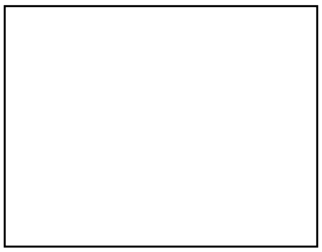
4. Metode Mekanika Statistik

- Representatif ensemble pada beberapa sistem
- Distribusi Kanonik
- Fungsi Partisi dan Entropi
- Sistem Kanonik Besar

4.1. Representatif Ensemble pada Beberapa Sistem

Sistem terisolasi:



Ada *N* partikel
berada dalam volume:*V*
energi antara *E* dan *E* + δE

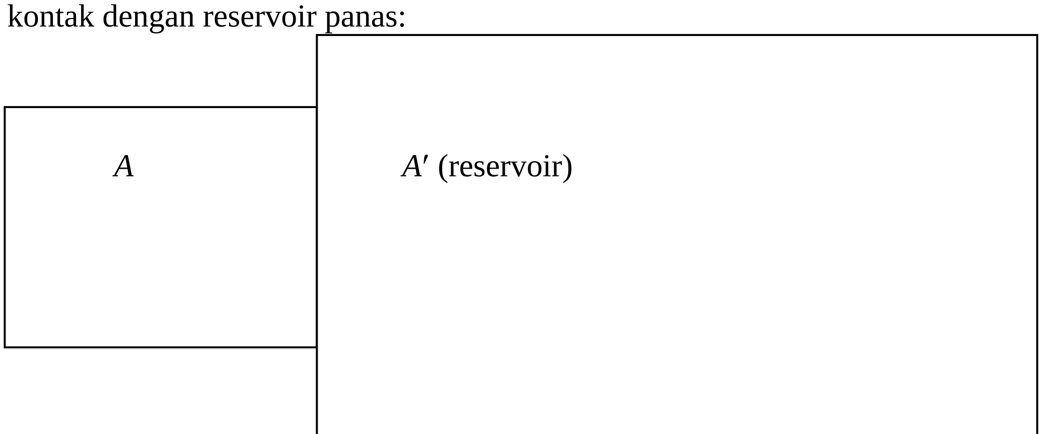
Pada situasi keseimbangan, sistem dapat ditemukan dengan peluang sama pada setiap *accessible states*. Kemungkinan menemukan sistem dalam keadaan *r* (dengan energi E_r):

$$P_r = \begin{cases} C & \text{bila } E < E_r < E + \delta E \\ 0 & \text{pada kondisi lain} \end{cases}$$

Nilai *C* dapat ditentukan dengan normalisasi.

$\rightarrow$ disebut ensemble "mikrokanonik".

Sistem dalam kontak dengan reservoir panas:



Sistem gabungan $A^{(0)} \leftarrow A$ & A'

Konservasi energi: $E_r + E' = E^{(0)}$

Dari hal ini, kemungkinan menemukan sistem dalam keadaan *r*:

$$P_r = C'\Omega'(E^{(0)} - E_r)$$

Seperti biasanya C' dapat diperoleh dengan normalisasi:

$$\sum_r P_r = 1$$

Sekarang kita anggap bahwa A jauh lebih kecil dari A', sehingga $E_r << E^{(0)}$, oleh karena itu:

$$\ln\Omega'(E^{(0)} - E_r) = \ln\Omega'(E^{(0)}) - \left[\frac{\partial \ln\Omega'}{\partial E'}\right]_0 E_r....$$

dengan menuliskan:

$$\left[\frac{\partial \ln\Omega'}{\partial E'}\right]_0 \equiv \beta \rightarrow \text{karakteristik reservoir } A'$$

maka:

$$\ln\Omega'(E^{(0)} - E_r) = \ln\Omega'(E^{(0)}) - \beta E_r$$

atau

$$\Omega'(E^{(0)} - E_r) = \Omega'(E^{(0)})e^{-\beta E_r}$$

Dari hal ini, persamaan $P_r = C'\Omega'(E^{(0)} - E_r)$ dapat ditulis:

$$P_r = Ce^{-\beta E_r}$$

Sekali lagi C merupakan konstanta yang tidak tergantung r:

$$C^{-1} = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

Dengan demikian probabilitas dapat dituliskan secara eksplisit:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

Faktor eksponensial $e^{-\beta E_r}$ disebut faktor Boltzmann dan distribusi $P_r = Ce^{-\beta E_r}$ disebut "distribusi kanonik".

