

## 5. Aplikasi Sederhana Mekanika Statistik

Pengetahuan tentang sistem mikroskopik

→ mengetahui sifat-sifat makroskopik sistem dalam keseimbangan.

### 5. 1. Fungsi Partisi

Prosedur untuk mengetahui sifat-sifat makroskopik dengan mekanika statistik tidaklah begitu sukar. Yang harus dilakukan hanyalah menghitung fungsi partisi  $Z$ .

$E, p, S$  dan  $(\Delta E)^2$  dapat dihitung secara langsung dengan derivatif  $\ln Z$ .

Perumusan fungsi partisi adalah sebagai berikut:

$$Z = \sum_r e^{-\beta E} \quad (5.1)$$

Jumlah ini dibuat untuk semua keadaan.

Secara prinsip tidak ada kesulitan untuk memformulasikan problem, bagaimana pun kompleksnya.

→ Kesulitan yang muncul ada pada penyelesaian matematik untuk problem yang telah diformulasikan.

Sangat mudah untuk mencari keadaan kuantum dan fungsi partisi gas ideal tidak berinteraksi, tetapi merupakan tugas yang sangat berat untuk melakukan hal yang sama pada suatu liquid yang dalam hal ini semua molekul saling berinteraksi kuat satu sama lain.

Pada pendekatan klasik:

Energi sistem  $E(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$

Ruang fase dapat dibagi kecil-kecil oleh sel dengan volume  $h_0^f$ ,

→ fungsi partisi dalam persamaan (5.1) dapat dihitung pertama-tama dengan sumasi jumlah  $(dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f) / h_0^f$  pada titik  $(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$

Dalam pendekatan klasik dapat diperoleh:

$$\int \dots \int e^{-\beta E(q_1, \dots, q_f)} \frac{dq_1 \dots dp_f}{h_0^f} \quad (5.2)$$

Tinjau sekarang energi sistem digeser dengan  $\epsilon_0$ , maka fungsi partisi menjadi

$$Z^* = \sum_r e^{-\beta(E_r + \epsilon_0)} = e^{-\beta \epsilon_0} \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta \epsilon_0} Z \quad (5.3)$$

atau

$$\ln Z^* = \ln Z - \beta \epsilon_0$$

→ Jadi fungsi partisi juga berubah. Energi rata-rata yang baru menjadi:

$$\bar{E}^* = -\frac{\partial \ln Z^*}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \varepsilon_0 = \bar{E} + \varepsilon_0$$

disini energi rata-rata digeser sebesar  $\varepsilon_0$  (sesuai dengan yang kita harapkan), namun entropi tidak berubah:

$$S^* = k(\ln Z^* + \beta \bar{E}^*) = k(\ln Z + \beta \bar{E}) = S$$

Hal yang sama, semua gaya diperumum (dalam persamaan keadaan) tidak berubah, karena besaran-besaran hanya tergantung dari derivatif  $\ln Z$  terhadap suatu parameter eksternal.

Hal kedua, pada dekomposisi fungsi partisi sistem  $A$  yang terdiri dari  $A'$  dan  $A''$  yang berinteraksi lemah satu sama lain. Apabila keadaan  $A'$  dan  $A''$  masing-masing diberi label  $r$  dan  $s$ , maka energi  $E_{rs}$  (pada sistem  $A$ ) merupakan jumlah masing-masing energi:

$$E_{rs} = E_{r'} + E_{s''} \quad (5.4)$$

hal yang cukup penting disini, fungsi partisi sistem total  $A$  merupakan adisi semua keadaan dengan label  $rs$ .

$$Z = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_{r'}+E_{s''})} = \sum_{r,s} e^{-\beta E_{r'}} e^{-\beta E_{s''}} = \left( \sum_r e^{-\beta E_{r'}} \right) \left( \sum_r e^{-\beta E_{r''}} \right)$$

jadi 
$$Z = Z'Z'' \quad (5.5)$$

dan 
$$\ln Z = \ln Z' + \ln Z'' \quad (5.6)$$

dengan  $Z'$  dan  $Z''$  masing-masing merupakan fungsi partisi  $A'$  dan  $A''$ .

