

METODA STATISTIK TERMODINAMIKA



OLEH
Drs. MAWARDI

NO. KOP	PEEPUS/ORGAN/IKIP/PADANG
TANGGAL	16.4.90
NO. DAFTAR	110
NO. SURAT	KAS
NO. VEKTOR	(30/110)/94-111/11
NO. FILE	546.21 / 11110/94-111/11

JURUSAN PENDIDIKAN FISIKA
FAKULTAS PENDIDIKAN MATEMATIK DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT KEGURUAN DAN ILMU PENDIDIKAN PADANG

1992

KATA PENGANTAR

Dengan rasa syukur dan bahagia penulis panjatkan kehadiran Allah SWT, karena dengan rahmat dan karuniaNya jualah penulis dapat menyelesaikan buku yang berjudul *METODA STATISTIK TERMODINAMIKA*.

Buku ini penulis susun bertujuan untuk memberikan gambaran pada pembaca mengenai metode statistik pada termodinamika. Disamping itu juga menambah literatur yang berbahasa Indonesia, karena penulis menyadari bahwa literatur yang membahas tentang metode statistik termodinamika belum begitu banyak atau masih langka. Buku ini penulis susun berdasarkan studi kepustakaan dan diskusi dengan teman sejawat.

Selanjutnya penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian buku ini.

Akhir kata penulis menyadari bahwa buku ini masih belum sempurna, untuk itu penulis mengharapkan pada pembaca untuk memberikan kritik dan saran demi penyempurnaan selanjutnya dan sebelumnya penulis ucapkan terima kasih.

Padang, 4 Agustus 1992

P E N U L I S

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	ii
DAFTAR ISI	iii
BAB I. <i>PENDAHULUAN</i>	1
BAB II. <i>TOPIK-TOPIK PENTING</i>	
A. Hukum-hukum Termodinamika.....	4
1. Hukum Ke Nol.....	4
2. Hukum Pertama Termodinamika.....	8
3. Hukum Kedua Termodinamika.....	14
4. Hukum Ketiga Termodinamika.....	27
B. E n t r o p i.....	30
C. Hukum Distribusi Statistik.....	38
1. Distribusi Maxwell-Boltzmann.....	38
2. Distribusi Bose-Einstein.....	45
3. Distribusi Fermi Dirac.....	49
4. Membandingkan ketiga distribusi.....	51
BAB III. <i>KEADAAN SISTIM DAN KEACAKAN</i>	
A. Keadaan Mikro.....	58
B. Keadaan Makro.....	60
C. Keseimbangan sistim terisolir.....	63
D. Beberapa hasil Postulat keseimbangan.....	64
E. Keseimbangan sistim dalam sistim yang lebih besar.....	71
BAB IV. <i>PEMAKAIAN STATISTIK UNTUK BESARAN TERMODINAMIKA</i>	
A. Fungsi Partisi.....	76
B. Fungsi Gas Ideal.....	71
C. Persamaan Keadaan Gas Ideal.....	81
D. Distribusi Kecepatan Maxwell.....	82
DAFTAR PUSTAKA	86

BAB I

P E N D A H U L U A N

Termodinamika Statistik merupakan metode lanjutan dari metode Termodinamika yang biasa dikenal. Termodinamika yang biasa dikenal dikemukakan secara empiris berdasarkan hasil pengamatan terhadap berbagai sistem makroskopik tanpa memperhatikan sifat-sifat mikroskopik, dan karena itu mengalami keterbatasan. Walaupun demikian termodinamika yang biasa dikenal merupakan metode yang sangat berguna dalam menyelidiki banyak sistem.

Metode Termodinamika Statistik dikemukakan pertama-tama oleh Boltzmann dan juga Gibbs dengan menggunakan hasil-hasil teori kinetik Maxwell. Kata statistik merupakan kata sifat yang menunjukkan bahwa hasil-hasil dalam metode ini di peroleh dengan jalan merata-ratakan banyak partikel. Pada metoda ini dapat menurunkan sifat-sifat makroskopis dan juga dapat menurunkan hukum-hukum termodinamika berdasarkan sifat-sifat mikroskopiknya. Sebagai mana kita ketahui, tekanan gas pada dinding bejana disebabkan tubrukan molekul-molekul gas pada dinding tersebut. untuk suatu gas dalam keadaan tertentu, tekanannya konstan sesuai rumusan $P = F/A$ dinamakan $P =$ tekanan, F adalah gaya yang bekerja pada luas A . Jika luas A semakin kecil, gaya juga sebanding dengan perubahan luas sehingga $P = F/A$ konstan. Akan tetapi jika tekanan diamati pada permukaan yang sangat kecil sekali maka akan terjadi

fluktuasi kecil (perobahan-perobahan kecil) disekitar nilai yang diharapkan. Ini disebabkan gerak molekul molekul dalam gas yang rambang ("random") . Misalnya diamati selama satu milidetik pada satu luas tertentu yang amat kecil. Pada milidetik pertama tercatat 99 tubrukan, pada milidetik kedua 1001 yang ketiga 1002, dan seterusnya. Fluktasi seperti ini dapat dilihat pada percobaan gerak Brownian. Dalam percobaan tersebut, partikel-partikel halus berupa suspensi didalam cairan jika diamati melalui mikroskop akan kelihatan melompat-lompat, disebabkan jumlah tubrukan yang diterima pada dua sisi yang berlawanan tidak tepat sama pada setiap saat. Akan tetapi pada benda yang kelihatan dengan mata telanjang, fluktuasi seperti itu tidak kelihatan dan pada sistim makroskopik umumnya fluktuasi-fluktuasi ini tidak diperhitungkan.

Penjelasan ini dimaksud untuk menunjukkan bahwa sifat-sifat mikroskopik merupakan hasil pemerataan terhadap sifat-sifat makroskopik. Maka metode Termodinamika Statistik selalu mulai dengan sifat-sifat mikroskopik molekul atau atom dalam sistem. Jika sifat-sifat mikroskopik perlu diketahui secara terperinci sebelum sifat-sifat makroskopik dapat diturunkan tentu metode ini mustahil. Akan tetapi hanya pengetahuan mengenai tingkat-tingkat energi atom atau molekul yang diperlukan.

Dalam buku ini hanya dijelaskan hukum-hukum termodinamika yang biasa kita kenal yaitu hukum ke nol, hukum ke satu, hukum ke dua dan hukum ke tiga, untuk selanjutnya dibahas hukum distribusi statistik, dijelaskan juga bagaimana keadaan dari sistem dan sifat keacakannya serta pada bab terakhir diungkapkan secara sederhana pemakaian statistik untuk besaran termodinamika.

BAB II

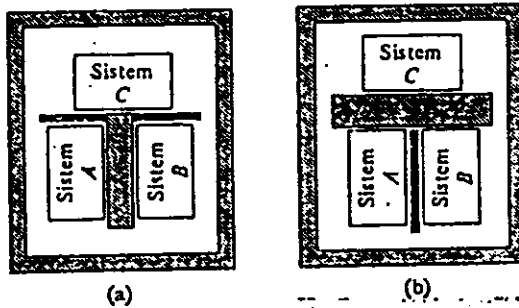
TOPIK-TOPIK PENTING

A. HUKUM-HUKUM TERMODINAMIKA

1. Hukum ke Nol.

Hukum ke nol termodinamika membicarakan masalah sekitar suhu yang diformulasikan setelah hukum satu, dua dan tiga termodinamika ada. Untuk memahaminya tinjaulah dua sistem tertutup saling didekatkan sehingga ada kontak termal dan perubahan sifat keduanya dapat terjadi. Keadaan akhir tercapai di mana tak ada perubahan suhu lebih lanjut, dan keadaan ini disebut keseimbangan termal. Jadi dapat ditentukan bila dua sistem ada pada suhu yang sama, kemudian saling dihubungkan, tidak akan terdapat perubahan yang teramati dalam sifat salah satu sistemnya, berarti kedua sistem berada pada suhu yang sama.

