\epsilon = N$ dari Persamaan (7.4) tanpa perlu terlebih dahulu mengetahui bentuk lengkapnya seperti dalam Persamaan (7.5).

Soal 4. Gas ideal monoatomik memenuhi distribusi Maxwell-Boltzmann dalam Persamaan (7.5). Hitunglah energi total sistem yang terdiri dari N partikel gas dengan menggunakan $U = \int_0^\infty N_{\text{MB}}(\epsilon) \epsilon d\epsilon$.

Jawab 4. Dapat dituliskan

$$U = \int_0^\infty N_{\text{MB}}(\epsilon) \epsilon d\epsilon = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} \epsilon^{3/2} d\epsilon,$$

di mana

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} \epsilon^{3/2} d\epsilon &= (kT)^{5/2} \int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{3/2} d\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \\ &= (kT)^{5/2} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \frac{3}{4} (kT)^{5/2} \sqrt{\pi}, \end{aligned}$$

sehingga

$$U = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \frac{3}{4} (kT)^{5/2} \sqrt{\pi} = \frac{3}{2} NkT.$$

7.3 Statistik Bose-Einstein

Soal 5. Dengan menggunakan $d\Gamma = 2\pi V(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon$, $g_j \equiv d\Gamma/h^3$, $\beta = -1/kT$, tentukanlah $N_{BE}(\epsilon)d\epsilon$ untuk foton dalam suatu ruang tertutup berlubang, di mana foton memiliki dua arah polarisasi yang akan mempengaruhi jumlah keadaan energinya dan bahwa jumlah foton tidak tetap (ada yang diserap dan dipancarkan kembali oleh dinding). Lubang pada ruang tertutup tersebut akan berfungsi sebagai benda hitam. Apakah ada yang salah dari hasil yang diperoleh?

Jawab 5. Dapat diperoleh bahwa

$$\begin{aligned} N_{j, BE} &= \frac{g_j}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)} - 1} = g_j \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)} - 1} \\ \Rightarrow N_{BE}(\epsilon)d\epsilon &= 2 \frac{2\pi V(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon}{h^3} \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon)} - 1} \\ \Rightarrow N_{BE}(\epsilon)d\epsilon &= \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon)} - 1} \epsilon^{1/2}d\epsilon \\ \Rightarrow N_{BE}(\epsilon)d\epsilon &= \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{e^{-(\alpha-\epsilon/kT)} - 1} \epsilon^{1/2}d\epsilon. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Sebelum mencari nilai α , sebaiknya hasil yang diperoleh dicermati terlebih dahulu. Sekilas terlihat bahwa tidak ada yang salah dalam Persamaan (7.8) akan tetapi perhatikan bahwa dalam bentuk $N_{BE}(\epsilon)d\epsilon$ yang dicari untuk foton terdapat massa foton. Tidak ada arti fisis dari massa foton. Dengan demikian ungkapan dalam Persamaan (7.8) adalah salah atau N_{BE} tidak dapat dinyatakan dalam bentuk seperti di atas. Ungkapan yang benar adalah apabila dinyatakan dalam panjang gelombang λ atau frekuensi ν dari foton.

Soal 6. Perbaikilah Persamaan (7.8) dengan mencari $N_{BE}(\lambda)d\lambda$ menggunakan representasi $d\Gamma$ dalam $d\lambda$.

Jawab 6. Dalam catatan sebelumnya dapat diperoleh bahwa

$$g(\lambda)d\lambda = \frac{g_j}{V} = \frac{4\pi h^3}{\lambda^4} d\lambda$$

akan tetapi karena foton memiliki dua arah polarisasi yang menyebabkan jumlah keadaan energi yang dimilikinya menjadi dua kalinya, maka ungkapan di atas akan menjadi

$$\frac{8\pi h^3}{\lambda^4} d\lambda.$$

Ungkapan-ungkapan di atas diperoleh melalui hubungan $\epsilon = hc/\lambda$ dan turunan-nya. Dengan demikian dapat dituliskan

$$\begin{aligned} N_{j,\text{BE}} &= \frac{g_j}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)} - 1} = g_j \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)} - 1} \\ \Rightarrow N_{\text{BE}}(\lambda)d\lambda &= \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta hc/\lambda)} - 1} \\ \Rightarrow N_{\text{BE}}(\lambda)d\lambda &= \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{1}{e^{-(\alpha-hc/k\lambda T)} - 1} d\lambda. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Ungkapan dalam Persamaan (7.9) sudah dalam per satuan volume V . Selanjutnya adalah bagaimana mencari nilai α . Dalam soal diinformasikan bahwa jumlah foton dalam sistem tidak tetap karena ada foton yang diserap oleh wadah tertutup dan ada foton yang dipancarkan kembali setelah diserap, dengan demikian pada saat penurunan $N_{j,\text{BE}}$ menggunakan pengali tak tentu Lagrange

$$d \ln \mathcal{W} + \alpha dN + \beta dU = 0$$

tidak dapat dipenuhi bahwa $dN = 0$. Agar persamaan di atas dapat tetap dipenuhi, dipilih $\alpha = 0$. Dengan demikian akan diperoleh untuk foton dalam suatu ruang tertutup

$$N_{\text{BE}}(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{1}{e^{hc/k\lambda T} - 1} d\lambda. \quad (7.10)$$

7.4 Statisti Fermi-Dirac

Soal 7. Dengan menggunakan $d\Gamma = 2\pi V(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon$, $g_j \equiv d\Gamma/h^3$, $\beta = -1/kT$, tentukanlah $N_{\text{FD}}(\epsilon)d\epsilon$ untuk gas elektron yang memiliki dua kemungkinan spin, yaitu $+\frac{1}{2}$ dan $-\frac{1}{2}$. Gunakan pula hubungan bahwa $\alpha = \epsilon_F/kT$.

Jawab 7. Dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned} N_{j,\text{FD}} &= \frac{g_j}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)} + 1} = g_j \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)} + 1} \\ \Rightarrow N_{\text{FD}}(\epsilon)d\epsilon &= 2 \frac{2\pi V(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon}{h^3} \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon)} + 1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow N_{\text{FD}}(\epsilon)d\epsilon &= \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{e^{-(\alpha+\beta\epsilon)} + 1} \epsilon^{1/2} d\epsilon \\ \Rightarrow N_{\text{FD}}(\epsilon)d\epsilon &= \left[V 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{1/2} \right] \frac{1}{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/kT} + 1} d\epsilon. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Khusus untuk statistik Fermi-Dirac, distribusi partikel (dalam hal ini elektron) dapat dituliskan dalam bentuk

$$N(\epsilon)d\epsilon = g(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon,$$

di mana

$$g(\epsilon) = \left[V 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{1/2} \right]$$

dan

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/kT} + 1}$$

yang dikenal sebagai fungsi Fermi. ϵ_F disebut sebagai energi Fermi.

7.5 Bentuk umum distribusi statistik lain

Walaupun tidak lazim dituliskan, secara umum ketiga statistik seharusnya dapat dituliskan dalam bentuk

$$N(\epsilon)d\epsilon = g(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon, \quad (7.12)$$

dengan $g(\epsilon)$ memiliki arti jumlah keadaan energi pada tiap tingkat energi atau kerapatan keadaan energi (density of states).

7.6 Referensi

1. A. J. Pointon, "An Introduction to Statistical Physics for Students", Longmans, First Print, 25-26 (1967)

Catatan 8

Termodinamika Gas Ideal Monoatomik

Dalam gas ideal segala interaksi yang terjadi antara partikel-partikel gas, termasuk yang terjadi saat partikel-partikel gas saling bertumbukan, dianggap memberikan pengaruh yang dapat diabaikan terhadap sifat-sifat termodinamika gas [1].

8.1 Peluang termodinamika $\mathcal{W}_{\text{maks}}$ gas ideal klasik

Peluang termodinamika suatu keadaan makro dari gas ideal yang mengandung N partikel gas tak berstruktur adalah

$$\mathcal{W} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}, \quad (8.1)$$

dengan N_j adalah bilangan okupasi pada tingkat energi j , di mana tingkat energi tersebut terdegenerasi sejumlah g_j dan berenergi ϵ_j . Terpenuhi pula bahwa $N = \sum_j N_j$.

Soal 1. Gunakan aproksimasi Stirling $\ln x! \simeq x \ln x - x$ untuk mencari $\ln \mathcal{W}$.

Jawab 1. Bentuk $\ln \prod_j x_j = \sum_j \ln x_j$, sehingga

$$\ln \mathcal{W} = \ln \left(N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \ln N! + \ln \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \\
&= \ln N! + \sum_j \ln \left(\frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right) \\
&= \ln N! + \sum_j \left(\ln g_j^{N_j} - \ln N_j! \right) \\
&= \ln N! + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j \ln N_j! \\
&\simeq (N \ln N - N) + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j (N_j \ln N_j - N_j) \\
&= N \ln N - N + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j N_j \ln N_j + \sum_j N_j \\
&= N \ln N - N + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j N_j \ln N_j + N \\
&= N \ln N + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j N_j \ln N_j \\
&= N \ln N + \sum_j N_j \ln \frac{g_j}{N_j}. \tag{8.2}
\end{aligned}$$

Soal 2. Dengan menggunakan rumusan untuk mencari $\mathcal{W}_{\text{maks}}$ pada statistik Maxwell-Boltzman yang memberikan $N_j = g_j/e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)}$ tentukan bentuk $\ln \mathcal{W}_{\text{maks}}$ dalam N dan U .

Jawab 2. Dengan menggunakan Persamaan (8.2) untuk $\mathcal{W}_{\text{maks}}$ sehingga hubungan $N_j = g_j/e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)}$ dapat digunakan, diperoleh

$$\begin{aligned}
\ln \mathcal{W} &= N \ln N + \sum_j N_j \ln \frac{g_j}{N_j} \\
\Rightarrow \ln \mathcal{W}_{\text{maks}} &= N \ln N + \sum_j N_j \ln e^{-(\alpha+\beta\epsilon_j)} \\
&= N \ln N + \sum_j N_j [-(\alpha + \beta\epsilon_j)] \\
&= N \ln N - \alpha \sum_j N_j - \beta \sum_j N_j \epsilon_j \\
&= N \ln N - \alpha N - \beta U. \tag{8.3}
\end{aligned}$$

Soal 3. Ubahlah Persamaan (8.3) dengan menggunakan $A = e^\alpha$ dan $\beta = -1/kT$.

Jawab 3. Dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned}
\ln \mathcal{W}_{\text{maks}} &= N \ln N - \alpha N - \beta U \\
&= N \ln N - (\ln A)N + \frac{U}{kT} \\
&= N \ln \frac{N}{A} + \frac{U}{kT}.
\end{aligned}$$

8.2 Fungsi partisi Boltzmann

Suatu fungsi partisi didefinisikan sebagai $Z = N/A$.

Soal 4. Rumuskan bentuk fungsi partisi Z dengan menggunakan $\sum_j N_j$ dan e^α .

Jawab 4. Dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{N}{A} \equiv \frac{\sum_j N_j}{e^\alpha} \\
&= \frac{\sum_j g_j / e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)}}{e^\alpha} \\
&= \frac{\sum_j g_j e^{(\alpha + \beta \epsilon_j)}}{e^\alpha} \\
&= \frac{e^\alpha \sum_j g_j e^{\beta \epsilon_j}}{e^\alpha} \\
&= \sum_j g_j e^{\beta \epsilon_j} = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j / kT}. \tag{8.4}
\end{aligned}$$

Persamaan (8.4) ini disebut sebagai fungsi partisi Boltzmann (atau fungsi partisi) sebuah partikel dalam suatu sistem. Istilah ini digunakan karena dalam ekspresi Z , setiap suku dalam somasi menentukan bagaimana partikel dalam sistem didistribusikan atau dipartisikan di antara (pada) tingkat-tingkat energi.

Soal 5. Dengan menggunakan perumusan Boltzmann untuk entropi, tentukan bentuk dari S yang bergantung pada Z .

Jawab 5. Perumusan Boltzmann untuk entropi adalah $S = k \ln \mathcal{W}_{\text{maks}}$ sehingga

$$\begin{aligned}
S &= k \ln \mathcal{W}_{\text{maks}} \\
&= k \left(N \ln \frac{N}{A} + \frac{U}{kT} \right) \\
&= k \left(N \ln Z + \frac{U}{kT} \right)
\end{aligned}$$

$$= Nk \ln Z + \frac{U}{T}. \quad (8.5)$$

Soal 6. Energi bebas Helmholtz didefinisikan sebagai $F = U - TS$. Gunakan ekspresi tersebut untuk membuat fungsi $F = F(N, T, Z)/$

Jawab 6. Dengan menggunakan Persamaan (8.5) dapat dituliskan

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln Z + \frac{U}{T} \\ TS &= NkT \ln Z + U \\ -NkT \ln Z &= U - TS \\ -NkT \ln Z &= F. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Soal 7. Hitunglah energi dalam U dari energi bebas Helmholtz F dengan menggunakan rumusan

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V \quad (8.7)$$

dan $Z = V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}/h^3$.

Jawab 7. Dengan menggunakan Persamaan (8.6) dan (8.7) dapat dituliskan

$$\begin{aligned} U &= -T^2 \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V \\ &= -T^2 \left[\frac{\partial(-NkT \ln Z/T)}{\partial T} \right]_V \\ &= T^2 \left[\frac{\partial(Nk \ln Z)}{\partial T} \right]_V \\ &= T^2 Nk \left[\frac{\partial \ln[V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}/h^3]}{\partial T} \right]_V \\ &= T^2 Nk \left[\frac{\partial \ln[V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}]}{\partial T} - \frac{\partial \ln h^3}{\partial T} \right]_V \\ &= T^2 Nk \left[\frac{1}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \frac{3}{2}(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} 2\pi mk - 0 \right] \\ &= T^2 Nk \left[\frac{3}{2T} \right] \\ &= \frac{3}{2} NkT. \end{aligned}$$

Soal 8. Turunkan ekspresi

$$U = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right]_V \quad (8.8)$$

dari $U = N\bar{\epsilon}$, $N = \sum_j N_j$, $U = \sum_j \epsilon_j N_j$, $N_j = g_j A e^{-\epsilon_j/kT}$, dan $Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}$.

Jawab 8. Dengan menggunakan persamaan-persamaan di atas dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned} U &= N\bar{\epsilon} = N \frac{U}{N} = N \frac{\sum_j \epsilon_j N_j}{\sum_j N_j} \\ &= N \frac{\sum_j \epsilon_j g_j A e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum_j g_j A e^{-\epsilon_j/kT}} = N \frac{\sum_j \epsilon_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}} \\ &= \frac{N}{Z} \sum_j \epsilon_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} = \frac{N}{Z} \sum_j g_j \left[kT^2 \frac{\partial (e^{-\epsilon_j/kT})}{\partial T} \right] \\ &= kT^2 \frac{N}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} = kT^2 \frac{N}{Z} \left[\frac{\partial Z}{\partial T} \right]_V \\ &= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right]_V. \end{aligned}$$

Soal 9. Turunkan Persamaan (8.8) dari Persamaan (8.7).

Jawab 9. Dengan menggunakan kedua persamaan yang disebutkan dalam soal, dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned} U &= -T^2 \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_V \\ &= -T^2 \left[\frac{\partial (-NkT \ln Z/T)}{\partial T} \right]_V \\ &= T^2 \left[\frac{\partial (Nk \ln Z)}{\partial T} \right]_V \\ &= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right]_V. \end{aligned}$$

8.3 Tekanan dan kalor jenis

Melalui definisi energi bebas Helmholtz

$$F = U - TS$$

dapat diperoleh bahwa secara umum

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Dengan menggunakan hubungan

$$dQ = dU + pdV$$

dan

$$dQ = TdS$$

maka dapat diperoleh

$$dF = -pdV - SdT. \quad (8.9)$$

Dari persamaan terakhir ini dapat diturunkan p dan S sebagai fungsi dari F .

Soal 10. Tentukanlah ungkapan p dan S dari F .

Jawab 10. Dengan menggunakan Persamaan (8.9) dapat dituliskan bahwa

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (8.10)$$

dan

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (8.11)$$

Soal 11. Tentukanlah ungkapan U sebagai fungsi dari F . Bila perlu gunakan pula hubungan $\beta = -1/kT$.

Jawab 11. Dengan menggunakan Persamaan (8.11) dan definisi energi bebas Helmholtz $F = U - TS$ dapat diperoleh

$$\begin{aligned} F &= U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \right]_V \end{aligned} \quad (8.12)$$

Soal 12. Dengan menggunakan definisi dari kapasitas panas pada volume tetap

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (8.13)$$

tentukanlah C_V dari F . Bila perlu gunakan pula hubungan $\beta = -1/kT$.

Jawab 12. Dengan segera dapat diperoleh bahwa

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left\{ -T^2 \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V \right\} \right)_V \\ &= -2T \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V - T^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V \right\}_V \\ &= 2T \left[\frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right] + T^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_V \\ &= 2\frac{F}{T} - 2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - 2\frac{F}{T} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \\ &= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = -k\beta^2 \left[\frac{\partial^2(\beta F)}{\partial \beta^2} \right]_V. \end{aligned}$$

8.4 Persamaan keadaan

Dengan menggunakan

$$Z = \frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3},$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

dan

$$F = -NkT \ln Z$$

dapat diperoleh

$$p = \frac{NkT}{V}$$

yang merupakan persamaan keadaan gas ideal monatomik.

8.5 Referensi

1. A. J. Pointon, "An Introduction to Statistical Physics for Students", Longmans, First Print, 86-93 (1967)

Catatan 9

Paradoks Gibb

Saat dua jenis gas berbeda dengan entropi masing-masing dicampur, maka entropi campuran adalah penjumlahan kedua entropi semula. Lalu bagaimana apabila kedua gas tersebut adalah jenis yang sama? Ternyata entropinya bukanlah hanya penjumlahan dari kedua entropi semula melainkan terdapat suatu suku tambahan. Untuk itu perumusan gas klasik perlu diperbaiki dengan menggunakan perumusan semi-klasik [1]. Dalam catatan ini gas yang dibicarakan adalah gas ideal monoatomik tanpa adanya struktur di dalamnya.

9.1 Entropi gas klasik

Dengan menggunakan perumusan entropi S dari energi bebas Helmholtz F

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (9.1)$$

kaitan antara energi bebas Helmholtz F dengan fungsi partisi Z

$$F = -NkT \ln Z, \quad (9.2)$$

dan bentuk eksplisit fungsi partisi Boltzmann

$$Z = \frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}, \quad (9.3)$$

dapat diperoleh bentuk eksplisit dari entropi yang bergantung dari jumlah partikel N , volume gas V , dan temperatur gas T , yaitu

$$S = Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk. \quad (9.4)$$

Di sini m adalah massa satu partikel gas, k adalah konstanta Boltzmann, dan h adalah konstanta Planck.

Soal 1. Turunkan Persamaan (9.4).

Jawab 1. Dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ &= - \left[\frac{\partial(-NkT \ln Z)}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial(NkT \ln Z)}{\partial T} \right]_V \\ &= Nk \ln Z + \frac{NkT}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \\ &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{NkT}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}/h^3} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] \right\}_V \\ &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{NkTh^3}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \frac{V(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{d(T^{\frac{3}{2}})}{dT} \\ &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{NkT}{T^{\frac{3}{2}}} \frac{3}{2} T^{\frac{1}{2}} \\ &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk. \end{aligned}$$

9.2 Pencampuran dua gas berbeda jenis

Sebuah sistem terdiri dari dua ruangan yang masing-masing terisi oleh satu jenis gas. Gas 1 yang memiliki jumlah partikel N_1 , dengan massa tiap partikel m_1 , menempati ruangan bervolume V , bertemperatur T , dan bertekanan p . Sedangkan gas 2 yang menempati ruangan bervolume, bertemperatur, dan bertekanan sama dengan gas 1, akan tetapi memiliki jumlah partikel N_2 dan massa tiap partikelnya adalah m_2 . Terdapat sekat yang memisahkan ruangan kedua jenis gas tersebut.

Soal 2. Hitunglah entropi total sistem sebelum kedua jenis gas bercampur.

Jawab 2. Dengan menggunakan Persamaan (9.4) dapat dihitung entropi masing-masing gas, yaitu S_1 dan S_2 dan entropi total sistem S

$$\begin{aligned}
S &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk, \\
\Rightarrow S_1 &= N_1k \ln \left[\frac{V(2\pi m_1kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}N_1k, \\
\Rightarrow S_1 &= N_2k \ln \left[\frac{V(2\pi m_2kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}N_2k, \\
&\Rightarrow S = S_1 + S_2.
\end{aligned}$$

Soal 3. Hitunglah entropi total sistem setelah kedua jenis gas bercampur.

Jawab 3. Setelah sekat pemisah ruangan kedua jenis gas dihilangkan maka kedua jenis gas akan bercampur. Mengingat tekanan dan temperatur awal kedua gas adalah sama, maka partikel-partikel kedua gas akan memiliki temperatur dan tekanan campuran yang sama pula. Hanya saja setelah tercampur, masing-masing partikel kedua gas akan melihat volume ruangan menjadi dua kali volume semula. Dengan demikian

$$\begin{aligned}
S' &= Nk \ln \left[\frac{V'(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk, \\
\Rightarrow S'_1 &= N_1k \ln \left[\frac{2V(2\pi m_1kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}N_1k, \\
\Rightarrow S'_1 &= N_2k \ln \left[\frac{2V(2\pi m_2kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}N_2k, \\
&\Rightarrow S' = S'_1 + S'_2.
\end{aligned}$$

Soal 4. Hitunglah perubahan entropi sistem ΔS .

Jawab 4. Perubahan entropi sistem $\Delta S = S' - S$ sehingga

$$\begin{aligned}
\Delta S &= S' - S = (S'_1 + S'_2) - (S_1 + S_2) = (S'_1 - S_1) + (S'_2 - S_2) \\
&= \Delta S_1 + \Delta S_2. \\
\Rightarrow \Delta S_1 &= \left\{ N_1k \ln \left[\frac{2V(2\pi m_1kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}N_1k \right\} \\
&\quad - \left\{ N_1k \ln \left[\frac{V(2\pi m_1kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}N_1k \right\} \\
&= N_1k \ln 2. \\
&\Rightarrow \Delta S_2 = N_2k \ln 2. \\
&\Rightarrow \Delta S = (N_1 + N_2)k \ln 2.
\end{aligned}$$

9.3 Pencampuran gas sejenis: paradoks Gibb

Bagaimana bila gas yang dicampur memiliki jenis yang sama? Suatu fenomena yang disebut sebagai paradoks Gibb muncul di sini. Sistem yang ditinjau sama dengan sistem sebelumnya, hanya saja dalam hal ini kedua gas sejenis sama. Dan karena dijaga agar tekanan p , temperatur T , dan volume V sama, maka dengan $m_1 = m_2 = m$ akan terpenuhi bahwa $N_1 = N_2 = N$.

Soal 5. Hitunglah entropi total sistem sebelum kedua gas sejenis sama bercampur.

Jawab 5. Dengan menggunakan Persamaan (9.4) dapat dihitung entropi masing-masing gas, yaitu S_1 dan S_2 dan entropi total sistem S

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk, \\ \Rightarrow S_1 &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk, \\ \Rightarrow S_2 &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk, \\ \Rightarrow S &= S_1 + S_2 = 2S_1 = 2S_2. \end{aligned}$$

Soal 6. Hitunglah entropi total sistem setelah kedua gas sejenis sama bercampur.

Jawab 6. Setelah sekat pemisah ruangan kedua jenis gas dihilangkan maka kedua gas akan bercampur. Mengingat tekanan dan temperatur awal kedua gas adalah sama, maka partikel-partikel kedua gas akan memiliki temperatur dan tekanan campuran yang sama pula. Hanya saja setelah tercampur, masing-masing partikel kedua gas akan melihat volume ruangan menjadi dua kali volume semula. Dengan demikian

$$\begin{aligned} S' &= Nk \ln \left[\frac{V'(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk, \\ \Rightarrow S'_1 &= Nk \ln \left[\frac{(2V)(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk, \\ \Rightarrow S'_1 &= Nk \ln \left[\frac{(2V)(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk, \\ \Rightarrow S' &= S'_1 + S'_2 = 2S'_1 = 2S'_2. \end{aligned}$$

Soal 7. Hitunglah perubahan entropi sistem ΔS .

Jawab 7. Perubahan entropi sistem ΔS

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2. \\
 \Rightarrow \Delta S_1 &= \left\{ Nk \ln \left[\frac{2V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk \right\} \\
 &\quad - \left\{ Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk \right\} \\
 &= Nk \ln 2. \\
 \Rightarrow \Delta S_2 &= Nk \ln 2. \\
 \Rightarrow \Delta S &= 2Nk \ln 2.
 \end{aligned}$$

Di sini diperoleh bahwa $\Delta S = 2Nk \ln 2$ dan bukan $\Delta S = 0$, padahal kedua gas adalah jenis gas yang sama. Ketidakcocokan ini disebut sebagai paradok Gibb.

9.4 Gas ideal semi-klasik

Peluang suatu keadaan makro gas ideal klasik yang semula menggunakan statistik Maxwell-Boltzmann

$$\mathcal{W}_{\text{MB}} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

dapat dikoreksi dengan menggunakan statistik kuantum, yang seharusnya tetap memperhatikan sifat statistik dari partikel gas – apakah bersifat sebagai boson atau fermion, sehingga menjadi menjadi peluang termodinamika suatu keadaan makro semi-klasik

$$\mathcal{W}_{\text{SK}} = \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}. \quad (9.5)$$

Dengan menggunakan dua pengali tak tentu Lagrange α dan β dapat diperoleh bahwa

$$\mathcal{W}_{\text{maks}} = \frac{U}{kT} - \alpha N + N,$$

dan dengan $S = k \ln \mathcal{W}_{\text{maks}}$ dapat dituliskan

$$S = Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \right] + \frac{5}{2}Nk, \quad (9.6)$$

dengan menggunakan fungsi partisi Boltzmann yang sama $Z = V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}/h^3$.

Soal 8. Hitunglah entropi sistem yang terdiri dari dua gas berjenis sama seperti dalam soal sebelumnya, saat sebelum dan sudah dicampur. Hitung pula perubahan entropinya.

Jawab 8. Saat sebelum dicampur, dengan menggunakan Persamaan (9.6) dapat diperoleh

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \right] + \frac{5}{2}Nk, \\ \Rightarrow S_1 &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \right] + \frac{5}{2}Nk, \\ \Rightarrow S_2 &= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \right] + \frac{5}{2}Nk, \\ \Rightarrow S &= S_1 + S_2 = 2S_1 = 2S_2, \end{aligned}$$

sedangkan saat setelah dicampur

$$\begin{aligned} S' &= N'k \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{N'h^3} \right] + \frac{5}{2}N'k, \\ \Rightarrow S' &= S_1 + S_2 = (2N)k \ln \left[\frac{(2V)(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{(2N)h^3} \right] + \frac{5}{2}(2N)k, \\ &= 2S_2 = 2S_1, \end{aligned}$$

sehingga perubahan entropinya menjadi

$$\begin{aligned} \Delta S &= S' - S, \\ &= 2S_1 - 2S_1 = 2S_2 - 2S_2 = 0. \end{aligned}$$

Dengan menggunakan statistik semi-klasik, telah ditunjukkan bahwa paradoks Gibb tidak lagi muncul saat dua gas berjenis sama dicampurkan.

9.5 Referensi

1. A. J. Pointon, "An Introduction to Statistical Physics for Students", Longmans, First Print, 93-99 (1967)

Catatan 10

Statistik Fermi-Dirac: \overline{N}_j dan ΔS

[20100629] Peluang termodinamika suatu keadaan makro- k dalam sistem yang memenuhi statistik Fermi-Dirac diberikan oleh

$$\mathcal{W}_k = \prod_j \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!}, \quad (10.1)$$

dengan g_j adalah degenerasi tingkat energi j yang memiliki energi ϵ_j dalam keadaan makro k dan n_j adalah jumlah partikel yang menempati tingkat energi j juga dalam keadaan makro k tersebut. Dalam statistik Fermi-Dirac hanya boleh terdapat satu partikel atau tidak ada partikel yang menempati satu keadaan energi. Jumlah keadaan energi dalam satu tingkat energi j ditunjukkan dengan nilai degenerasi tingkat energi tersebut g_j .

