Ensambel
dan Sistem Interaktif

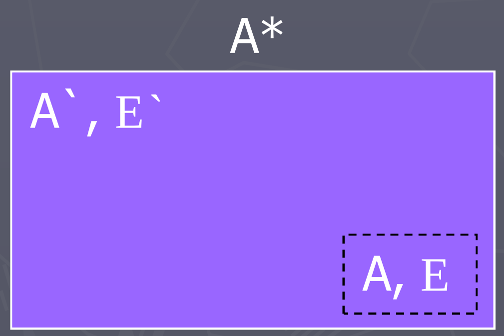
Ensambel dan Sistem Interaktif

Topik-topik yang akan dibahas:

- Ensambel Mikrokanonik (tanpa interaksi, bab IV)
- Ensambel Kanonik (interaksi termal)
- Ensambel Kanonik Besar (interaksi difusif)

Ensambel Kanonik (interaksi termal)

Tinjau 2 sistem A dan A` yang berinteraksi termal, hanya ukurannya yang sangat berlainan, tepatnya salah satu sistem jauh lebih besar dari sistem lainnya. Sistem yang besar dapat dipandang sebagai tandon/reservoar



Sistem yang apabila berinteraksi dengan sistem yang lain seolah-olah tidak mengalami perubahan apapun setelah proses berlangsung dan mencapai keseimbangan.

Energi total sistem A dan tandon A` ⟶ $E^* = E + E`$

Keadaan makro sistem dengan energi E mempunyai banyak sekali keadaan mikro. Interkasi termal menyebabkan aliran panas dari tandon ke dalam sistem (atau sebaliknya) sampai terjadi keadaan seimbang

Dalam keadaan seimbang, berapa probabilitas P_r yaitu probabilitas untuk mendapatkan sistem A berada pada suatu keadaan tertentu r yang berenergi E_r ?

Dalam keadaan seimbang, berapa probabilitas P_r yaitu probabilitas untuk mendapatkan sistem A berada pada suatu keadaan tertentu r yang berenergi E_r ?

Tinjau Sistem A*

Jumlah total keadaan yang diizinkan pada sistem A* adalah Ω^*_{total}

Jumlah keadaan yang diizinkan pada sistem A* dimana sistem A berenergi E adalah $\Omega^*(E)$

Sehingga probabilitas untuk mendapatkan sistem A berada pada suatu keadaan yang berenergi E adalah

$$P(E) = \frac{\Omega^*(E)}{\Omega^*_{Tot}} = \frac{1}{\Omega^*_{Tot}}\Omega^*(E) = C\,\Omega^*(E)$$

$\Omega^*(E)$ dapat dinyatakan dalam bentuk jumlah keadaan yang diizinkan pada sistem A dan sistem A'

Jika sistem A berenergi E dan jumlah keadaannya adalah $\Omega(E)$, maka

sistem A' berenergi $E' = E^* - E$ dan jumlah keadaannya adalah $\Omega'(E^* - E)$, sehingga

$$\Omega^*(E) = \Omega(E)\,\Omega'(E^* - E), \text{sehingga}$$
$$P(E) = C\,\Omega(E)\,\Omega'(E^* - E)$$

Contoh

Sistem A dan A′ dapat berinteraksi dan berada dalam sistem yang terisolir A^*.
Kedua sistem mengalami kesetimbangan dengan energi sistem A^* adalah 13 satuan E.
Tabel berikut menunjukkan energi yang dimiliki sistem A dan A′ dan jumlah keadaan yang berkaitan:

No	E_{Total}	E_A	$E_{A'}$	Ω (E)	$\Omega'(E')$	Ω^* (E)
1	13	3	10	2	40	80
2	13	4	9	5	26	130
3	13	5	8	10	16	160
4	13	6	7	17	8	136
5	13	7	6	25	3	75

Berapakah probabilitas P_r untuk mendapatkan sistem A berada pada suatu keadaan tertentu r yang berenergi E_r = 3 satuan E ?

$$P(E) = C\,\Omega(E)\,\Omega'(E^* - E) \longrightarrow P(E) = \frac{1}{581}.2.40 = \frac{80}{581}$$

Hitung juga probabilitas untuk mendapatkan sistem A dengan energi yang lain (E_r = 4, 5, 6 dan 7 satuan E ?