Sekarang tinjaulah tiga sistem A, B, dan C, seperti terlihat pada gambar 2.1a berikut:

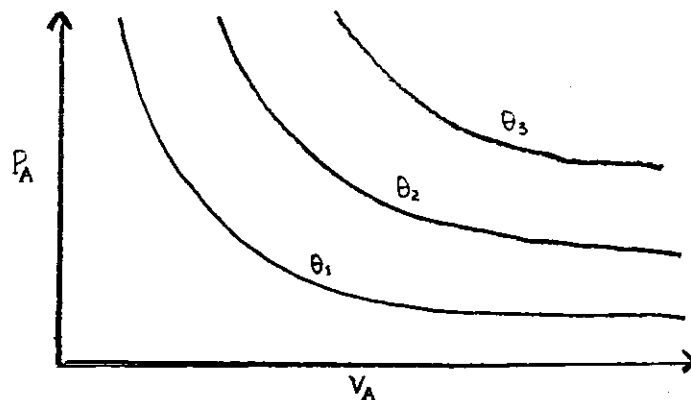


Gambar 2.1a Hukum ke nol Termodinamika
Sear: Zemansky (1982 halaman 356)

Suatu fakta eksperimental bila sistem A ada dalam kesetimbangan termal dengan sistem C, maka A dan B saling ada dalam kesetimbangan termal, fakta empirik ini dinyatakan sebagai hukum ke nol termodinamika.

Hukum ini meletakkan konsep suhu pada dasar yang kokoh, contoh bila dua sistem ada dalam kesetimbangan termal, maka keduanya mempunyai suhu yang sama; bila tidak dalam kesetimbangan termal maka kedua benda itu punya suhu yang berbeda.

Sekarang, kita tentukan skala suhunya misalnya dengan menetapkan skala suhu dimulai dengan sistem B dalam keadaan dengan volum V_B dan tekanan P_B yang tertentu. Nilai V_A dan P_A suatu sistem fluida A yang ada dalam kesetimbangan dengan B dapat ditentukan secara eksperimental. Banyak kombinasi dari P_A dan V_A yang mempunyai kesetimbangan, dan pasangan nilai ini dapat digambarkan pada grafik P_A terhadap V_A seperti tertera pada Gb.2.1b berikut ini:



Gambar 2.1b Keadaan isoterm untuk fluida A

Menurut hukum ke nol termodinamika, pada keadaan isotherm kurva pada suhu tak bergantung pada kelakuan sistem B, karena hasil yang sama akan dicapai dengan menggunakan sistem lain selain B, yang ada dalam kesetimbangan dengan sistem B. Bila keadaan termal B diubah dan percobaan diulang, keadaan isotherm lain untuk fluida A akan didapat. Setiap keadaan isotherm yang didapat dengan cara ini dapat dinyatakan dengan suhu θ , dan dengan cara ini dapat disusun suatu skala suhu. Semua sistem yang mempunyai suhu θ yang sama tak akan berubah sifatnya, bila saling dihubungkan secara termal lewat dinding yang memungkinkan kedua sistem mempunyai tekanan berbeda dan komposisi kimia yang berbeda.

Berbagai skala suhu dapat didefinisikan, tetapi yang paling sederhana dan yang paling berguna adalah yang didasarkan atas kelakuan gas ideal, seperti yang didapat dengan ekstrapolasi kelakuan gas ideal ke tekanan nol. Akan didapat kemudian bahwa skala ini identik dengan skala yang didasarkan pada hukum kedua termodinamika, dan itu tak bergantung pada sifat zat yang khas.

Pasangan variabel P dan V yang berhubungan dengan suhu yang sama dapat ditentukan (misalnya kurva pada gb.2.1b) dan dinyatakan dengan fungsi.

$$f(P, V) = \theta \quad (2.1)$$

dimana θ adalah suhu. Persamaan demikian disebut persamaan keadaan untuk fluida. Menurut persamaan ini,

terdapat suatu fungsi keadaan fluida yang disebut suhu, yang mempunyai nilai yang sama untuk fluida yang saling berada dalam kesetimbangan termal. Untuk dapat mendefinisikan θ dengan menggunakan kelakuan gas pada tekanan rendah, dapat dimulai dengan hukum Boyle (1662)

Bila tekanan dari sejumlah gas yang tertentu dapat diturunkan, dengan persamaan

$$PV = k \quad (\text{pada suhu tetap}) \quad (2.2)$$

didapatkan bila volum molar yang digunakan, maka bila produk PV di ekstrapolasi ke tekanan nol semua mengikuti fungsi suhu yang sama.

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_{\theta} = f(\theta) \quad (2.3)$$

Akan mudah untuk memandang fungsi ini sebagai RT , dengan R sebagai tetapan gas dan T sebagai suhu gas ideal.

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_{\theta} = RT \quad (2.4)$$

yang diperlukan melengkapi definisi skala suhu dengan menentukan T pada kondisi standard tertentu sehingga tetapan gas R dapat dihitung besarnya sesuai besaran suhu gas ideal dalam satuan Kelvin dalam satuan SI. Skala terendahnya pada nol absolut dan 273,16 K pada titik tripel air (suhu dan tekanan dimana es, cairan, dan uap berada dalam kesetimbangan).

Titik es (suhu dimana es dan air ada dalam kesetimbangan dengan tekanan udara pada satu atmosfer) ditetapkan sebagai nol pada skala celsius. Titik es didefinisikan sebagai suhu $0,0100^{\circ}\text{C}$ dibawah titik tripel air, yaitu $273,1500^{\circ}\text{K}$.

2. Hukum Pertama Termodinamika.

Hukum termodinamika I menitik beratkan pembahasan pada masalah kekekalan energi, untuk jelasnya dapat ditinjau bahwa dalam keadaan seimbang, suatu sistem dapat ditetapkan dengan beberapa besaran saja, dan semua sifat lain dapat diperoleh. Misalnya, jika massa M , volum V dan tekanan p diketahui untuk suatu gas maka suhu T , entropi S , energi internal E dan lain-lain dapat ditentukan. Sebagai mana diketahui, pada gas ideal persamaan keadaan mempunyai bentuk yang sederhana, yakni.

$$P V = n k T \quad (2.5)$$

di mana n adalah jumlah molekul dan k adalah tetapan Boltzmann. Pada gas ideal persamaan keadaan lebih ruwet namun masih ada pendekatan analitik seperti persamaan Van der Waals, sedangkan untuk kebanyakan sistem lainnya persamaan keadaan sama sekali tidak dapat ditulis dalam bentuk analitik. Namun demikian azas yang disebut di atas masih berlaku, bahwa keadaan setimbang sudah ditentukan secara lengkap dengan hanya menetapkan n , V , dan P , lalu E , T dan S akan mempunyai nilai-nilai tertentu.

Dalam keadaan setimbang, terdapat bahwa sifat-sifat fluida seperti kerapatan sama di seluruh sampel, sedangkan dalam keadaan tak setimbang sifat-sifat seperti kerapatan harus diketahui pada setiap titik, baru dapat dinyatakan keadaannya secara lengkap. Oleh sebab itu maka umumnya dibahas sistem-sistem dalam keseimbangan atau hampir-hampir setimbang.