Bilangan okupasi rata-rata setiap tingkat energi j dapat diperoleh lewat

$$\overline{N}_j = \frac{1}{\Omega} \sum_k \mathcal{W}_k N_{jk}. \quad (10.2)$$

Terdapat suatu sistem yang terdiri dari 5 partikel mematuhi statistik Fermi-Dirac. Terdapat empat tingkat energi yang diperhitungkan, yaitu $\epsilon_1 = 2\epsilon$, $\epsilon_2 = 3\epsilon$, $\epsilon_3 = 4\epsilon$, dan $\epsilon_4 = 5\epsilon$. Degenerasi masing-masing tingkat energi bergantung dari volume sistem V dan energi total sistem tergantung dari temperatur sistem T .

10.1 Soal

1. Tuliskan semua kemungkinan kelima partikel tersebut didistribusikan pada keempat tingkat energi sehingga memberikan $U = 19\epsilon$ dan $U = 17\epsilon$ tanpa memperhatikan statistik yang digunakan.
2. Pada titik a dalam ruang parameter $V - T$, sistem memiliki temperatur T_a , volume V_a , dan energi total $U_a = 19\epsilon$. Degenerasi tingkat-tingkat energi sistem pada keadaan ini adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 3$, $g_3 = 4$, dan $g_4 = 6$. Lengkapilah tabel berikut ini.

j	ϵ_j/ϵ	g_j	k							\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	6	7	
			N_{jk}							
4	5									
3	4									
2	3									
1	2									
\mathcal{W}_k										
									Ω	

Hitunglah entropi sistem S_a dengan menggunakan rumusan Planck.

3. Pada titik a dalam ruang parameter $V - T$, sistem memiliki temperatur $T_b = T_a$, volume $V_b < V_a$, dan energi total $U_a = 19\epsilon$. Degenerasi tingkat-tingkat energi sistem pada keadaan ini adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 3$, dan $g_4 = 5$. Lengkapilah tabel berikut ini.

j	ϵ_j/ϵ	g_j	k							\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	6	7	
			N_{jk}							
4	5									
3	4									
2	3									
1	2									
\mathcal{W}_k										
										Ω

Hitunglah entropi sistem S_b dengan menggunakan rumusan Planck.

4. Pada titik a dalam ruang parameter $V - T$, sistem memiliki temperatur $T_c < T_b$, volume $V_c < V_b$, dan energi total $U_a = 17\epsilon$. Degenerasi tingkat-tingkat energi sistem pada keadaan ini adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 3$, dan $g_4 = 5$. Lengkapilah tabel berikut ini.

j	ϵ_j/ϵ	g_j	k							\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	6	7	
			N_{jk}							
4	5									
3	4									
2	3									
1	2									

\mathcal{W}_k									
									Ω

Hitunglah entropi sistem S_c dengan menggunakan rumusan Planck.

5. Pada titik a dalam ruang parameter $V - T$, sistem memiliki temperatur $T_d = T_c$, volume $V_d = V_a$, dan energi total $U_a = 17\epsilon$. Degenerasi tingkat-tingkat energi sistem pada keadaan ini adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 3$, $g_3 = 4$, dan $g_4 = 6$. Lengkapilah tabel berikut ini.

j	ϵ_j/ϵ	g_j	k							\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	6	7	
			N_{jk}							
4	5									
3	4									
2	3									
1	2									

\mathcal{W}_k									
									Ω

Hitunglah entropi sistem S_d dengan menggunakan rumusan Planck.

6. Gambarkan keempat titik a , b , c , dan d dalam ruang parameter $V - T$ dan tentukanlah proses dari titik mana ke titik mana yang mungkin terjadi apabila hanya entropi sistem yang ditinjau. Apa syaratnya?

10.2 Jawab

1. Agar diperoleh $U = 19\epsilon$ kelima partikel dapat disusun seperti tampak dalam Tabel 10.1 berikut. Sedangkan untuk $U = 17\epsilon$ dapat dilihat dalam Tabel 10.2.

Tabel 10.1: Susunan yang mungkin kelima partikel pada empat tingkat energi dengan $U = 19\epsilon$.

j	ϵ_j/ϵ	k					
		1	2	3	4	5	6
		N_{jk}					
4	5	2	1	0	1	2	3
3	4	1	3	4	2	0	0
2	3	1	0	1	2	3	0
1	2	1	1	0	0	0	2
U_k/ϵ		19	19	19	19	19	19

Tabel 10.2: Susunan yang mungkin kelima partikel pada empat tingkat energi dengan $U = 17\epsilon$.

j	ϵ_j/ϵ	k					
		1	2	3	4	5	6
		N_{jk}					
4	5	0	1	2	1	0	1
3	4	3	1	0	0	2	2
2	3	1	2	1	4	3	0
1	2	1	1	2	0	0	2
U_k/ϵ		17	17	17	17	17	17

2. Dengan degenerasi tingkat-tingkat energi sistem pada T_a dan V_a adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 3$, $g_3 = 4$, dan $g_4 = 6$ maka dapat diperoleh penempatan yang mungkin bagi kelima partikel adalah seperti dalam Tabel 10.3.

$$\mathcal{W}_1 = \frac{6!}{2!(6-2)!} \cdot \frac{4!}{1!(4-1)!} \cdot \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{1!}{1!(1-1)!} = 15 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 1 = 180$$

$$\mathcal{W}_2 = \frac{6!}{1!(6-1)!} \cdot \frac{4!}{3!(4-3)!} \cdot \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{1!}{1!(1-1)!} = 6 \cdot 4 \cdot 1 \cdot 1 = 24$$

$$\mathcal{W}_3 = \frac{6!}{0!(6-0)!} \cdot \frac{4!}{4!(4-4)!} \cdot \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{1!}{0!(1-0)!} = 1 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 1 = 3$$

$$\mathcal{W}_4 = \frac{6!}{1!(6-1)!} \cdot \frac{4!}{2!(4-2)!} \cdot \frac{3!}{2!(3-2)!} \cdot \frac{1!}{0!(1-0)!} = 6 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 1 = 108$$

$$\mathcal{W}_5 = \frac{6!}{2!(6-2)!} \cdot \frac{4!}{0!(4-0)!} \cdot \frac{3!}{3!(3-3)!} \cdot \frac{1!}{0!(1-0)!} = 15 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 = 15$$

$$\Omega = 180 + 24 + 3 + 108 + 15 = 330$$

$$\overline{N}_1 = \frac{1}{270} (180 \cdot 1 + 24 \cdot 1 + 3 \cdot 0 + 108 \cdot 0 + 15 \cdot 0) = \frac{204}{330} = 0.618$$

$$\overline{N}_2 = \frac{1}{270} (180 \cdot 1 + 24 \cdot 0 + 3 \cdot 1 + 108 \cdot 2 + 15 \cdot 3) = \frac{444}{330} = 1.345$$

$$\overline{N}_3 = \frac{1}{270} (180 \cdot 1 + 24 \cdot 3 + 3 \cdot 4 + 108 \cdot 2 + 15 \cdot 0) = \frac{480}{330} = 1.455$$

$$\overline{N}_4 = \frac{1}{270} (180 \cdot 2 + 24 \cdot 1 + 3 \cdot 0 + 108 \cdot 1 + 15 \cdot 2) = \frac{522}{330} = 1.582$$

$$N = 0.618 + 1.345 + 1.455 + 1.582 = 5$$

Tabel 10.3: Susunan yang mungkin kelima partikel pada empat tingkat energi dengan $U = 19\epsilon$ dan $g_1 = 1$, $g_2 = 3$, $g_3 = 4$, dan $g_4 = 6$.

j	ϵ_j/ϵ	g_j	k						\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	6	
			N_{jk}						
4	5	6	2	1	0	1	2	-	0.618
3	4	4	1	3	4	2	0	-	1.345
2	3	3	1	0	1	2	3	-	1.455
1	2	1	1	1	0	0	0	-	1.582

\mathcal{W}_k	180	24	3	108	15	-	330
							Ω

3. Dengan degenerasi tingkat-tingkat energi sistem pada $T_b = T_a$ dan $V_b < V_a$ adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 3$, dan $g_4 = 5$ maka dapat diperoleh penempatan yang mungkin bagi kelima partikel adalah seperti dalam Tabel 10.4.

$$\mathcal{W}_1 = \frac{5!}{2!(5-2)!} \cdot \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{2!}{1!(2-1)!} \cdot \frac{1!}{1!(1-1)!} = 10 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 60$$

$$\mathcal{W}_2 = \frac{5!}{1!(5-1)!} \cdot \frac{3!}{3!(3-3)!} \cdot \frac{2!}{0!(2-0)!} \cdot \frac{1!}{1!(1-1)!} = 5 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 = 5$$

$$\mathcal{W}_4 = \frac{5!}{1!(5-1)!} \cdot \frac{3!}{2!(3-2)!} \cdot \frac{2!}{2!(2-2)!} \cdot \frac{1!}{0!(1-0)!} = 5 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 1 = 15$$

$$\Omega = 60 + 5 + 15 = 80$$

$$\overline{N}_1 = \frac{1}{80} (60 \cdot 1 + 5 \cdot 1 + 15 \cdot 0) = \frac{65}{80} = 0.8125$$

$$\overline{N}_2 = \frac{1}{80} (60 \cdot 1 + 5 \cdot 0 + 15 \cdot 2) = \frac{90}{80} = 1.1250$$

$$\overline{N}_3 = \frac{1}{80} (60 \cdot 1 + 5 \cdot 3 + 15 \cdot 2) = \frac{105}{80} = 1.3125$$

$$\overline{N}_4 = \frac{1}{80} (60 \cdot 2 + 5 \cdot 1 + 15 \cdot 1) = \frac{140}{80} = 1.7500$$

$$N = 0.8125 + 1.1250 + 1.3125 + 1.7500 = 5$$

Tabel 10.4: Susunan yang mungkin kelima partikel pada empat tingkat energi dengan $U = 19\epsilon$ dan $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 3$, dan $g_4 = 5$.

j	ϵ_j/ϵ	g_j	k						\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	6	
			N_{jk}						
4	5	5	2	1	-	1	-	-	1.7500s
3	4	3	1	3	-	2	-	-	1.3125
2	3	2	1	0	-	2	-	-	1.1250
1	2	1	1	1	-	0	-	-	0.8125

\mathcal{W}_k	60	5	-	15	-	-	80
							Ω

Catatan 11

Tingkat dan Keadaan Energi

Suatu sistem kuantum memiliki diskritisasi energi. Dapat dibedakan antara tingkat energi (energy levels) dan keadaan energi (energy states). Sebagai ilustrasi beberapa sistem dengan konfigurasi yang berbeda akan ditunjukkan. Istilah degenerasi pun akan digunakan dalam bab ini.

11.1 Tingkat Energi

Tingkat energi atau level energi (energy level) adalah susunan tingkat-tingkat di mana energi pada tingkat-tingkat tersebut berbeda. Dalam buku ini suatu tingkat energi diberi label j dan besar energi pada suatu tingkat adalah ϵ_j .

11.2 Keadaan Energi

Dalam satu tingkat energi terdapat semacam ruang-ruang yang memiliki energi hampir sama dan dinamakan sebagai keadaan-keadaan energi.

Catatan 12

Keadaan Makro dan Mikro

Catatan 13

Peluang Termodinamika

Dalam suatu sistem yang terisolasi dan tertutup jumlah energi sistem E tetap dan jumlah partikel dalam sistem N tetap. Dengan berevolusinya waktu, interaksi antar partikel dalam suatu sistem yang terisolasi dan tertutup mengakibatkan perubahan jumlah partikel yang menempati suatu tingkat energi dan dapat juga terjadi perubahan keadaan energi dari setiap partikel. Untuk sistem berupa gas interaksi yang dimaksud dapat berupa tumbukan antar partikel gas atau dengan wadahnya sedangkan untuk molekul-molekul kristas dapat berupa pertukaran energi. Berbagai bentuk interaksi ini menghasilkan perubahan keadaan mikro dari sistem yang tetap harus memenuhi syarat tetapnya E dan N .

13.1 Postulat termodinamika statistik

Postulat fundamental dair termodinamika statistik menyatakan bahwa semua keadaan mikro yang mungkin muncul dari suatu sistem terisolai adalah sama peluangnya. Terdapat dua cara untuk melakukan intepretasi dari postulat ini.

Cara pertama adalah dengan membayangkan sistem telah diamati dalam suatu rentang waktu t yang cukup lama sehingga setiap keadan mikro dari suatu sistem yang terisolasi telah muncul amat sering. Bila Δt adalah total waktu sistem berada pada suatu keadaan mikro yang mungkin, maka postulat ini menyatakan bahwa rentang waktu Δt adalah sama untuk semua keadaan mikro.

Sebagai alternatif, cara kedua dapat dipergunakan di mana dibayangkan terdapat sejumlah salinan atau replika dari sistem (sebuah ensemble) yang jumlahnya adalah \mathcal{N} . Pada suatu saat pengamatan, terdapat sejumlah $\Delta \mathcal{N}$ replika yang berada dalam keadaan mikro yang sama. Postulat termodinamika statistik menyatakan bahwa jumlah $\Delta \mathcal{N}$ adalah sama untuk semua keadaan mikro.

Postulat ini terlihat tidak diturunkan suatu prinsip fundamental apapun sehingga tidak dapat diverifikasi menggunakan eksperimen. Justifikasi kebenaran

postulat ini terletak pada ketepatan kesimpulan yang dapat ditarik.

13.2 Peluang termodinamika

Sejumlah keadaan mikro akan membentuk satu keadaan makro. Jumlah dari semua keadaan mikro yang mungkin bagi suatu keadaan makro k disebut sebagai peluang termodinamika \mathcal{W}_k dari keadaan makro tersebut. Suatu asembli dengan banyak partikel, peluang termodinamika akan bernilai besar.

Jumlah total keadaan mikro yang mungkin untuk suatu asembli, atau dapat dikatakan sebagai peluang termodinamika asembli tersebut, adalah jumlah peluang termodinamika keadaan makro dari semua keadaan makro dalam asembli tersebut

$$\Omega = \sum_k \mathcal{W}_k. \quad (13.1)$$

Persamaan (13.1) dapat dijelaskan dengan ilustrasi sebagai berikut. Misalkan saja dalam suatu sistem terdapat Ω keadaan mikro. Jumlah keadaan mikro yang dapat membentuk keadaan makro pertama adalah \mathcal{W}_1 (peluang termodinamika keadaan makro pertama), jumlah keadaan mikro yang dapat membentuk keadaan makro kedua adalah \mathcal{W}_2 (peluang termodinamika keadaan makro kedua), dan seterusnya. Dengan demikian jumlah seluruh keadaan mikro dalam sistem tersebut tak lain adalah jumlah peluang termodinamika keadaan makro dari semua keadaan makro dalam asembli tersebut.

Untuk sistem dengan aturan yang berbeda, peluang termodinamika suatu keadaan makro \mathcal{W}_k , akan berbeda pula cara perhitungannya. Pada bagian statistik Fermi-Dirac, Bose-Einstein, dan Maxwell-Boltzmann, akan diperlihatkan bagaimana menghitung \mathcal{W}_k untuk ketiga kasus tersebut.

13.3 Observabel dan rata-rata bilangan okupasi

Sifat atau properti suatu observabel suatu sistem makroskopik bergantung pada nilai rata-rata terhadap waktu dari properti atau sifat mikroskopik sistem tersebut. Sebagai contoh, tekanan suatu gas bergantung pada nilai rata-rata terhadap waktu dari transpor momentum pada suatu luasan. Melalui postulat fundamental yang telah dibahas pada bagian sebelumnya, properti observabel suatu sistem makroskopik akan pula bergantung pada nilai rata-rata properti mikroskopik dari banyak replika suatu asembli yang diamati hanya pada suatu waktu.

Kemudian tujuan dari teori statistik adalah mencari bagaimana menurunkan ekspresi jumlah rata-rata dari partikel \bar{N}_j yang menempati tingkat energi j

yang diperbolehkan dalam suatu asembli. Ekspresi yang akan diturunkan ini disebut sebagai rata-rata bilangan okupasi pada tingkat (energi) j .

Misalkan N_{jk} adalah bilangan okupasi tingkat j dalam keadaan makro k . Nila rata-rata kelompok (grup) bilangan okupasi pada tingkat j , \overline{N}_j^g , diperoleh dengan mengalikan N_{jk} dengan jumlah replika pada keadaan makro k , $\mathcal{W}_k \Delta \mathcal{N}$ dan dijumlahkan untuk seluruh keadaan makro dalam asembli, dibagi dengan jumlah replika \mathcal{N} , yaitu

$$\overline{N}_j^g = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k \Delta \mathcal{N}. \quad (13.2)$$

Akan tetapi

$$\mathcal{N} = \sum_k \mathcal{W}_k \Delta \mathcal{N}, \quad (13.3)$$

di mana $\Delta \mathcal{N}$ sama untuk semua keadaan makro sehingga

$$\overline{N}_j^g = \frac{\sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k}{\sum_k \mathcal{W}_k} = \frac{1}{\Omega} \sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k, \quad (13.4)$$

di mana rumusan untuk menghitung Ω diperoleh dari Persamaan (13.1).

Dengan cara yang serupa dapat dicari rata-rata waktu dari bilangan okupasi pada tingkat (energi) j . Sebagaimana telah dijelaskan dalam postulat fundamental termodinamika statistik bahwa semua keadaan mikro memiliki peluang yang sama untuk muncul, yang artinya bahwa apabila sistem diamati untuk suatu rentang waktu yang lama t maka setiap keadaan mikro akan muncul dalam rentang waktu total Δt yang sama. Total durasi waktu suatu asembli berada pada keadaan makro k tak lain adalah perkalian dari rentang waktu Δt dengan jumlah keadaan mikro \mathcal{W}_k dalam keadaan makro tersebut. Jumlah dari semua hasil perkalian ini untuk seluruh keadaan makro adalah sama dengan total waktu pengamatan t ,

$$t = \sum_k \mathcal{W}_k \Delta t. \quad (13.5)$$

Kemudian nilai rata-rata waktu bilangan okupasi pada tingkat j , \overline{N}_j^t , diperoleh dengan mengalikan bilangan okupasi pada tingkat j pada keadaan makro k , N_{jk} dengan waktu asembli tersebut pada keadaan makro k , $\mathcal{W}_k \Delta t$, dijumlahkan untuk seluruh keadaan makro dalam asembli tersebut, dan hasilnya dibagi dengan total waktu pengamatan t , yaitu

$$\overline{N}_j^t = \frac{1}{t} \sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k \Delta t. \quad (13.6)$$

Dengan mempergunakan Persamaan (13.5) dan postulat bahwa Δt sama untuk semua keadaan mikro, maka Persamaan (13.6) dapat dituliskan kembali menjadi

$$\overline{N}_j^t = \frac{\sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k}{\mathcal{W}_k} = \frac{1}{\Omega} \sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k. \quad (13.7)$$

Jadi apabila semua keadaan mikro memiliki peluang yang sama untuk muncul maka rata-rata kelompok bilangan okupasi pada tingkat j sama dengan rata-rata waktu bilangan okupasi pada tingkat j ,

$$\overline{N}_j^t = \overline{N}_j^g. \quad (13.8)$$

seperti telah ditunjukkan dalam Persamaan (13.4) dan (13.7). Selanjutnya kedua besaran yang sama ini akan dirujuk sebagai rata-rata bilangan okupasi pada tingkat j , yaitu \overline{N}_j .

Catatan 14

Pengali α dan β

Pada bab sebelumnya telah ditunjukkan bagaimana bentuk peluang termodinamik \mathcal{W}_k setiap keadaan makro k untuk ketiga jenis statistik, yaitu statistik Maxwell-Boltzmann (MB), statistik Bose-Einstein (BE), dan statistik Fermi-Dirac (FD).

14.1 Peluang termodinamik suatu keadaan makro

Bila terdapat sejumlah tingkat energi j yang memiliki energi ϵ_j dengan jumlah keadaan energi atau degenerasi pada masing-masing tingkat energi adalah g_j , maka untuk statistik MB bentuk peluang termodinamik suatu keadaan makro-nya adalah

$$\mathcal{W}_{\text{MB}} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}, \quad (14.1)$$

untuk statistik BE adalah

$$\mathcal{W}_{\text{BE}} = \prod_j \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)! N_j!}, \quad (14.2)$$

dan untuk statistik FD adalah

$$\mathcal{W}_{\text{FD}} = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_j)! N_j!}. \quad (14.3)$$

14.2 Keadaan makro yang paling mungkin

Dengan menggunakan pengali tak tentu Lagrange α dan β untuk mencari keadaan makro yang memiliki keadaan mikro yang paling besar, digunakan hubungan

$$d \ln \mathcal{W} + \alpha dN + \beta dE = 0, \quad (14.4)$$

dengan syarat

$$N = \sum_j N_j \Rightarrow dN = \sum_j dN_j = 0, \quad (14.5)$$

$$E = \sum_j \epsilon_j N_j \Rightarrow dE = \sum_j \epsilon_j dN_j = 0. \quad (14.6)$$

Selanjutnya dapat diperoleh keadaan makro yang paling mungkin dari ketiga statistik, atau disebut distribusi dari statistik tersebut. Distribusi MB memiliki bentuk

$$N_j^{\text{MB}} = \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)}}, \quad (14.7)$$

distribusi BE memiliki bentuk

$$N_j^{\text{BE}} = \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} - 1}, \quad (14.8)$$

dan distribusi FD memiliki bentuk

$$N_j^{\text{FD}} = \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} + 1}. \quad (14.9)$$

14.3 Fungsi distribusi dalam bentuk diferensial

Setelah konstanta pengali α dan β diinterpretasikan secara fisis dan diterapkan pada gas, masing-masing distribusi dari masing-masing statistik dapat dituliskan dalam bentuk diferensial, yaitu untuk distribusi MB menjadi,

$$N_{\text{MB}}(\epsilon) d\epsilon = \left[\frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \right] \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT}} \quad (14.10)$$

distribusi BE menjadi

$$N_{\text{BE}}(\epsilon)d\epsilon = \left[\frac{2\pi(2m)^{3/2}V}{h^3} \right] \frac{\epsilon^{1/2}d\epsilon}{\frac{1}{A}e^{\epsilon/kT} - 1}, \quad A = \frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}}, \quad (14.11)$$

dan distribusi FD menjadi

$$N_{\text{FD}}(\epsilon)d\epsilon = \left[\frac{4\pi(2m)^{3/2}V}{h^3} \right] \frac{\epsilon^{1/2}d\epsilon}{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/kT} - 1}, \quad \epsilon_F(0) = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}. \quad (14.12)$$

14.4 Pengali β

Terdapat berbagai kriteria untuk menentukan bagaimana arti sebenarnya dari pengali β . Dikarenakan jumlah partikel yang memiliki energi tak hingga haruslah nol maka Persamaan (14.7), (14.8), dan (14.9) memperkirakan bahwa nilai β haruslah lebih kecil dari nol dengan syarat dalam bagian kanan Persamaan (14.5) dan (14.6).

Pendekatan dengan salah satu sudut pandang termodinamika dapat mengungkapkan bagaimana sifat dari pengali β . Untuk itu dimisalkan terdapat dua buah sistem, yang masing-masing tersusun atas N' dan N'' partikel, yang saling kontak sehingga dapat bertukar energi tetapi tidak bertukar partikel atau dua buah sistem yang memenuhi kondisi

$$dN' = 0, \quad dN'' = 0, \quad dE = 0. \quad (14.13)$$

Dengan demikian energi total kedua sistem tak lain adalah

$$E = \sum_j \epsilon'_j N'_j + \sum_j \epsilon''_j N''_j. \quad (14.14)$$

Selanjutnya kondisi dalam Persamaan (14.5) dan (14.6) akan menjadi

$$dN' = \sum_j dN'_j = 0, \quad dN'' = \sum_j dN''_j = 0, \quad (14.15)$$

dan

$$dE = \sum_j \epsilon'_j dN'_j + \sum_j \epsilon''_j dN''_j = 0. \quad (14.16)$$

Dalam bab sebelumnya telah ditunjukkan bahwa peluang termodinamik suatu keadaan makro sistem gabungan tak lain adalah perkalian peluang termodinamik suatu keadaan makro dari masing-masing sistem, yaitu

$$\mathcal{W}_T = \mathcal{W}'\mathcal{W}''.$$
 (14.17)

Dengan kembali menggunakan pengali tak tentu Lagrange, yang dalam hal ini menjadi α' , α'' , dan β , maka diperoleh

$$d \ln \mathcal{W}_T + \alpha' dN' + \alpha'' dN'' + \beta dE = 0.$$
 (14.18)

Dikarenakan \mathcal{W}' hanya bergantung dari n'_j dan juga \mathcal{W}'' hanya bergantung dari n''_j maka dapat diperoleh bahwa

$$\frac{\partial \ln \mathcal{W}'}{\partial N'_j} + \alpha' + \beta \epsilon'_j = 0$$
 (14.19)

dan

$$\frac{\partial \ln \mathcal{W}''}{\partial N''_j} + \alpha'' + \beta \epsilon''_j = 0.$$
 (14.20)

Persamaan (14.19) dan (14.20) mendefinisikan suatu keadaan makro yang paling mungkin muncul bagi kedua sistem penyusun sistem gabungan dan terlihat bahwa kedua keduanya bergantung dari pengali β . Dari kedua sistem hanya terdapat satu parameter fisis yang perlu bernilai sama, karena keduanya kontak secara termal, yaitu temperatur – sesuai dengan hukum kenol termodinamika. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa β hanya fungsi dari temperatur

$$\beta = \beta(T).$$
 (14.21)

Pengali β dapat pula dilihat dari sudut pandang lain apabila dikaitkan dengan perubahan energi dE . Untuk itu misalkan dalam suatu sistem diasupkan panas sebesar dQ sehingga sebagian energi tersebut digunakan untuk melakukan kerja dalam bentuk ekspansi dV . Menurut hukum pertama termodinamika

$$dE = dQ - pdV,$$
 (14.22)

di mana dalam hal ini

$$dE = d \sum_j \epsilon_j N_j = \sum_j \epsilon_j dN_j + \sum_j N_j d\epsilon_j.$$
 (14.23)

Suku pertama pada ruas paling kanan Persamaan (14.23) menyatakan kerja yang dilakukan sistem, di mana perubahan volume akan mengubah tingkat-tingkat energi sistem. Dengan sendirinya $d\epsilon_j$ pada tingkat energi ϵ_j akan

berubah. Sedangkan suku kedua terkait dari perubahan susunan partikel pada masing-masing tingkat energi dan hal ini dapat terjadi karena adanya asupan panas. Perbandingan Persamaan (14.23) dengan Persamaan (14.22) akan memberikan

$$\sum_j N_j d\epsilon_j = -pdV \quad (14.24)$$

dan

$$\sum_j \epsilon_j dN_j = dQ. \quad (14.25)$$

Saat kondisi kesetimbangan tercapai di mana tidak lagi terdapat perubahan volume, substitusi Persamaan (14.25) ke dalam Persamaan (14.4) melalui Persamaan (14.23) akan memberikan

$$d \ln \mathcal{W} + \alpha dN + \beta dQ = 0. \quad (14.26)$$

Dengan menerapkan syarat bahwa jumlah partikel dalam sistem adalah tetap akan diperoleh bahwa

$$d \ln \mathcal{W} = -\beta dQ. \quad (14.27)$$

Selanjutnya dengan menggunakan hubungan bahwa

$$S = k \ln \Omega, \quad (14.28)$$

dan untuk sistem dengan jumlah partikel banyak sehingga

$$\Omega \approx \mathcal{W}, \quad (14.29)$$

serta

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (14.30)$$

maka dapat diperoleh bahwa

$$\beta = -\frac{1}{kT}. \quad (14.31)$$

14.5 Ruang fasa enam dimensi

Suatu elemen ruang fasa enam dimensi $d\Gamma$ didefinisikan melalui relasi (Pointon, 1967) dalam bentuk

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (14.32)$$

Dalam Persamaan (14.32) terdapat elemen volume dalam ruang momentum dan elemen volume dalam ruang koordinat. Pertama-tama, misalkan bahwa volume dalam ruang momentum terletak antara dua nilai momentum, yaitu p dan $p + dp$. Bila momentum total dinyatakan dalam koordinat polar (p, θ, φ) maka elemen dari ruang momentum dengan rentang koordinat antara p sampai $p + dp$, antara θ sampai $\theta + d\theta$, dan antara φ sampai $\varphi + d\varphi$ adalah

$$dV_p = (dp)(p d\theta)(p \sin \theta d\varphi) = p^2 \sin \theta d\theta d\varphi dp. \quad (14.33)$$

Dengan cara yang sama apabila posisi terletak rentang koordinat antara x sampai $x + dx$, antara y sampai $y + dy$, dan antara z sampai $z + dz$, maka elemen ruang koordinat tak lain adalah

$$dV = (dx)(dy)(dz) = dx dy dz. \quad (14.34)$$

Dengan demikian volume dalam ruang fasa yang berkorespondensi dengan momentum dalam rentang koordinat antara p sampai $p + dp$, antara θ sampai $\theta + d\theta$, dan antara φ sampai $\varphi + d\varphi$ dan posisi dalam rentang koordinat antara x sampai $x + dx$, antara y sampai $y + dy$, dan antara z sampai $z + dz$ adalah

$$d\Gamma = dx dy dz p^2 \sin \theta d\theta d\varphi dp. \quad (14.35)$$

Volume ruang momentum ΔV_p yang terletak antara p dan $p + dp$ dan tidak lagi bergantung arah diperoleh dengan melakukan integrasi Persamaan (14.33) terhadap seluruh nilai θ dan φ , yaitu

$$\Delta V_p = p^2 dp \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi p^2 dp, \quad (14.36)$$

yang tak lain adalah volume dari kulit bola antara p dan $p + dp$.