Keadaan mana yang berpeluang besar mewakili sistem dalam keadaan setimbang tersebut?

Tinjau kembali sistem A dan A′ yang dapat berinteraksi dan berada dalam sistem yang terisolir A*

Probabilitas P untuk mendapatkan sistem A berada pada suatu keadaan tertentu yang berenergi E adalah

$$P(E) = C\,\Omega(E)\,\Omega'(E^* - E)$$

Selanjutnya kita ingin mengetahui kondisi seperti apa saat terjadi keseimbangan antara sistem A dan A′

$$P(E) = C\,\Omega(E)\,\Omega'(E^* - E)$$

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E^* - E)$$

Saat seimbang, P(E) bernilai maksimum $\longrightarrow$ ln P(E) bernilai maksimum

$$\frac{\partial}{\partial E}\ln P(E) = 0 \longrightarrow \frac{\partial}{\partial E}\{\ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E^* - E)\} = 0$$

$$\downarrow$$

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E^* - E)}{\partial E} = 0 \longrightarrow \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} = 0$$

$$\downarrow$$

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \longrightarrow \beta(E) = \beta'(E')$$

$$\beta(E) = \beta'(E') \longrightarrow \begin{aligned} \beta(E) &= \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \\ \beta'(E') &= \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} = \frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \end{aligned}$$

Dua kuantitas penting: ln Ω dan β

β satuannya adalah: (energi)$^{-1}$ $\longrightarrow$ $\beta = \frac{1}{kT} = \frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E}$

k : konstanta Boltzmann

T : Temperatur Absolut

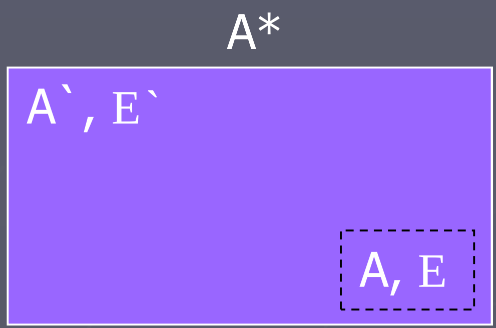
Jadi saat setimbang: $\beta(E) = \beta'(E') \longrightarrow T = T'$

ln Ω $\longrightarrow$ $S = k \ln\Omega$

S : Entropi

k : konstanta Boltzmann

Sistem yang Kontak Termal dengan Reservoar Kalor



A` : Reservoar Kalor
A : Sistem yang Kecil

Probabilitas sistem A dalam keadaan tertentu r yang berenergi E_r adalah P_r

$$P_r(E_r) = C\,\Omega(E_r)\,\Omega'(E^* - E_r)$$

$$\ln\Omega'(E^* - E_r) = \ln\Omega'(E^*) - \left(\frac{\partial \ln\Omega'}{\partial E'}\right)E_r = \ln\Omega'(E^*) - \beta' E_r$$

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

Sehingga

$$P_r(E_r) = C\,\Omega(E_r)\,\Omega'(E^*)e^{-\beta' E_r} = Ke^{-\beta' E_r}$$

A : konstanta
β` : karakteristik reservoar =1/kT’

Fungsi Distribusi Kanonik

Fungsi Distribusi Kanonik:

$$P_r(E_r) = Ke^{-\beta' E_r} \longrightarrow \beta' \to \beta$$

Konstanta K dapat ditentukan dari syarat normalisasi:

$$\sum_r P_r(E_r) = \sum_r Ke^{-\beta E_r} = 1 \longrightarrow \frac{1}{K} = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