P_r berkaitan dengan energi tunggal E_r.

Sekarang probabilitas $P(E)$ untuk menemukan A memiliki energi antara E dan $E+\delta E$

$$P(E) = \sum_r P_r$$

disini $E<E_r<E+\delta E$.

Seterusnya dapat ditulis:

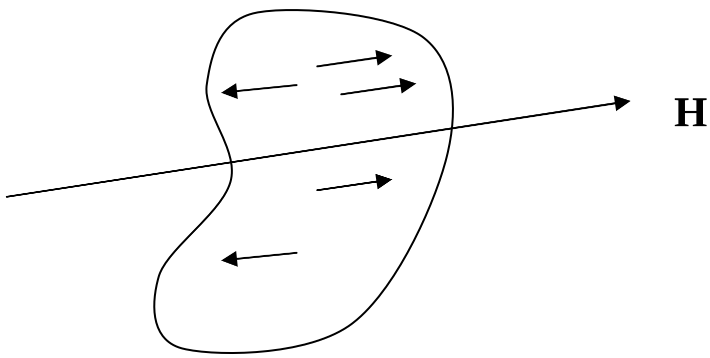
$$P(E) = C\Omega(E)e^{-\beta E}$$

Berbagai harga rata-rata dapat dicari:

$$\bar{y} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

4.2. Contoh-contoh Pemakaian

4.2.1. Paramagnetisme



Sejumlah N_a atom berspin → memiliki momen magnetik intrinsik

Dua kemunngkinan keadaan:

+ : spin up (paralel **H**)

− : spin up (anti paralel **H**)

Energi:

$E = -\,\boldsymbol{\mu}\bullet\mathbf{H}$

Jadi:

$E_+ = -\,\mu H$

$E_- = +\,\mu H$

Probabilitas $P_i = Ce^{-\beta E_i}$

→ $P_+ = C\,e^{-\beta E}$

$P_- = C\,e^{\beta E}$

Harga rata-rata momen magnetik:

$$\bar{\mu}_H = \frac{\sum P_r \mu_r}{\sum P_r} = \frac{P_+\mu + P_-(-\mu)}{P_+ + P_-}$$

$$= \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$$

Perhatikan dua kondisi ekstrim tanh y:

$y << 1 \rightarrow \quad \tanh y \approx y$

$y >> 1 \rightarrow \quad \tanh y \approx 1$

Jadi untuk

$$\frac{\mu H}{kT} << 1 \rightarrow \bar{\mu}_H = \frac{\mu^2 H}{kT}$$

$$\frac{\mu H}{kT} >> 1 \rightarrow \bar{\mu}_H = \mu$$

Kalau kita definisikan χ : suseptibilitas magnetik

$$M = \chi H$$

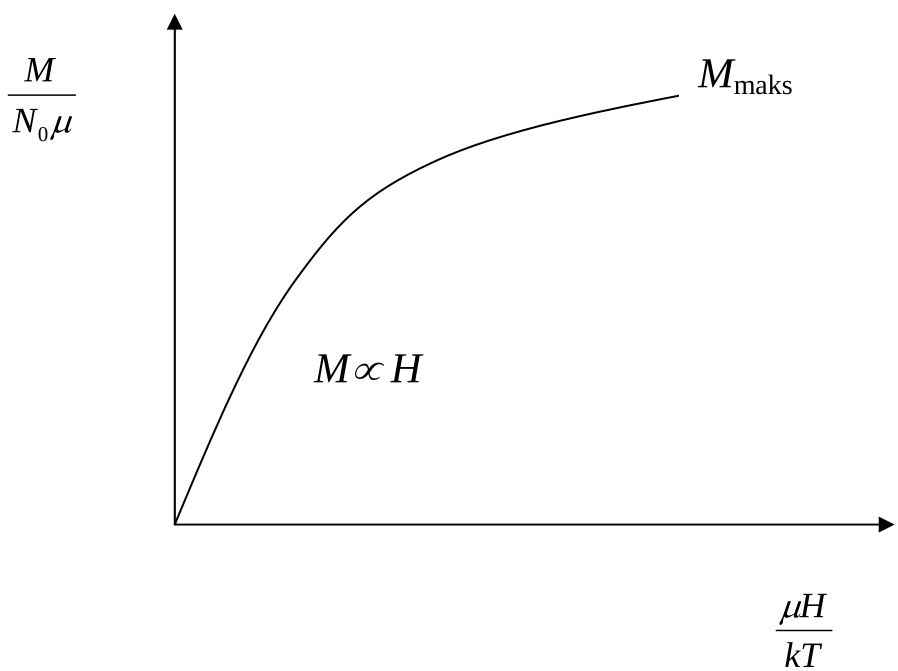
M : magnetisasi $\equiv N_0 \bar{\mu}_H$

$$\Rightarrow \chi = \frac{N_0 \mu^2}{kT} \text{ untuk } \frac{\mu H}{kT} <<< 1$$

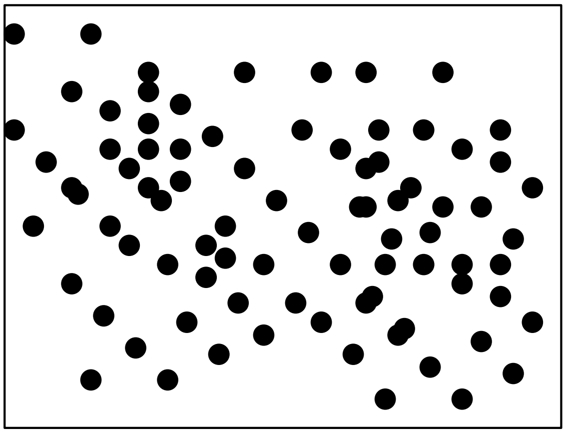
Sesuai dengan hukum Curie.

Untuk $\frac{\mu H}{kT} >>> 1$ diperoleh $M_o \rightarrow N_o \mu$

Terlihat bahwa M_0 tidak tergantung H, disini M_0 mengalami saturasi.



4.2.2. Molekul pada Gas Ideal



Molekul-molekul terus menerus dalam kotak tanpa interaksi luar
→ energi hanya terdiri dari energi kinetik

$$E_k = ½\, mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Posisi: $\boldsymbol{r}$ dan $\boldsymbol{r} + d\boldsymbol{r}$
Momentum: $\boldsymbol{p}$ dan $\boldsymbol{p} + d\boldsymbol{p}$

Volume dari ruang fasa:

$$d^3\boldsymbol{r}\, d^3\boldsymbol{p} = dx\, dy\, dz\;\; dp_x\, dp_y\, dp_z$$

Problem Fisika statistik tentu saja untuk mencari probabilitas:

$$P(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p} \propto \left(\frac{d^3rd^3p}{h_0^3}\right)e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}$$

Untuk momentum saja:

$$P(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p} = \int_r P(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p} \propto e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}d^3\boldsymbol{p}$$

Dapat diturunkan untuk kecepatan:

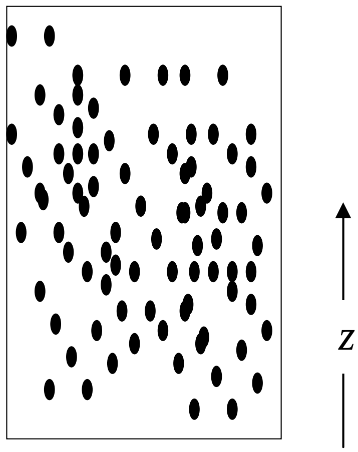
$$P(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} = P(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p} = Ce^{-\beta\frac{p^2}{2m}}d^3\boldsymbol{v}$$