Dengan demikian volume dalam ruang fasa $\Delta\Gamma$ yang terkait dengan ΔV_p dalam ruang momentum dan volume V dalam ruang koordinat diberikan oleh

$$\Delta\Gamma = 4\pi p^2 dp \int_V dx dy dz = 4\pi p^2 dp V. \quad (14.37)$$

Dengan menggunakan hubungan antara momentum dan kecepatan ($p_i = mv_i, i = x, y, z$), elemen volume dalam ruang fasa $\Delta\Gamma$ untuk rentang kecepatan antara v_x sampai $v_x + dv_x$, antara v_y sampai $v_y + dv_y$, dan antara v_z sampai $v_z + dv_z$ dapat dituliskan dalam bentuk

$$d\Gamma = dx dy dz \, m^3 dv_x dv_y dv_z \Rightarrow \Delta\Gamma = m^3 dv_x dv_y dv_z V. \quad (14.38)$$

Baik dengan menggunakan hubungan $p = mv$ dan $dp = m dv$ dalam Persamaan (14.37) atau $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$ dalam Persamaan (14.38) dapat diperoleh hubungan

$$\Delta\Gamma = m^3 4\pi v^2 dv V. \quad (14.39)$$

Selanjutnya adalah bagaimana mendefinisikan elemen ruang fasa dalam rentang energi kinetik antara ϵ sampai $\epsilon + d\epsilon$. Dengan menggunakan hubungan antara momentum dan energi kinetik melalui $p = \sqrt{2m\epsilon}$ sehingga $dp = \sqrt{m/(2\epsilon)} d\epsilon$, diperoleh

$$\Delta\Gamma = 4\pi 2m\epsilon \sqrt{m/(2\epsilon)} V = 2\pi(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon V. \quad (14.40)$$

14.6 Degenerasi dalam volume ruang fasa

Degenerasi atau jumlah keadaan energi pada suatu tingkat energi ϵ_j , yaitu g_j dapat diungkapkan sebagai fungsi dari ϵ_j , di mana umumnya suatu tingkat energi memiliki energi antara ϵ_j sampai $\epsilon_j + d\epsilon_j$. Dengan menggunakan asumsi bahwa volume ruang fasa yang sama akan memberikan jumlah keadaan energi, yang diperbolehkan, yang sama pula. Asumsi ini dapat dijustifikasi dalam kasus mekanika kuantum, misalnya pada contoh partikel dalam kotak. Bila terdapat B keadaan energi tiap satuan volume ruang fasa sehingga sebuah elemen ruang fasa $d\Gamma$ akan mengandung $B d\Gamma$ keadaan energi. Degenerasi dari tingkat energi j tak lain adalah

$$g_j = B(\Delta\Gamma)_j, \quad (14.41)$$

dengan $(\Delta\Gamma)_j$ adalah volume dari ruang fasa enam dimensi yang terletak dalam rentang energi antara ϵ_j sampai $\epsilon_j + d\epsilon_j$ dan dalam volume koordinat V dalam sistem.

Dengan menggunakan Persamaan (14.40) untuk tingkat energi j Persamaan (14.41) dapat dituliskan menjadi

$$g_j \equiv BV 2\pi(2m)^{3/2} \epsilon_j^{1/2} d\epsilon_j \quad (14.42)$$

14.7 Teori kinetik gas dan β

Teori kinetik gas menyatakan bahwa energi rata-rata tiap partikel gas adalah

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT, \quad (14.43)$$

dengan $k = R/N_A$ adalah konstanta Boltzmann, R adalah konstanta gas universal, dan N_A adalah bilangan Avogadro. Dengan menggunakan energi sistem adalah $E = \sum_j N_j \epsilon_j$ dan jumlah partikel adalah $N = \sum_j N_j$, maka dengan menggunakan Persamaan (14.7) dapat dituliskan bahwa

$$E = \sum_j (g_j e^{\alpha + \beta \epsilon_j}) (\epsilon_j) \quad (14.44)$$

dan

$$N = \sum_j (g_j e^{\alpha + \beta \epsilon_j}). \quad (14.45)$$

Dengan demikian rata-rata energi tiap partikel adalah

$$\bar{\epsilon} = \frac{E}{N} = \frac{\sum_j \epsilon_j g_j e^{\alpha + \beta \epsilon_j}}{\sum_j g_j e^{\alpha + \beta \epsilon_j}} = \frac{\sum_j \epsilon_j g_j e^{\beta \epsilon_j}}{\sum_j g_j e^{\beta \epsilon_j}}. \quad (14.46)$$

Kemudian dengan menggunakan rumusan untuk g_j sebagai fungsi dari ϵ_j dalam Persamaan (14.41) maka dapat diperoleh bahwa

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^\infty \epsilon_j (BV 2\pi (2m)^{3/2} \epsilon_j^{1/2} d\epsilon_j) e^{\beta \epsilon_j}}{\int_0^\infty (BV 2\pi (2m)^{3/2} \epsilon_j^{1/2} d\epsilon_j) e^{\beta \epsilon_j}} = \frac{\int_0^\infty \epsilon_j^{3/2} e^{\beta \epsilon_j} d\epsilon_j}{\int_0^\infty \epsilon_j^{1/2} e^{\beta \epsilon_j} d\epsilon_j} \quad (14.47)$$

dengan mengganti penjumlahan menjadi integral terhadap semua nilai energi yang mungkin. Kemudian dengan mengingat bahwa kuantitas β adalah lebih kecil dari nol, maka integral parsial akan memberikan

$$\int_0^\infty \epsilon_j^{3/2} e^{\beta \epsilon_j} d\epsilon_j = -\frac{3}{2\beta} \int_0^\infty \epsilon_j^{1/2} e^{\beta \epsilon_j} d\epsilon_j \quad (14.48)$$

sehingga Persamaan (14.47) akan menjadi

$$\bar{\epsilon} = -\frac{3}{2\beta}. \quad (14.49)$$

Dengan membandingkan Persamaan (14.49) dengan Persamaan (14.43) dapat diperoleh bahwa

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

seperti dalam Persamaan(14.31).

14.8 Pengali α

Secara umum, pengali α tidak bernilai sama untuk ketiga statistik, melainkan bergantung dari pada kasus yang ditinjau. Berikut ini akan dibahas dengan menggunakan statistik MB. Bila dituliskan bahwa

$$A = e^\alpha \quad (14.50)$$

maka Persamaan (14.7) akan menjadi

$$N_j = A g_j e^{\beta \epsilon_j} \quad (14.51)$$

dan jumlah total partikel adalah

$$N = A \sum_j g_j e^{\beta \epsilon_j} \quad (14.52)$$

sehingga

$$A = \frac{N}{\sum_j g_j e^{\beta \epsilon_j}}. \quad (14.53)$$

Dengan menggunakan hasil dari Persamaan (14.41) maka

$$A = \frac{N}{\int_0^\infty (BV \ 2\pi(2m)^{3/2} \epsilon_j^{1/2} d\epsilon_j) e^{\beta \epsilon_j}}, \quad (14.54)$$

yang kembali diperoleh dengan mengganti penjumlahan dengan integrasi untuk semua nilai energi yang mungkin. Kemudian dengan menggunakan integral fungsi Γ , yaitu

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{-x} x^n dx, \quad (14.55)$$

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n), \quad (14.56)$$

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad (14.57)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{1}, \quad (14.58)$$

dan dengan $x \equiv -\beta\epsilon$, maka

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \epsilon_j^{1/2} e^{\beta\epsilon_j} d\epsilon_j &= (-\beta)^{-1/2} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx \\ &= (-\beta)^{-1/2} \Gamma(3/2) = (-\beta)^{-1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \end{aligned} \quad (14.59)$$

Dengan demikian

$$A = \frac{N}{BV(-2\pi m/\beta)^{3/2}} = \frac{N}{BV(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (14.60)$$

dan

$$\alpha = \ln A = \ln \left[\frac{N}{BV(2\pi mkT)^{3/2}} \right]. \quad (14.61)$$

Untuk gas BE akan diperoleh bahwa

$$A = \frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (14.62)$$

atau

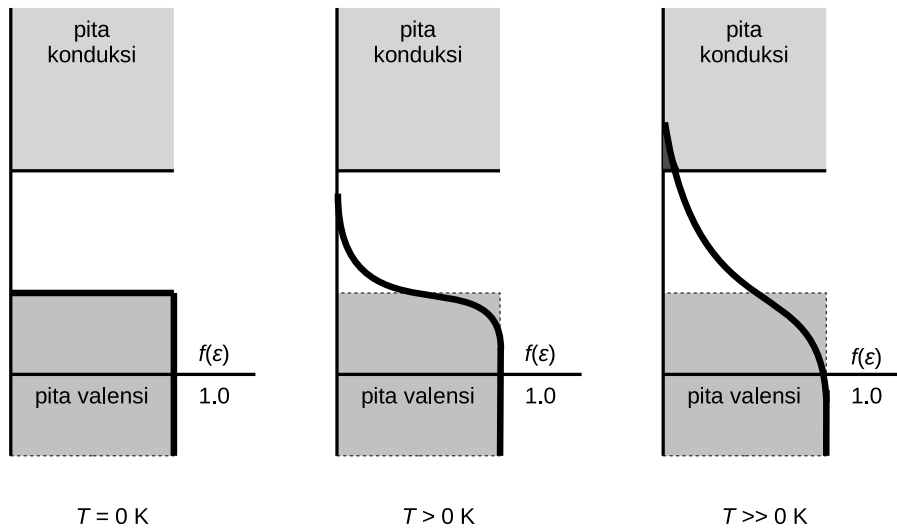
$$\alpha = \ln A = \ln \left[\frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \right], \quad (14.63)$$

di mana dalam hal ini degenerasi, atau lebih tepatnya jumlah keadaan energi yang menempati elemen ruang fasa enam dimensi didefinisikan sebagai

$$g = \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (14.64)$$

Sedangkan dalam statistik FD maka α akan terkait dengan apa yang dikenal sebagai energi Fermi ϵ_F , yaitu lewat hubungan

$$\alpha = \frac{\epsilon_F}{kT}. \quad (14.65)$$



Gambar 14.1: Ilustrasi band gap dan energi Fermi pada semikonduktor.

Catatan 15

Energi Bebas Helmholtz

Dengan mengetahui temperatur dan entropi suatu sistem dalam deskripsi statistiknya ada gunanya pula untuk mengaitkan fungsi termodinamika lain dengan sifat-sifat statistik. Dalam hal ini, misalnya saja adala energi bebas Helmholtz F sistem yang didefinisikan sebagai

15.1 Energy bebas Helmholtz

$$F = E - TS. \quad (15.1)$$

Bila suatu sistem mengalami perubahan kecil keadaannya pada temperatur tetap sehingga energinya berubah dari E menjadi $E + dE$ dan entropinya berubah dari S menjadi $S + dS$, maka perubahan energi bebas Helmholtznya menjadi

$$dF = dE - TdS. \quad (15.2)$$

Dari hukum pertama dan kedua termodinamika dapat dituliskan bahwa

$$Tds \geq dE + dW, \quad (15.3)$$

di mana dW adala kerja yang dilakukan oleh sistem terhadap lingkungannya dan tanda sama dengan berlaku hanya untuk proses termodinamika reversibel. Dengan mengabungkan Persamaan (15.2) dan (15.3) dapat diperoleh ketidak-samaan

$$dF \leq -dW. \quad (15.4)$$

Selama terjadinya perubahan, energi bebas F akan berkurang sejumlah sama atau lebih besar dari kerja yang dilakukan oleh sistem. Bila tidak ada kerja yang dilakukan ($dW = 0$) setiap perubahan isothermal dalam energi bebas akan kurang dari atau sama dengan nol. Keadaan setimbang sistem dalam kondisi ini berada pada keadaan di mana energi bebas telah berkurang sampai nilai minimumnya karena perubahan parameter dari sistem akan memberikan perubahan energi bebas sebesar

$$dF = 0 \quad (15.5)$$

dan tidak ada kerja yang dilakukan sistem.

Saat temperatur sistem bernilai tetap, penerapan Persamaan (15.5) akan memperbolehkan keadaan kesetimbangan sistem ditentukan bila energi bebas diketahui bentuknya dalam berbagai parameter termodinamika.

15.2 Ekspansi reversibel

Kegunaan dari diketahuinya energi bebas terkait pula dengan hubungannya dengan fungsi termodinamika lainnya dari sistem. Sebagai contoh, misalnya sebuah perubahan reversibel sistem berlangsung dengan perubahan dT dan kerja yang dilakukan hanya merupakan ekspansi sehingga volumenya bertambah sebesar dV . Kerja yang dilakukan sistem adalah pdV dengan p adalah tekanan sistem. Pertidaksamaan (15.3) akan menjadi persamaan untuk proses reversible sehingga

$$TdS = dE + dW. \quad (15.6)$$

Dengan nilai TdS ini dan bahwa temperatur boleh berubah maka perubahan energi bebas F dapat diperoleh dari Persamaan (15.1), yaitu

$$dF = dE - TdS - SdT = dE - (dE + pdV) - SdT = -pdV - SdT. \quad (15.7)$$

Dari Persamaan (15.7) dapat diperoleh bahwa

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (15.8)$$

dan

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (15.9)$$

Persamaan (15.8) akan berguna saat mencari persamaan keadaan sistem yang akan memberikan tekanan sistem dalam fungsi volume dan temperatur sistem. Salah satu contoh persamaan keadaan misalnya untuk gas ideal adalah $pV = NRT$.

15.3 Energi sebagai fungsi dari energi bebas

Substitusi Persamaan (15.9) ke dalam Persamaan (15.1) akan memberikan

$$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (15.10)$$

Selanjutnya dapat diperoleh bahwa

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V \quad (15.11)$$

$$\equiv \left[\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \right]_V, \quad (15.12)$$

dengan $\beta = -1/kT$ (di mana $\partial\beta = \partial T/kT^2$).

15.4 C_V dari E

Dengan menggunakan definisi dari C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (15.13)$$

dapat diperoleh

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (15.14)$$

atau

$$C_V = -k\beta^2 \left[\frac{\partial^2(\beta F)}{\partial \beta^2} \right]_V. \quad (15.15)$$

Dengan menggunakan pengetahuan mengenai distribusi statistik sistem, energi bebas dapat ditentukan dalam representasi statis tik.

Catatan 16

Fungsi Partisi Boltzmann

Peluang termodinamika untuk keadaan makro yang paling sering muncul \mathcal{W}_{\max} pada sistem gas sempurna memiliki bentuk

$$\ln \mathcal{W}_{\max} = N \ln \left(\frac{N}{A} \right) + \frac{E}{kT}. \quad (16.1)$$

Suatu kuantitas Z , yang nantinya akan disebut sebagai fungsi partisi, diperkenalkan sebagai pengganti suku N/A .

16.1 Fungsi partisi Boltzmann

Kuantitas Z didefinisikan sebagai

$$Z = \frac{N}{A}. \quad (16.2)$$

Dengan menggunakan Persamaan (14.7) dan (14.50) yang disubstitusikan ke Persamaan (16.2) akan diperoleh

$$Z = \frac{\sum_j g_j e^{(\alpha - \epsilon_j/kT)}}{e^\alpha} = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} \quad (16.3)$$

yang disebut sebagai fungsi partisi Boltzmann atau fungsi partisi, untuk suatu partikel dalam suatu sistem. Istilah ini digunakan karena dalam ekspresi Z , suku-suku dalam penjumlahan di atas menentukan bagaimana partikel-partikel dalam sistem terdistribusi atau terpartisi di antara berbagai tingkat-tingkat energi.

Selain dalam bentuk Persamaan (16.3) fungsi partisi dapat pula diungkapkan untuk keadaan-keadaan energi yang ada secara individual. Bila energi dari keadaan energi i adalah ϵ_i , dan karena degenerasi dari suatu keadaan energi adalah 1, maka

$$Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (16.4)$$

(Dikarenakan terdapat kemungkinan untuk menuliskan Z dalam bentuk ini, Z kadang dirujuk sebagai jumlah meliputi seluruh keadaan energi atau jumlah keadaan energi bagi suatu sistem. Lambang Z diambil dari ekspresi ekuivalen dalam bahasa Jerman Zustandsomme.)

Fungsi partisi yang diperoleh baik dari Persamaan (16.3) maupun Persamaan (16.4) adalah bukan besaran termodinamika yang terukur atau dapat diukur secara umum, ataupun muncul dalam persamaan termodinamika yang wajar. Tetapi, hasil tersebut merupakan suatu jembatan yang penting antara ekspresi statistik untuk suatu keadaan energi suatu sistem dengan fungsi-fungsi termodinamika terkait, yang akan ditunjukkan kemudian.

16.2 Fungsi partisi dan energi bebas Helmholtz

Dengan menggunakan definisi dari fungsi partisi dalam Persamaan (16.2) ke dalam Persamaan (16.1), asumsi $\mathcal{W}_{\max} \approx \Omega$, dan kaitan antara entropi S dan Ω maka

$$S = Nk \ln Z + \frac{E}{T}. \quad (16.5)$$

(Boltzmann mendefinisikan bahwa $S = k \ln \mathcal{W}_{\max}$ sedangkan Planck menggunakan $S = k \ln \Omega$. Untuk sistem dengan jumlah keadaan mikro yang banyak kedua ungkapan tersebut hampir tidak memiliki perbedaan, akan tetapi apabila terdapat perbedaan maka ekspresi yang diungkapkan oleh Planck adalah yang lebih tepat.)

Dengan menggunakan Persamaan (15.1) maka dapat diperoleh bahwa

$$F = -NKT \ln Z. \quad (16.6)$$

Dengan demikian besaran-besaran lain seperti energi E , tekanan p , dan kapasitas panas C_V dapat diperoleh.

16.3 Energi sistem dan fungsi partisi

Dengan menggunakan Persamaan (15.11) atau melalui energi rata-rata dapat diperoleh kaitan antara E dan Z . Energi rata-rata setiap partikel diperoleh lewat

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon} &= \frac{E}{N} = \frac{\sum_j n_j \epsilon_j}{\sum_j n_j} \\ &= \frac{\sum_j g_j \epsilon_j e^{\alpha - \epsilon_j/kT}}{\sum_j g_j e^{\alpha - \epsilon_j/kT}} = \frac{\sum_j g_j \epsilon_j e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}} \\ &= \frac{\sum_j g_j \epsilon_j e^{-\epsilon_j/kT}}{Z}.\end{aligned}$$

Dengan menggunakan Persamaan (16.3) dapat diturunkan bahwa

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum_j g_j \epsilon_j e^{-\epsilon_j/kT} \quad (16.7)$$

sehingga

$$\bar{\epsilon} = \frac{kT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V}{Z} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V. \quad (16.8)$$

Kemudian dengan menggunakan $E = N\bar{\epsilon}$ dapat diperoleh bahwa

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V \quad (16.9)$$

16.4 Entropi dan fungsi partisi

Dengan melakukan substitusi Persamaan (16.9) ke dalam Persamaan (16.5) dapat diperoleh

$$S = Nk \left[\ln Z + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \beta}\right)_V \right] \quad (16.10)$$

yang menunjukkan bahwa entropi S dapat dihitung hanya dengan memanfaatkan informasi mengenai fungsi partisi Z .

16.5 Energi bebas tiap partikel

Persamaan (16.6) dapat diubah bentuknya menjadi

$$Z = e^{-F/NkT} \quad (16.11)$$

di mana dengan $f = F/N$ yang menyatakan energi bebas tiap partikel maka fungsi partisi untuk tiap keadaan energi bagi partikel dalam sistem dapat dituliskan menjadi

$$Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} = e^{-f/kT}. \quad (16.12)$$

16.6 Kapasitas panas spesifik pada volume tetap

Dengan menggunakan definisi dari Persamaan (15.13) dapat diperoleh bahwa

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = NK \left(2T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} + T^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right) \quad (16.13)$$

16.7 Tekanan sistem

Tekanan dapat diperoleh dari Persamaan (15.8) dan Persamaan (16.6)

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (16.14)$$

Catatan 17

Gas Ideal Monoatomik

Suatu gas ideal yang terdiri dari N molekul identik yang masing-masing bermassa m . Molekul-molekul gas tak-terbedakan dan jumlah molekul dalam tiap keadaan energi yang mungkin, kecuali pada temperatur amat rendah sehingga semua gas mencair, adalah amat kecil. Statistik yang cocok adalah statistik klasik.

Langkah pertama adalah menghitung fungsi partisi dari sistem ini, sebagaimana telah diungkapkan dalam Persamaan (16.3), yaitu

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

17.1 Tingkat energi makro

Untuk memperoleh fungsi partisi diperlukan informasi mengenai energi ϵ_j dan degenerasi g_j pada tiap tingkat energi j . Di sini diasumsikan bahwa molekul-molekul tidak berinteraksi kecuali saat saling bertumbukan secara instan, sehingga tiap molekul dapat dianggap sebagai partikel bebas dan memiliki susunan tingkat energi yang sama sebagaimana sebuah partikel dalam kotak. Dengan menggunakan mekanika kuantum dapat diperoleh bahwa tingkat energi partikel dalam kotak adalah

$$\epsilon_j = \frac{n_j^2 h^2 V^{-2/3}}{8m}, \quad (17.1)$$

di mana $n_j^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, dan n_x, n_y, n_z adalah bilangan bulat yang masing-masing dapat bernilai 1, 2, 3,

Degenerasi masing-masing tingkat energi atau jumlah keadaan energi dalam tiap tingkat energi dapat dengan mudah dihitung apabila bilangan kuantum

bernilai kecil. Dalam banyak contoh, sayangnya, tingkat-tingkat energi suatu asembli berjarak amat rapat dibandingkan dengan nilai energi tingkat energi itu sendiri. Dengan demikian tingkat-tingkat energi dapat dikelompokkan menjadi suatu grup dengan lebar energi $\Delta\epsilon_j$ untuk tingkat-tingkat energi yang memiliki yang energi antara ϵ_j dan $\epsilon_j + \Delta\epsilon_j$. Setiap grup ini dirujuk sebagai tingkat energi makro.

Nyatakan bahwa \mathcal{G}_j merepresentasikan jumlah total keadaan energi yang mungkin dalam tingkat energi sampai dan termasuk yang memiliki energi ϵ_j . Jumlah keadaan energi yang mungkin $\Delta\mathcal{G}_j$ dalam tingkat energi makro tersebut adalah sama dengan jumlah keadaan-keadaan energi dalam semua tingkat energi yang termasuk ke dalam tingkat energi makro tersebut. Jadi, $\Delta\mathcal{G}_j$ tak lain adalah degenerasi dari tingkat energi makro, di mana degenerasi ini muncul karena terjadinya pengelompokan sejumlah besar tingkat-tingkat energi, akan tetapi g_j ditetapkan dari sifat alami asembli.

17.2 Degenerasi tingkat energi makro

Bayangkan bilangan kuantum n_x , n_y , n_z merupakan label tiga buah sumbu yang saling tegak lurus. Setiap kombinasi tiga angka n_x , n_y , n_z akan mendefinisikan sebuah titik dalam ruang- n . Setiap titik seperti itu terkait dengan suatu keadaan energi yang mungkin, memberikan nilai bilangan kuantum positif. Dapat diambil bahwa setiap titik terdapat dalam kubus dengan panjang rusuk dalam satuan panjang sehingga volumenya adalah satu.

Bilangan kuantum n_j berkaitan dengan sebuah vektor dalam ruang- n yang dihitung dari pusat koordinat ke setiap titik, karena $n_j^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. Dalam sistem, dengan volume yang diberikan, energi hanya bergantung dari n_j , sehingga semua keadaan energi dengan energi yang sama berada pada permukaan bola dengan jari-jari n_j dari pusat koordinat. Karena n_x , n_y , n_z semua bernilai positif, dan terdapat satu titik setiap satuan volume dalam ruang- n , maka jumlah total \mathcal{G}_j dari semua keadaan energi yang mungkin, dalam semua tingkat energi sampai dan termasuk yang memiliki energi ϵ_j , adalah sama dengan volume satu oktan dari bola dengan jari-jari n_j , yaitu

$$\mathcal{G}_j = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3}\pi n_j^3 = \frac{\pi}{6}n_j^3. \quad (17.2)$$

Kulit bola sudah tentu akan memotong beberapa sel satuan sehingga tidak jelas apakah titik yang merepresentasikan suatu keadaan energi terdapat di dalam atau di luar permukaan bola. Akan tetapi, untuk nilai n_j besar, yang merupakan kasus kebanyakan molekul-molekul suatu gas pada temperatur umum, ketidakpastian ini menjadi dapat diabaikan karena kecil.

Selanjutnya, jumlah keadaan energi dalam tingkat keadaan makro yang memiliki energi antara ϵ_j dan $\epsilon_j + \Delta\epsilon_j$, atau degenerasi tingkat energi makro $\Delta\mathcal{G}_j$ adalah

$$\Delta\mathcal{G}_j = \frac{\pi}{6} \times 3n_j^2 \Delta n_j = \frac{\pi}{2} n_j^2 \Delta n_j. \quad (17.3)$$

Secara geometri, nilai ini terkait dengan jumlah titik-titik dalam suatu kulit bola dengan jari-jari n_j dan tebal Δn_j . Dengan melihat bentuk dalam Persamaan (17.3), degenerasi akan meningkat dengan pertambahan n_j secara kuadratik untuk harga Δn_j yang sama.

17.3 Fungsi partisi sistem

Dengan demikian fungsi partisi sistem dapat dituliskan sebagai

$$Z = \sum_j \Delta\mathcal{G}_j e^{-\epsilon_j/kT}, \quad (17.4)$$

di mana dengan menggunakan Persamaan (17.3) dan (17.1) akan menjadi

$$Z = \frac{\pi}{2} \sum_j n_j^2 \exp \left[- \left(\frac{h^2 V^{-2/3}}{8mkT} \right) n_j^2 \right] \Delta n_j. \quad (17.5)$$

Dengan

$$f(n_j) = n_j^2 \exp \left[- \left(\frac{h^2 V^{-2/3}}{8mkT} \right) n_j^2 \right] \quad (17.6)$$

maka $f(n_j)\Delta n_j$ tak lain adalah luas di bawah kurva dari grafik $f(n_j)$ terhadap n_j . Nilai Z terkait dengan jumlah seluruh luas seperti itu untuk seluruh nilai n_j dari $j = 1$ sampai $j = \infty$ karena tidak terdapat batas atas untuk nilai yang diperbolehkan bagi n_j .

Untuk suatu aproksimasi yang baik, jumlah dalam Persamaan (17.5) sama dengan luas di bawah kurva kontinu yang melewati puncak nilai-nilai $f(n_j)$, antara batas 0 dan ∞ adalah

$$Z = \frac{\pi}{2} \int_0^\infty n_j^2 \exp \left[- \left(\frac{h^2 V^{-2/3}}{8mkT} \right) n_j^2 \right] dn_j. \quad (17.7)$$

Dengan menggunakan tabel integral tentu dapat diperoleh bahwa

$$Z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (17.8)$$

Hasil dalam Persamaan (17.8) ini akan dapat digunakan untuk mencari besaran-besaran termodinamika. Atau lebih umum apabila digunakan

$$\ln Z = \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right). \quad (17.9)$$

17.4 Persamaan keadaan dan besaran-besaran termodinamika

Dengan menggunakan Persamaan (15.8) dan (16.6) dapat diperoleh bahwa

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left[\frac{\partial}{\partial V} (-NkT \ln Z) \right]_T \\ &= NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}, \end{aligned} \quad (17.10)$$

yang tak lain adalah persamaan keadaan untuk gas ideal. Kemudian dengan menggunakan Persamaan (15.11)

$$\begin{aligned} U = E &= -T^2 \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-NkT \ln Z}{T} \right) \right]_V \\ &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{h^2}{2\pi mkT} \cdot \frac{2\pi mk}{h^2} \right) \\ &= \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT, \end{aligned} \quad (17.11)$$

yang juga cocok dengan hasil teori kinetik untuk gas monoatomik dengan tiga derajat kebebasan.