Pada suatu sistem adiabatik (artinya, terisolir secara termal) maka perubahan dari suatu keadaan tertentu (keadaan 1) ke keadaan lain (2) memerlukan usaha W .

$$W = E_2 - E_1 = \Delta E \quad (2.6)$$

dan W itu konstan, tidak tergantung pada jalan yang dipakai untuk perubahan dari keadaan 1 ke keadaan 2. Pada sistem yang tidak terisolir secara termal harus diperhatikan kalor Q yang masuk ke sistem, sehingga hukum kekekalan energi menjadi:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q + W \quad (2.7)$$

Persamaan ini berlaku untuk perubahan "finite" artinya perubahan yang bukan tak berhingga kecil. Untuk perubahan "infinitesimal" (tak berhingga kecil) boleh ditulis

$$dE = dQ + dW \quad (2.8)$$

Cara menulis dQ dan dW (bukan dQ , dW) dimaksud untuk menunjukkan bahwa besaran Q dan W bukan merupakan fungsi keadaan sistem itu. Energi internal E adalah fungsi keadaan, artinya hanya bergantung pada keadaan sistem dan

bukan pada lintasan atau proses yang dilaluinya. Sedangkan Q dan W bergantung pada cara terjadinya perubahan (misalnya pada sistem adiabatik, $Q = 0$).

Dalam termodinamika, perubahan terbalikkan (*reversible change*) sangat penting. Suatu proses disebut terbalikkan jika arah perubahan proses dapat dibalikkan melalui perubahan infinitesimal pada keadaan luar, dua syarat harus dipenuhi yaitu: tidak ada efek histerisis dan proses harus kuasi-statik. Proses kuasi-statik selalu dapat didekati dengan suatu deretan keadaan-keadaan setimbang, yang berhubungan melalui perubahan-perubahan infinitesimal.

Pada proses terbalikkan usaha yang dikerjakan pada sistem dapat ditentukan dari sifat-sifat sistem, misalnya pada pemampatan gas secara isothermal, jika gas pada tekanan P dimampatkan dari volume V menjadi $V + dV$, usaha yang dikerjakan pada gas adalah

$$dW = - PdV \quad (2.9)$$

(dimana dV negatif untuk pemampatan). Perhatikan bahwa pemampatan tersebut harus dilakukan dengan bejana gas (tabung gas) terletak dalam suatu "kolam panas" (Heat bath) yakni suatu masa yang kapasitas termalnya besar sekali sehingga dapat menyerap panas dari sistem yang diamati tanpa perubahan suhu. Pemampatan terbalikkan harus dikerjakan dengan perlahan-lahan supaya sistem selalu mendekati keseimbangan termal pada suhu yang konstan. Seandainya pemampatan dilakukan dengan cepat,

maka selalu didapat bahwa

$$dW > -PdV \quad (2.10)$$

Misalnya, jika gas dimampatkan dengan memakai tekanan luar P_0 yang melebihi tekanan P , maka usaha ialah $W = P_0 dV$ dan karena $P_0 > P$ dan $dV < 0$ maka $W > -PdV$. Pemuaian gas dalam ruang hampa adalah contoh proses tak terbalikkan. Dalam pemuaian gas seperti ini tidak ada usaha ($dW = 0$) dan PdV adalah positif, seperti pada rumus (2.10).

Pada fluida, hukum termodinamika yang pertama, untuk perobahan terbalikkan dapat ditulis sebagai:

$$dQ = dE + PdV \quad (2.11)$$

Dari sini dapat diturunkan kapasitas bahan, dan untuk sederhananya biasanya dipakai satu mole sebagai massa fluida, sehingga hasil yang diperoleh adalah kapasitas bahan molar. Karena Q bukan fungsi keadaan maka sebelumnya perlu ditentukan ketetapan ketetapan proses yang dikehendaki, umumnya ada dua :

- pada volum tetap, kapasitas bahan diberi dengan

$$C_V = \left\{ \frac{dQ}{dT} \right\}_V = \left\{ \frac{\partial E}{\partial T} \right\}_V \quad (2.12a)$$

- pada tekanan tetap, kapasitas bahan adalah:



$$C_p = \left\{ \frac{dQ}{dT} \right\}_P = \left\{ \frac{\partial E}{\partial T} \right\}_P + P \left\{ \frac{\partial V}{\partial T} \right\}_P \quad (2.12b)$$

Jika pers. (2.12b) diterapkan pada gas ideal, maka terdapat bahwa energi internal E hanya bergantung pada suhu dan bukan pada tekanan atau volume. Oleh karena itu

$$\left\{ \frac{\partial E}{\partial T} \right\}_V = \left\{ \frac{\partial E}{\partial T} \right\}_P$$

Sehingga pada gas ideal

$$C_p - C_v = P \left\{ \frac{\partial V}{\partial T} \right\}_P \quad (2.13)$$

Menurut persamaan gas ideal ruas kanan sama dengan $N_0 K$, jika dipakai satu mole gas karena $N_0 =$ Tetapan Avogadro = jumlah molekul didalam satu mole, sehingga diperoleh

$$C_p - C_v = N_0 K = R \quad (2.14)$$

dimana $R =$ Tetapan gas

Untuk pendekatan lain tinjaulah sekarang perubahan dari keadaan 1 ke keadaan 2 untuk sistem tertutup melakukan kerja atau kerja dilakukan padanya dan kalor bertambah atau berkurang dengan menghubungkannya dengan waduk kalor. Sistem dan waduk bersama-sama

membentuk sistem adiabat yang lebih besar dimana dalam proses adiabatik $\Delta U = w$ diperoleh persamaan:

$$(U_2 - U_1) + (U'_2 - U'_1) = w \quad (2.15)$$

$U_2 - U_1$ adalah perubahan energi dalam sistem, $U'_2 - U'_1$ adalah perubahan energi dalam kalor. Tak ada kerja yang dilakukan pada atau oleh wadah. Kalor Q yang diperoleh oleh sistem sama dengan kalor negatif yang diperoleh wadah kalor, sehingga dengan persamaan, $(U'_2 - U'_1) = -q$ jadi persamaan 2.15 menjadi:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = q + w \quad (2.16)$$

Persamaan 2.16 menyatakan hukum pertama termodinamika untuk sistem tertutup. Hukum pertama bukan hanya persamaan 2.16 tetapi mencakup pernyataan bahwa fungsi termodinamika U yang didefinisikan oleh persamaan ini adalah fungsi keadaan sistem saja. Perlu diperhatikan, bahwa hukum pertama menyediakan cara untuk menentukan perubahan dalam energi dalam, tetapi tak memberikan nilai absolut dari energi dalam.

Bila tak ada perubahan energi dalam, kerja yang dilakukan harus negatif. Bila ΔU negatif, dapat dikatakan bahwa sistem kehilangan energi dan energi ini dilepaskan dalam bentuk kalor dan kerja dilakukan oleh sistem. Hukum

pertama tak mengatakan berapa banyak kalor yang dilepaskan dan berapa banyak kerja yang dilakukan, kecuali bahwa persamaan 2.16 harus dipenuhi. Dengan perkataan lain, seluruh penurunan energi dalam dapat timbul sebagai kerja ($q = 0$). Kemungkinan lain melebihi kerja yang dilakukan dan kalor akan diserap ($q > 0$) sehingga persamaan 2.16 dipenuhi. Meskipun hukum pertama tak menyatakan apa-apa mengenai banyaknya kalor dan kerja relatif, hukum kedua lah yang membahasnya.