→ Fungsi partisi total merupakan hasil perkalian sederhana masing-masing fungsi partisi komponennya.

## 5.2. Perhitungan Besaran Termodinamika pada Gas Ideal Monatomik

Kita tinjau suatu gas terdiri dari  $N$  molekul monatomik identik dengan massa  $m$  berada pada volume  $V$ . Energi total gas ini:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (5.7)$$

Bila  $U$  mendekati 0, kita temui kondisi gas ideal.

$$Z' = \int \exp \left\{ -\beta \left[ \frac{1}{2m} (p_1^2 + \dots + p_N^2) + U(r_1, \dots, r_N) \right] \right\} \frac{d^3 r_1 \dots d^3 r_N d^3 p_1 \dots d^3 p_N}{h_0^{3N}} \quad (5.8)$$

atau

$$Z' = \frac{1}{h_0^{3N}} \int e^{-(\beta/2m)p_1^2} d^3 p_1 \dots \int e^{-(\beta/2m)p_N^2} d^3 p_N \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (5.9)$$

Karena energi kinetik merupakan suatu jumlah dari suku-suku, satu untuk tiap-tiap molekul, maka fungsi partisinya merupakan perkalian  $N$  integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} d^3p$$

Sedangkan bagian  $U$  tidak merupakan penjumlahan sederhana. Disinilah penyebab perhitungan gas non-ideal sangat susah.

Tetapi apabila gas cukup renggang, kondisi ideal dapat dipenuhi,  $U=0$ , integral menjadi:

$$\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N = V^N$$

Sehingga  $Z'$  merupakan multiplikasi sederhana:

$$Z' = \xi^N$$

atau

$$\ln Z' = N \ln \xi \quad (5.10)$$

dengan  $\xi \equiv \frac{V}{h_0^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} d^3p$  (fungsi partisi sebuah molekul). Evaluasi integral ini

menghasilkan  $\xi = V \left( \frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}}$ , sehingga:

$$\ln Z' = N \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h_0^2} \right) \right] \quad (5.11)$$

Dari fungsi partisi ini, besaran-besaran fisika yang lain dapat dihitung. Tekanan gas diberikan oleh persamaan:

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V}$$

sehingga

$$\bar{p}V = NkT \quad (5.12)$$

yang merupakan persamaan keadaan gas ideal yang sudah kita kenal.

Energi rata-rata gas:

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z' = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = N\bar{\varepsilon} \quad (5.13)$$

dengan  $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$  merupakan energi rata-rata per molekul.

Panas jenis gas pada volume konstant dapat dihitung:

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R \quad (5.14)$$

Entropi juga dapat dihitung:

$$S = k(\ln Z' + \beta \bar{E}) = Nk \left( \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right)$$

atau 
$$S = Nk \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right) \quad (5.15)$$

dengan  $\sigma = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2}$  merupakan konstanta yang tidak tergantung  $T, V$  atau  $N$ .

### 5.3. Paradoks Gibbs

Persamaan entropi (5.15) tidak sepenuhnya benar karena terlihat entropi tidak berperilaku seperti besaran ekstensif.

$$S = S' + S'' \quad (5.16)$$

dengan  $S'$  dan  $S''$  merupakan entropi bagian.

Persamaan (5.15) tidak menunjukkan penjumlahan sederhana yang diperlukan oleh (5.16). → Bukti untuk kasus penyekat membagi sama.

Paradoks semacam ini pertama-tama diamati oleh Gibbs, sehingga sering disebut "paradoks Gibbs".

Paradoks ini muncul karena dalam penurunan rumus (5.15) kita menganggap bahwa partikel-partikel semuanya dapat dibedakan.