Kapasitas panas pada volume tetap pun dapat diperoleh melalui

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR \quad (17.12)$$

dan juga kapasitas spesifik molal

$$c_V = \frac{C_V}{n} = \frac{3}{2} R. \quad (17.13)$$

Catatan 18

Distribusi Laju Molekular

Sebagaimana penurunan dalam Bab Gas Ideal Monoatomik di sini, di mana digunakan pula statistik klasik, tetap digunakan tingkat energi makro.

18.1 Bilangan okupasi rata-rata tingkat energi makro

Distribusi akan dinyatakan dalam bilangan okupasi rata-rata suatu tingkat energi makro, yang meliputi suatu rentang energi antara ϵ_j sampai $\epsilon_j + \Delta\epsilon_j$.

Variabel \mathcal{N} menyatakan jumlah molekul yang memiliki energi sampai dan termasuk berenergi ϵ_j . Rata-rata jumlah molekul yang termasuk ke dalam tingkat energi makro atau rata-rata bilangan okupasi tingkat energi makro tersebut adalah $\Delta\mathcal{N}_j$. Kuantitas $\Delta\mathcal{N}_j$ dan $\Delta\mathcal{G}_j$ terkait dengan bilangan okupasi rata-rata suatu tingkat energi \bar{N}_j dan degenerasi suatu tingkat energi tunggal g_j . Untuk kedua fungsi distribusi, baik Maxwell-Boltzmann maupun klasik, memiliki bentuk

$$\Delta\mathcal{N}_j = \frac{N}{Z} \Delta\mathcal{G}_j e^{-\epsilon_j/kT}. \quad (18.1)$$

Dengan menggunakan

$$\begin{aligned} \epsilon_j &= \frac{n_j^2 h^2 V^{-2/3}}{8m} = \frac{1}{2} m v_j^2 \\ \Rightarrow n_j^2 &= \frac{4m^2 v_j^2}{h^2 V^{-2/3}} \Rightarrow n_j = \frac{2m v_j}{h V^{-1/3}} \\ &\Rightarrow \Delta n_j = \frac{2m}{h V^{-1/3}} \Delta v_j. \end{aligned}$$

$$\Delta \mathcal{G}_j = \frac{\pi}{2} n_j^2 \Delta n_j = \frac{\pi}{2} \left(\frac{4m^2 v_j^2}{h^2 V^{-2/3}} \right) \left(\frac{2m}{h V^{-1/3}} \Delta v_j \right) = \frac{4\pi m^3 V}{h^3} v_j^2 \Delta v_j. \quad (18.2)$$

Dengan menghilangkan indeks j pada Persamaan (18.2) di atas dan memberikan indeks v dapat dituliskan

$$\Delta \mathcal{G}_v = \frac{4\pi m^3 V}{h^3} v^2 \Delta v. \quad (18.3)$$

Gunakan hasil dalam Persamaan (18.3) ke dalam Persamaan (18.1) dan hasil untuk Z dari Persamaan (17.8) sehingga

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{N}_j &= \frac{N}{Z} \Delta \mathcal{G}_j e^{-\epsilon/kT} \\ \Rightarrow \Delta \mathcal{N}_v &= \frac{N}{V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}} \left(\frac{4\pi m^3 V}{h^3} v^2 \Delta v \right) e^{-mv^2/2kT} \\ &= \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \Delta v. \end{aligned} \quad (18.4)$$

Kuantitas \mathcal{N}_v merepresentasikan rata-rata total jumlah molekul yang memiliki laju sampai dan termasuk v , dan $\Delta \mathcal{N}_v$ adalah rata-rata jumlah dengan laju antara v dan $v + \Delta v$.

Persamaan (18.4) disebut sebagai fungsi distribusi laju Maxwell-Boltzmann.

18.2 Laju yang paling mungkin

Laju yang paling mungkin v_m untuk molekul-molekul yang memiliki laju antara v dan $v + \Delta v$ dapat diperoleh dengan mencari nilai maksimum dari (18.4) dengan hanya memperhatikan

$$\frac{d}{dv} \left(v^2 e^{-mv^2/2kT} \right) = 0$$

yang akan memberikan hasil

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (18.5)$$

Dengan demikian Persamaan (18.4) dapat dituliskan dalam bentuk yang lebih kompak, dengan menggunakan v_m , yaitu

$$\frac{\Delta \mathcal{N}_v}{\Delta v} = \frac{4N}{\sqrt{\pi} v_m^3} v^2 e^{-v^2/v_m^2}. \quad (18.6)$$

Fungsi distribusi laju ini bergantung terhadap temperatur T melalui kuantitas v_m .

18.3 Laju rata-rata

Laju rata-rata diperoleh melalui

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum v \Delta \mathcal{N}_v.$$

Dengan menggunakan Persamaan (18.6) dan melakukan aproksimasi jumlah dengan integral dapat diperoleh bahwa

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi} v_m^3} \int_0^\infty v^3 e^{-v^2/v_m^2} dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_m = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (18.7)$$

18.4 Laju rms

Dengan menggunakan cara yang sama untuk mencari \bar{v} dapat dicari v_{rms} , yaitu

$$\begin{aligned} v_{\text{rms}} &= \sqrt{\bar{v^2}} = \left(\frac{1}{N} \sum v^2 \Delta \mathcal{N}_v \right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{4}{\sqrt{\pi} v_m^3} \int_0^\infty v^4 e^{-v^2/v_m^2} dv \right)^{1/2} = \frac{3}{2} v_m = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \end{aligned} \quad (18.8)$$

18.5 Perbandingan ketiga laju

Dengan melihat Persamaan (18.5), (18.7), dan (18.8) dapat dituliskan bahwa

$$v_m : \bar{v} : v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1 : 1.128 : 1.224. \quad (18.9)$$

18.6 Ekipartisi energi

Bila energi partikel-partikel dalam suatu sistem terbuat dari suku-suku kuadratik dalam koordinat posisi dan momentum partikel, maka untuk setiap suku kuadratik, kontribusinya kepada energi rata-rata akan berbentuk $\frac{1}{2}kT$ di mana T adalah temperatur dari sistem.

Catatan 19

Paradoks Gibb

Bab ini akan menceritakan bagaimana entropi bertambah setelah dua jenis gas yang semula terpisahkan oleh dinding diatermal dicampurkan. Pertambahan entropi ini sayangnya juga terjadi saat kedua jenis gas merupakan jenis gas yang sama, yang menjadikannya suatu paradoks yang dikenal sebagai paradoks Gibb.

19.1 Fungsi partisi

Secara umum, degenerasi pada setiap tingkat energi ϵ_j , yaitu g_j , dapat diungkapkan dalam bentuk kontinu di ruang- Γ menjadi

$$g_j \equiv \frac{d\Gamma}{h^3} \quad (19.1)$$

sehingga fungsi partisi dapat dituliskan menjadi

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} \equiv \int e^{-\epsilon/kT} \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (19.2)$$

Elemen ruang fasa enam-dimensi $d\Gamma$ terdiri dari tiga elemen ruang spasial dan tiga elemen ruang momentum, yaitu

$$d\Gamma = (dV)(dV_p) = (dxdydz)(dp_x dp_y dp_z). \quad (19.3)$$

Suku pertama dalam ruas paling kanan pada Persamaan (19.2), yaitu $e^{-\epsilon/kT}$ merupakan fungsi dari energi, dengan demikian elemen ruang fasa enam-dimensi $d\Gamma$ dalam Persamaan (19.3) harus pula dirumuskan dalam variabel energi ϵ .

Untuk partikel-partikel gas yang bebas bergerak tanpa pengaruh suatu medan maka energinya hanya merupakan energi kinetik sehingga

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}. \quad (19.4)$$

Oleh karena itu elemen ruang momentum $dV_p = dp_x dp_y dp_z$ dalam Persamaan (19.3) harus dirumuskan dalam momentum total p dan bukan dalam p_x , p_y , dan p_z . Dengan mengingat bentuk bahwa $dx dy dz$ dalam sistem koordinat kartesian memiliki representasi $r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ dalam sistem koordinat bola maka dengan cara yang sama dapat diperoleh

$$dV_p = dp_x dp_y dp_z = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (19.5)$$

Dan karena energi dalam Persamaan (19.4) hanya bergantung dari p dan tidak θ dan φ maka Persamaan (19.5) dapat diungkapkan dalam bentuk

$$dV_p = p^2 dp \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi p^2 dp. \quad (19.6)$$

Ungkapan untuk dp dapat diperoleh dari $d\epsilon$ dengan menurunkan Persamaan (19.4) terhadap ϵ sehingga diperoleh

$$\frac{d\epsilon}{dp} = \frac{p}{m} = \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{m} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}} \Rightarrow dp = \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}} d\epsilon. \quad (19.7)$$

Dengan demikian Persamaan (19.6) akan menjadi

$$dV_p = 4\pi p^2 dp = 4\pi(2m\epsilon) \left(\sqrt{\frac{m}{2\epsilon}} d\epsilon \right) = 2\pi(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon. \quad (19.8)$$

Selanjutnya dengan menuliskan elemen volume dalam ruang spasial dapat diintegrasikan menjadi V karena fungsi energi yang dibahas tidak tergantung dari koordinat spasial. Akhirnya elemen ruang fasa enam-dimensi $d\Gamma$ dapat dituliskan menjadi

$$d\Gamma = 2\pi V(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad (19.9)$$

sehingga bentuk kontinu g_j dalam Persamaan (19.1) dalam ruang energi ϵ akan menjadi

$$g_j \equiv g(\epsilon) d\epsilon = 2\pi V(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \Rightarrow g(\epsilon) = 2\pi V(2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (19.10)$$

Dengan menggunakan Persamaan (19.9) dan V maka Persamaan (19.2) dapat dituliskan menjadi

$$Z \equiv \int e^{-\epsilon/kT} \frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \quad (19.11)$$

Persamaan (19.11) dapat diselesaikan dengan menggunakan integral fungsi $\Gamma(x)$ sehingga

$$\int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = (kT)^{3/2} \Gamma(3/2) = (kT)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (19.12)$$

Dengan menggunakan hasil dalam Persamaan (19.12) maka Persamaan (19.11) akan menjadi

$$Z = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot (kT)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \quad (19.13)$$

19.2 Beberapa besaran termodinamika

Energi bebas Helmholtz F dapat dihitung dengan menggunakan hubungan

$$F = -NkT \ln Z \quad (19.14)$$

sehingga diperoleh

$$F = -NkT \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right]. \quad (19.15)$$

Entropi S dapat diperoleh lewat

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (19.16)$$

sehingga diperoleh

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left\{ -NkT \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] \right\} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left\{ NkT \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] \right\} \right)_V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + NkT \cdot \frac{h^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \frac{V(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \\
&\quad \cdot \frac{3}{2} \sqrt{T} \\
&= Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{3}{2} Nk. \quad (19.17)
\end{aligned}$$

Energi total sistem U adalah

$$U = F + TS \quad (19.18)$$

sehingga dengan menggunakan Persamaan (19.15) dan (19.17) dapat dituliskan kembali menjadi

$$\begin{aligned}
U &= -NkT \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + T \left\{ Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{3}{2} Nk \right\} \\
&= \frac{3}{2} NkT \quad (19.19)
\end{aligned}$$

yang cocok dengan energi dalam suatu gas ideal monoatomik. Sedangkan tekanan dapat diperoleh dari

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (19.20)$$

yang akan memberikan

$$p = - \left(\frac{\partial}{\partial V} \left\{ -NkT \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] \right\} \right)_T = \frac{NkT}{V}. \quad (19.21)$$

Persamaan (19.21) akan memberikan persamaan keadaan untuk gas ideal klasik monoatomik. Selanjutnya, kapasitas panas pada volume konstan C_V dapat diperoleh lewat

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (19.22)$$

sehingga dengan menggunakan Persamaan (19.19) akan diperoleh

$$C_V = \frac{3}{2} Nk. \quad (19.23)$$

Sedangkan untuk kapasitas panas pada tekanan konstan C_p

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (19.24)$$

Dengan menggunakan Persamaan (19.21) akan diperoleh bahwa

$$C_p = C_V + Nk. \quad (19.25)$$

19.3 Paradoks Gibb

Misalkan terdapat gas berjenis sama yang menempati dua ruang berbeda dengan volume V yang sama, temperatur T yang sama, tekanan p yang sama, jumlah partikel N yang sama, sehingga akan memiliki entropi S yang sama dan energi total U yang sama.

Apabila kedua ruang tersebut digabungkan maka besaran-besaran yang disebutkan sebelumnya akan menjadi

$$T' = T, \quad (19.26)$$

$$U' = 2U, \quad (19.27)$$

$$V' = 2V, \quad (19.28)$$

$$N' = 2N, \quad (19.29)$$

$$\begin{aligned} S' &= (2N)k \ln \left[\frac{(2V)(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}(2N)k \\ &= 2 \left\{ Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{3}{2}Nk \right\} + 2Nk \ln 2 \\ &= 2S + 2Nk \ln 2 > 2S. \end{aligned} \quad (19.30)$$

Persamaan (19.30) menceritakan bahwa dengan menghilangkan pembatas antara kedua ruang yang berisi gas yang sama, akan terjadi peningkatan entropi sebesar $2Nk \ln 2$ dari seharusnya yang diperkirakan, yaitu $2S$. Sebaliknya, bila pembatas dipasang kembali maka entropi kedua sistem yang terpisah akan kembali menjadi $2S$. Seharusnya dinding pemisah tidak memiliki pengaruh pada entropi gas apabila kedua jenis gas adalah sama. Kontradiksi kelakuan entropi ini disebut sebagai paradoks Gibb.

Bila kedua jenis gas berbeda, tidak terdapat kontradiksi ini karena setelah dinding pembatas dihilangkan dan entropi bertambah, pemasangan kembali dinding pembatas tidak akan mengembalikan dinding pembatas tidak akan mengembalikan gas kepada kondisi masing-masing jenis gas terpisah. Masing-masing gas

memiliki entropi awal yang berbeda karena memiliki massa partikel gas yang berbeda.

Suku campuran apabila kedua gas berjenis sama ini dapat pula dipandang dari sisi statistik klasik bahwa ruang yang baru akan membuat seakan-akan g'_j menjadi $2g_j$ sehingga peluang termodinamika keadaan makro paling mungkin akan menjadi

$$\mathcal{W}'_{\max} = (2^N \mathcal{W}_{\max})(2^N \mathcal{W}_{\max}). \quad (19.31)$$

Dengan menggunakan hubungan entropi menurut Boltzmann

$$\begin{aligned} S' &= k \ln \mathcal{W}'_{\max} = k \ln [(2^N \mathcal{W}_{\max})^2] \\ &= 2k \ln \mathcal{W}_{\max} + 2kN \ln 2 \\ &= 2S + 2kN \ln 2. \end{aligned} \quad (19.32)$$

19.4 Gas ideal semi-klasik

Gibb kemudian mempostulatkan bahwa terdapat kesalahan dalam menghitung jumlah keadaan sehingga peluang termodinamika untuk statistik Maxwell-Boltzmann perlu dikoreksi sehingga menjadi $N!$ kali lebih kecil dari seharusnya, yaitu dari

$$\mathcal{W}_{\text{MB}} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \quad (19.33)$$

menjadi

$$\mathcal{W}_{\text{semi-klasik}} = \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}. \quad (19.34)$$

Yang disebut sebagai statistik semi-klasik. Koreksi ini akan memberikan konsekuensi dalam perumusan entropi sehingga menjadi

$$S = Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right] + \frac{5}{2}Nk. \quad (19.35)$$

yang dikenal sebagai persamaan Sackur-Tetrode. Banding Persamaan (19.35) dengan Persamaan (19.17) semula. Dapat pula dilihat bahwa volume yang berperan di sini sekarang adalah volume untuk tiap partikel atau N/V sehingga

apabila dua jenis gas dicampur dengan kondisi seperti telah disebabkan sebelumnya, volume untuk tiap partikel tidak akan berubah. Dengan Persamaan (19.35) akan diperoleh bahwa

$$\begin{aligned} S' &= (2N)k \ln \left[\frac{(2V)(2\pi mkT)^{3/2}}{(2N)h^3} \right] + \frac{5}{2}(2N)k \\ &= 2 \left\{ Nk \ln \left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right] + \frac{5}{2}Nk \right\} = 2S. \end{aligned}$$

Persamaan (19.35) juga akan membuat perubahan hubungan antara besaran-besaran termodinamika terhadap fungsi partisi. Akan tetapi hasil akhir besaran-besaran termodinamika yang diturunkan tidak akan berubah. Hal ini akan dibahas pada bab khusus mengenai gas semi-klasik.

Catatan 20

Ekipartisi Energi

Bila energi partikel-partikel dalam suatu sistem berbentuk kuadrat dari koordinat posisi dan momentum sistem maka setiap suku yang mengandung kuadrat tersebut tersebut akan berkontribusi terhadap energi rata-rata sebesar $\frac{1}{2}kT$ di mana T adalah temperatur sistem. Hal ini akan dibahas sebagai suatu aplikasi dari statistik Maxwell-Boltzmann.

20.1 Bentuk-bentuk energi

Energi suatu partikel dapat berbentuk murni energi kinetik, misalnya dalam arah- x

$$\epsilon_x = \frac{p_x^2}{2m}, \quad (20.1)$$

yang juga berlaku sama dengan dalam arah- y dan arah- z . Dapat pula berbentuk energi kinetik dan energi potensial, misalnya pada osilator harmonik, yang untuk arah- x -nya adalah

$$\epsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}\mu x^2, \quad (20.2)$$

yang akan memiliki bentuk yang sama pula dalam kedua arah lainnya.

Dengan demikian, secara lengkap suku energi ϵ merupakan fungsi dari x , y , z , p_x , p_y , dan p_z atau koordinat dari ruang fasa enam-dimensi Γ . Suatu bentuk lengkap ϵ yang bergantung kuadrat dari koordinat-koordinat ruang Γ adalah

$$\epsilon = \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}\mu x^2 \right) + \left(\frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}\mu y^2 \right) + \left(\frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}\mu z^2 \right). \quad (20.3)$$

20.2 Rata-rata energi kinetik

Dengan demikian, apabila ingin dihitung ϵ_x untuk suatu partikel gas monoatomik yang bebas dari pengaruh medan apapun, dapat dilakukan lewat

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{\int_{\Gamma} (p_x^2/2m) e^{-\epsilon/kT} d\Gamma}{\int_{\Gamma} e^{-\epsilon/kT} d\Gamma}, \quad (20.4)$$

dengan $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$. Dengan melihat bentuk umum dalam Persamaan (20.3) maka apabila dituliskan

$$\epsilon - (p_x^2/2m) \quad (20.5)$$

merupakan suatu suku yang tidak lagi bergantung dari p_x . Dengan menggunakan cara ini maka Persamaan (20.7) dapat dituliskan menjadi

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_x &= \frac{\int_{\Gamma} e^{-[\epsilon - (p_x^2/2m)]/kT} dV dp_y dp_z \int_{-\infty}^{\infty} (p_x^2/2m) e^{-p_x^2/2mkT} dp_x}{\int_{\Gamma} e^{-[\epsilon - (p_x^2/2m)]/kT} dV dp_y dp_z \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_x^2/2mkT} dp_x} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (p_x^2/2m) e^{-p_x^2/2mkT} dp_x}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_x^2/2mkT} dp_x}. \end{aligned} \quad (20.6)$$

Dengan melakukan substitusi $u^2 = p_x^2/2mkT$ maka Persamaan (20.6) akan menjadi

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{kT \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-u^2} du}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du} = \frac{1}{2} kT, \quad (20.7)$$

karena dengan menggunakan integral parsial dapat diperoleh bahwa

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-u^2} du &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} u e^{-u^2} d(u^2) \\ &= -\frac{1}{2} \left[u e^{-u^2} \right]_{u=-\infty}^{\infty} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du. \end{aligned} \quad (20.8)$$

Dengan cara yang sama akan dapat diperoleh bahwa

$$\bar{\epsilon}_y = \frac{1}{2}kT, \quad (20.9)$$

$$\bar{\epsilon}_z = \frac{1}{2}kT. \quad (20.10)$$

20.3 Rata-rata energi potensial mirip pegas

Bila partikel memiliki energi potensial yang bergantung posisi seperti dalam Persamaan (20.2), maka rata-rata energi potensial dalam arah- x dapat dicari, misalnya saja

$$u_x = \frac{1}{2}\mu x^2. \quad (20.11)$$

Kemudian dengan menggunakan prosedur yang sama seperti sebelumnya, yaitu membuat suatu suku yang bebas terhadap x , yaitu

$$\epsilon - \frac{1}{2}\mu x^2, \quad (20.12)$$

maka dapat diperoleh bahwa

$$\begin{aligned} \bar{u}_x &= \frac{\int_{\Gamma} e^{-[\epsilon - (\mu x^2/2)]/kT} dV_p dy dz \int_{-\infty}^{\infty} (\mu x^2/2) e^{-\mu x^2/2kT} dx}{\int_{\Gamma} e^{-[\epsilon - (\mu x^2/2)]/kT} dV_p dy dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu x^2/2kT} dx} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\mu x^2/2) e^{-\mu x^2/2kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu x^2/2kT} dx}. \end{aligned} \quad (20.13)$$

Kali ini dengan menggunakan $u^2 = \mu x^2/2kT$ maka Persamaan (20.13) akan menjadi

$$\bar{u}_x = \frac{kT \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-u^2} du}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du} = \frac{1}{2}kT, \quad (20.14)$$

sehingga untuk potensial pada arah- y dan arah- z akan diperoleh pula

$$\bar{u}_y = \frac{1}{2}kT, \quad (20.15)$$

$$\bar{u}_z = \frac{1}{2}kT. \quad (20.16)$$

20.4 Rata-rata energi osilator harmonik

Suatu osilator harmonik yang memiliki energi pada arah- x seperti dalam Persamaan (20.2) dapat pula dihitung energi rata-ratanya pada arah- x , yaitu

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (p_x^2/2m + \mu x^2/2) \exp[-(p_x^2/2m + \mu x^2/2)/kT] dx dp_x}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (p_x^2/2m + \mu x^2/2) dx dp_x} \quad (20.17)$$

dengan kembali menggunakan prosedur yang sama dalam membahas integral dalam $d\Gamma$. Untuk menyelesaikan Persamaan (20.2), nyatakan koordinat x dan p_x dalam bentuk polar sehingga

$$\frac{p_x^2}{2m} = r^2 \sin^2 \theta, \quad (20.18)$$

$$\frac{1}{2} \mu x^2 = r^2 \cos^2 \theta, \quad (20.19)$$

$$dx dp_x = 2(m/\mu)^{1/2} r dr d\theta. \quad (20.20)$$

Persamaan (20.20) diperoleh dengan memisalkan $dx' \equiv (\mu/2)^{1/2} dx$, $dy' = (2m)^{-1/2} dp_x$, dan $dx' dy' = (dr)(r d\theta)$. Dengan demikian Persamaan (20.17) akan menjadi

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} e^{-r^2/kT} r^3 dr}{\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} e^{-r^2/kT} r dr} = kT. \quad (20.21)$$

Integral $\int e^{-au^2} u^3 du$ dapat dipecahkan lewat

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-au^2} u^3 du &= \frac{1}{2a} \int_0^{\infty} u^2 e^{-au^2} d(au^2) \\ &= \left[-\frac{1}{2a} u^2 e^{-au^2} \right]_{u=0}^{\infty} + \frac{1}{a} \int_0^{\infty} u e^{-au^2} du \\ &= 0 + \frac{1}{a} \int_0^{\infty} u e^{-au^2} du = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} u e^{-au^2} du. \\ a = \frac{1}{kT} &\Rightarrow \int_0^{\infty} e^{-r^2/kT} r^3 dr = kT \int_0^{\infty} e^{-r^2/kT} r dr. \end{aligned} \quad (20.22)$$

Hasil dari Persamaan (20.21) cocok dengan hasil sebelumnya di mana rata-rata dari suku kuadrat dari x dan p_x akan memberikan kontribusi energi $\frac{1}{2}kT$.

20.5 Derajat kebebasan

Umumnya, dan lebih berguna, apabila setiap kontribusi saling bebas dalam energi berupa suku kuadrat yang bergantung pada koordinat ruang Γ dirujuk sebagai suatu derajat kebebasan sebuah partikel gas. Energi rata-rata $\frac{1}{2}kT$ dimiliki oleh setiap derajat kebebasan atau mode saling bebas dalam menyimpan energi. Sebagai contoh, misalnya terdapat N partikel yang merupakan osilator harmonik, maka derajat kebebasannya adalah 6, biasa dinyatakan dengan f , sehingga energi sistem tak lain adalah $U = 6 \cdot N \cdot \frac{1}{2}kT = 3NkT$. Dengan demikian energi sistem adalah

$$U = fN \left(\frac{1}{2}kT \right). \quad (20.23)$$

Kapasitas panas pada volume konstan C_V adalah

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2}Nkf = \frac{1}{2}nRf. \quad (20.24)$$

20.6 Gas diatomik

Untuk gas diatomik selain bertranslasi, molekul gas dapat pula berotasi sehingga ada tambahan energi dari

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2. \quad (20.25)$$

Dengan demikian dalam hal ini derajat kebebasannya $f = 5$. Untuk molekul gas diatomik atau yang lebih kompleks umumnya terdapat, secara umum, enam derajat kebebasan.

20.7 Bukan suku kuadrat koordinat

Bila suku energi bukan berbentuk kuadrat dari koordinat dari ruang Γ , seperti

$$u_z = mgz, \quad (20.26)$$

maka prinsip ekipertisi energi tidak akan berlaku di sini, yang berarti

$$\overline{u}_z \neq \frac{1}{2}kT. \quad (20.27)$$

Hal ini akan dibahas pada gas monoatomik dalam pengaruh energi potensial gravitasi.

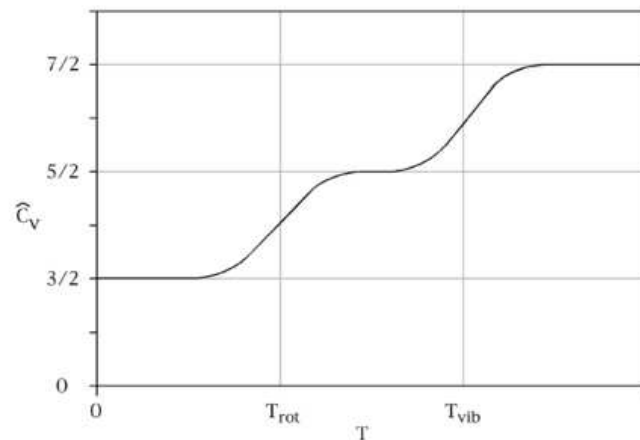
Catatan 21

Tambahan Informasi 1

Bab ini memberikan tambahan informasi yang mendukung kuliah dan diharapkan dapat memberikan motivasi bagi peserta kuliah.

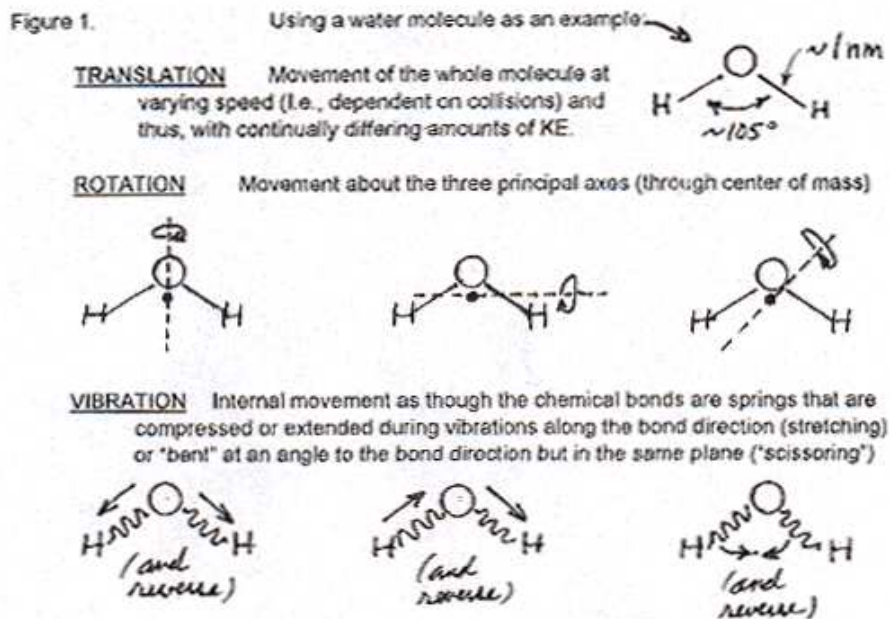
21.1 Ilustrasi C_v bergantung T

Pada bab sebelumnya telah diceritakan bahwa terkait dengan prinsip ekipartisi energi bahwa setiap suku energi yang mengandung kuadrat dari koordinat ruang fasa Γ akan memberikan kontribusi $\frac{1}{2}kT$ terhadap energi rata-rata, yang dirujuk sebagai suatu derajat kebebasan. Akan tetapi kapan suatu derajat kebebasan muncul pada molekul gas, dalam hal ini harus diatomi, triatomik, atau lebih kompleks, masih tidak jelas.