Hukum pertama sering dinyatakan dalam bentuk energi yang dapat dipindahkan dari satu bentuk ke bentuk lain, tetapi tidak dapat diciptakan atau dimusnahkan. Jadi energi total suatu sistem terisolasi adalah tetap.

3. Hukum kedua Termodinamika.

Hukum termodinamika pertama menyatakan apabila suatu bentuk energi dapat diubah menjadi yang lain, maka energi totalnya tidak berubah. Hukum I tidak membahas bagaimana arah dari suatu proses, sebagai mana diketahui bahwa di alam ini banyak proses mempunyai arah alamiah, dan masalah arah inilah yang menjadi pokok persoalan dalam hukum kedua termodinamika. Sebagai contoh: air mengalir dari tempat tinggi ke rendah, kalor mengalir dari yang bersuhu tinggi ke rendah, gas diekspansi kevakum, meskipun takberlawanan dengan hukum pertama, kebalikannya tidak pernah terjadi. Untuk suatu batang yang seragam suhunya, agar menjadi panas pada suatu sisi dan dingin

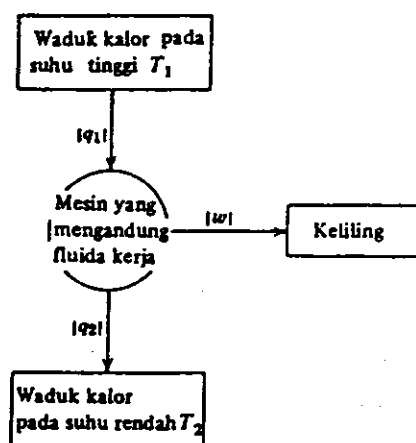
pada sisi lain, tak akan berlawanan dengan hukum pertama, sebagaimana diketahui hal ini tak pernah terjadi secara spontan. Hukum kedua menetapkan suatu kriteria untuk meramalkan apakah suatu proses dapat berlangsung secara spontan.

Kita telah biasa dengan fakta bahwa banyak perubahan yang berlangsung secara spontan, yaitu bila sistem dibiarkan dengan sendirinya. Misalnya, kalor mengalir dari benda yang panas ke benda yang dingin, dan reaksi kimia berlangsung sampai mencapai kesetimbangan. Bahwasanya perubahan spontan tak membalik dengan sendirinya merupakan pengalaman; kalor tak pernah mengalir secara spontan dari benda dingin ke benda panas, dan reaksi kimia yang mencapai kesetimbangan tak pernah menghasilkan pereaksi aslinya secara spontan. Perubahan terakhir ini dikenal sebagai perubahan tak spontan atau **perubahan tak alamiah**

Untuk setiap perubahan spontan, sekurang-kurangnya secara prinsip, dapat digunakan suatu cara untuk mendapatkan kerja yang berguna. Jadi mesin kalor dapat digunakan untuk melakukan kerja yang berguna. Jadi mesin kalor dapat digunakan untuk melakukan kerja dalam pemindahan kalor dari waduk yang panas ke waduk yang dingin, dan reaksi kimia dapat dipergunakan dalam batere. Karena kerja didapat dari perubahan spontan, jelaslah bahwa dalam pelaksanaan perubahan spontan, sistem kehilangan kapasitas untuk melakukan kerja.

Perubahan tak spontan hanya dapat berlangsung dengan pemberian kerja dari luar sistem, contoh kalor dapat dipindahkan dari benda dingin ke benda panas dengan melakukan kerja (pada 'fluida - kerja') dalam sistem mesin pendingin, dan beberapa reaksi kimia dapat dibalik oleh kerja listrik (misalnya elektrolisa). Karena kerja yang diperlukan hanya dapat diberikan oleh suatu perubahan spontan, jelaslah bahwa perubahan spontan hanya dapat dibalik dengan menggunakan kerja dari perubahan spontan dengan cara tertentu.

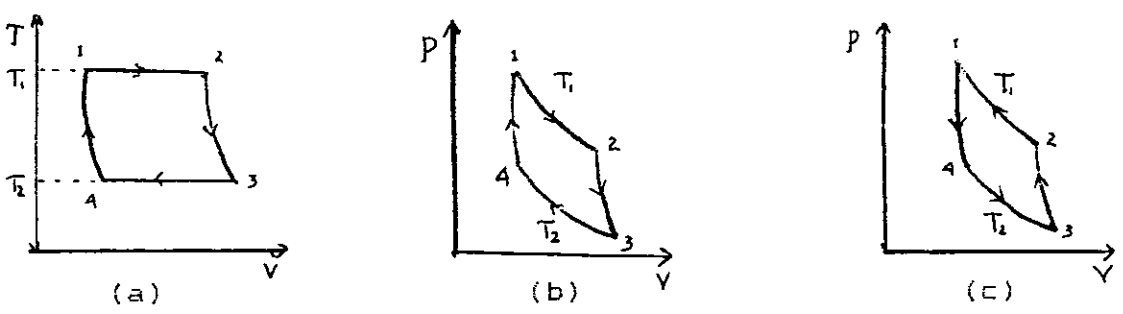
Dari sejarah didapatkan bahwa hukum termodinamika kedua diformulasikan dalam tahun 1860 lewat perhatian mesin kalor. Oleh karena itu pandangan mengenai perubahan arah yang alamiah akan dimulai pada mesin kalor. Suatu mesin kalor adalah alat yang hanya mempertukarkan kalor dan kerja dengan kelilingnya dan beroperasi dalam siklus. Susunan mesin kalor Carnot seperti gambar berikut:



Gambar 2.2 Mesin kalor Carnot
Alberty Daniels (1988 halaman 45)

Panah menyatakan bahwa dalam satu siklus mesin ini menerima kalor $|q_1|$ dari waduk bersuhu tinggi, melepaskan kalor $|q_2|$ ke waduk bersuhu rendah, dan melakukan kerja $|w|$ pada kelilingnya. Tanda nilai absolut digunakan karena tanda dari kuantitas aljabar ini ditentukan secara konvensi, yang dalam hal ini q_1 adalah positif, q_2 dan w negatif. Dalam operasi mesin kalor Carnot, suatu fluida-kerja, yang dalam hal ini diandaikan sebagai gas, mempunyai siklus yang terdiri dari empat tahap dan akhirnya kembali ke keadaan awal. Mesinnya sendiri terdiri dari silinder yang ideal dengan torak yang dapat bergeser tanpa gesekan dan dapat melakukan kerja terhadap kelilingnya atau keliling dapat melakukan kerja pada sistem.

Siklus untuk mesin kalor Carnot yang terdiri dari empat tahap dilukiskan sebagai berikut:



Gambar 2.3 Siklus mesin Carnot, (a) bidang T terhadap V, (b) bidang P terhadap V, (c) bidang P terhadap V untuk mesin pendingin.

Dimana:

- Ekspansi gas secara isoterm reversibel dari keadaan 1 ke keadaan ke 2. Selama tahap ekspansi ini, torak melakukan kerja $|w_{12}|$ terhadap kelilingnya dan kalor q_2 di serap oleh gas dari waduk bersuhu tinggi. Perhatikan bahwa menurut konvensi kerja w yang dilakukan pada sistem (yaitu gas), w adalah negatif. Untuk meyakinkan bahwa perpindahan kalor adalah reversibel, suhu gas hanya sedikit lebih rendah dari pada suhu T_1 dari waduk kalor bersuhu tinggi.
- Ekspansi gas secara adiabat reversibel dari keadaan 2 ke keadaan 3. Untuk tahap ini dapat di bayangkan bahwa torak dan silinder terisolasi secara termik, sehingga tak ada kalor yang dapat masuk atau keluar. Ekspansi berlangsung terus sampai suhu gas turun sampai T_2 . Selama tahap ekspansi ini, torak melakukan kerja $|w_{23}|$ pada kelilingnya.
- Kompresi gas secara isoterm reversibel dari keadaan 3 ke keadaan 4. Selama tahap kompresi ini keliling melakukan kerja w_{34} pada gas dan kalor $|q_2|$ mengalir keluar dari gas ke waduk kalor bersuhu-rendah. Perhatikan bahwa menurut konvensi q kalor yang diabsorpsi gas, q_2 adalah negatif. Gas dipertahankan pada suatu suhu yang hanya sedikit lebih tinggi dari pada suhu T_2 dari waduk kalor bersuhu rendah, sehingga perpindahan kalor adalah reversibel.