Kalau dinormalisasi $\iint P(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v} = N$

dihasilkan: $P(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v} = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v}$

→ Distribusi Maxwell-Boltzmann

4.2.3. Molekul Gas Ideal dalam Pengaruh Gravitasi



$$E = \frac{p^2}{2m} + mgz$$

$$P(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p} \propto \left(\frac{d^3rd^3p}{h_0^3}\right)e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+mgz\right)}$$

Untuk momentum saja:

$$P(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p} = Ce^{-\beta\frac{p^2}{2m}}d^3\boldsymbol{p}$$

Untuk suatu ketinggian z:
$P(z)\,dz$: kemungkinan suatu molekul berada diantara z dan $z+dz$

$$P(z)dz = \int_{x,y}\int_{p} P(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p}$$

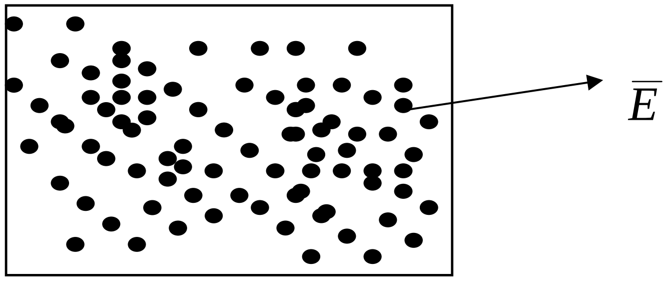
menghasilkan:

$$P(z)dz = C'e^{-mgz/kT}dz$$

$\Rightarrow$ $\qquad P(z)dz = P(0)e^{-mgz/kT}dz$ (law of atmosphere)

4.3. Pengertian Fungsi Partisi

Sistem dengan Energi Rata-rata Tertentu



ambil a_r sebagai jumlah sub-sistem dengan energi E_r, maka:

$\Sigma\, a_r E_r$ = konstan

Kalau kita gunakan distribusi kanonik:

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}$$

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \qquad \text{(pers. (1))}$$

Sekarang kita lakukan perhitungan energi rata-rata:

$$P_r = Ce^{-\beta E_r} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

Evaluasi pembilang pada pers. (1) diperoleh:

$$\sum_r e^{-\beta E_r} E_r = -\sum_r \frac{\partial}{\partial \beta}\left(e^{-\beta E_r}\right) = -\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

dengan $Z = \sum_r \left(e^{-\beta E_r}\right)$

Bandingkan kembali dengan persamaan (1), diperoleh:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Z disebut sebagai fungsi partisi (*sum over states*, *Zustand Summe*)

Dari Z ini berbagai besaran Fisika dapat diturunkan.
(Rupanya besaran ini kompetitor $\Omega(E)$!!)

Perhatikan beberapa contoh berikut:

Dispersi E:

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

$$= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

(Proof this!, if you can't do it, please consult Reif p. 213)

Kerja:

$$d'W = \tilde{X} dx$$

disini: $\tilde{X} = -\overline{\frac{\partial E}{\partial x}}$

seterusnya dapat ditunjukkan:

$$\tilde{X} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial x}$$

Contoh untuk kasus tekanan:

$$d'W = \overline{p}dV = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V}dV$$

Jadi

$$\overline{p} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Hubungan dengan Termodinamika:

$$d\ln Z = \beta d'W - \overline{E}d\beta$$
$$= \beta d'W - d(\overline{E}\beta) + \beta d\overline{E}$$
$$d(\ln Z + \beta\overline{E}) = \beta(d'W + d\overline{E}) = \beta d'Q$$

Bandingkan dengan

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

dapat disimpulkan:

$$S = (\ln Z + \beta\overline{E})k$$

apabila digunakan $\beta = \frac{1}{kT}$ diperoleh:

$$TS = kT\ln Z + \overline{E}$$

Energi bebas Helmholtz:

$$F = \overline{E} - TS = -kT\ln Z$$

Terlihat dapat diturunkan langsung dari fungsi partisi.