Gambar 21.1: Ilustrasi secara kualitatif perubahan C_v terhadap temperatur.

Gambar 21.1 (AbsoluteAstronomy.com, http://www.absoluteastronomy.com/topics/Equipartition_theorem [accessed 2010.04.16.06.22]) menggambarkan bahwa C_V berubah dengan temperatur. Skala temperatur sebenarnya dalam skala logaritmik. Ilustrasi yang lebih baik karena merupakan hasil eksperimen untuk gas hidrogen dapa dilihat dalam literatur (Francis W. Sears and Gerhard L. Salinger, "Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Fifth Printing, 1980, pp. 379, Fig. 12-16) dengan temperatur rotasi kira-kira pada 90 K dan vibrasi pada 7500 K.



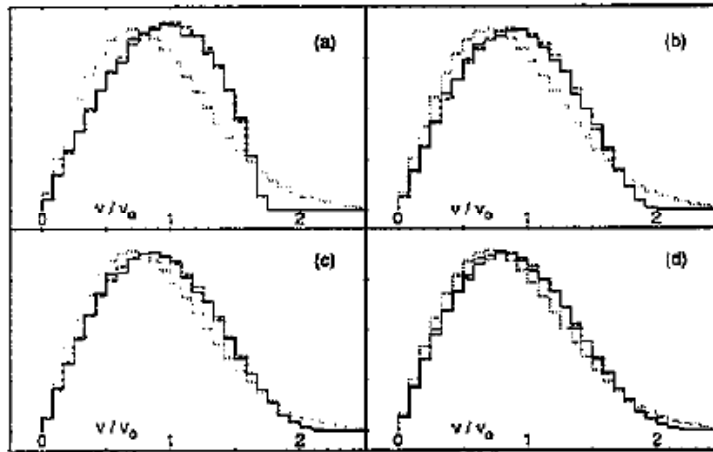
Gambar 21.2: Sketsa mode-mode energi molekul gas triatomik, H_2O .

Gambar 21.2 memperlihatkan model-mode energi yang memberikan kontribusi $\frac{1}{2}kT$ pada energi rata-rata tiap molekul gas (Chemistry Department Occidental College <http://departments.oxy.edu/chemistry/entropy.htm> [accessed 2010.04.16.06.23]).

21.2 Publikasi mengenai gas ideal dan ensemble mikrokkanonik

Dengan menggunakan sedikit partikel gas misalnya terdapat publikasi oleh S. Velasco, J. A. White, dan J. Güémez dalam European Journal of Physics 14 (4), 166-170 (1993) dengan judul "Single-particle energy and velocity distributions for finite simple systems in the microcanonical ensemble" yang melakukan simulasi dengan sedikit partikel.

Figure 1. The distribution of particle velocities in a two-dimensional gas consisting of 3 (a), 4 (b), 5 (c) and 6 (d) particles, corresponding to computer simulations (full lines), planar Schlüter distribution (broken lines) and planar Maxwell–Boltzmann distribution (dotted lines). The simulation results have been obtained by using the computer program of Ftáňick et al (1983) with 10000 'snapshots' of the particle velocities.



Gambar 21.3: Hasil yang diperoleh oleh Velasco *et. al* (1993).

Selain itu juga terdapat publikasi oleh F. L. Roman, J. A. White, dan S. Velasco dalam *European Journal of Physics* 16 (2), 83-90 (1995) dengan judul "Microcanonical single-particle distributions for an ideal gas in a gravitational field" yang terkait dengan topik yang akan dibahas pada bab berikutnya.

Selain itu terdapat pula publikas-publikasi dengan topik-topik yang lebih *advanced*, misalnya saja:

- Kourosh Nozari and S. Hamid Mehdipour, "Implications of Minimal Length Scale on the Statistical Mechanics of Ideal Gas", Arxiv 0601096 (2006)
- F. Becattini and L. Ferroni, "The microcanonical ensemble of the ideal relativistic quantum gas", Arxiv 0704.1967 (2007)
- F. Becattini and L. Ferroni, "The microcanonical ensemble of the ideal relativistic quantum gas with angular momentum conservation", Arxiv 0707.0793 (2007)
- Ying-Qiu Gu, "Thermodynamics of Ideal Gas in Cosmology", Arxiv 0708.2962 (2009)

- Felipe Asenjo, Cristian A. Farías and Pablo S. Moya, "Statistical relativistic temperature transformation for ideal gas of bradyons, luxons and tachyons", Arxiv 0712.4368 (2009)

Catatan 22

Gas Ideal dalam Medan Gravitasi

Dalam bab-bab sebelumnya energi gas umumnya dianggap seluruhnya dalam bentuk energi kinetik, yang berarti walaupun wadah gas memiliki ketinggian, energi potensial gravitasi dari molekul-molekul gas diabaikan. Dalam bab ini energi potensial jenis ini akan diperhitungkan dan akan ditunjukkan bahwa gas berfungsi sebagai suatu sistem multi variabel.

22.1 Sistem

Sistem yang dibahas di sini adalah terdapat suatu wadah dengan tinggi L yang dapat diatur menggunakan piston dan luas penampang A sehingga volume ruang yang ditempati gas pada suatu saat adalah AL . Sumbu- y diambil ke arah atas dengan percepatan gravitasi diambil ke arah bawah. Temperatur T dalam gas diasumsikan seragam.

Dengan demikian gas menjadi suatu sistem multivariabel yang dideskripsikan oleh tiga variabel saling bebas T , L , dan g .

22.2 Persamaan termodinamika

Untuk sistem ini dapat dituliskan bahwa

$$TdS = dU + Y_1dX_1 - X_2dY_2 \quad (22.1)$$

dengan variabel ekstensif X_1 adalah L dan variabel intensif Y_2 adalah medan

gravitasi dengan intensitas g . Dengan menggunakan Π sebagai Y_1 dan Γ sebagai X_2 maka Persamaan (22.1) akan menjadi

$$TdS = dU + \Pi dL - \Gamma dg. \quad (22.2)$$

22.3 Energi total

Sistem ini memiliki energi potensiap gravitasi U_G sebagai mana energi internal gas yang hanya merupakan fungsi dari temperatur U_T . Energi tiap partikel akan menjadi

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + mgy \quad (22.3)$$

dengan titik acuan nol untuk y diambil pada dasar ruang.

22.4 Fungsi partisi

Seperti telah dijelaskan dalam bab-bab sebelumnya, fungsi partisi dapat dinyatakan dalam bentuk diskrit

$$Z = \sum_j g_j e^{\epsilon_j/kT} \quad (22.4)$$

ataupun kontinu

$$Z = \int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} \frac{d\Gamma}{h^3} \quad (22.5)$$

dengan

$$g_j \equiv \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (22.6)$$

Saat energi terdiri dari dua suku, yaitu suku energi kinetik dan suku energi potensial, maka dapat dituliskan bahwa masing-masing suku akan memberikan 'satu' fungsi partisi. Untuk suku energi kinetik digunakan Z_p yang hanya bergantung dari koordinat momentum

$$Z_p = \int e^{-p^2/2mkT} \frac{d\Gamma}{h^3} \quad (22.7)$$

dan untuk suku energi potensial gravitasi digunakan Z_y yang hanya bergantung dari koordinat spasial y

$$Z_y = \int e^{-mgy/kT} \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (22.8)$$

Akan tetapi karena partisi sistem secara keseluruhan, tak lain adalah

$$Z = Z_p Z_y, \quad (22.9)$$

maka akan lebih tepat apabila

$$Z = \int e^{-p^2/2mkT} e^{-mgy/kT} \frac{d\Gamma}{h^3} \quad (22.10)$$

sehingga Persamaan (22.7) dapat tetap digunakan akan tetapi Persamaan (22.8) harus dimodifikasi menjadi

$$Z_y = \frac{1}{L} \int e^{-mgy/kT} dy. \quad (22.11)$$

Dengan menggunakan

$$d\Gamma = 4\pi V p^2 dp \quad (22.12)$$

maka Persamaan (22.7) akan menjadi

$$\begin{aligned} Z_p &= \frac{4\pi V}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty e^{-p^2/2mkT} \left(\frac{p^2}{2mKT} \right) d \left(\frac{p}{\sqrt{2mkT}} \right) \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} (2mkT)^{3/2} \left(\frac{1}{4} \right) (\sqrt{\pi}) = \\ &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = AL \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (22.13)$$

Pemecahan ini dilakukan dengan menggunakan $\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ dan Persamaan (20.8)

Sedangkan Persamaan (22.8) akan menjadi

$$\begin{aligned} Z_y &= \frac{1}{L} \frac{kT}{mg} \int_0^L e^{-mgy/kT} d \left(\frac{mgy}{kT} \right) = \frac{kT}{mgL} \left[-e^{-mgy/kT} \right]_{y=0}^L \\ &= \frac{kT}{mgL} \left(1 - e^{-mgL/kT} \right). \end{aligned} \quad (22.14)$$

Faktor $1/L$ muncul karena dalam Persamaan (22.13) dihitung volume spasial padahal untuk komponen dy telah dihitung pada Z_y . Dengan demikian fungsi partisi total adalah

$$Z = \left[AL \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \left[\frac{kT}{mgL} \left(1 - e^{-mgL/kT} \right) \right]. \quad (22.15)$$

22.5 Energi bebas Helmholtz

Dengan menggunakan rumusan energi bebas Helmholtz untuk gas semi-klasik, yaitu

$$F^* = -NkT(\ln Z - \ln N + 1), \quad (22.16)$$

(Ingat bahwa rumusan $F = -NkT \ln Z$ adalah untuk gas klasik, yang masih dapat menyebabkan paradok Gibb) dapat diperoleh dua besaran baru, yaitu

$$\Pi = - \left(\frac{\partial F^*}{\partial L} \right)_{T,g} = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial L} \right)_{T,g} \quad (22.17)$$

dan

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial F^*}{\partial g} \right)_{T,L} = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial g} \right)_{T,L}, \quad (22.18)$$

yang akan memberikan

$$\Pi = \frac{Nmg}{\exp(mgL/kT) - 1}, \quad (22.19)$$

$$\Gamma = \frac{NkT}{g} - \frac{NmL}{\exp(mgL/kT) - 1}. \quad (22.20)$$

Jadi sistem ini memiliki dua persamaan keadaan yaitu $\Pi(T, L, g)$ dan $\Gamma(T, L, g)$. $\Gamma = U_G/g$ sehingga

$$U_G = NkT - \frac{NmgL}{\exp(mgL/kT) - 1} \quad (22.21)$$

sehingga dengan menggunakan

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{L,g} = \frac{5}{2}NkT - \frac{NmgL}{\exp(mgL/kT) - 1} \quad (22.22)$$

dan $U = U_G + U_T$ dapat diperoleh bahwa

$$U_T = \frac{3}{2}NkT \quad (22.23)$$

yang merupakan energi dalam gas saat tidak terdapat medan gravitasi, yang hanya bergantung dari temperatur.

22.6 Entropi

Dengan menggunakan hubungan antara entropi S , energi dalam sistem U , dan energi bebas Helmholtz F untuk gas semi-klasik dari Persamaan (22.16)

$$F = U - TS, \quad (22.24)$$

maka dapat diperoleh entropi sistem adalah

$$\begin{aligned} S &= \frac{U}{T} - \frac{F}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[\frac{5}{2}NkT - \frac{NmgL}{\exp(mgL/kT) - 1} \right] - \frac{1}{T} [-NkT(\ln Z - \ln N + 1)] \\ &= \left[\frac{5}{2}Nk - \frac{NmgL/T}{\exp(mgL/kT) - 1} \right] + Nk(\ln Z - \ln N + 1). \end{aligned} \quad (22.25)$$

22.7 Distribusi partikel sebagai fungsi ketinggian

Jumlah total partikel dalam sistem secara umum adalah

$$N = \sum_j n_j = \sum_j g_j e^{\alpha - \epsilon_j/kT} \quad (22.26)$$

atau dalam bentuk integralnya adalah

$$N = \int_0^\infty e^{\alpha - \epsilon/kT} \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (22.27)$$

Dalam hal ini, apabila ingin dibahas bagaimana distribusinya terhadap ketinggian y maka, suku energi akan diperhatikan hanya bagian yang bergantung y dari Persamaan (22.3). Dengan demikian Persamaan (22.27) akan menjadi

$$\begin{aligned} N &= \int e^{\alpha - p^2/2mkT - mgy/kT} \frac{d\Gamma}{h^3} \\ &= e^\alpha \int_0^\infty e^{-p^2/2mkT} \frac{d\Gamma}{h^3} \int_0^L e^{-mgy/kT} \frac{dy}{L} \\ &= e^\alpha Z_p \int_0^L e^{-mgy/kT} \frac{dy}{L}. \end{aligned} \quad (22.28)$$

Jumlah partikel yang berada antara ketinggian y dan $y + \Delta y$ adalah

$$dN_y = e^\alpha Z_p e^{-mgy/kT} \frac{dy}{L} \quad (22.29)$$

Persamaan (22.28) dapat diubah menjadi

$$N = e^\alpha Z_p \int_0^L e^{-mgy/kT} \frac{dy}{L} = e^\alpha Z_p Z_y, \quad (22.30)$$

selanjutnya, dengan menggunakan Persamaan (22.30), Persamaan (22.29) dapat dituliskan kembali menjadi

$$dN_y = \frac{N}{Z_y} e^{-mgy/kT} \frac{dy}{L}. \quad (22.31)$$

Volume sebuah daerah tipis adalah Ady sehingga jumlah partikel per satuan volume pada ketinggian y adalah

$$n_y = \frac{dN_y}{V} = \frac{1}{A} \frac{dN_y}{dy}. \quad (22.32)$$

Dengan menggunakan persamaan keadaan untuk gas ideal ($pV = NkT$) maka tekanan pada ketinggian y adalah

$$p_y = n_y kT. \quad (22.33)$$

Bentuk eksplisit dari n_y dapat dihitung menggunakan Persamaan (22.31), yaitu

$$n_y = \frac{N}{AZ_y} e^{-mgy/kT} \frac{1}{L}. \quad (22.34)$$

Nilai dari Z_y telah dihitung dalam Persamaan (22.14) sehingga dapat dituliskan bahwa

$$\begin{aligned}
 n_y &= \frac{N}{A} \frac{1}{Z_y} e^{-mgy/kT} \frac{1}{L} \\
 &= \frac{N}{A} \left(\frac{mgL}{kT} \frac{1}{1 - e^{-mgL/kT}} \right) e^{-mgy/kT} \frac{1}{L} \\
 &= \frac{Nmg}{A} \frac{1}{kT} \frac{e^{-mgy/kT}}{1 - e^{-mgL/kT}}.
 \end{aligned} \tag{22.35}$$

Substitusikan Persamaan (22.35) ke dalam Persamaan (22.33) sehingga diperoleh

$$p_y = \frac{Nmg}{A} \frac{e^{-mgy/kT}}{1 - e^{-mgL/kT}} \tag{22.36}$$

Pada $y = 0$ tekanan dinyatakan sebagai p_0 sehingga

$$p_0 = \frac{Nmg}{A} \frac{1}{1 - e^{-mgL/kT}}, \tag{22.37}$$

sehingga Persamaan (22.36) dapat dituliskan dalam bentuk yang lebih kompak, yaitu menjadi

$$p_y = p_0 e^{-mgy/kT}. \tag{22.38}$$

Persamaan (22.38) ini menceritakan bahwa tekanan berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya ketinggian. Persamaan ini dikenal sebagai persamaan barometrik atau hukum atmosfer (the law of atmospheres), yang dapat pula diturunkan dari prinsip hidrostatik dan persamaan keadaan gas ideal, yaitu

$$\begin{aligned}
 p &= p_0 - \rho g y \Rightarrow dp = -\rho g dy \\
 \rho &= \frac{M}{V} = \frac{Nm}{V} \\
 pV &= NkT \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{p}{NkT} \\
 \rho &= Nm \frac{p}{NkT} = \frac{m}{kT} p \\
 dp &= -\rho g dy = -\frac{m}{kT} p g dy \Rightarrow \frac{dp}{p} = -(mg/kT) dy \\
 &\Rightarrow \ln p - \ln p_0 = -mgy/kT \\
 &\Rightarrow p = p_0 e^{-mgy/kT}.
 \end{aligned} \tag{22.39}$$

Pada bagian atas wadah gas di mana $y = L$ akan diperoleh bahwa

$$p_L = \frac{Nmg}{A} \frac{e^{-mgL/kT}}{1 - e^{-mgL/kT}} = \frac{Nmg}{A} \frac{1}{e^{mgL/kT} - 1} = \frac{\Pi}{A}, \quad (22.40)$$

sehingga

$$\Pi = p_L A, \quad (22.41)$$

dengan kuantitas Π adalah gaya yang melawan piston pada bagian atas wadah gas. Bila terjadi perubahan tinggi piston sebesar dL ke arah atas maka kerja adalah

$$dW = \Pi dL = p_L A dL = p_L dV, \quad (22.42)$$

adalah kerja yang dihasilkan saat gas mengembang.

22.8 Percobaan Perrin

Jean Perrin (1870-1942), seorang fisikawan Perancis, menggunakan Persamaan (22.38) untuk menentukan bilangan Avogadro N_A . Caranya ini termasuk salah satu dari cara-cara terawal yang presisi.

Perrin tidak menggunakan molekul-molekul gas melainkan partikel-partikel mikroskopik yang tersuspensi dalam fluida dengan densitas sedikit lebih kecil dari densitas partikel-partikel mikroskopik tersebut, yang akan mereduksi nilai efektif dari percepatan gravitasi g . Jumlah partikel pada ketinggian-ketinggian yang berbeda dihitung menggunakan sebuah mikroskop.

Jika $\Delta\mathcal{N}_1$ dan $\Delta\mathcal{N}_2$ adalah jumlah rata-rata partikel pada ketinggian y_1 dan y_2 , maka dengan menggunakan Persamaan (22.31) akan dapat diperoleh bahwa

$$\frac{\Delta\mathcal{N}_1}{\Delta\mathcal{N}_2} = e^{-mg(y_1 - y_2)/kT}. \quad (22.43)$$

Semua kuantitas dalam Persamaan (22.43) dapat diukur secara eksperimen kecuali konstanta Boltzmann k . Jadi persamaan tersebut dapat diselesaikan untuk mendapatkan k . Kemudian N_A dapat dicari melalui R/k , di mana konstanta universal gas R diperoleh dari eksperimen lain pada saat itu.

Perrin menyimpulkan bahwa nilai N_A terletak antara 6.5×10^{26} dan 7.2×10^{26} , yang dibandingkan dengan hasil eksperimen terbaik saat ini 6.022×10^{26} molekul per kmol.

Catatan 23

Gas diatomik

Dalam bab ini akan dibahas mengenai gas diatomik, di mana partikel gas bukan lagi merupakan satu atom (gas monoatomik) melainkan merupakan molekul yang terdiri dari dua atom (gas diatomik).

23.1 Suku-suku energi

Dalam sebuah molekul diatomik energi dapat dianggap terbangun dari lima buah kontribusi yang saling bebas satu sama lain. Kelima kontribusi tersebut muncul akibat

- translasi molekul sebagai suatu kesatuan,
- rotasi molekul sebagai suatu kesatuan,
- gerak vibrasi dua atom sepanjang sumbu molekul,
- gerak elektron-elektron di sekeliling inti, dan
- spin nuklir.

Tingkat-tingkat energi yang tersedia bagi kelima jenis gerak perlu terkuantisasi dan hanya pada kasus gerak translasi dapat diperlakukan tingkat-tingkat energinya sebagai suatu tingkat kontinu klasik. Pada kasus yang lain tingkat-tingkat energi harus diperlakukan secara benar-benar diskrit kecuali, mungkin, pada temperatur amat tinggi.

Dengan melihat ini, dapat disimpulkan untuk sementara, bahwa untuk sistem yang lebih rumit, dapat dilakukan prosedur yang sama asalkan deskripsi sistem telah lengkap untuk seluruh faktor yang dapat menyumbangkan energi.

23.2 Fungsi-fungsi partisi

Untuk mempelajari properti termodinamika suatu gas ideal diatomik perlu dirumuskan fungsi partisi sebuah molekul gas dalam suku-suku fungsi-fungsi partisi yang terpisah untuk setiap bentuk gerak yang berkontribusi. Dengan mengikuti cara dalam bab gas ideal dalam pengaruh medan gravitasi, adalah mungkin untuk melakukan faktorisasi fungsi partisi total Z seperti

$$Z = Z_t Z_r Z_v Z_e Z_n, \quad (23.1)$$

di mana Z_t adalah fungsi partisi untuk gerak translasi, Z_r adalah fungsi partisi untuk gerak rotasi, Z_v adalah fungsi partisi untuk gerak vibrasi, Z_e adalah fungsi partisi untuk gerak elektron-elektron, dan Z_n adalah fungsi partisi untuk gerak spin inti.

23.3 Fungsi partisi gerak translasi

Gerak translasi molekul diatomik cukup mirip sehingga dapat dianalogikan dengan gerak translasi molekul tak-berstruktur (structureless) yang telah diturunkan untuk gas ideal monoatomik, sehingga Z_t tak lain adalah seperti dalam Persamaan (22.13), yaitu

$$Z_t = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2}. \quad (23.2)$$

23.4 Fungsi partisi gerak rotasi

Untuk menentukan fungsi partisi gerak rotasi molekul diatomik perlu dituliskan tingkat energi rotasi yang diperbolehkan ϵ_j dalam bentuk mekanika kuantum, yaitu

$$\epsilon_j = j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 \mathcal{I}}, \quad (23.3)$$

di mana \mathcal{I} adalah momen inersia molekul terhadap suatu sumbu yang melewati titik pusat massa molekul dan tegak lurus terhadap garis yang menghubungkan kedua atom dalam molekul diatomik. Sedangkan j adalah bilangan kuantum momentum angular total gerakan rotasi. Salah satu penurunan Persamaan (23.3) dapat dilihat dalam S. Glasstone, "Theoretical Chemistry", D. Van Nostrand Co. Inc., (1947).

Untuk setiap nilai bilangan kuantum j bilangan kuantum magnetik m_j hanya dapat memiliki nilai bilangan bulat antara j dan $-j$, yang berarti terdapat

$(2j+1)$ nilai. Dengan demikian setiap tingkat energi merepresentasikan $(2j+1)$ keadaan energi dan, dengan menggunakan informasi ini sebagai degenerasi, akan memberikan fungsi partisi untuk gerak rotasi menjadi

$$Z_r = \sum_j^{\infty} (2j+1) e^{\epsilon_j/kT} = \sum_j^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)K/kT}, \quad (23.4)$$

dengan

$$K = \frac{h^2}{8\pi^2 \mathcal{I}}. \quad (23.5)$$

23.5 Fungsi partisi gerak vibrasi

Gerak vibrasi molekul dapat diasumsikan, pada suatu aproksimasi yang baik, sebagai suatu bentuk osilator harmonik dan bebas dari segala distorsi tak-harmonik. Oleh karena itu memungkinkan untuk menggunakan hasil fungsi partisi untuk osilator harmonik satu-dimensi, yaitu

$$Z_v = \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}, \quad (23.6)$$

dengan ν adalah frekuensi karakteristik vibrasi molekular, yang ditentukan dengan menggunakan massa atom yang membentuk molekul dan kopling alami antara keduanya.

23.6 Fungsi partisi gerak elektron

Fungsi partisi elektronik biasanya dapat direpresentasikan dengan akurasi yang cukup dalam dua suku pertama energi penjumlahan normal. Bila energi diperlukan untuk mengeksitasi sebuah elektron dari tingkat energi dasar ke tingkat energi tereksitasi pertama, kedua, ketiga, dan seterusnya, dengan energi ϵ_{e1} , ϵ_{e2} , ϵ_{e3} , dan seterusnya, maka fungsi partisi dapat secara efektif dituliskan sebagai

$$Z_e = g_0 + g_1 e^{-\epsilon_{e1}/kT} + g_2 e^{-\epsilon_{e2}/kT} + g_3 e^{-\epsilon_{e3}/kT} + \dots, \quad (23.7)$$

di mana g_0 adalah degenerasi untuk tingkat energi dasar dan g_1 , g_2 , g_3 , dan seterusnya adalah degenerasi tingkat energi tereksitasi pertama, kedua, ketiga, dan seterusnya.

Energi ϵ_{e1} dan ϵ_{e2} secara umum amat sangat besar apabila dibandingkan dengan energi termal kT kecuali dalam kasus pada temperatur amat tinggi. Oleh karena itu umumnya mungkin untuk mendekati Persamaan (23.7) dengan

$$Z_e \simeq g_0 + g_1 e^{-\epsilon_{e1}/kT}. \quad (23.8)$$

23.7 Fungsi partisi spin nuklir

Umumnya fungsi partisi spin nuklir hanya melibatkan perkalian dengan suatu faktor konstan, misalnya

$$Z_n. \quad (23.9)$$

23.8 Fungsi partisi lengkap

Dengan demikian, fungsi partisi lengkap molekul diatomik dapat dituliskan dengan melakukan substitusi dari Persamaan (23.2), (23.4), (23.6), (23.8), dan (23.9) ke dalam Persamaan (23.1), yaitu

$$Z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \left[\sum_j^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)K/kT} \right] \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right) (g_0 + g_1 e^{-\epsilon_{e1}/kT}) Z_n \quad (23.10)$$

Fungsi partisi total suatu gas yang tersusun atas N molekul diatomik identik adalah

$$Z_{\text{total}} = \frac{Z^N}{N!}. \quad (23.11)$$

Dengan menggunakan hubungan antara fungsi partisi dan energi dalam sistem, yaitu

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V, \quad (23.12)$$

maka dapat diperoleh bahwa

$$\begin{aligned}
U &= NkT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \ln Z_r}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \ln Z_v}{\partial T} \right)_V \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{\partial \ln Z_e}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \ln Z_n}{\partial T} \right)_V \right] \\
&= N \left\{ \frac{3}{2}kT + kT^2 \frac{\partial \ln}{\partial T} \left[\sum_j^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)K/kT} \right] \right. \\
&\quad \left. + h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) + \frac{g_1 \epsilon_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/kT}}{g_0 + g_1 \epsilon_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/kT}} + 0 \right\}. \quad (23.13)
\end{aligned}$$

Persamaan (23.13) menggambarkan bahwa tidak ada kontribusi dari suku Z_n yang dianggap tidak bergantung dari temperatur.

Besarnya berbagai kontribusi terhadap U dalam Persamaan (23.13) dapat lebih mudah diparesiasikan dan umum untuk mendefisikan temperatur karakteristik untuk rotasi θ_{rot} , vibrasi θ_{vib} , dan energi-energi elektronik θ_e .

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{K}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mathcal{I} k}, \quad (23.14)$$

$$\theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu}{k}, \quad (23.15)$$

$$\theta_e = \frac{\epsilon_{e1}}{k}, \quad (23.16)$$

yang nilai-nilainya dapat diperoleh dari parameter-parameter fisis molekul dan secara umum ditemukan bahwa terdapat pertidaksamaan

$$\theta_{\text{rot}} \ll \theta_{\text{vib}} \ll \theta_e. \quad (23.17)$$

Beberapa nilai θ_{rot} , θ_{vib} , dan θ_e dapat dilihat dalam Tabel 23.1 (gabungan dari Sears and Salinger, 1975 dan Pointon, 1967; data yang kosong tidak terdapat pada kedua sumber tersebut).