- . Kompresi gas secara adiabat reversibel dari keadaan 4 ke keadaan 1. Tahap ini melengkapi siklus dengan mengembalikan gas ke keadaan awalnya pada suhu T_1 . Selama tahap kompresi ini, keliling melakukan kerja w_{41} pada gas, tetapi tak ada kalor yang bertambah atau hilang.

Karena gas dikembalikan ke keadaan awal pada akhir proses, $U=0$ untuk siklus, dan hukum termodinamika pertama memberikan,

$$\begin{aligned} \Delta U = 0 &= q_1 + q_2 + w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41} \\ &= q_1 + q_2 + w \end{aligned} \quad (2.17)$$

dengan w sebagai kerja total yang dilakukan pada gas. Mesin mengabsorpsi kalor q_1 dari waduk bersuhu-tinggi dan melakukan kerja pada kelilingnya sehingga w negatif, tetapi hukum pertama tak menerangkan mengenai banyaknya kerja relatif dan kalor yang dilepaskan T_2 .

Dalam praktek waduk bersuhu-rendah dari mesin kalor adalah atmosfer, sehingga nilai yang menentukan adalah pemberian q_1 . Jadi efisiensi mesin kalor didefinisikan sebagai perbandingan kerja yang dilakukan pada kelilingnya terhadap masukan kalor pada suhu lebih tinggi yang dirumuskan sebagai berikut:

$$\eta \equiv -\frac{w}{q_1} = \frac{q_2}{q_1} \quad (2.18)$$

tanda negatif diperlukan, karena w negatif dan dengan

sendirinya efisiensi positif. Bentuk kedua dari ini didapat dengan memasukan persamaan 2.17 ke persamaan 2.18. Karena sejauh ini didapat dengan hukum pertama, maka bentuk keduanya akan diperhatikan pembatasan terhadap konversi kalor menjadi kerja dengan proses siklus dari mesin Carnot.

Kerja yang dilakukan oleh keliling pada gas dalam ke-empat tahap dari siklus mesin Carnot diberikan sebagai berikut:

$$W_{12} = -\int_1^2 P dV \quad (2.18a)$$

$$W_{23} = -\int_2^3 P dV \quad (2.18b)$$

$$W_{34} = -\int_3^4 P dV \quad (2.18c)$$

$$W_{41} = -\int_4^1 P dV \quad (2.18d)$$

Jadi besarnya kerja untuk setiap tahap diberikan oleh luas di bawah kurva P-V. Kerja total yang dilakukan dalam siklus adalah jumlah ke-empat suhu kerja dan besarnya kerja untuk satu siklus sama dengan luas yang tertutup oleh siklus dalam diagram P-V.

Sebaliknya mesin pendingin dapat dilaksanakan dengan menjalankan kebalikan mesin Carnot, seperti yang ditunjukkan dalam Gb. 2.3c. Tahap pertama adalah ekspansi adiabat reversibel dari keadaan 1 ke keadaan 4. Tahap

kedua adalah ekspansi isoterm reversibel yang menarik kalor q_2 dari waduk kalor q_2 dari kalor bersuhu-rendah. Tahap ketiga adalah kompresi isoterm reversibel dengan pelepasan kalor $|q_1|$ ke waduk kalor bersuhu lebih tinggi T_1 . Dalam mesin pendingin rumah tangga, waduk bersuhu tinggi adalah udara kamar. Bertolak belakang dengan mesin Carnot, kerja total harus dilakukan terhadap gas. Kerja yang dilakukan oleh keliling pada gas dalam keempat tahap siklus mesin pendingin Carnot diberikan oleh:

$$w_{14} = -\int_1^4 P dV \quad (2.19a)$$

$$w_{43} = -\int_4^3 P dV \quad (2.19b)$$

$$w_{32} = -\int_3^2 P dV \quad (2.19c)$$

$$w_{21} = -\int_2^1 P dV \quad (2.19d)$$

Banyaknya kerja yang diperlukan untuk melengkapi satu siklus sama dengan luas yang tertutup oleh siklus dalam diagram P-V. Hubungan hukum pertama untuk mesin pendingin Carnot diberikan sebagai

$$\begin{aligned} \Delta U = 0 &= q_1 + q_2 + w_{24} + w_{43} + w_{32} + w_{21} \\ &= q_1 + q_2 + w \end{aligned} \quad (2.20)$$

w ialah kerja total yang dilakukan pada gas.

Koefisien perlakuan dari mesin pendingin didefinisikan sebagai perbandingan kalor yang diekstrakan dari waduk

bersuhu-rendah terhadap kerja yang dilakukan pada gas.

$$\beta = \frac{q_2}{w_{14} + w_{43} + w_{32} + w_{21}} = \frac{q_2}{q_1 + q_2} \quad (2.21)$$

Pompa kalor Carnot menggunakan siklus yang sama seperti mesin pendingin Carnot, tetapi tujuannya adalah memberikan sebanyak mungkin kalor kepada waduk pada suhu yang lebih tinggi untuk kerja tertentu yang diperlukan terhadap gas pada torak. Waduk bersuhu-rendah adalah tanah atau air biasa yang lebih dingin dari ruang yang dipanasi. Koefisien perlakuan dari pompa kalor adalah perbandingan kalor yang diberikan pada suhu lebih tinggi terhadap kerja yang dilakukan pada gas,

$$\beta' = \frac{q_1}{w_{14} + w_{43} + w_{32} + w_{21}} = \frac{q_1}{q_1 + q_2} \quad (2.22)$$

β dan β' kedua-duanya adalah besaran positif yang dapat bernilai lebih besar dari satu.

Sudah kelaziman pada percobaan untuk menyatakan, bahwa dalam penindahan kalor dari waduk panas ke waduk dingin, mungkin untuk memperoleh kerja luar terhadap keliling dengan menggunakan proses siklik, dan bahwa pemindahan kalor dalam arah berlawanan memerlukan kerja yang harus dikerjakan pada sistem. Dari pandangan ini Clausius menyatakan hukum kedua sebagai berikut: "Kalor tak pernah dapat lewat dari benda yang lebih dingin ke

benda yang lebih panas tanpa suatu perubahan lain yang berhubungan dengannya, yang berlangsung pada waktu bersamaan." Akan diperlihatkan bahwa ada berbagai cara untuk menyatakan hukum kedua, tetapi berbagai pernyataan ini dapat ditunjukkan bahwa ekuivalen semua. Pernyataan hukum kedua ini tak dapat dibuktikan; itu diterima saja sebagai postulat dan digunakan untuk menurunkan kesimpulan. Kesimpulan-kesimpulan ini akan benar bila hukum kedua ini diterapkan pada sistem yang mengandung partikel banyak. Seperti dapat dilihat kemudian, hukum kedua tak dapat diturunkan langsung dari mekanika, melainkan berupa hukum statistik yang bertumpu pada adanya sejumlah besar partikel.