Sehingga Fungsi Distribusi Kanonik dapat dituliskan:

$$P_r(E_r) = \frac{e^{-\frac{E_r}{kT}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{kT}}}$$

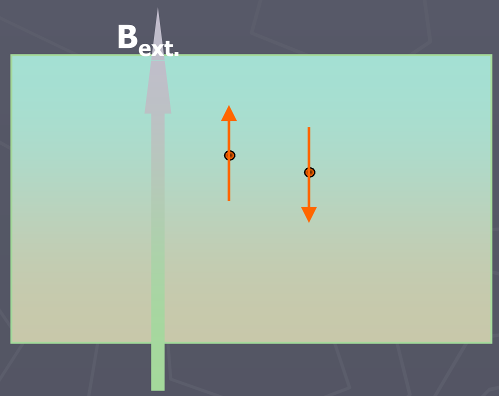
Contoh Penggunaan Distribusi Kanonik

1. Paramagnetisme

Kita akan menyelidiki sifat magnetik suatu material yang terdiri N_0 atom magnetik persatuan volume yang ditempatkan dalam medan magnet luar B dan material tersebut bersuhu T

Kasus sederhana : tiap atom magnetiknya berspin ½ dan momen magnetiknya μ_0

Tinjau sebuah atom magnetik, berapakah momen magnetik rata-rata dari sebuah atom tersebut?



Keadaan partikel pada sistem di atas adalah sebagai berikut:

1. Ada partikel yang memiliki momen magnetik yang searah dengan medan magnet luar;
2. Ada partikel yang memiliki momen magnetik yang berlawanan arah dengan medan magnet luar.

Distribusi kanonik:

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

$$P_+ = Ce^{-\beta E+} \text{ dan } P_- = Ce^{-\beta E-}$$

Energinya:

$$E_+ = -(B)(+\mu_o) = -B\mu_o$$

$$E_- = -(B)(-\mu_o) = B\mu_o$$

Sehingga:

$$P_+ = Ce^{\beta B\mu o} \text{ dan } P- = Ce^{-\beta B\mu o}$$

Karena hanya ada dua keadaan, maka :

$$P_- + P_+ = 1$$

$Ce^{-\beta B\mu o} + Ce^{\beta B\mu o} = 1$, sehingga $\boxed{C = \dfrac{1}{e^{\beta B\mu_o} + e^{-\beta B\mu_o}}}$

Pernyataan momen magnetik partikel rata-rata dinyatakan oleh:

$$\bar{\mu} = \sum P_r \mu_r \qquad = \frac{(+\mu_o)e^{\beta B \mu_o} + (-\mu_o)e^{-\beta B \mu_o}}{e^{\beta B \mu_o} + e^{-\beta B \mu_o}}$$

$$\bar{\mu} = \mu_o \left(\frac{e^{\beta B \mu_o} - e^{-\beta B \mu_o}}{e^{\beta B \mu_o} + e^{-\beta B \mu_o}} \right)$$

dimana secara umum harga : $\left(\frac{e^{\theta} - e^{-\theta}}{e^{\theta} + e^{-\theta}} \right) = \tanh\theta$ sehingga $\bar{\mu} = \mu_o \tanh(\mu_o \beta B)$

Jika digunakan definisi $\beta = \frac{1}{kT}$

maka harga momen magnetik rata-rata tiap satuan volume dari material (Magnetisasi):

$$\overline{M} = N\bar{\mu} \qquad \overline{M} = N\mu_o \tanh\frac{\mu_o B}{kT}$$

Kasus harga $\mu_o B << kT$ maka nilai $\frac{\mu_o B}{kT} << 1$

Deret Mc. Laurin tanh x adalah :

$$\tanh x = \frac{\left(1+\frac{x}{1!}+\frac{x^2}{2!}+\ldots\right)-\left(1-\frac{x}{1!}+\frac{x^2}{2!}-\ldots\right)}{\left(1+\frac{x}{1!}+\frac{x^2}{2!}+\ldots\right)+\left(1-\frac{x}{1!}+\frac{x^2}{2!}-\ldots\right)} \longrightarrow \tanh x = \frac{1-1+2x+2\frac{x^3}{3!}}{2+\frac{2x^2}{2!}}.$$