23.9 Panas spesifik gas

Pada temperatur rendah di mana $T \ll \theta_{\text{rot}}$ jelas dari bentuk fungsi partisi lengkap dalam Persamaan (23.10) bahwa hanya sejumlah kecil molekul, yang merupakan fraksi tak-signifikan, yang berotasi, bervibrasi, atau energi elektroniknya berada di atas tingkat energi dasarnya. Dalam kasus energi total, seperti dalam rumusan Persamaan (23.13), hanya merupakan kontribusi dari gerak translasi ditambah dengan energi titik nol gerak rotasi ($\frac{1}{2}Nh\nu$), dan energi tingkat dasar dari elektron-elektron.

Tabel 23.1: Temperatur karakteristik bagi beberapa molekul diatomik.

Bahan	θ_{rot} (K)	θ_{vib} (K)	θ_e (K)
H ₂	85.5	6140	118000
Cl ₂	0.35	810	25500
O ₂	2.09	2260	11000
OH	27.5	5360	
HCl	15.3	4300	
CH	20.7	4100	
CO	2.77	3120	
NO	2.47	2740	
Br ₂	0.117	470	
Na ₂	0.224	230	
K ₂	0.081	140	

Dalam hal ini dapat dituliskan bahwa

$$Z_t = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (23.18)$$

$$Z_r \simeq 1, \quad (23.19)$$

$$Z_v \simeq e^{-\frac{1}{2} h \nu / k T}, \quad (23.20)$$

$$Z_e \simeq g_0, \quad (23.21)$$

$$Z_n, \quad (23.22)$$

$$\Rightarrow Z = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot 1 \cdot e^{-\frac{1}{2} h \nu / k T} \cdot g_0 \cdot Z_n, \quad (23.23)$$

sehingga

$$\begin{aligned} U(T \ll \theta_{\text{rot}} \ll \theta_{\text{vib}}) &= \frac{3}{2} N k T + 0 - \frac{1}{2} \frac{h \nu}{k} e^{-\frac{1}{2} h \nu / k T} + 0 + 0 \\ &= \frac{3}{2} N k T - \frac{1}{2} \theta_{\text{vib}} e^{-\frac{1}{2} \theta_{\text{vib}} / T} \simeq \frac{3}{2} N k T \end{aligned} \quad (23.24)$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k. \quad (23.25)$$

Bila temperatur dinaikkan sampai orde θ_{rot} maka sebagian molekul akan tereksitasi sehingga menempati tingkat energi rotasi di atas tingkat energi dasar. Energi rotasi akan mulai berkontribusi kepada energi total sistem dan panas spesifik gas, sementara gerak vibrasi masih berada pada tingkat energi dasarnya.

Pada keadaan $T \gg \theta_{\text{rot}}$ ini dapat pula dilakukan aproksimasi untuk fungsi partisi gerak rotasi Z_r dengan mengubah somasi menjadi integrasi

$$\begin{aligned}
Z_r &= \sum_j^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_{\text{rot}}/T}, \\
\Rightarrow Z_r &= \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_{\text{rot}}/T} dj \\
&= e^{\theta_{\text{rot}}/4T} \int_0^{\infty} e^{-(j+\frac{1}{2})^2 \theta_{\text{rot}}/T} 2 \left(j + \frac{1}{2}\right) d \left(j + \frac{1}{2}\right) \\
&= e^{\theta_{\text{rot}}/4T} \frac{T}{\theta_{\text{rot}}}. \tag{23.26}
\end{aligned}$$

Kemudian dengan

$$\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \ll 1 \Rightarrow e^{\theta_{\text{rot}}/4T} \simeq 1 \Rightarrow Z_r \simeq \frac{T}{\theta_{\text{rot}}}. \tag{23.27}$$

akan membuat fungsi partisi lengkap menjadi

$$Z = V \left(\frac{2\pi m K T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \cdot e^{-\frac{1}{2} h \nu / k T} \cdot g_0 \cdot Z_n, \tag{23.28}$$

sehingga

$$\begin{aligned}
U(\theta_{\text{rot}} \ll T \ll \theta_{\text{vib}}) &= \frac{3}{2} N k T + N k T - \frac{1}{2} \frac{h \nu}{k} e^{-\frac{1}{2} h \nu / k T} + 0 + 0 \\
&= \frac{5}{2} N k T - \frac{1}{2} \theta_{\text{vib}} e^{-\frac{1}{2} \theta_{\text{vib}} / T} \simeq \frac{5}{2} N k T \tag{23.29}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} N k. \tag{23.30}$$

Bertambahnya nilai C_V sebesar $2(\frac{1}{2} k T)$ ini sesuai dengan bertambahnya dua derajat kebebasan pada rotasi molekul gas diatomik. Pada temperatur ini energi vibrasi belum berkontribusi terhadap energi total sistem sehingga juga gerak vibrasi tidak berkontribusi pada panas spesifik gas sampai temperatur mencapai temperatur karakteristik vibrasi θ_{vib} .

Bila temperatur dinaikkan sehingga $T \gg \theta_{\text{vib}}$ maka molekul gas akan mulai bervibrasi dengan fungsi partisi vibrasi Z_v seperti dalam Persamaan (23.6) mulai berperan yang akan memberikan sumbangan ke energi total sebesar $2(\frac{1}{2} k T)$ karena terdapat dua mode vibrasi yaitu simetri dan asimetri. Dalam hal ini tetap berada dalam kondisi $T \gg \theta_e$. Dengan demikian dapat dituliskan bahwa

$$U = \frac{7}{2} N k T, \tag{23.31}$$

$$C_V = \frac{7}{2}Nk. \quad (23.32)$$

Peningkatan C_V ini sebagai fungsi temperatur akan seperti pernah diilustrasikan dalam Gambar 21.1.

Penurunan panas spesifik sampai sejauh ini telah mengabaikan setiap kontribusi yang mungkin dari tingkat-tingkat energi elektronik. Pengabaian ini mengimplikasikan bahwa untuk semua molekul diatomik yang memenuhi kondisi $T \ll \theta_e$ akan terpenuhi kecuali pada temperatur amat tinggi.

Untuk oksigen misalnya, θ_e kira-kira 11000 K, yang termasuk terendah untuk molekul diatomik. Teramati bahwa gas yang tersusun atas molekul oksigen tidak akan terdapat kontribusi yang signifikan dari tingkat energi elektronik sampai temperatur gas mencapai kira-kira 2000 K. Dalam kasus ini kontribusi tingkat-tingkat energi elektronik cukup dengan dalam bentuk faktor mutipikasi g_0 , degenerasi tingkat energi dasar.

Pada kasus lain, molekul NO memiliki nilai θ_e yang jauh lebih kecil dari molekul gas oksigen dan tingkat-tingkat energi elektronik memberikan kontribusi ke panas spesifik saat temperatur lingkungan 80 K. Kasus ini, akan tetapi, merupakan kasus yang tidak umum.

Kontribusi dari spin nuklir akan muncul dari degenerasi keadaan energi spin nuklir. Bila jumlah total spin yang disumbangkan oleh dua inti suatu molekul memiliki bilangan kuantum I maka keadaan spin akan berjumlah $(2I + 1)$, atau degenerasinya adalah $(2I + 1)$. Nilai $(2I + 1)$ jumlah keadaan ini memiliki energi yang hampir sama berkaitan dengan nilai-nilai yang diperbolehkan untuk dimiliki bilangan kuantum magnetik m_I , $I, (I - 1), \dots, 0, -(I - 1), -I$. Dengan demikian fungsi partisi Z_n dapat digantikan dengan suku tingkat dasar $2I + 1$, sehingga $Z = Z_t Z_r Z_v g_0 (2I + 1)$ yang mengatakan bahwa suku $g_0 (2I + 1)$ ini akan berkontribusi pada entropi sistem S , tetapi tidak pada energi sistem U atau panas spesifik C_V .

Catatan 24

Gas Bose-Einstein

Dalam bab ini akan dibahas mengenai gas Bose-Einstein yang memenuhi statistik Bose-Einstein. Photon dan phonon termasuk di dalamnya. Untuk saat ini hanya photon yang akan dibahas

Bila molekul-molekul dalam suatu gas biasa memiliki momentum angular integral dalam satuan $\hbar/2\pi$ maka, dapat dikatakan dengan sangat, bahwa molekul-molekul tersebut adalah boson dan akan mematuhi statistik Bose-Einstein.

24.1 Distribusi molekul gas

Distribusi molekul-molekul gas meliputi berbagai tingkat energi diberikan oleh

$$N_j = \frac{g_j}{e^{-\alpha} e^{\epsilon_j/kT} - 1}, \quad (24.1)$$

di mana

$$A = e^{\alpha}. \quad (24.2)$$

Karena setiap keadaan energi yang diperbolehkan membutuhkan suatu volume h^3 dalam ruang fasa, bobot suatu tingkat energi, atau keadaan-keadaan yang dapat dipertimbangkan memenuhi suatu volume $d\Gamma$ dalam ruang fasa akan menjadi

$$g_j \equiv \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (24.3)$$

Dengan menggunakan bahwa elemen ruang fasa enam-dimensi bahwa

$$d\Gamma = (dV)(dV_p) = (dxdydz)(dp_x dp_y dp_z), \quad (24.4)$$

maka dapat dituliskan, apabila momentum dilihat dalam koordinat polar, menjadi

$$d\Gamma = 4\pi V p^2 dp. \quad (24.5)$$

Dengan hanya memperhitungkan energi kinetik

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2m\epsilon}, \quad (24.6)$$

dapat diperoleh bahwa

$$2md\epsilon = 2pdp. \quad (24.7)$$

Substitusi Persamaan (24.7) dan (24.6) ke dalam Persamaan (24.5) akan memberikan

$$d\Gamma = 2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon. \quad (24.8)$$

Dengan demikian Persamaan (24.3), dengan substitusi dari Persamaan (24.8), akan menjadi

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{h^3}, \quad (24.9)$$

yang menyatakan jumlah keadaan energi yang tersedia dalam rentang energi antara ϵ dan $\epsilon + d\epsilon$ untuk suatu volume V . Di sini $g(\epsilon)$ adalah kerapatan keadaan energi (density of states).

Jumlah molekul-molekul yang memiliki energi dalam rentang ϵ dan $\epsilon + d\epsilon$ diberikan oleh Persamaan (24.1) dan (24.10), yaitu

$$N(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{h^3} \frac{1}{e^{-\alpha} e^{\epsilon/kT} - 1}. \quad (24.10)$$

Nilai parameter A atau α untuk distribusi ini dapat ditentukan untuk kondisi bahwa

$$\int_0^\infty N(\epsilon)d\epsilon = N, \quad (24.11)$$

dengan N adalah jumlah total molekul dalam volume V .

Secara umum bentuk integral dalam Persamaan (24.11) sulit untuk dipecahkan secara eksak, akan tetapi dapat dilihat, bahwa dalam beberapa kasus praktis, nilai A untuk gas cukup kecil sehingga menyebabkan suku bernilai 1 pada penyebut dalam Persamaan (24.10) dapat diabaikan. Bila kondisi ini dipenuhi distribusi akan mendekati distribusi Maxwell-Boltzmann, dan karena molekul-molekul gas akan tersebar di antara keadaan-keadaan energi, gas dikatakan tidak terdegenerasi. Dengan demikian integrasi Persamaan (24.10) akan menghasilkan seperti integrasi dalam distribusi Maxwell-Boltzmann yang memberikan

$$A = \frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \quad (24.12)$$

dan

$$\alpha = \ln A = \ln \left[\frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \right]. \quad (24.13)$$

Dikarenakan nilai eksponen $e^{\epsilon/kT}$ selalu lebih besar (atau setidaknya sama dengan) satu untuk semua nilai energi kondisi yang akan didekati oleh Persamaan (24.10) untuk menjadi distribusi klasik adalah membuat $A \ll 1$.

Bila digunakan nilai-nilai N , V , dan m untuk helium maka akan diperoleh nilai A untuk tekanan atmosfer, yaitu

$$A \simeq 3 \times 10^{-6} \text{ untuk } T = 300 \text{ K, dan}$$

$$A \simeq 1.5 \times 10^{-1} \text{ untuk } T = 4 \text{ K.}$$

Jadi bahkan untuk temperatur 4 K pun, kondisi $(1/A)e^{\epsilon/kT} \gg 1$ tetap terpenuhi dan gas helium akan berlaku, untuk suatu aproksimasi yang baik, sebagai suatu gas klasik.

24.2 Gas foton dan radiasi benda hitam

Radiasi elektromagnetik yang berada dalam suatu ruang tertutup bertemperatur tetap dapat dipertimbangkan sebagai suatu sistem foton-foton dengan berbagai nilai energi. Dan karena foton-foton memiliki momentum angular integral dalam satuan $\hbar/2\pi$ maka mereka akan secara alami berkelakuan sebagai boson dan dapat diasumsikan bahwa suatu gas foton akan memiliki distribusi energi yang diberikan oleh statistik Bose-Einstein. Akan tetapi, terdapat dua hal yang harus diperhatikan.

Pertama, foton dapat diserap dan dipancarkan kembali oleh dinding lingkungan tertutup yang bertemperatur tetap, dengan demikian jumlah foton dalam

lingkungan tersebut tidaklah tetap. Dengan demikian kondisi $\sum_j N_j = N$ atau $\sum dN_j = 0$ dalam

$$d \ln \mathcal{W} + \alpha \sum_j dN_j + \beta \sum_j \epsilon_j dN_j = 0 \quad (24.14)$$

tidak dapat terpenuhi. Agar Persamaan (24.14) masih dapat berlaku maka perlu dipilih bahwa $\alpha = 0$ sehingga $A = 1$.

Kedua, energi foton berbentuk $h\nu$, di mana ν adalah frekuensi radiasi. Oleh karena itu lebih memudahkan apabila distribusi energi diungkapkan dalam frekuensi atau panjang gelombang foton.

Dengan menggunakan rumusan panjang gelombang de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (24.15)$$

maka

$$dp = -\frac{h}{\lambda^2} d\lambda \quad (24.16)$$

Persamaan (24.5) akan menjadi

$$d\Gamma = 4\pi V p^2 dp = 4\pi V \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \left(-\frac{h}{\lambda^2} d\lambda\right) = -4\pi V \frac{h^3}{\lambda^4} d\lambda \quad (24.17)$$

Selanjutnya karena setiap foton memiliki kemungkinan polarisasi pada dua arah maka jumlah keadaan energi yang diperbolehkan atau mode, dalam rentang antara λ dan $\lambda + d\lambda$, untuk setiap satuan volume adalah (dengan mengambil nilai positifnya)

$$g(\lambda)d\lambda = \frac{d\Gamma}{h^3} = \left(\frac{1}{V}\right) (2) \left(\frac{1}{h^3}\right) \left(4\pi V \frac{h^3}{\lambda^4} d\lambda\right) = 8\pi \frac{d\lambda}{\lambda^4}. \quad (24.18)$$

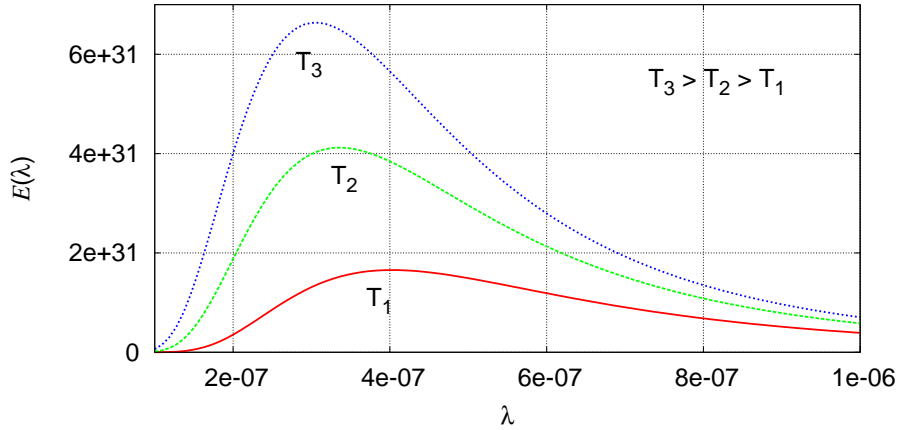
Kemudian dengan menggunakan $\epsilon = hc\lambda$ dalam Persamaan (24.1) akan diperoleh bahwa

$$N(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (24.19)$$

Rumusan untuk $E(\lambda)$ dapat diperoleh dengan mengalikan Persamaan (24.19) dengan hc/λ sehingga diperoleh

$$E(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{(e^{hc/\lambda kT} - 1)}. \quad (24.20)$$

Ekspresi dalam Persamaan (24.20) dikenal sebagai hukum radias Planck untuk distribusi energi spektral dari energi radiasi dalam suatu lingkungan tertutup bertemperatur konstan. Ilustrasi distribusi energi spektral dapat dilihat dalam Gambar 24.1.



Gambar 24.1: Distribusi energi terhadap panjang gelombang $E(\lambda)$ untuk fungsi $c_1 \lambda^{-5} (e^{c_2/T\lambda} - 1)^{-1}$ dengan $c_1 = 25$ dan $c_2 = 4 \times 10^{-4}$, untuk berbagai temperatur: $T_1 = 250K$, $T_2 = 300K$, dan $T_3 = 330K$.

Beberapa pengamatan dapat dibuat terkait dengan Persamaan (24.20).

24.3 Hukum radiasi Wien

Ekspresi untuk $E(\lambda)$ dalam bentuk

$$E(\lambda) = \left(\frac{1}{\lambda^5} \right) f(\lambda T) \quad (24.21)$$

diprediksikan oleh hukum radiasi Wien yang hanya berdasarkan argumen-argumen termodinamika. Aproksimasi Persamaan (24.20) pada daerah panjang gelombang dengan nilai kecil, di mana $e^{hc/\lambda kT} \gg 1$, yang akan menghasilkan formula distribusi Wien

$$E(\lambda)d\lambda \simeq \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/\lambda kT} d\lambda, \quad (24.22)$$

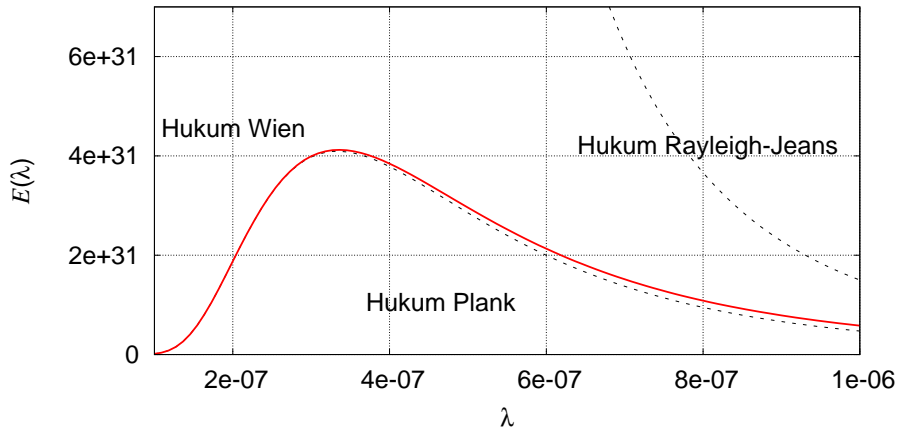
yang awalnya diusulkan sebagai suatu pencocokan empiris terhadap dapat eksperimen pada pengukuran di daerah panjang gelombang kecil.

24.4 Formula Rayleigh-Jeans

Pada daerah dengan panjang gelombang bernilai besar di mana dapat dilakukan aproksimasi $e^{hc/\lambda kT} \simeq 1 + hc/\lambda kT$ sehingga Persamaan (24.20) akan menjadi

$$E(\lambda)d\lambda \simeq \frac{8\pi kT}{\lambda^4}d\lambda, \quad (24.23)$$

yang diturunkan pada asumsi bahwa setiap $(8\pi/\lambda^4)d\lambda$ foton memiliki energi osilator harmonik klasik kT . Rumusan ini tidak baik untuk menjelaskan radiasi pada panjang gelombang pendek karena akan menghasilkan $E(\lambda) \rightarrow \infty$



Gambar 24.2: Ketiga hukum radiasi: Wien (cocok sekali pada daerah panjang gelombang kecil), Rayleigh-Jeans (berkelakuan baik pada panjang gelombang besar), dan Planck (yang cocok untuk semua daerah panjang gelombang).

Dengan menggunakan parameter seperti dalam Gambar 24.1 ketiga hukum radiasi diilustrasikan dalam Gambar 24.2.

24.5 Hukum Stefan-Boltzmann

Bila lingkungan tertutup dengan temperatur tetap, yang digunakan dalam memi-salkan gelombang elektromagnetik sebagai gas boson, dibuat berlubang maka gelombang elektromagnetik akan teradiasi ke luar melewati lubang tersebut.

Dari teori kinetik diketahui bahwa gas dengan jumlah molekul setiap satuan volume n jumlah molekul yang keluar pada setiap satuan luas dalam satuan waktu adalah $\frac{1}{4}n\bar{v}$, di mana \bar{v} adalah laju rata-rata molekul. Kemudian, bila tidak ada seleksi terhadap panjang gelombang tertentu untuk peristiwa absorpsi ataupun emisi dari radiasi oleh lubang (yang berperan sebagai suatu peradiasi benda

hitam) maka jumlah foto yang diemisikan dalam rentang panjang gelombang λ dan $\lambda + d\lambda$ tiap satuan luas lubang tiap satuan waktu diungkapkan dalam $N_{\text{rad}}(\lambda)d\lambda$.

Untuk foton yang laju rata-ratanya adalah c maka dapat dituliskan bahwa

$$N_{\text{rad}}(\lambda)d\lambda = \frac{c}{4}N(\lambda)d\lambda. \quad (24.24)$$

Dengan menggunakan Persamaan (24.19) maka diperoleh bahwa

$$N_{\text{rad}}(\lambda)d\lambda = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (24.25)$$

dan

$$E_{\text{rad}}(\lambda)d\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (24.26)$$

Total energi tiap satuan volume suatu lingkungan tertutup dengan temperatur tetap diperoleh dengan melakukan integrasi Persamaan (24.20) terhadap seluruh rentang panjang gelombang

$$E = \int_0^\infty E(\lambda)d\lambda = \int_0^\infty \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{(e^{hc/\lambda kT} - 1)}$$

$$= \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{t^3 dt}{e^t - 1} = \left(\frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3}\right) T^4, \quad (24.27)$$

$$\int_0^\infty \frac{t^3 dt}{e^t - 1} = 6 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (24.28)$$

$$E_{\text{rad}} = \frac{c}{4}E = \sigma T^4, \quad (24.29)$$

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2}. \quad (24.30)$$

Hukum Stefan-Boltzmann dalam Persamaan (24.29) menggambarkan bagaimana kalor dirambatkan secara radiatif (tanpa perantara medium, sebagaimana medium diperlukan pada peristiwa konduksi atau konveksi). Konstant Stefan σ diungkapkan dalam Persamaan (24.30).

Catatan 25

Gas Fermi-Dirac

Partikel-partikel yang termasuk dalam keluarga fermion, yang memiliki dua jenis spin (spin up dan down), dapat pula dimisalkan sebagai gas fermin.

25.1 Distribusi partikel

Distribusi partikel dalam statistik Fermi-Dirac adalah

$$N_j = \frac{g_j}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} + 1}. \quad (25.1)$$

Setiap fermion memiliki kemungkinan dua keadaan spin (up dengan spin $\frac{1}{2}$ dan down dengan spin $-\frac{1}{2}$) sehingga dalam representasi ruang enam-dimensi $d\Gamma$ Persamaan (25.1) dengan menggunakan Persamaan (24.8) akan menjadi

$$N(\epsilon)d\epsilon = (2) \left(2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon \right) \left(\frac{1}{h^3} \right) \left(\frac{1}{e^{-(\alpha + \beta \epsilon)} + 1} \right). \quad (25.2)$$

Persamaan (25.2) dapat dituliskan menjadi

$$N(\epsilon)d\epsilon = g(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon, \quad (25.3)$$

dengan

$$g(\epsilon) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}, \quad (25.4)$$

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1}, \quad (25.5)$$

$$\beta = -\frac{1}{kT}, \quad (25.6)$$

$$\epsilon_F = kT\alpha. \quad (25.7)$$

Persamaan (25.5) merupakan fungsi Fermi dengan energi Fermi tak lain didefinisikan untuk menggantikan parameter α seperti dalam Persamaan (25.7).

25.2 Fungsi Fermi

Sebelum membahas gas fermion perlu terlebih dahulu melihat fungsi Fermi dan bagaimana kelakukannya.

Catatan 26

Ensemble Kanonis

Semua pembahasan yang telah dilakukan adalah terbatas pada sistem-sistem yang mempunyai energi total tetap dan banyaknya partikel dalam sistem juga tetap, dan tidak ada interaksi antar partikel. Meskipun demikian, studi tentang sistem-sistem tersebut dapat memberikan hasil-hasil yang berguna pada daerah permasalahan fisika yang cukup luas. Pembatasan yang diterapkan pada sistem juga akan membatasi daerah berlakunya hasil yang diperoleh.

26.1 Ensemble

Agar metoda statistik dapat diperlebar ke daerah permasalahan fisika yang lebih luas, akan diperkenalkan konsep ensemble. Untuk maksud ini, tinjau sekumpulan sistem yang semuanya mempunyai volum sama dan partikelnya sejenis. Lalu, bergantung pada kondisi yang diterapkan pada sistem-sistem tersebut, ada banyak keadaan mikro dalam sistem-sistem itu. Jika untuk setiap keadaan mikro, ada paling tidak satu sistem lain dalam kumpulan sistem tersebut yang mempunyai keadaan mikro sama, maka kumpulan sistem itu dikatakan membentuk sebuah ensemble. Sekarang, karena setiap kemungkinan keadaan dari sebuah sistem akan direpresentasikan dalam ensemble, mempelajari sebuah ensemble akan ekuivalen dengan mempelajari sebuah sistem yang susunan partikel-partikelnya bervariasi terhadap waktu untuk semua kemungkinan keadaan mikronya. Maka, perata-rataan sifat sistem untuk seluruh sistem yang membentuk ensemble akan memberikan hasil yang sama sebagaimana jika perata-rataan ini dilakukan untuk sebuah sistem yang keadaannya bervariasi dengan waktu.

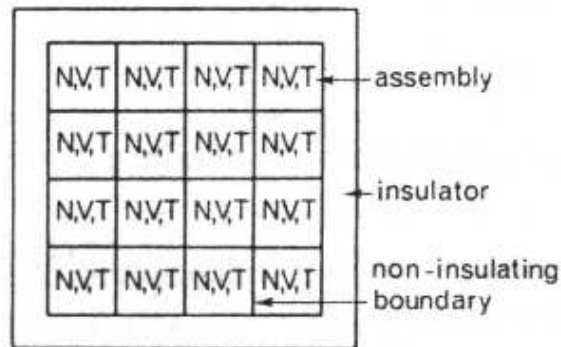
Dalam bab ini, akan dibahas sistem-sistem yang membentuk ensemble kanonis (canonical ensemble). Dalam ensemble ini, banyaknya partikel pada tiap sistem adalah sama dan merupakan bilangan konstan, dan temperatur tiap sistem (bukan energinya) adalah sama dan merupakan bilangan konstan,. Kondisi seperti ini memperbolehkan kemungkinan adanya pertukaran energi antar sis-

tem dalam sebuah ensemble dan juga interaksi antar partikel dalam sebuah sistem. Untuk sistem-sistem yang boleh mengalami perubahan energi dan jumlah partikelnya tidak akan dibahas dalam bab ini. Sebagai catatan, ensemble yang sistem-sistemnya dibatasi dengan N (banyaknya partikel), V (volum) dan U (energi) yang tetap dinamakan ensemble mikrokanonis.

26.2 Ensemble yang bertemperatur konstan

Karena sistem-sistem dalam sebuah ensemble kanonis didefinisikan bertemperatur sama, maka sistem-sistem ini kontak termal dengan sistem tetangganya dalam sebuah ensemble. Bila sistem-sistem ini dalam keadaan keseimbangan termodinamik, keseluruhan ensemble dapat dipandang membentuk sebuah enclosure bertemperatur konstan.

Ilustrasikan ensemble kanonis atau ensemble bertemperatur konstan ditunjukkan pada Gambar 26.1. Sistem mempunyai nilai N (banyaknya partikel), V (volum) dan T (temperatur) yang tetap. Batas antar sistem adalah dinding diatermik yang permeabel terhadap transfer energi (kalor). Secara teori, energi sebuah sistem dalam ensemble kanonis berubah dengan waktu dari nilai energi sama dengan nol sampai nilai total energi ensemble tersebut.



Gambar 26.1: Ilustrasi suatu ensembel kanonis.