Pernyataan Clausius mengenai hukum kedua dapat digunakan untuk membuktikan prinsip Carnot, bahwa tak ada mesin kalor yang dapat lebih efisien dari pada mesin reversibel yang beroperasi antara dua waduk-kalor yang diketahui, dan bahwa semua mesin kalor yang reversibel yang beroperasi antara dua waduk-kalor yang sama mempunyai efisiensi yang sama, tak bergantung pada fluida kerjanya. Prinsip ini tak akan diturunkan dari pernyataan Clausius mengenai hukum kedua, tetapi akan ditekankan bagaimana dapat menuju ke suatu definisi skala suhu termodinamika. Karena semua mesin reversibel yang beroperasi antara T_1 dan T_2 mempunyai efisiensi sama $\eta = f(T_1, T_2)$, di mana f adalah fungsi universal yang tak

bergantung pada fluida kerjanya. Karena $\eta = 1 + q_2/q_1$, perbandingan q_2/q_1 harus juga merupakan fungsi dari suhu kedua waduk itu, sehingga $q_2/q_1 = g(T_1, T_2)$. Sejumlah skala suhu yang bermacam-macam yang dapat memenuhi hubungan ini dapat diubah, tetapi dengan mengambil suhu sebagai berbanding lurus dengan besarnya kalor yang dipertukarkan dengan waduk kalor dan mesin Carnot yang reversibel, skala suhu termodinamika menjadi sebanding dengan skala suhu gas ideal, seperti yang dapat dilihat pada sub-sub berikut.

$$\frac{|q_2|}{|q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2.23)$$

Defenisi suhu termodinamika dihubungkan dengan efisiensi mesin Carnot adalahh:

$$\eta = \frac{|w|}{|q|} = \frac{|q_1| - |q_2|}{|q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.24)$$

Ungkapan koefisien dari mesin pendingin menjadi

$$\beta = \frac{|q_1|}{|w|} = \frac{|q_1|}{|q_1| - |q_2|} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (2.25)$$

dan ungkapan untuk koefisien β dari pompa kalor

menjadi

$$\beta = \frac{|q_1|}{|w|} = \frac{|q_1|}{|q_1| - |q_2|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (2.26)$$

Sebagai contoh:

- (a). Suatu mesin uap dalam pembangkit tenaga nuklir beroperasi antara 800 sampai 330 K. Berapa kerja maksimum yang didapat dari kalor 1 kWh?
- (b) Suatu alat pendingin rumah tangga beroperasi antara 373 dan 273 K. Secara prinsip berapa Joule banyak kalor dapat dipisahkan per kilowatt jam kerja?
- (c) Pompa kalor yang digunakan untuk memanaskan suatu gedung beroperasi antara suhu di dalam sebesar 295 K dan suhu di luar sebesar 273 K. secara prinsip berapa banyak kerja yang harus dikeluarkan untuk tiap kilowatt-jam kalor?

Jawab:

$$(a) |w| = |q_1| \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(1 \text{ kWh}) (470 \text{ K})}{800 \text{ K}} = 0.588 \text{ kWh}$$

$$(b) |q_2| = |w_1| \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{(1 \text{ kWh}) (273 \text{ K})}{100 \text{ K}} \\ = (2.73 \text{ kWh}) (10^3 \text{ J s}^{-1} \text{ kW}^{-1}) (60 \text{ mh}^{-1}) (60 \text{ s m}^{-1}) \\ = 9.828 \times 10^6 \text{ J}$$

$$(c) |w| = |q_1| \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(1 \text{ kWh}) (22 \text{ K})}{295 \text{ K}} = 0.0746 \text{ kWh}$$

Selanjutnya persamaan 2.24 untuk efisiensi mesin Carnot bisa didapat untuk keadaan khusus, yaitu bahwa fluida kerja adalah gas ideal dengan menggunakan persamaan-persamaan dari kerja reversibel untuk tahap-tahap isoterm dan kerja reversibel untuk tahap adiabat. Sehingga kerja total untuk satu siklus dari mesin kalor Carnot dengan 1 mol gas ideal adalah :

$$\begin{aligned}
 w &= -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_2}^{T_1} C_v dT - RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} + \int_{T_2}^{T_1} C_v dT \\
 &= -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (2.27)
 \end{aligned}$$

Persamaan ini dapat disederhanakan dengan menggunakan persamaan-persamaan untuk kedua tahap adiabat, diperoleh:

$$T_1 V_2^{-\gamma} = T_2 V_3^{-\gamma} \quad (2.28a)$$

$$T_1 V_1^{-\gamma} = T_2 V_4^{-\gamma} \quad (2.28b)$$

dimana $\gamma = C_p / C_v$.

Dengan membagi persamaan 2.28a oleh persamaan 2.28b, akan didapat

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (2.29)$$

Substitusi persamaan ini ke dalam persamaan 2.27, memberikan

$$w = -R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.30)$$

Karena tahap pertama dari siklus ekspansi isoterm, persamaan energi dalam memberikan

$$q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.31)$$

Substitusi persamaan 2.30 dan 2.31 ke dalam persamaan 2.18 untuk efisiensi η suatu mesin kalor memberikan 2.24 yang didapat untuk setiap fluida kerja. Fakta bahwa hubungan yang sama didapat seperti yang diturunkan dari hukum kedua, menunjukkan bahwa skala suhu yang didefinisikan oleh gas ideal dan hukum kedua adalah sebanding satu sama lain. Keduanya dibuat identik dengan mengambil titik tertentu yang sama (273,16 K) untuk titik tripel dari air, hal ini menyebabkan titik leleh air pada tekanan 1 atm sama dengan 273,16 K. Satuan Kelvin digunakan untuk menghormati Lord Kelvin, yaitu yang pertamata-menda-definisikan suhu termodinamika dari sifat reversibel mesin kalor.

4. Hukum Ketiga Termodinamika

Hukum termodinamika yang ketiga menyatakan bahwa entropi suatu sistem dalam keseimbangan secara internal pada suhu nol mutlak adalah sama dengan nol. Pernyataan ini tidak dapat dibuktikan berdasarkan metode termodinamika, karena persamaan-persamaan termodinamika



hanya memberikan perubahan entropi dS , seperti terlihat dari pembahasan sub B. Akan tetapi metode mekanika statistik mendefinisikan entropi S secara tepat untuk setiap keadaan, berikut ini akan dijelaskan secara sederhana.

Misalkan tingkat energi suatu sistem dicatat satu persatu seperti berikut:

$$E_1 < E_2 < E_3 \dots < E_r < \dots$$

dimana degenerasi tingkat ke- r adalah g_r , maka kebolehjadian $p(E_r)$ bahwa sistem berada dalam keadaan energi E_r pada suhu T dinyatakan dengan persamaan berikut

$$p(E_r) = \frac{1}{Z} g_r \exp(-\beta E_r) \quad (2.32)$$

Pada suhu yang sangat rendah di mana

$$E_2 - E_1 \gg kT,$$

maka

$$p(E_1) \approx 1 \text{ dan } p(E_r) = 0 \text{ untuk semua } r \geq 2.$$

Dengan perkataan lain sistem berada dalam keadaan terendah E_1 . Dalam semua sistem yang pernah diteliti,



ternyata degenerasi tingkat terendah sama dengan satu, $g_1 = 1$, sehingga keboleh jadian tingkat 1, $p_1 = 1$. Dengan memakai defenisi entropi umum,

$$S = - k_r \sum P_r \ln P_r,$$

diperoleh,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = - k \sum P_r \ln P_r = - k p_1 \ln p_1 = 0 \quad (2.33)$$

Dari hasil ini bahwa entropi menjadi nol pada suhu nol, dapat dibuktikan bahwa kapasitas panas $C_V \rightarrow 0$ bila $T \rightarrow 0$. Persamaan untuk perubahan entropi dalam proses terbalikkan ialah

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} \quad (2.34)$$

Bila $T_1 \rightarrow 0$ maka hasil integral di ruas kanan hanya mempunyai nilai yang berhingga jika $C_V \rightarrow 0$ supaya pecahan C_V/T bukan tak berhingga. Hasil ini sesuai dengan penelitian terhadap berbagai jenis zat dimana didapati bahwa C_V selalu menuju nol bila suhu mendekati nol.