→ fungsi partisi harus mengandung faktor  $N!$  permutasi antar molekul.

$$Z = \frac{Z'}{N!} = \frac{\xi^N}{N!} \quad (5.17)$$

Koreksi ini akan menghasilkan entropi yang bersifat seperti besaran ekstensif:

$$S = kN \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right) + k(-N \ln N + N)$$

atau

$$S = kN \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right) \quad (5.18)$$

dengan  $\sigma_0 = \sigma + 1 = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) + \frac{5}{2}$

### 5.4. Teorema Equipartisi

Dalam mekanika klasik kita kenal teorema equipartisi yang sangat berguna untuk berbagai penyederhanaan perhitungan. Energi suatu sistem:

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (5.19)$$

Situasi berikut ini sering dijumpai:

a) Energi total dapat dipisah secara aditif:

$$E = \varepsilon_i(p_i) + E'(q_1, q_2, \dots, p_f) \quad (5.20)$$

b) Fungsi  $\varepsilon_i$  merupakan fungsi kuadrat dari  $p_i$ , dalam bentuk:

$$\varepsilon_i(p_i) = bp_i^2 \quad (5.21)$$

dengan b merupakan konstanta

Dari asumsi a) dan b), rata-rata ke- $i$  adalah:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2}kT \quad (5.22)$$

Hal ini yang disebut dengan teorema equipartisi yang berarti bahwa pada energi, harga rata-rata setiap bagian suku kuadrat adalah  $\frac{1}{2}kT$ .

Teorema ini dapat digunakan pada gas ideal. Energi kinetik sebuah molekul:

$$E_k = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (5.23)$$

secara cepat dapat kita ketahui energi kinetik rata-rata:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2}kT \quad (5.24)$$

Kalau ada  $N_a$  molekul per-mole, energi menjadi:

$$\overline{E} = N_a \left( \frac{3}{2}kT \right) = \frac{3}{2}RT$$

dari sini panas jenis molar dapat dihitung:

$$c_v = \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}R \quad (5.25)$$

Dari hal ini kecepatan kuadrat rata-rata molekul dapat dihitung:

$$\frac{1}{2} \overline{mv_x^2} = \frac{1}{2}kT \quad \text{atau} \quad \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

Teorema yang sama juga dapat digunakan untuk membahas gerak osilator harmonis satu dimensi:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (5.26)$$

$$\text{Harga rata-rata energi kinetik} = \frac{1}{2m} \overline{p^2} = \frac{1}{2}k_B T$$

$$\text{Harga rata-rata energi potensial} = \frac{1}{2}k \overline{x^2} = \frac{1}{2}k_B T$$

Jadi harga rata-rata energi total:

$$\overline{E} = kT \quad (5.27)$$

Sekarang kita tinjau secara mekanika kuantum pada kasus yang sama untuk melihat batas validitas mekanika klasik.

Level-level energi sesuai dengan osilator harmonik:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (5.28)$$

dengan  $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  dan  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$  merupakan frekuensi angular klasik.

Energi rata-rata osilator:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (5.29)$$

disini

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} (1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + e^{-3\beta\hbar\omega} + \dots) \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \end{aligned}$$

sehingga:

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (5.30)$$

seterusnya:

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\left( -\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{e^{-\beta\hbar\omega}\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)$$

atau

$$\bar{E} = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \quad (5.31)$$

Sekarang kita lihat pada kondisi-kondisi ekstrim:

$$\text{Kalau } \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \lll 1$$

(yakni kalau suhu sangat tinggi, sehingga energi termal jauh lebih tinggi daripada separasi  $\hbar\omega$  antar level)

Didapat:

$$\bar{E} = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{(1 + \beta\hbar\omega + \dots) - 1} \right) \approx \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right) \approx \hbar\omega \left( \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right)$$

atau

$$\bar{E} = \left( \frac{1}{\beta} \right) = kT \text{ jadi sesuai dengan hasil klasik.}$$

Sebaliknya pada suhu rendah:

$$\beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} \gg \gg 1$$

didapat karena  $e^{\beta \hbar \omega}$  sangat besar:

$$\bar{E} = \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + e^{-\beta \hbar \omega} \right)$$

terlihat bahwa hasil ini SANGAT BERBEDA dengan teorema equipartisi. Nilai  $\bar{E}$  akan mendekati  $\frac{1}{2} \hbar \omega$  (*ground state*) ketika  $T \rightarrow 0$ .