Sekarang, tinjaulah sebuah sistem dalam ensemble kanonis yang ada dalam keadaan i dan berenergi U_i . Keadaan ini akan didefinisikan oleh nilai dari $6N$ koordinat momentum dan posisi dari N buah partikel sistem yang ada dalam keadaan ini. Peluang bahwa sebuah sistem ada dalam keadaan i dengan energi U_i mungkin diperoleh dengan memperlakukan masing-masing sistem dalam ensemble seolah-olah mereka merupakan 'partikel' dari sebuah sistem yang besar. Dalam hal ini, sistem yang besar tersebut adalah ensemble kanonis itu sendiri yang dipandang mempunyai nilai yang tetap untuk energi dan juga untuk temperatur. Sekarang, tinjau bahwa sistem-sistem dalam ensemble kanonis mempunyai ukuran yang cukup sedemikian sehingga energi interaksi antara dua sistem dapat diabaikan terhadap energi total sistem-sistem yang berinteraksi tersebut. Maka, meskipun interaksi antar partikel dalam sebuah sistem

mungkin tidak dapat diabaikan, sistem-sistem ini dapat diperlakukan sebagai 'partikel-partikel' yang tidak saling berinteraksi dalam sistem yang besar yang dibentuk oleh ensemble kanonis.

Dengan mengingat kembali hasil yang diperoleh untuk distribusi energi dalam sistem klasik, dapat dituliskan bahwa peluang sebuah sistem berada dalam keadaan adalah

$$p_i = p(0)e^{-U_i/kT}, \quad (26.1)$$

dengan $p(0)$ adalah fungsi dari temperatur ensemble T dan total seluruh peluang adalah 1, $\sum_i p_i = 1$ dengan penjumlahan dilakukan untuk seluruh keadaan i . Jadi, dapat diperoleh

$$p(0) = \frac{1}{\sum_i e^{-U_i/kT}}. \quad (26.2)$$

Definisikan kembali fungsi partisi untuk sistem-sistem dalam ensemble kanonis sebagai berikut (sering disebut sebagai constant temperature partition function of the ensemble)

$$Z = \sum_i e^{-U_i/kT}. \quad (26.3)$$

Bandingkan Persamaan (26.3) dengan bentuk $Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$, penjumlahan dilakukan untuk seluruh keadaan energi. Dapat dilihat bahwa fungsi partisi ini mempunyai sifat-sifat yang serupa dengan fungsi partisi total meskipun harus diingat bahwa fungsi partisi total diberikan untuk kasus sebuah sistem dimana tidak ada interaksi antar partikelnya.

Jadi peluang bahwa sebuah sistem berada dalam keadaan i adalah $p_i = \frac{e^{-U_i/kT}}{Z}$.

26.3 Sifat-sifat termodinamik ensemble kanonis

Jika keadaan-keadaan energi dari sistem-sistem dalam ensemble kanonis adalah U_i maka energi rata-rata sebuah sistem dalam ensemble pada temperatur T adalah

$$\bar{U} = \sum_i p_i U_i, \quad (26.4)$$

$$\bar{U} = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-U_i/kT} U_i, \quad (26.5)$$

$$\overline{U} = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (26.6)$$

Hubungan termodinamik antara energi F dan energi U diberikan oleh persamaan

$$U = -T^2 \left[\frac{(\partial F/T)}{\partial T} \right]. \quad (26.7)$$

Dari Persamaan (26.6) dan (26.7) dapat diperoleh

$$\frac{(\partial F/T)}{\partial T} = -k \frac{\ln Z}{\partial T} \quad (26.8)$$

yang mempunyai solusi dalam bentuk

$$F = kT \ln Z + C, \quad (26.9)$$

dengan C adalah sebarang fungsi yang tidak bergantung pada temperatur.

Sekarang jika hubungan $F = U - TS$ dan $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ digunakan maka jelas bahwa nilai C adalah nol. Jadi energi bebas Helmholtz sebuah sistem dalam ensemble kanonis sama seperti dalam statistik klasik dan semi-klasik dalam bab-bab sebelumnya.

Ungkapan untuk fungsi partisi Z dan peluang p_i adalah

$$Z = e^{-F/kT}, \quad (26.10)$$

$$p_i = e^{(F-U_i)/kT} \quad (26.11)$$

Persamaan (26.11) kadang-kadang dipakai sebagai definisi suatu ensemble kanonis. Jika peluang sebuah sistem ada dalam keadaan i dengan energi U_i dinyatakan oleh persamaan $p_i = e^{(F-U_i)/kT}$ maka sistem tersebut dikatakan sebagai anggota sebuah ensemble kanonis.

Entropi sebuah sistem dalam ensemble kanonis dapat dievaluasi dari ungkapan $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$. Dengan menggunakan ungkapan energi Helmholtz $F = kT \ln Z$ maka ungkapan untuk entropi dapat dituliskan sebagai berikut

$$S = k \left[\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right]. \quad (26.12)$$

Tetapi, ungkapan lain untuk entropi dapat diperoleh dengan menggunakan hubungan lain dalam termodinamik, yaitu

$$S = \frac{U - F}{T}. \quad (26.13)$$

Tuliskan energi U sebagai $U = \sum_i p_i U_i$ dan $F = F \sum_i p_i$ (ingat bahwa $\sum_i p_i = 1$) maka:

$$S = \sum_i p_i \frac{U_i - F}{T} = -k \sum_i p_i \frac{F - U_i}{kT} = -k \sum_i p_i \ln p_i. \quad (26.14)$$

Ungkapan dalam Persamaan (26.14) untuk entropi ini digunakan oleh beberapa pengarang sebagai titik awal untuk menyelesaikan semua permasalahan mekanika statistik. Hal itu dilakukan karena sembarang formula mekanika statistik harus dijustifikasi oleh *a posteriori*, sering pula dinyatakan bahwa titik awal ini sebagai postulat yang dapat langsung diterapkan pada sejumlah besar sistem. Logika dasar menerapkan $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$ sebagai persamaan fundamental dalam fisika statistik terletak pada studi teori informasi yang memungkinkan untuk menghubungkan entropi dengan informasi.

26.4 Evaluasi Fungsi Partisi Total

Dalam bagian ini metoda penjumlahan dan integrasi dalam penentuan fungsi partisi total akan dibahas untuk kasus klasik dan semi-klasik saja.

26.5 Fungsi Partisi Klasik

Tinjau sebuah sistem pada temperatur T yang terdiri dari N partikel yang terbedakan dan tidak saling berinteraksi. Jika ϵ_s , g_s , dan N_s masing-masing menyatakan energi, degenerasi, dan banyaknya partikel pada tingkat ke- s maka :

- banyaknya partikel pada tiap tingkat energi dibatasi oleh kondisi $\sum_s N_s = N$,
- total energi sistem ketika berada dalam keadaan i adalah $U_i = \sum_s N_s \epsilon_s$
- bobot w_i untuk keadaan i menyatakan banyaknya susunan yang berbeda dari partikel-partikel atau banyaknya keadaan mikro sistem dalam keadaan makro i , yaitu: $w_i = N \prod_s \left(\frac{g_s^{N_s}}{N_s!} \right)$.

Bila bobot ini dimasukkan dalam fungsi partisi yang didefinisikan dalam Persamaan 26.3 dengan penjumlahan dilakukan untuk semua keadaan i yang mungkin dari sistem tersebut, maka diperoleh hasil:

$$Z = \sum_i w_i e^{-U_i/kT} = \sum_{N_s} N \prod_s \left(\frac{g_s^{N_s}}{N_s!} \right) \exp \left(- \sum_s \frac{N_s \epsilon_s}{kT} \right), \quad (26.15)$$

sekarang, penjumlahan dilakukan untuk semua himpunan nilai N_s yang mungkin yang memenuhi syarat $\sum_s N_s = N$. Penjumlahan ini akan memasukkan semua konfigurasi yang mungkin, yaitu semua keadaan makro yang mungkin.

Dengan menggunakan formula $(\sum_s x_s)^N = \sum_{N_s} N \prod_s \left(\frac{x_s^{N_s}}{N_s!} \right)$ dan menuliskan $x_s = g_s e^{-\epsilon_s/kT}$ maka

$$\left(\sum_s g_s e^{-\epsilon_s/kT} \right)^N = \sum_{N_s} N! \prod_s \left(\frac{g_s^{N_s} e^{-N_s \epsilon_s/kT}}{N_s!} \right) = \sum_{N_s} N! \prod_s \left(\frac{g_s^{N_s}}{N_s!} \right) e^{-N_s \epsilon_s/kT}.$$

Dan diperoleh hasil bahwa:

$$\mathbf{Z} = \left(\sum_s g_s e^{-\epsilon_s/kT} \right)^N = Z^N$$

dengan fungsi partisi sebuah partikel dalam sistem $\sum_s g_s e^{-\epsilon_s/kT} = Z$.

26.6 Fungsi partisi semi-klasik

Bila partikel-partikel sistem tak terbedakan dan tak saling berinteraksi, maka bobot w_i untuk keadaan i harus diganti dengan bobot semi-klasik yaitu $w_i = \prod_s \left(\frac{g_s^{N_s}}{N_s!} \right)$. Ungkapan untuk fungsi partisi total menjadi:

$$\mathbf{Z} = \sum_j w_j e^{-U_j/kT} = \left(\sum_s \frac{g_s^{N_s}}{N_s!} \right) e^{-\sum_s N_s \epsilon_s/kT} \quad (26.16)$$

$$\mathbf{Z} = \frac{1}{N!} \left(\sum_s g_s e^{-\epsilon_s/kT} \right)^N = \frac{Z^N}{N!}. \quad (26.17)$$

26.7 Fungsi Partisi untuk Kasus Ada Interaksi

Bila interaksi antar partikel tidak dapat diabaikan, energi partikel akan bergantung pada koordinat posisi dan koordinat momentum. Fungsi partisi diperoleh dengan mengintegrasikan koordinat-koordinat partikel untuk semua nilai yang mungkin. Bila $d\Gamma_{6N}$ adalah elemen volum dalam ruang fasa berdimensi $6N$ dari N partikel sistem, maka banyaknya keadaan dalam elemen volum tersebut adalah $d\Gamma_{6N}/h^{3N}$. Besaran ini ekuivalen dengan bobot w untuk sebuah sistem yang partikel-partikelnya ada dalam keadaan tersebut sedemikian sehingga jika energi sistem dalam keadaan ini adalah U maka:

- untuk sistem yang partikel-partikelnya terbedakan

Fungsi partisi klasik:

$$Z = \int_{\Gamma_{6N}} e^{-U/kT} \frac{d\Gamma_{6N}}{h^{3N}}$$

- untuk sistem yang partikel-partikelnya tak terbedakan

Fungsi partisi semi-klasik:

$$Z = \int_{\Gamma_{6N}} e^{-U/kT} \frac{d\Gamma_{6N}}{h^{3N} N!}$$

Perhatikan bahwa untuk partikel-partikel tak terbedakan, ada $N!$ cara penyusunan untuk tiga koordinat posisi dan tiga koordinat momentum dari N partikel sistem yang menyatakan keadaan sistem yang sama. Dengan demikian, ada faktor $N!$ pada penyebut fungsi partisi total pada kasus ini.

- untuk sistem yang partikel-partikelnya tak terbedakan dan tidak ada interaksi antar partikel, maka

$$U = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N (p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2)$$

dan dengan menggunakan $d\Gamma_{6N} = \prod_{j=1}^N dx_j dy_j dz_j dp_{xj} dp_{yj} dp_{zj}$, maka dengan mudah dapat ditunjukkan bahwa fungsi partisi total adalah

$$Z = e^{-U/kT} \frac{d\Gamma_{6N}}{h^{3N} N!} = \frac{1}{N!} \left[\frac{N(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right]^N = \frac{Z^N}{N!}.$$

26.8 Distribusi energi pada ensemble kanonik

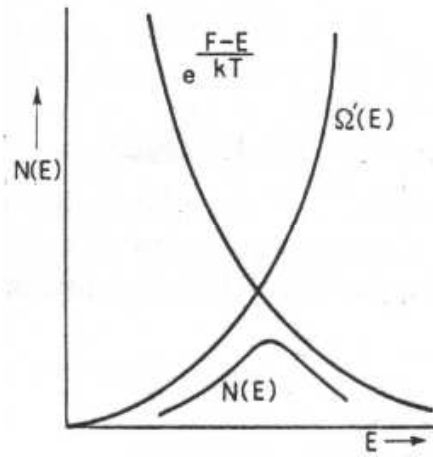
Peluang bahwa sebuah sistem pada temperatur T ada dalam keadaan energi U_i telah ditunjukkan oleh persamaan:

$$p_i = e^{(F-U_i)/kT}$$

Bila $\Omega'(U)dU$ menyatakan banyaknya keadaan sistem-sistem dalam ensemble yang mempunyai energi antara U dan $U + dU$, maka banyaknya sistem yang mempunyai energi antara U dan $U + dU$ adalah:

$$N(U)dU = e^{(F-U)/kT} \Omega'(U)dU.$$

Kurva $N(U)$ diperlihatkan pada Gambar 26.2. Energi pada nilai maksimum kurva akan sangat dekat dengan nilai energi rata-rata sistem karena ketajaman distribusi kurva tersebut sangat menyolok.



Gambar 26.2: Distribusi energi sistem-sistem.

26.9 Aplikasi ensemble kanonis untuk gas tak ideal

Bagian ini akan membahas satu contoh aplikasi ensemble kanonis untuk gas tak ideal, yaitu untuk kasus interaksi antar molekul tak dapat diabaikan. Molekul-molekul yang ditinjau adalah molekul semi-klasik. Energi sistem gas ini ditentukan oleh komponen yang bergantung pada momentum dan posisi molekul-molekulnya. Jika dianggap bahwa energi interaksi antara dua buah molekul tidak bergantung pada momentum kedua buah molekul yang berinteraksi dan juga tidak bergantung pada posisi molekul-molekul lain, maka energi total sistem dapat dituliskan sebagai:

$$U = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N (p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) + \sum_{j=1}^N \sum_{l>j}^N U_{ij}$$

engan N adalah jumlah molekul, p_{xj} , p_{yj} , p_{zj} adalah komponen dalam arah x , y dan z dari momentum molekul ke- j . Sedangkan, U_{jl} adalah energi interaksi antara molekul ke- j dan molekul ke- l dan kondisi $l > j$ dalam salah satu somasi dari dobel somasi tersebut berlaku untuk semua nilai l untuk mencegah penghitungan energi interaksi dua kali, misal sekali untuk U_{jl} dan sekali untuk U_{lj} . Fungsi partisi untuk gas semi-klasik ini adalah:

$$\mathbf{Z} = \int_{\Gamma_{6N}} e^{-U/kT} \frac{d\Gamma_{6N}}{h^{3N} N!}$$

$$\mathbf{Z} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma_{6N}} \exp \left\{ -\frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \left[(p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) + \sum_{l>j} U_{jl} \right] / kT \right\} d\Gamma_{6N}$$

dengan $d\Gamma_{6N} = \prod_{j=1}^N dx_j dy_j dz_j dp_{xj} dp_{yj} dp_{zj}$.

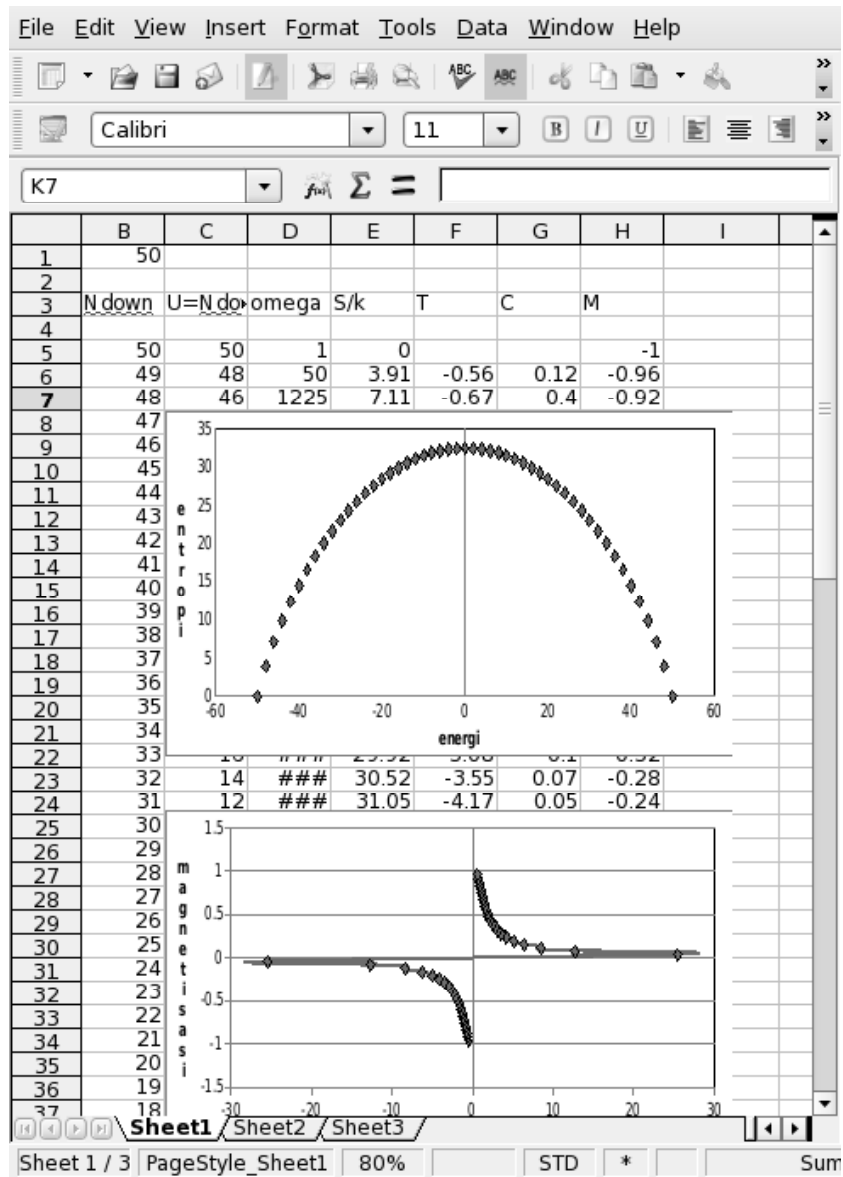
Integrasi yang melibatkan

(26.18)

Catatan 27

Simulasi: Sistem Paramagnetik

Sebuah sistem paramagnetik dengan memperhitungkan dua jenis spin atom-atom, yaitu up ($+\frac{1}{2}$) dan down ($-\frac{1}{2}$), dapat disimulasi dengan menggunakan piranti lunak yang telah akrab dengan peserta kuliah. Piranti lunak yang dimaksud adalah spreadsheet, misalnya saja Microsoft Excel atau OpenOffice Calc.



Gambar 27.1: Ilustrasi simulasi sistem paramagnetik dengan menggunakan spreadsheet.

Catatan 28

Soal 1: Tingkat Energi dan Peluang Termodinamika

28.1 Soal

1. (a) Tabulasikan nilai-nilai bilangan kuantum n_x , n_y , dan n_z untuk dua belas tingkat energi terendah dari suatu partikel bebas yang berada dalam sebuah wadah dengan volume V ! Nilai n_x , n_y , dan $n_z = 0, 1, 2, 3, \dots$ (tetapi tidak boleh semuanya bernilai nol bersama-sama). (b) Bagaimana degenerasi dari tiap tingkat (energi)? (c) Hitunglah energi pada tiap tingkat dalam satuan $h^2/(8mV^{2/3})$! (d) Apakah tingkat-tingkat energi tersebut memiliki perbedaan energi yang sama satu sama lain?
2. Hitunglah nilai n_j sehingga sebuah atom oksigen yang berada di dalam suatu kubus dengan rusuk 1 cm akan memiliki energi yang sama seperti energi terendah yang diperbolehkan bagi sebuah atom helium yang berada di dalam sebuah kubus dengan rusuk 2×10^{-10} m! Perhatikan bahwa n_x , n_y , dan $n_z = 0, 1, 2, 3, \dots$ (tetapi tidak boleh semuanya bernilai nol bersama-sama).
3. Terdapat 30 partikel terbedakan yang terdistribusi pada tiga tingkat energi yang tidak terdegenerasi, yang dilabelkan dengan 1, 2, 3, sehingga $N_1 = N_2 = N_3 = 10$. Energi pada masing-masing tingkat energi adalah $\epsilon_1 = 2$ eV, $\epsilon_2 = 4$ eV, dan $\epsilon_3 = 6$ eV. (a) Bila terjadi perubahan bilangan okupasi pada tingkat 2, di mana $dN_2 = -2$, tentukan dN_1 dan dN_3 sehingga $dU = 0$! (b) Hitunglah peluang termodinamika keadaan makro sebelum dan sesudah perubahan terjadi!
4. Lima partikel terdistribusi pada keadaan-keadaan energi dari empat tingkat energi yang perbedaan jarak energi satu dengan lainnya sama, $\epsilon_1 = \epsilon_1$, $g_1 = 1$, $\epsilon_2 = 2\epsilon_1$, $g_2 = 3$, $\epsilon_3 = 3\epsilon_1$, $g_3 = 4$, dan $\epsilon_4 = 4\epsilon_1$, $g_4 = 5$ sehingga total energi sistem $U = 12\epsilon_1$. Hitunglah peluang termodinamika untuk setiap keadaan makro dan rata-rata bilangan okupasi

untuk setiap tingkat (energi) apabila partike-partikel tersebut memenuhi (a) statistik Bose-Einstein, (b) statistik Fermi-Dirac, dan (c) statistik Maxwell-Boltzmann!

28.2 Jawab

- (a), (b), dan (c) dapat dilihat pada Tabel 28.1, (d) Tingkat-tingkat energi tidak selalu berjarak sama satu sama lain untuk dua belas tingkat pertama energi. Tingkat energi ke-6 dan ke-7 berjarak $2 \left(\frac{h^2}{8mV^{3/2}} \right)$ sementara yang lain berjarak $\left(\frac{h^2}{8mV^{3/2}} \right)$.
- Energi sebuah atom oksigen ϵ_O dalam kubus berusuk 1 cm sama dengan energi terendah sebuah atom helium ϵ_{He} dalam kubus berusuk 2×10^{-10} m, sehingga

$$\begin{aligned} \epsilon_O &= \epsilon_{He} \\ \Rightarrow n_j^2 \frac{h^2}{8m_O V_O^{2/3}} &= 1^2 \frac{h^2}{8m_{He} V_{He}^{2/3}} \\ \Rightarrow n_j^2 &= \frac{m_O}{m_{He}} \frac{V_O^{2/3}}{V_{He}^{2/3}} = \frac{m_O}{m_{He}} \frac{L_O^2}{L_{He}^2 d} \\ &= \frac{16}{4} \frac{(10^{-2})^2}{(2 \times 10^{-10})^2} = 10^{16} \\ &\Rightarrow n_j = 10^8. \end{aligned}$$

Tingkat energi terendah helium adalah saat $n_j^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$.

- $N = 30$

$$\epsilon_3 = 6 \text{ eV}, g_3 = 1, N_3 = 10, dN_3 = ?$$

$$\epsilon_2 = 4 \text{ eV}, g_2 = 1, N_2 = 10, dN_2 = -2$$

$$\epsilon_1 = 2 \text{ eV}, g_1 = 1, N_1 = 10, dN_1 = ?$$

- (a)
- $dU = \sum \epsilon_j dN_j = \epsilon_1 dN_1 + \epsilon_2 dN_2 + \epsilon_3 dN_3$
 $0 = 2dN_1 + 4(-2) + 6dN_3$
 - $dN = dN_1 + dN_2 + dN_3$
 $0 = dN_1 - 2 + dN_3$
 - $2dN_1 + 6dN_3 = 8$
 $2dN_1 + 2dN_3 = 4$
 $\Rightarrow 4dN_3 = 4$
 $\Rightarrow dN_3 = 1$
 - $dN_1 + dN_3 = 2$
 $dN_1 = 2 - dN_3 = 2 - 1 = 1$
 $\therefore dN_1 = 1, dN_3 = 1$

(b) Sebelum:

$$\mathcal{W}_k = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} = N! \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} g_3^{N_3}}{N_1! N_2! N_3!} = 30! \frac{1^{10} 1^{10} 1^{10}}{10! 10! 10!} = \frac{30!}{10! 10! 10!}$$

Sesudah:

$$\mathcal{W}_k = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} = N! \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} g_3^{N_3}}{N_1! N_2! N_3!} = 30! \frac{1^{11} 1^8 1^{11}}{11! 8! 11!} = \frac{30!}{11! 8! 11!}$$

4. $N = 5$ dan $U = 12\epsilon_1$

Jawab (a), (b), dan (c) dapat dilihat dalam Tabel 28.2, 28.3, dan 28.4.

Catatan:

- $N = \sum_j N_j = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = 0 + 2 + 3 + 0 = 5$.
- $U = \sum_j N_j \epsilon_j = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + N_3 \epsilon_3 + N_4 \epsilon_4$
 $= 0 \cdot \epsilon_1 + 3 \cdot 2\epsilon_1 + 2 \cdot 3\epsilon_1 + 0 \cdot 4\epsilon_1 = 12\epsilon_1$
- Statistik BE:

$$\mathcal{W}_{BE} = \prod_j \frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j! (g_j - 1)!}$$

e.g.

$$\mathcal{W}_1 = \frac{0!}{0!0!} \cdot \frac{5!}{3!2!} \cdot \frac{5!}{2!3!} \cdot \frac{4!}{0!4!} = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 1 = 100$$

- Statistik FD:

$$\mathcal{W}_{FD} = \prod_j \frac{g_j!}{N_j! (g_j - N_j)!}, \quad g_j \geq N_j$$

e.g.

$$\mathcal{W}_1 = \frac{1!}{0!1!} \cdot \frac{3!}{3!0!} \cdot \frac{4!}{2!2!} \cdot \frac{5!}{0!5!} = 1 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 1 = 6$$

- Statistik MB:

$$\mathcal{W}_{MB} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

e.g.

$$\mathcal{W}_1 = 5! \cdot \frac{1^0}{1!} \cdot \frac{3^3}{3!} \cdot \frac{4^2}{2!} \cdot \frac{5^0}{0!} = 120 \cdot 1 \cdot \frac{9}{2} \cdot 8 \cdot 1 = 4320$$

•

$$\overline{N}_j = \frac{1}{\Omega} \sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k$$

e.g.

$$\begin{aligned} \overline{N}_{1,BE} &= \frac{1}{450} (0 \cdot 100 + 0 \cdot 75 + 1 \cdot 60 + 1 \cdot 120 + 2 \cdot 50 + 2 \cdot 45) \\ &= \frac{0 + 0 + 60 + 120 + 100 + 90}{450} = \frac{370}{450} = 0.82 \end{aligned}$$

Tabel 28.1: Tingkat energi, degenerasi, dan keadaan mikro yang mungkin untuk dua belas tingkat energi pertama partikel dalam kotak tiga dimensi.

Nomor Tingkat Energi	n_x	n_y	n_z	$\epsilon_j \left(\frac{h^2}{8mV^{2/3}} \right)$	g_j
1	1	0	0	1	3
	0	1	0		
	0	0	1		
2	1	1	0	2	3
	1	0	1		
	0	1	1		
3	1	1	1	3	1
4	2	0	0	4	3
	0	2	0		
	0	0	2		
5	2	1	0	5	6
	2	0	1		
	1	2	0		
	1	0	2		
	0	1	2		
	0	2	1		
6	2	1	1	6	3
	1	2	1		
	1	1	2		
7	2	2	0	8	3
	2	0	2		
	0	2	2		
8	2	2	1	9	6
	2	1	2		
	1	2	2		
	3	0	0		
	0	3	0		
	0	0	3		
9	3	1	0	10	6
	3	0	1		
	1	0	3		
	1	3	0		
	0	1	3		
	0	3	1		
10	3	1	1	11	3
	1	3	1		
	1	1	3		
11	2	2	2	12	1
12	3	2	0	13	6
	3	0	2		
	2	3	0		
	2	0	3		
	0	3	2		
	0	2	3		

Catatan 29

Soal 2: Fungsi Distribusi dan Entropi

29.1 Soal

1. Tunjukkan bahwa rumusan entropi statistik Bose-Einstein dalam batasan klasik ($g_j \gg N_j \gg 1$) akan tereduksi menjadi

$$S \approx k \sum_j \left[N_j \ln \left(\frac{g_j}{N_j} \right) + N_j \right].$$

Gunakan aproksimasi Stirling.