B. ENTROPI

Entropi dilambangkan dengan S , merupakan suatu kuantitas yang dapat menerangkan apakah perubahan fisik atau reaksi kimia dapat berlansung secara spontan dalam sistem terisolasi, artinya proses perubahannya bersifat alamiah tanpa memerlukan kerja yang dilakukan pada sistem tersebut. Misalnya air mengalir dari tempat tinggi ke tempat rendah, pemindahan kalor dari benda panas ke dingin, gas diekspansi ke vakum dan lain-lain. Harga entropi ini selalu bertambah dengan tersedianya waktu hingga mencapai keseimbangan, dan harga entropi terbesar saat tercapai keadaan keseimbangan tersebut.

Untuk menentukan rumusan entropi S dengan menyamakan kedua ungkapan untuk efisiensi mesin kalor Carnot, menghasilkan

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \quad (2.35)$$

Hal ini merupakan cara untuk menggunakan kuantitas q/T sebagai suatu fungsi keadaan, karena jumlah dari perubahan fungsi keadaan untuk suatu siklus harus sama dengan nol. Clausius melakukan hal ini dalam tahun 1865 sewaktu ia mendefinisikan entropi S dengan hubungan

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (2.36)$$

dq_{rev} adalah kalor yang diserap oleh sistem dalam proses reversibel yang kecil sekali pada suhu T . Tanda d mengingatkan bahwa dq bukan diferensial eksak, sehingga



entropi S merupakan fungsi keadaan dari sistem. Dengan $1/T$ adalah faktor integrasi untuk kalor, karena dq_{rev}/T adalah diferensial eksak. Perubahan entropi untuk perubahan keadaan tertentu tak bergantung pada jalan yang ditempuh. Perubahan entropi dari keadaan 1 ke keadaan 2 dapat diberikan oleh persamaan berikut (jalan yang reversibel).

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \quad (2.37)$$

Setiap jalan yang reversibel antara keadaan 1 dan keadaan 2 akan memberikan nilai yang sama integralnya. Entropi adalah sifat ekstensif, seperti volume V dan energi dalam U , jadi bergantung pada massa sistem yang diamati. Karena S merupakan sifat ekstensif, hubungan diatas dapat diterapkan terhadap sistem dari segala ukuran. Namun demikian, bila perubahan entropi untuk sistem kimia hendak dihitung, maka akan digunakan S sebagai sifat intensif dengan satuan joule per Kelvin per mol.

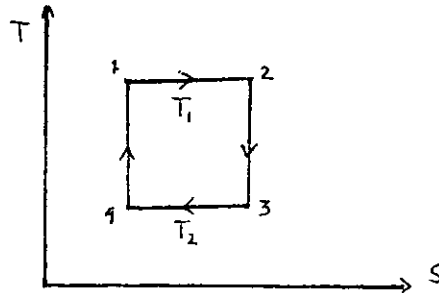
Karena S merupakan fungsi keadan sistem, integralnya untuk proses siklik yang reversibel (seperti siklus Carnot) adalah nol.

$$\Delta S = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (2.38)$$

sehingga dapat ditulis sebagai $dq_{rev} = T dS$, sehingga

$$q_{rev} = \int T dS$$

Jadi masukan kalor selama proses reversibel sama dengan luas dalam denah T terhadap S antara keadaan awal dan akhir. Siklus Carnot untuk mesin kalor ditunjukkan dalam diagram $T - S$ pada gambar berikut:



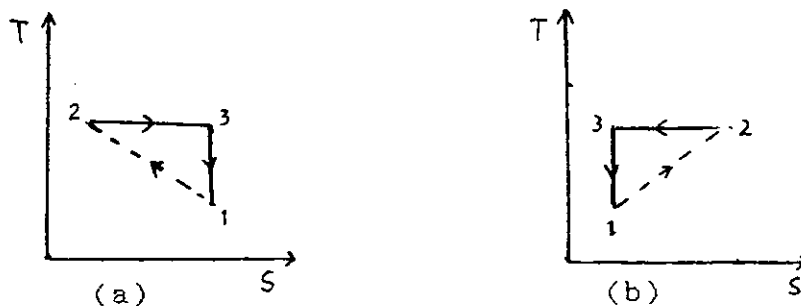
Gambar 2.4 Siklus Carnot pada mesin kalor

Dalam ekspansi isoterm reversibel dari keadaan 1 ke keadaan 2 entropinya bertambah, dan kalor yang diserap sebanding dengan luas di bawah garis dari keadaan 1 sampai keadaan 2. Dalam ekspansi adiabat reversibel dari keadaan 2 ke keadaan 3, entropinya tetap. Dalam ekspansi isosterm reversibel dari keadaan 3 ke keadaan 4, entropinya berkurang, dan kalor yang diserap adalah sebanding dengan luas dibawah garis dari keadaan 3 ke keadaan 4. Dalam ekspansi adiabat reversibel dari keadaan 4 ke keadaan 1, entropinya tetap lagi. Jadi luas dalam segi-4 adalah sebanding dengan penyerapan kalor dalam siklus.

Dalam proses adiabat yang sangat kecil, $dS = 0$, dan untuk perubahan adiabat reversibel dari keadaan 2, $\Delta S = 0$. Apa yang terjadi dengan entropi dalam proses adiabat tak reversibel? Untuk menjawab pertanyaan ini, pandanglah dua



proses adiabat tak reversibel yang hipotetik, pada yang satu entropi bertambah dan pada yang kedua entropi berkurang. Kedua proses tak reversibel ini dari keadaan 1 ke keadaan 2 ditunjukkan oleh garis titik-titik dalam gambar berikut ini:



Gambar 2.5 Dua proses adiabat tak-reversibel yang mungkin dari 1 ke 2 (Rowlinson, 1975)

Garis titik-titik digunakan untuk menyatakan bahwa tahap antara dari proses tak-reversibel tak diketahui, dan jalannya digambarkan sebagai garis lurus. Jalan yang ditunjukkan oleh garis padat merupakan jalan kembali yang reversibel. Untuk kedua diagram $\Delta U = 0$ untuk siklus, dengan demikian hukum pertama memberikan

$$w_{12} + w_{23} + w_{31} + q_{23} = 0 \quad (2.39)$$

karena proses tak-reversibel dan tahap 3-1 dalam kedua hal adalah adiabat. Bila q_{23} positif, kalor akan diserap oleh sistem dalam proses siklik dan diubah sempurna menjadi kerja. Hal ini berlawanan dengan hukum kedua dan karena itu proses yang digambarkan pada gambar 2.5(a) diatas tak dapat terjadi, menurut hukum kedua.