Maka untuk harga $x << 1$, tanh $x = 2x/2 = x$

sehingga $\overline{M} = N\mu_o \tanh\frac{\mu_o B}{kT} \longrightarrow \overline{M} = \left(\frac{N\mu_o^2 B}{kT}\right) \longrightarrow \chi = \left(\frac{N\mu_o^2}{kT}\right)$ Hukum Curie

χ: suseptibilitas material

maka harga momen magnetik rata-rata tiap satuan volume dari material (Magnetisasi):

$$\overline{M} = N\mu_o\left(\frac{\mu_o B}{kT}\right)$$

Kasus harga $\mu_o B >> kT$ maka nilai $\frac{\mu_o B}{kT} >> 1$

$$\tanh\frac{\mu_o B}{kT} = \frac{e^{\frac{B\mu_o}{kT}} - e^{-\frac{B\mu_o}{kT}}}{e^{\frac{B\mu_o}{kT}} + e^{-\frac{B\mu_o}{kT}}} \longrightarrow \tanh\frac{\mu_o B}{kT} = \frac{e^{\frac{B\mu_o}{kT}}}{e^{\frac{B\mu_o}{kT}}} \approx 1$$

maka harga momen magnetik rata-rata tiap satuan volume dari material (Magnetisasi):

$$\overline{M} = N\mu_0$$

Nilai maksimum (saturasi), tidak bergantung B dan T

2. Energi Total Rata-Rata Gas Ideal

Tinjau sebuah gas yang terdiri dari N buah molekul identik, masing-masing bermassa m yang ditampatkan pada sebuah kotak 3-D dengan sisi-sisi L_x , L_y , L_z dan gas bersuhu T

Penyederhanaan Sistem (Idealisasi):

1. Energi potensial interaksi sangat kecil dibanding energi kinetik
2. Non degenerasi
3. Molekul gas monoatomik

Berapakah energi total rata-rata gas ideal tersebut?

$$\overline{E} = \frac{3}{2} NkT$$

Penggunaan Distribusi Kanonik:

Tinjau sebuah molekul dalam gas ideal tersebut (sistem kecil)

Berapakah probabilitas menemukan molekul tersebut dalam keadaan kuantum r yang energinya ε_r ?

$$P_r(E_r) = Ke^{-\beta\varepsilon_r}$$

$$P_r(E_r) = Ke^{-\beta\varepsilon_r} \longrightarrow P_r(E_r) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}}{\sum_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}}$$

Pernyataan ε_r untuk sistem ini?

$$\varepsilon_r = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left\{\frac{n_x{}^2}{L_x{}^2} + \frac{n_y{}^2}{L_y{}^2} + \frac{n_z{}^2}{L_z{}^2}\right\}$$

Energi rata-ratanya?

$$\bar{\varepsilon} = \sum_r P_r\varepsilon_r = \frac{\sum_r \varepsilon_r e^{-\beta\varepsilon_r}}{\sum_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}}$$

Perhatikan pembilangnya!

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

$$Z = \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} \text{ : Fungsi Partisi}$$

Sehingga energi rata-ratanya: $\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}$

Fungsi partisi sebuah molekul:

$$Z = \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} = \sum_{n_x}^{\infty} \sum_{n_y}^{\infty} \sum_{n_z}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)\right] = Z_x\ Z_y\ Z_z$$

dengan:

$$Z_x = \sum_{n_x}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}\right)\right]$$

$$Z_y = \sum_{n_y}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_y^2}{L_y^2}\right)\right]$$

$$Z_z = \sum_{n_z}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)\right]$$

Karena bentuknya mirip, kita hitung salah satu saja, misal Z_x:

Aproksimasi, n_x, n_y, n_z variabel kontinu:

$$Z_x = \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}\right)\right] dn_x$$

$$= b\frac{L_x}{\beta^{1/2}} \qquad (b : \text{konstanta})$$

Hal serupa untuk Z_y dan Z_z:

$$Z_y = b\frac{L_y}{\beta^{1/2}} \quad \text{dan} \quad Z_z = b\frac{L_z}{\beta^{1/2}}$$

Sehingga fungsi partisi Z:

$$Z = Z_x Z_y Z_z = b^3 \frac{L_x L_y L_z}{\beta^{3/2}} = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}}$$

$$Z = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}}$$

Energi rata-rata sebuah molekul:

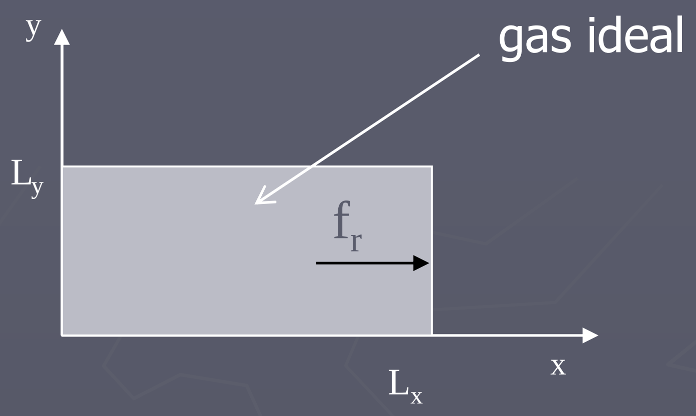
$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\ln V - \frac{3}{2}\ln\beta + 3\ln b\right)$$

$$= \frac{3}{2}\frac{\partial \ln\beta}{\partial \beta} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}kT$$

Energi rata-rata gas ideal:

$$\bar{E} = N\,\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}NkT$$

3. Tekanan Rata-Rata Gas Ideal



f_r : Gaya dalam arah x yang diberikan oleh sebuah molekul pada dinding kanan kotak, dimana molekul tersebut dalam keadaan kuantum r dan energinya ε_r

Misalkan dinding kanan berubah secara lambat sebesar dL_x

$\downarrow$

Maka, molekul melakukan usaha pada dinding sebesar $f_r\, dL_x$

$\downarrow$

Molekul kehilangan energi sebesar $- d\varepsilon_r$

Sehingga:

$$f_r dL_x = -d\varepsilon_r \quad \rightarrow \quad f_r = -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x}$$

Gaya rata-rata oleh sebuah molekul pada dinding:

$$\bar{f} = \sum_r P_r f_r = \frac{\sum_r f_r e^{-\beta\varepsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}} = \frac{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}\left(-\frac{\partial\varepsilon_r}{\partial L_x}\right)}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}}$$

Perhatikan pembilang:

$$\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}\left(-\frac{\partial\varepsilon_r}{\partial L_x}\right) = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial L_x}\left(\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}\right) = \frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial L_x}$$

Sehingga

$$\bar{f} = \frac{\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial L_x}}{Z} = \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}$$

$$Z = b^3 \frac{L_x L_y L_z}{\beta^{3/2}}$$

Diperoleh gaya rata-rata oleh sebuah molekul pada dinding:

$$\bar{f} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x} = \frac{kT}{L_x}$$

Gaya rata-rata oleh N molekul pada dinding:

$$\overline{F} = N\overline{f} = \frac{NkT}{L_x}$$

Tekanan rata-rata oleh N molekul pada dinding kanan seluas $L_y L_z$:

$$\overline{P} = \frac{\overline{F}}{A} = \frac{N\overline{f}}{L_y L_z} = \frac{NkT}{L_x L_y L_z} = \frac{NkT}{V}$$

$$\overline{P}V = NkT$$ Persamaan Keadaan Gas Ideal

Catatan: Perhitungan P pada dinding yang lain, akan menghasilkan persamaan yang sama