2. Fungsi distribusi untuk partikel tak terbedakan dapat representasikan oleh satu persamaan, yaitu

$$\frac{N_j}{g_j} = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT} \right) + a}.$$

- (a) Apa arti dari μ ? (b) Apakah nilai dari a untuk (i) statistik Bose-Einstein, (ii) statistik Fermi-Dirac, dan (iii) statistik klasik? (c) Gambarkan dalam diagram $\left(\frac{N_j}{g_j} \right)$ terhadap $\left(\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT} \right)$ fungsi distribusi Bose-Einstein, Fermi-Dirac, dan klasik! (d) Dengan merujuk pada pertanyaan sebelumnya, dalam kondisi apa statistik klasik dapat diterapkan?
3. Misalkan terdapat sebuah sistem dengan N partikel terbedakan. Partikel-partikel tersebut terdistribusi dalam dua tingkat energi tak terdegenerasi. Bilangan okupasi pada tingkat energi 1 adalah N_1 dan partikel-partikel lain berada pada tingkat energi 2. (a) Tuliskan peluang termodinamika untuk sistem ini. (b) Tuliskan entropi sistem ini (dalam variabel N , N_1 , dan konstanta Boltzmann k).

29.2 Jawab

1. Statistik Bose-Einstein (BE) memiliki peluang termodinamika untuk suatu keadaan makro k

$$\mathcal{W}_{\text{BE}} = \prod_j \frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j!(g_j - 1)!},$$

di mana dalam limit klasik ($g_j \gg N_j \gg 1$) suku-suku dalam persamaan di atas akan menjadi

$$g_j + N_j - 1 \simeq g_j + N_j,$$

$$g_j - 1 \simeq g_j.$$

sehingga

$$\mathcal{W}_{\text{BE}} = \prod_j \frac{(N_j + g_j)!}{N_j!g_j!}.$$

Kemudian

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{W}_{\text{BE}} &= \ln \left[\prod_j \frac{(N_j + g_j)!}{N_j!g_j!} \right] \\ &= \sum_j [(N_j + g_j) \ln(N_j + g_j) - N_j \ln N_j - g_j \ln g_j] \\ &= \sum_j \left[N_j \ln \left(\frac{N_j + g_j}{N_j} \right) + g_j \ln \left(\frac{N_j + g_j}{g_j} \right) \right]. \end{aligned}$$

Kemudian dengan $g_j \gg N_j$ akan diperoleh

$$\frac{N_j + g_j}{N_j} \simeq \frac{g_j}{N_j}$$

dan

$$\frac{N_j + g_j}{g_j} = 1 + \frac{N_j}{g_j}.$$

Dari syarat limit klasik dapat dilihat bahwa $N_j/g_j \ll 1$ sehingga

$$\ln \left(1 + \frac{N_j}{g_j} \right) \simeq \frac{N_j}{g_j}.$$

Dengan demikian peluang termodinamika suatu keadaan makro statistik BE dengan limit klasik akan menjadi

$$\ln \mathcal{W}_{\text{BE}} \simeq \sum_j \left[N_j \ln \left(\frac{g_j}{N_j} \right) + g_j \left(\frac{N_j}{g_j} \right) \right] = \sum_j \left[N_j \ln \left(\frac{g_j}{N_j} \right) + N_j \right],$$

sehingga entropinya (dengan $\Omega \approx \mathcal{W}$) akan mejadi

$$S = k \ln \mathcal{W}_{\text{BE}} = k \sum_j \left[N_j \ln \left(\frac{g_j}{N_j} \right) + N_j \right].$$

2. Fungsi distribusi partikel tak terbedakan

$$\frac{N_j}{g_j} = \frac{1}{\exp \left(\frac{\epsilon_j - \mu}{kT} \right) + a}.$$

(a) μ adalah potensial kimia setiap partikel.

(b) Nilai a tidak sama untuk ketiga statistik, yaitu

- $a = -1$ untuk statistik BE,
- $a = +1$ untuk statistik FD,
- $a = 0$ untuk statistik MB.
- Lihat Sears dan Salinger (Cetakan ke-5, 1980) Gambar 11.11 Halaman 334.
- Statistik klasik dapat diterapkan hanya dengan syarat $N_j \ll g_j$.

3. Sistem partikel terbedakan mengikuti statistik BM.

Tabel 29.1: Sistem partikel terbedakan dengan dua tingkat energi yang masing-masing memiliki bilangan okupasi N_1 dan $N - N_1$ dengan degenerasi yang sama $g_1 = g_2 = 1$.

j	ϵ_j	g_j	N_j
1	ϵ_1	1	N_1
2	ϵ_2	1	$N - N_1$

(a) Peluang termodinamika sistem ini adalah

$$\mathcal{W}_{\text{MB}} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} = N! \frac{1^{N_1} 1^{N-N_1}}{N_1! (N - N_1)!} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}$$

(b) Entropi sistem adalah

$$S = k \ln \Omega \approx k \ln \mathcal{W} = k \ln \left(\frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \right).$$

Catatan 30

Soal 3: Fungsi Partisi dan Tabulasi Keadaan Makro

30.1 Soal

1. Sebuah sistem yang terdiri dari N partikel terbedakan terdistribusi dalam dua tingkat energi yang tak terdegenerasi. Tingkat pertama memiliki energi nol sedangkan tingkat energi kedua memiliki energi ϵ . Sistem ini berada dalam kesetimbangan termal dengan sebuah reservoir pada temperatur T . Tentukan: (dalam variabel ϵ , T , N , dan konstanta Boltzmann k) (a) fungsi partisi, (b) fraksi dari N_1/N dan N_2/N dari partikel dalam setiap keadaan, (c) energi internal sistem U (atau E), dan (d) rata-rata energi sebuah partikel.
2. Enam partikel tak-terbedakan yang mematuhi statistik Fermi-Dirac terdistribusi dalam lima tingkat energi, $\epsilon_j = (j - 1)\epsilon$; $j = 1, 2, \dots, 5$. Setiap tingkat energi memiliki degenerasi dengan $g_j = 3$. Energi total sistem adalah $U = 6\epsilon$. (a) Tabulasikan nilai-nilai bilangan okupasi pada setiap tingkat energi untuk keadaan-keadaan makro yang mungkin bagi sistem ini, (b) hitunglah peluang termodinamika untuk tiap-tiap keadaan makro, dan (c) tentukan bilangan okupasi rata-rata dari tiap tingkat energi.

30.2 Jawab

1. Statistik untuk partikel terbedakan menggunakan statistik Maxwell-Boltzmann (MB)

Jumlah partikel $N = N_1 + N_2$, dengan N_1 partikel berada dalam tingkat energi pertama dan N_2 partikel berada dalam tingkat energi kedua.

Tabel 30.1: Sistem partikel terbedakan dengan dua tingkat energi yang masing-masing memiliki bilangan okupasi N_1 dan N_2 dengan degenerasi yang sama $g_1 = g_2 = 1$.

j	ϵ_j	g_j	N_j
1	0	1	N_1
2	ϵ	1	N_2

(a) Fungsi partisi setiap partikel

$$\begin{aligned} Z &= \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} = g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} \\ &= 1 e^{-0/kT} + 1 e^{-\epsilon/kT} = 1 + e^{-\epsilon/kT}. \end{aligned}$$

(b) Fraksi N_1/N dan N_2/N adalah

$$\begin{aligned} \frac{N_j}{N} &= \frac{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}} = \frac{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}} = \frac{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{Z}. \\ \Rightarrow \frac{N_1}{N} &= \frac{1}{Z} = \frac{1}{1 + e^{-\epsilon/kT}} = \left[1 + e^{-\epsilon/kT}\right]^{-1} \\ \Rightarrow \frac{N_2}{N} &= \frac{e^{-\epsilon/kT}}{Z} = \frac{e^{-\epsilon/kT}}{1 + e^{-\epsilon/kT}} = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} + 1} = \left[1 + e^{\epsilon/kT}\right]^{-1}, \end{aligned}$$

(c) Dari jawab sebelumnya dapat diperoleh

$$N_1 = N \left(\frac{N_1}{N} \right) = N \left[1 + e^{-\epsilon/kT}\right]^{-1}$$

dan

$$N_2 = N \left(\frac{N_2}{N} \right) = N \left[1 + e^{\epsilon/kT}\right]^{-1}$$

sehingga

$$\begin{aligned} U = E &= \sum_j N_j \epsilon_j = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 \\ &= N \left[1 + e^{-\epsilon/kT}\right]^{-1} 0 + N \left[1 + e^{\epsilon/kT}\right]^{-1} \epsilon = N \epsilon \left[1 + e^{\epsilon/kT}\right]^{-1}. \end{aligned}$$

(d) Energi rata-rata tiap partikel

$$\bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = \epsilon \left[1 + e^{\epsilon/kT}\right]^{-1}.$$

2. (a) Tabulasi bilangan okupasi pada tiap-tiap keadaan makro yang mungkin bagi sistem ini, (b) peluang termodinamika tiap-tiap keadaan makro, dan (c) bilangan okupasi rata-rata tiap tingkat energi dapat dilihat dalam Tabel 30.2 berikut ini.

$$\begin{aligned}
\mathcal{W}_k &= \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!} \\
\Rightarrow \mathcal{W}_1 &= \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{2!(3-2)!} \cdot \frac{3!}{3!(3-3)!} \\
&= 3 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 1 = 9. \\
\Rightarrow \mathcal{W}_2 &= \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{3!}{3!(3-3)!} \\
&= 1 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 1 = 27. \\
\Rightarrow \mathcal{W}_3 &= \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{3!(3-3)!} \cdot \frac{3!}{2!(3-2)!} \\
&= 1 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 3 = 9. \\
\Rightarrow \mathcal{W}_4 &= \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{2!(3-2)!} \cdot \frac{3!}{2!(3-2)!} \cdot \frac{3!}{2!(3-2)!} \\
&= 1 \cdot 1 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 = 27. \\
\Rightarrow \mathcal{W}_5 &= \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{3!(3-3)!} \cdot \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{3!}{3!(3-3)!} \\
&= 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1. \\
\Omega &= \sum_k \mathcal{W}_k = 9 + 27 + 9 + 27 + 1 = 73.
\end{aligned}$$

Tabel 30.2: Keadaan makro, keadaan mikro, bilangan okupasi rata-rata dengan $N = 6$ dan $U = 6\epsilon$ untuk statistik F-D.

Nomor Tingkat Energi j	ϵ_j/ϵ	g_j	N_{jk} untuk tiap k					\bar{N}_j
			1	2	3	4	5	
5	4	3	1	0	0	0	0	0.123
4	3	3	0	1	1	0	0	0.493
3	2	3	0	1	0	2	3	1.151
2	1	3	2	1	3	2	0	1.726
1	0	3	3	3	2	2	3	2.507

\mathcal{W}_k	9	27	9	27	1	73
						Ω

$$\begin{aligned}
\bar{N}_j &= \frac{\sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k}{\sum_k \mathcal{W}_k} = \frac{\sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k}{\Omega} \\
\Rightarrow \bar{N}_1 &= \frac{N_{11} \mathcal{W}_1 + N_{12} \mathcal{W}_2 + N_{13} \mathcal{W}_3 + N_{14} \mathcal{W}_4 + N_{15} \mathcal{W}_5}{\Omega} \\
&= \frac{3 \cdot 9 + 3 \cdot 27 + 2 \cdot 9 + 2 \cdot 27 + 3 \cdot 1}{73} = \frac{183}{73} = 2.507. \\
\Rightarrow \bar{N}_2 &= \frac{N_{21} \mathcal{W}_1 + N_{22} \mathcal{W}_2 + N_{23} \mathcal{W}_3 + N_{24} \mathcal{W}_4 + N_{25} \mathcal{W}_5}{\Omega} \\
&= \frac{2 \cdot 9 + 1 \cdot 27 + 3 \cdot 9 + 2 \cdot 27 + 0 \cdot 1}{73} = \frac{126}{73} = 1.726.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \overline{N}_3 &= \frac{N_{31}\mathcal{W}_1 + N_{32}\mathcal{W}_2 + N_{33}\mathcal{W}_3 + N_{34}\mathcal{W}_4 + N_{35}\mathcal{W}_5}{\Omega} \\
&= \frac{0 \cdot 9 + 1 \cdot 27 + 0 \cdot 9 + 2 \cdot 27 + 3 \cdot 1}{73} = \frac{84}{73} = 1.151. \\
\Rightarrow \overline{N}_4 &= \frac{N_{41}\mathcal{W}_1 + N_{42}\mathcal{W}_2 + N_{43}\mathcal{W}_3 + N_{44}\mathcal{W}_4 + N_{45}\mathcal{W}_5}{\Omega} \\
&= \frac{0 \cdot 9 + 1 \cdot 27 + 1 \cdot 9 + 0 \cdot 27 + 0 \cdot 1}{73} = \frac{36}{73} = 0.493. \\
\Rightarrow \overline{N}_5 &= \frac{N_{51}\mathcal{W}_1 + N_{52}\mathcal{W}_2 + N_{53}\mathcal{W}_3 + N_{54}\mathcal{W}_4 + N_{55}\mathcal{W}_5}{\Omega} \\
&= \frac{1 \cdot 9 + 0 \cdot 27 + 0 \cdot 9 + 0 \cdot 27 + 0 \cdot 1}{73} = \frac{9}{73} = 0.123.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N &= \sum_j \overline{N}_j = \overline{N}_1 + \overline{N}_2 + \overline{N}_3 + \overline{N}_4 + \overline{N}_5 \\
&= 2.507 + 1.726 + 1.151 + 0.493 + 0.123 = 6.
\end{aligned}$$

Catatan 31

Soal 4: Distribusi Laju dan Persamaan Keadaan

Persamaan-persamaan yang diberikan:

$$\mathcal{W}_{\text{MB}} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

$$N_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

$$\mathcal{W}_{\text{FD}} = \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!}$$

31.1 Soal

1. Lima partikel terdistribusi dalam keadaan-keadaan dengan empat tingkat energi yang berjarak energi sama satu sama lain: $\epsilon_1 = \epsilon$, $g_1 = 2$, $\epsilon_2 = 2\epsilon$,

$g_2 = 3$, $\epsilon_3 = 3\epsilon$, $g_3 = 4$, dan $\epsilon_4 = 4\epsilon$, $g_4 = 5$ dengan energi total U adalah 12ϵ . Partikel-partikel tersebut mematuhi statistik Fermi-Dirac statistics. Hitunglah: (a) peluang termodinamika untuk setiap keadaan makro (dari keseluruhan 5 keadaan makro), (b) bilangan okupasi rata-rata untuk tiap tingkat energi, dan (c) entropi sistem.

2. Dalam suatu gas dua-dimensi, molekul-molekul gas dapat bergerak bebas pada sebuah bidang, akan tetapi dibatasi dalam suatu luas A . Terdapat suatu sistem dengan N partikel untuk gas monoatomik dua-dimensi pada temperatur T , massa tiap partikel adalah m . Konsep yang berkaitan dengan tekanan P menjadi gaya per satuan panjang τ dan volume V menjadi luas A . Tentukan: (a) energi tiap partikel, (b) fungsi partisi, dan (c) persamaan keadaan gas dari fungsi Helmholtz gas tersebut.
3. Untuk gas ideal monoatomik, jumlah partikel dengan laju antara v dan $v + dv$ adalah

$$dN_v = N 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv$$

(a) Dari persamaan di atas, tentukan ekspresi untuk laju rata-rata kuadrat \bar{v} , (b) Telah diturunkan ekspresi untuk tekanan P dari teori kinetik, yaitu $\frac{1}{3}m(N/V)\bar{v}^2$. Temukan persamaan keadaan dari persamaan ini.

4. Sebuah sistem N partikel mematuhi statistik Maxwell-Boltzmann atau klasik. (a) Temukan ekspresi untuk rata-rata jumlah partikel pada tingkat energi j (N_j) (dalam variable N , T , $\ln Z$, ϵ_j , dan konstanta Boltzmann k). (b) Temukan ekspresi untuk energi sistem (U) (dalam variable N , T , $\ln Z$, dan konstanta Boltzmann k).

31.2 Jawab

1. Terdapat lima keadaan makro yang mungkin seperti ditunjukkan dalam Tabel 31.1. Statistik FD:

(a) Peluang termodinamika masing-masing keadaan makro:

$$\mathcal{W}_{FD} = \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!}; \quad g_j \geq N_j$$

$$\mathcal{W}_1 = \frac{2!}{0!(2-0)!} \cdot \frac{3!}{3!(3-3)!} \cdot \frac{4!}{2!(4-2)!} \cdot \frac{5!}{0!(5-0)!} = 1 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 1 = 6$$

$$\mathcal{W}_2 = \frac{2!}{1!(2-1)!} \cdot \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{4!}{3!(4-3)!} \cdot \frac{5!}{0!(5-0)!} = 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 1 = 24$$

$$\mathcal{W}_3 = \frac{2!}{1!(2-1)!} \cdot \frac{3!}{2!(3-2)!} \cdot \frac{4!}{1!(4-1)!} \cdot \frac{5!}{1!(5-1)!} = 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 = 120$$

$$\mathcal{W}_4 = \frac{2!}{2!(2-2)!} \cdot \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \frac{4!}{2!(4-2)!} \cdot \frac{5!}{1!(5-1)!} = 1 \cdot 1 \cdot 6 \cdot 5 = 30$$

$$\mathcal{W}_5 = \frac{2!}{2!(2-2)!} \cdot \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \frac{4!}{0!(4-0)!} \cdot \frac{5!}{2!(5-2)!} = 1 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 10 = 30$$

(b) Bilangan okupasi rata-rata tiap tingkat energi:

$$\overline{N}_j = \frac{1}{\Omega} \sum_k \mathcal{W}_k N_{jk}$$

$$\begin{aligned}\overline{N}_1 &= \frac{1}{210} (0 \cdot 6 + 1 \cdot 24 + 1 \cdot 120 + 2 \cdot 30 + 2 \cdot 30) = \frac{264}{210} = 1.257 \\ \overline{N}_2 &= \frac{1}{210} (3 \cdot 6 + 1 \cdot 24 + 2 \cdot 120 + 0 \cdot 30 + 1 \cdot 30) = \frac{312}{210} = 1.486 \\ \overline{N}_3 &= \frac{1}{210} (2 \cdot 6 + 3 \cdot 24 + 1 \cdot 120 + 2 \cdot 30 + 0 \cdot 30) = \frac{264}{210} = 1.257 \\ \overline{N}_4 &= \frac{1}{210} (0 \cdot 6 + 0 \cdot 24 + 1 \cdot 120 + 1 \cdot 30 + 2 \cdot 30) = \frac{210}{210} = 1.000\end{aligned}\tag{31.1}$$

Tabel 31.1: Keadaan makro, keadaan mikro, bilangan okupasi rata-rata dengan $N = 5$ dan $U = 12\epsilon_1$ untuk statistik F-D.

Nomor Tingkat Energi j	ϵ_j/ϵ	g_j	N_{jk} Kead. Mak. k					\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	
4	4	5	0	0	1	1	2	1.257
3	3	4	2	3	1	2	0	1.486
2	2	3	3	1	2	0	1	1.257
1	1	2	0	1	1	2	2	1.000

\mathcal{W}_k	6	24	120	30	30	210
						Ω

(c) Entropi sistem:

- menurut Boltzmann $S = k \ln \mathcal{W}_{\max} = k \ln 120 = 4.787k$
- menurut Planck $S = k \ln \Omega = k \ln 210 = 5.347k$

2. (a) Partikel hanya bergerak dalam bidang sehingga hanya terdapat gerak pada arah- x dan arah- y . Dengan demikian energi tiap partikel adalah

$$\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m}$$

(b) Fungsi partisi dihitung dengan mengambil bentuk kontinunya, yaitu

$$\begin{aligned}Z &= \int e^{-\epsilon/kT} \frac{d\Gamma}{h^3} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{p_x^2/2mkT} dp_x \right)^2 \frac{1}{h^2} \int \int dx dy \\ &= \frac{A}{h^2} [(2\pi mkT)]^2 = \frac{A}{h^2} (2\pi mkT)\end{aligned}$$

(c) Dengan menggunakan analogi untuk p dapat dicari τ , yaitu

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \Rightarrow \tau = - \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_T$$

di mana

$$F = -NkT \ln Z = -NkT \ln \left[\frac{A}{h^2} (2\pi mkT) \right]$$

sehingga

$$\tau = \frac{NkT}{A}$$

Lalu $\tau A = NkT$ merupakan persamaan keadaan yang dicari (mirip seperti $pV = NkT$).

3. Jumlah partikel yang memiliki laju antara v dan $v + dv$

$$dN_v = N f(v) dv$$

$$\therefore f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

(a) Rata-rata laju adalah

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^4 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \\ &= \frac{3}{2} \frac{2kT}{m} = \frac{3kT}{m} \end{aligned}$$

(b) Persamaan keadaan menjadi

$$p = \frac{1}{3} m (N/V) \overline{v^2} = \frac{1}{3} m (N/V) \frac{3kT}{m} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow pV = NkT$$

4. (a) Rata-rata jumlah partikel pada tingkat energi j , yaitu N_j telah diberikan akan tetapi belum dinyatakan dalam N , T , $\ln Z$, ϵ_j , dan konstanta Boltzmann k (tanpa lagi adanya rumusan g_j)

$$\begin{aligned} N_j &= \frac{N}{Z} g_j e^{-\epsilon_j/kT} \text{ dan } Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \\ \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_j} &= -\frac{1}{kT} g_j e^{-\epsilon_j/kT} \Rightarrow g_j e^{-\epsilon_j/kT} = -kT \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_j} \\ N_j &= \frac{N}{Z} \left(-kT \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_j} \right) \Rightarrow N_j = -NkT \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_j} \end{aligned}$$

- (b) Energi sistem U dalam variable N , T , $\ln Z$, dan konstanta Boltzmann k

$$\begin{aligned}
 U &= F + TS = F + T \left[- \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right] \\
 &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_V \\
 &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{NkT \ln Z}{T} \right) \right] = T^2 \frac{\partial}{\partial T} (Nk \ln Z) \\
 &= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z
 \end{aligned}$$

Catatan 32

Simulasi Keadaan Mikro dengan Kartu

Keadaan-keadaan mikro dari suatu sistem yang memiliki 28 keadaan mikro dibuktikan dalam bentuk kartu dan para peserta kuliah diberikan kesempatan untuk memilih kartu yang akan keluar dan seorang dari mereka diminta mencatat dan melakukan tabulasi dari hasil-hasil yang diperoleh.

<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>
<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>
<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>
<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>	<div>S-E U = 10 N = 4</div> <div>J E₁ g₁ partikel</div> <div>3 3E 3 () () ()</div> <div>2 2E 2 () ()</div> <div>1 E 1 ()</div>

Gambar 32.1: Ilustrasi 28 keadaan mikro dari suatu sistem yang akan disimulasikan.

<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>

<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>

<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>

<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>

<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>	<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>

<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>
<p>B-E U = 10 N = 4</p> <p>j ϵ_j g_j partikel</p> <p>-----</p> <p>3 3ϵ 3 () () ()</p> <p>2 2ϵ 2 () ()</p> <p>1 ϵ 1 ()</p> <p>-----</p>

Dari hasil yang diperoleh, walaupun hanya dibuat sekitar 4 set, hasil yang diperoleh untuk kemungkinan suatu keadaan makro muncul, sudah mendekati. Suatu hasil yang mencengangkan. Perlu diakan telaah lebih lanjut mengenai hal ini.

Catatan 33

Berkas-berkas

Beberapa kuis dan ujian pada Semester III Tahun 2009/2010 diarsipkan dalam catatann ini.

33.1 Kuis

Suatu sistem yang terdiri dari 5 partikel mematuhi statistik Fermi-Dirac. Terdapat empat tingkat energi yang diperhitungkan, yaitu $1 = 2$, $2 = 3$, $3 = 4$, dan $4 = 5$. Degenerasi masing-masing tingkat energi bergantung dari volume sistem V dan energi total sistem tergantung dari temperatur sistem T .

Soal 1. Pada titik a dalam ruang parameter V - T , temperatur memiliki nilai T_a dan volume memiliki nilai V_a sistem memiliki energi total $U_a = 19$ dan degenerasi tingkat-tingkat energi adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 3$, $g_3 = 4$, dan $g_4 = 6$. Lengkapilah tabel di bawah ini.

j	ϵ_j / ϵ	g_j				k				$\overline{N_j}$
			1	2	3	4	5	6	7	
			N_{jk}							
4	5									
3	4									
2	3									
1	2									
\mathcal{W}_k^λ										

Ω

Hitunglah entropi sistem S_a dengan menggunakan rumusan Planck.

Soal 2. Pada titik b dalam ruang parameter V - T , temperatur memiliki nilai $T_b = T_a$ dan volume memiliki nilai V_b ; V_a sistem memiliki energi total $U_b = 19$ dan degenerasi tingkat-tingkat energi adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 3$, dan $g_4 = 5$. Lengkapilah tabel di bawah ini.

j	ϵ_j / ϵ	g_j				k				\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	6	7	
			N_{jk}							
4	5									
3	4									
2	3									
1	2									
\mathcal{W}_k										

Ω

Hitunglah entropi sistem Sb dengan menggunakan rumusan Planck.

Soal 3. Pada titik b dalam ruang parameter V-T, temperatur memiliki nilai T_c , T_b dan volume memiliki nilai $V_c = V_b$ sistem memiliki energi total $U_c = 17$ dan degenerasi tingkat-tingkat energi adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 3$, dan $g_4 = 5$. Lengkapilah tabel di bawah ini.

j	ϵ_j / ϵ	g_j				k				\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	6	7	
			N_{jk}							
4	5									
3	4									
2	3									
1	2									
\mathcal{W}_k										

Hitunglah entropi sistem Sc dengan menggunakan rumusan Planck.

Soal 4. Pada titik b dalam ruang parameter V-T, temperatur memiliki nilai $T_d = T_c$ dan volume memiliki nilai $V_d = V_a$ sistem memiliki energi total $U_d = 17$ dan degenerasi tingkat-tingkat energi adalah $g_1 = 1$, $g_2 = 3$, $g_3 = 4$, dan $g_4 = 6$. Lengkapilah tabel di bawah ini.

j	ϵ_j / ϵ	g_j				k				\overline{N}_j
			1	2	3	4	5	6	7	
			N_{jk}							
4	5									
3	4									
2	3									
1	2									
\mathcal{W}_k										

Ω

Hitunglah entropi sistem Sd dengan menggunakan rumusan Planck.

Soal 5. Gambarkan keempat titik a, b, c, dan d dalam ruang parameter V-T dan tentukanlah proses dari titik mana ke titik mana yang mungkin terjadi apabila hanya entropi sistem yang ditinjau. Apa syaratnya?

33.2 Ujian 1

Soal 1. Dengan mengacu pada tabel di atas, a. jelaskan apa yang dimaksud dengan variabel j , j , g_j , k , N_j , N , ϵ , W_k dan Ω , b. tentukanlah jumlah partikel dan jenis statistik dari sistem partikel di atas disertai dengan alasannya.

Soal 2. Terkait dengan Jawab 1.b, a. apakah keadaan makro sistem partikel di atas telah lengkap? bila belum, lengkapilah, b. hitung pula nilai-nilai N_j , N , ϵ , W_k dan d. lengkapi pada tabel di atas (tuliskan jalannya pada lembar terpisah, soal kembali dikumpulkan).

Soal 3. Hitunglah entropi dari sistem partikel di atas dengan menggunakan a. rumusan Boltzman, nyatakan dengan $S_{\text{Boltzmann}}$, b. rumusan Planck, nyatakan dengan S_{Planck} .

Soal 4. Bila diketahui bahwa $S = S_1 + S_2$ dan $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ untuk dua sistem yang dicampur dalam kesetimbangan termal, a. buktikan hubungan ini dengan menggunakan rumusan yang diketahui, b. buktikan hubungan ini dengan menggunakan contoh di bawah ini (konstruksi keadaan makro, mikro, dan gabungan sistem), c. bagaimanakah dengan U , V , dan T ? Lengkapi pula tabel berikut ini.

Besaran	Sistem 1	Sistem 2	Sistem Gabungan
jumlah partikel	N_1	N_2	N
volume	V_1	V_2	V
energi	U_1	U_2	U
temperatur	T_1	T_2	T
entropi	S_1	S_2	S
tingkat-tingkat energi	$\epsilon, 2\epsilon$	$\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon$	$\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon$
dederasi tingkat-tingkat energi	1, 2	2, 3, 4	

33.3 Ujian 2

Ketiga statistik diujikan dengan contohnya masing-masing. Diminta untuk menjelaskan mengapa terdapat faktor pengali seperti arah polarisasi, arah spin, dan lainnya.

Soal terakhir membahas mengenai paradok Gibb.