Pilih *Z* atau Ω???

Entropi dapat dinyatakan:

$S \equiv k \ln \Omega(E)$ atau

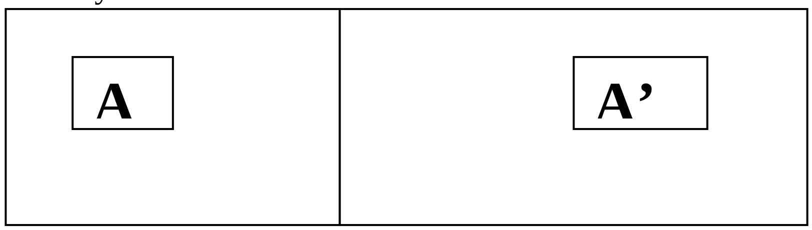
$S \equiv k(\ln Z + \beta\overline{E})$

Secara matematik, perhitungan ln Z lebih mudah dibandingkan k ln $\Omega(E)$.
ln Z melibatkan jumlah pada semua keadaan, sedangkan $\Omega(E)$ merupakan jumlah keadaan antara E dan $E+\delta E$ yang cukup sulit perhitungannya.

Secara fisis, definisi $S \equiv k \ln \Omega(E)$ lebih transparan.

4.4. Ensemble Kanonik Besar (Grand Canonical Ensemble)

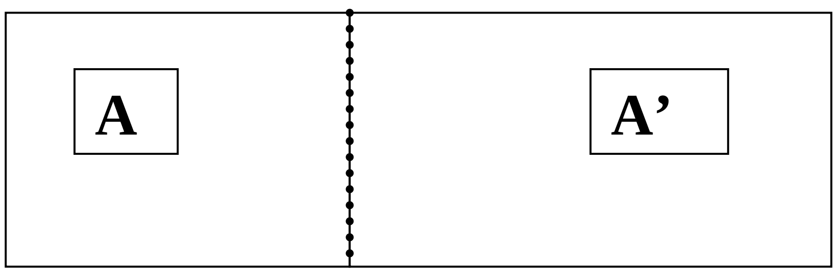
Pada diskusi sebelumnya:



Terjadi interaksi termal:

Konservasi energi: $E + E' = E^{(0)}$

Sekarang kita tinjau jenis sistem lain, disini bukan hanya energi yang dipertukarkan tetapi partikel juga diperbolehkan berpindah:



Maka pada sistem $A^{(0)} = A + A'$: bukan hanya terjadi konservasi energi, tetapi jumlah partikel pada kombinasi sistem ini juga tetap:

$E + E' = E^{(0)}$ = konstan

$N + N' = N^{0)}$ = konstan

Sama seperti argumen terdahulu (detail baca di Reif!):

$P_r(E_r,N_r) \propto \Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r)$

dan seterusnya didapatkan distribusi Kanonik besar:

$$P_r \propto e^{-\beta E - \alpha N}$$

Seperti yang lalu β merupakan parameter temperatur, disini α dapat dikaitkan dengan “potensial kimia”:

$\mu = -kT\alpha$

Energi dan jumlah partikel rata-rata:

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}}; \qquad \bar{N} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r} N_r}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}}$$

Selanjutnya dapat dibuktikan (bukti lengkap pada Eyring et al., *Statistical Mechanics and Dynamics*, halaman 204-205)

$$\overline{p} = kT\left(\frac{\partial \ln \mathbf{Z}}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