Pelajari sendiri mengenai:

- Kapasitas panas zat padat (Reif 253)
- Paramagnetisme

### 5.5. Distribusi Kecepatan Maxwell

Suatu molekul  $m$  berada bersama-sama molekul-molekul yang lain membentuk gas. Bila gaya luar tidak ada (seperti gravitasi), energi molekul menjadi:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon^{(\text{intmol})}$$

seterusnya:

$$P_s(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3 r d^3 \mathbf{p} \propto e^{-\beta [p^2/2m + \varepsilon_s^{(\text{int})}]} d^3 r d^3 \mathbf{p} \propto e^{-\beta p^2/2m} e^{-\beta \varepsilon_s^{(\text{int})}} d^3 r d^3 \mathbf{p}$$

$e^{-\beta \varepsilon_s^{(\text{int})}}$  adalah konstanta, sehingga:

$$P_s(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3 r d^3 \mathbf{p} \propto e^{-\beta p^2/2m} d^3 r d^3 \mathbf{p}$$

Arti fisis persamaan terakhir: kemungkinan menemukan molekul dengan pusat massa dalam jangkauan ( $\mathbf{r}$  ;  $d\mathbf{r}$ ) dan ( $\mathbf{p}$  ;  $d\mathbf{p}$ ).

Apabila persamaan ini dikalikan dengan  $N$  (jumlah keseluruhan molekul) maka hasilnya menunjukkan nilai rata-rata jumlah molekul pada jangkauan posisi dan momentum tersebut.

Persamaan terakhir ini kalau diterjemahkan “dalam bahasa” kecepatan, mengingat  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/2m$  akan menjadi:

$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3 r d^3 \mathbf{v}$  yang berarti jumlah molekul yang memiliki pusat massa antara  $\mathbf{r}$  dan  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  dengan kecepatan antara  $\mathbf{v}$  dan  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3 r d^3 \mathbf{v} = C e^{-\beta m v^2/2} d^3 r d^3 \mathbf{v}$$

Setelah dinormalisasi menghasilkan  $C = \frac{N}{V} \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}$ , tulis  $n = \frac{N}{V}$ , maka:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = n \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m v^2 / 2} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v}$$

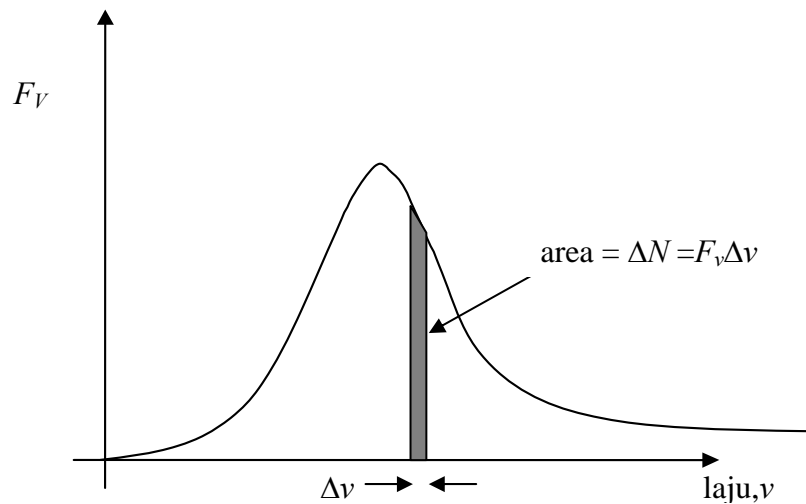
$\mathbf{r}$  dan  $\mathbf{v}$  saling independen  $\rightarrow f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = n \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m v^2 / 2} d^3 \mathbf{v}$

Sekarang kalau kita lihat besar kecepatan saja (tanpa melihat arah).  
Jumlah partikel ( $dN_v$ ) yang memiliki besar kecepatan antara  $v$  dan  $v + \Delta v$ .

$$F_v dv = 4\pi v^2 f(v) dv$$

atau:

$$dN_v = F_v dv = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$



Gbr.: Distribusi kecepatan

Dari persamaan ini dapat dicari jumlah partikel yang memiliki daerah kecepatan tertentu.