$$S = k\left(\frac{\partial (T \ln \mathbf{Z})}{\partial E}\right)_{V,\mu}$$

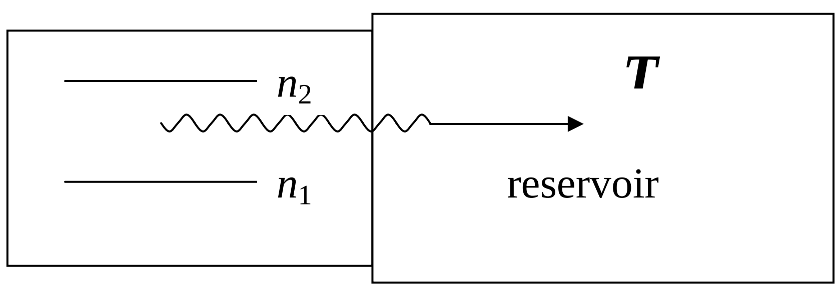
$$\overline{N} = kT\left(\frac{\partial \ln \mathbf{Z}}{\partial \mu}\right)_{V,T}$$

dengan $\mathbb{Z}$ merupakan fungsi partisi *grand canonic*.

Contoh-contoh soal:

1. Suatu sistem dua level dengan $N = n_1+n_2$ partikel berenergi masing-masing E_1 dan E_2. Sistem ini berada dalam kontak dengan suatu reservoir panas bersuhu T. Bila ada suatu emisi kuantum terjadi menuju ke reservoir, terjadi perubahan populasi sistem $n_2 \rightarrow n_2 - 1$ dan $n_1 \rightarrow n_1 + 1$. (Anggap n_1 dan n_2 sangat besar) Hitung perubahan entropi:
   (a) pada sistem dua level
   (b) pada reservoir
   (c) dari (a) dan (b) formulasikan rasio n_2/n_1

(*Qualifying Exam in University of California at Berkeley*)
Jawab:
Visualisasi problem:



(a) Perubahan entropi pada sistem dua level:

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{\text{akhir}} - S_{\text{awal}} \\ &= k \ln \frac{N!}{(n_2-1)!(n_1+1)!} - k\ln\frac{N!}{n_2!n_1!} \\ &= k\ln\frac{n_2}{n_1+1} \approx k\ln\frac{n_2}{n_1}\end{aligned}$$

(b) Perubahan entropi pada reservoir:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{E_2 - E_1}{T}$$

(c) dari (a) dan (b):

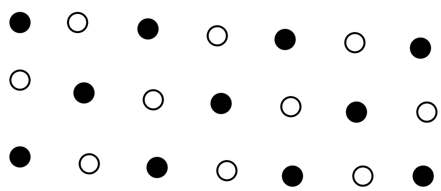
$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$ diperoleh:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)$$

2. Perhatikan idealisasi suatu kristal yang memiliki N buah titik kisi juga N posisi interstisial (posisi antar titik kisi dimana atom juga dapat menempati). Misalkan ε merupakan energi yang dibutuhkan untuk memindahkan atom dari posisi titik kisi ke interstisial dan n merupakan jumlah atom-atom yang menempati posisi interstisial dalam keadaan keseimbangan
   (a) Hitung energi internal sistem! (misalkan U_o merupakan energi internal bila semua atom menempati titik kisinya)
   (b) Berapa entropi S? berikan formulasi asimtotik bila n>>>1?
   (c) Nyatakan populasi n dalam suhu keseimbangan T!

(Qualifying Exam in Princeton University)

Jawab:



(a) Karena ada n atom menempati posisi interstisial maka energi dalam menjadi:

$$E = U_o + n\varepsilon$$

(b) Kombinasi:

$$C_n^N = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

ada C_n^N cara n atom menempati posisi kisi dan ada C_n^N cara pula n atom menempati posisi interstisial, jadi jumlah keadaan mikroskopik:

$$\Omega = \left(C_n^N\right)^2$$, sehingga:

$$S = 2k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Kalau n >>> 1, maka $\ln n! \approx n \ln n - n$

$$S = 2k\,[N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]$$

(c) Pada keseimbangan, suhu dan volume tetap, maka energi bebas F minimum:

$$F = E - TS = U_o + n\varepsilon - T2k\,[N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]$$

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0$$, diperoleh: $$n = \frac{N}{e^{E/2kT} + 1}$$