Juga dapat dicari:

➤ kecepatan partikel rata-rata  $\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v dN_v}{\int_0^{\infty} dN_v}$

➤ kecepatan partikel yang paling banyak dimiliki oleh molekul, yaitu kondisi  $\frac{\partial F_v}{\partial v} = 0$



➤ kecepatan rms:  $v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}}$ , dengan  $\overline{v^2} = \frac{\int_0^{\infty} v^2 dN_v}{\int_0^{\infty} dN_v}$

Dengan menggunakan fungsi Gamma:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt; \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad \text{dan} \quad \Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)$$

didapat:

$$v_m = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$$

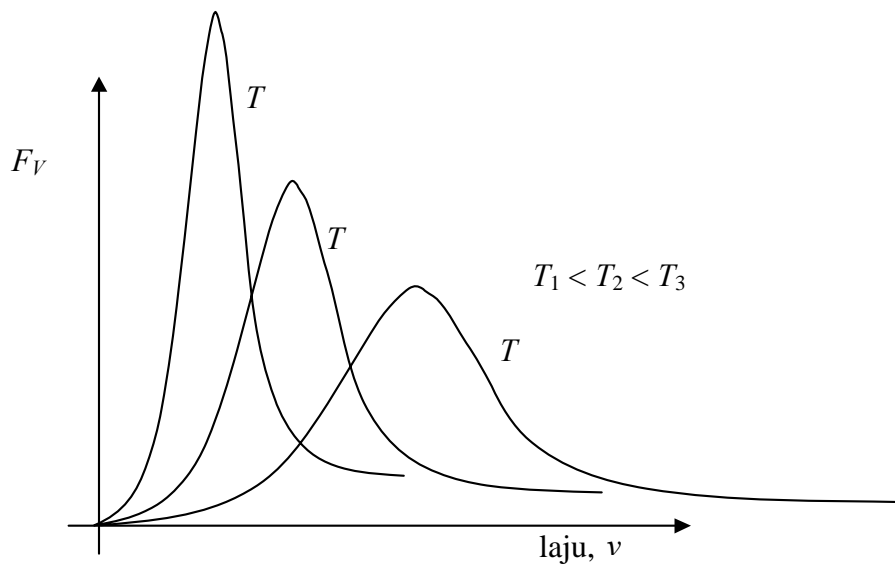
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} = \sqrt{2,55 \frac{kT}{m}}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}}$$

Jadi  $v_m : \bar{v} : v_{\text{rms}} = 1 : 1,128 : 1,224$

Diantara ketiga jenis kecepatan tersebut, mana yang mempunyai arti fisis?

Feature lain:



Deskripsikan grafik ini!

### Soal-soal Latihan:

1. Perkirakan nilai numeris kecepatan rms untuk udara!

Udara dapat dianggap sebagian besar terdiri gas nitrogen ( $N_2$ ), massa satu atom nitrogen:

$2,34 \times 10^{-26}$  kg. Konstanta lain  $k = 1,38 \times 10^{-23}$  SI

$N_A = 6,02 \times 10^{23}$

2. (Reif 7.19) A gas of molecules, each of mass  $m$ , is in thermal equilibrium at the absolute temperature  $T$ . Denote the velocity of a molecule by  $\mathbf{v}$ , its three Cartesian components by  $v_x$ ,  $v_y$ , and  $v_z$  and its speed. What are the following mean values:

(a)  $\overline{v_x}$

(d)  $\overline{v_x^3 v_x}$

(b)  $\overline{v_x^2}$

(e)  $\overline{(v_x + b v_y)^2}$

(c)  $\overline{v^2 v_x}$

(f)  $\overline{v_x^2 v_y^2}$