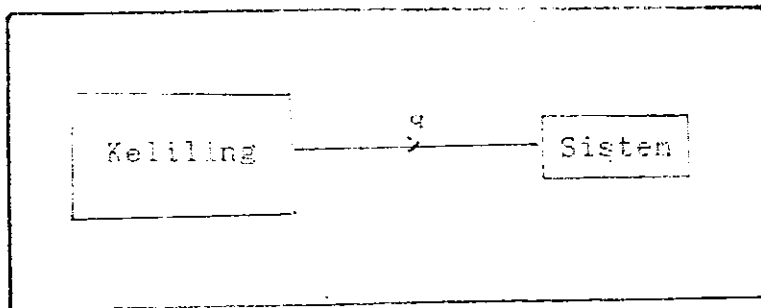
Bila q_{23} negatif, kalor akan dilepaskan oleh sistem dalam proses siklik, dalam mana kerja dilakukan pada sistem. Jadi gambar 2.5.(b) menunjukkan konversi kerja menjadi kalor, yang diperbolehkan oleh hukum kedua. Karena entropi bertambah dalam perubahan adiabat tak-reversibel dari keadaan 1 ke keadaan 2, maka dapat ditarik kesimpulan bahwa untuk proses adiabat,

$$\Delta S_{\text{adiabat}} \geq 0 \quad (2.40)$$

tanda sama dengan diterapkan bila proses berlangsung secara reversibel dan tanda ketaksamaan diterapkan bila proses berlangsung tak reversibel. Perubahan adiabat dari keadaan 1 ke keadaan 2 yang digambar 2.5(b) adalah perubahan alamiah dalam sistem terisolasi, dan fakta bahwa entropi bertambah dapat memberikan kriteria untuk proses tak-reversibel (alamiah). Atau, dari segi pandangan yang lain dapat disimpulkan, bahwa bila suatu perubahan tak reversibel berlangsung dalam sistem terisolasi, maka entropi bertambah. Bila semua kemungkinan untuk pembesaran entropi dalam perubahan spontan telah habis dan tercapai keadaan setimbang, maka entropi akan mempunyai nilai maksimum. Untuk setiap perubahan yang sangat kecil dalam sistem terisolasi pada kesetimbangan, $dS = 0$.



Agar dapat diturunkan ketak-samaan yang berhubungan untuk proses isoterm tak-reversibel, harus ditinjau "sistem yang diperbesar" seperti yang tertera pada gambar berikut yang mencakup baik sistem maupun kelilingnya:



Gambar 2.6 Sistem adiabat mengandung "keliling" dan sistem ditinjau kedua-duanya.

Jadi "sistem yang diperbesar" dapat diperlukan seperti sistem adiabat, sehingga

$$\Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{keliling}} \geq 0 \quad (2.41)$$

dengan tanda sama dengan yang dapat diterapkan terhadap proses reversibel dan tanda ketak-samaan dapat diterapkan terhadap proses isoterm tak-reversibel, seperti apa yang terjadi, karena keduanya terdapat pada suhu yang sama dalam daerah perbedaan suhu yang sangat kecil, maka perubahan entropi dari keliling dapat dihitung seperti rumus berikut:



$$\Delta S_{\text{keliling}} = \frac{-Q_{\text{system}}}{T_{\text{system}}} \quad (2.42)$$

Substitusi hubungan ini ke dalam persamaan 2.41 memberikan hasil seperti:

$$\Delta S_{\text{keliling}} > \frac{Q_{\text{system}}}{T_{\text{system}}} \quad (2.43)$$

dengan tanda sama dengan yang dapat diterapkan terhadap proses isoterm reversibel dan tanda ketak-samaan dapat diterapkan terhadap proses isoterm tak-reversibel. Pentingnya ketak-samaan ini misalnya dalam proses kimia adalah bahwa dapat berlangsung secara alamiah (artinya dengan sendirinya). Proses demikian pada umumnya disebut sebagai proses spontan. Disini penting untuk diingat bahwa termodinamika tak dapat mengatakan apa-apa mengenai kecepatan suatu proses spontan.

Untuk contoh yang sederhana adalah dua jenis proses yang dapat dilaksanakan reversibel adalah transisi fasa (misalnya penguapan cairan menjadi uap jenuh) dan pemanasan zat, perpindahan kalor dari suatu benda ke benda yang lain dengan suhu yang rendah sedikit dan arah aliran dapat dibalik. Pelelehan pada titik lelehnya dan

penguapan cairan pada tekanan parsial yang konstan dari zat yang sama dengan tekanan uapnya adalah contoh-contoh dari transformasi isothermal yang dapat dibalik oleh perubahan suhu sangat kecil pada perubahan entropi dengan mudah dapat dihitung. Karena T konstan, integrasi dari persamaan memberikan

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (2.44)$$

dengan q_{rev} yang menyatakan kalor yang diserap dalam perubahan reversibel. Karena tekanan konstan, kalor reversibel sama dengan perubahan entalpi H , sehingga

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.45)$$

Persamaan ini dapat juga digunakan untuk menghitung perubahan entropi sublimasi atau perubahan entropi dari transisi antara dua bentuk zat padat. Karena kalor yang diperoleh sistem sama dengan yang hilang oleh kelilingnya, perubahan entropi dari keliling adalah nilai negatifnya dari perubahan entropi untuk sistem: bila kedua-duanya sistem dan kelilingnya diambil bersama-sama, ΔS adalah nol bila perpindahan kalor dilaksanakan reversibel, seperti yang harus dipenuhi oleh persamaan berikut ini:

$$\Delta S_{sistem} + \Delta S_{keliling} \geq 0 \quad (2.46)$$

C. HUKUM DISTRIBUSI STATISTIK

1. Distribusi Maxwell-Boltzmann

Pada distribusi Maxwell-Boltzmann ini dibahas cara mengatur partikel identik yang dapat dibedakan dengan suatu cara tertentu, juga semua keadaan kuantum dianggap berpeluang sama untuk diisi, sehingga penukaran dua partikel antara kelompok yang berbeda menghasilkan keadaan yang baru.

Oleh sebab itu dalam distribusi Maxwell-Boltzmann ini kumpulan N partikel dapat dibagi menjadi kelompok-kelompok yang terdiri dari $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$, partikel atau

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + \dots = N \quad (2.47)$$

Energi untuk kumpulan N partikel tersebut terbatas pada harga $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_i$, dengan energi terendah ϵ_1 . Energi-energi ini dapat menyatakan keadaan kuantum yang diskrit atau energi rata-rata untuk sederetan selang energi, dan lebih dari satu sel dalam ruang fase (ruang dimana suatu titik, kedudukan dan momentumnya bersesuaian) dengan energi tertentu. Yang kita cari ialah peluang terbesar dari distribusi partikel diantara berbagai energi yang mungkin.

Suatu anggapan dasar dalam mekanika statistik ialah lebih besar W lebih besar pula peluang distribusi tersebut, dimana W adalah bilangan yang menyatakan



banyaknya cara partikel dapat ditata di antara sel dalam ruang fase untuk menghasilkan distribusi partikel dengan tingkat energi yang berdeda-beda.

Jadi distribusi berpeluang terbesar tentu distribusi dengan W maksimum. Sekarang bagaimana bentuk umum dari W , hal penting yang harus dicari terlebih dulu.

Kita anggap bahwa setiap sel dalam ruang fase berpeluang sama untuk diisi, anggapan ini berkemungkinan besar memang terjadi, tetapi pembuktiannya (seperti juga dalam kasus persamaan Schrodinger) didapatkan dari kesimpulan karena cocok dengan hasil eksperimen.

Jika terdapat g_i sel dengan energi ϵ_i , keadaan keseluruhan banyaknya cara partikel memiliki energi tertentu didalam sel tertentu adalah

Nomor keadaan	1	2	3	...
Energi	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	...
Sel	g_1	g_2	g_3	...
Banyak cara	$g_1^{n_1}$	$g_2^{n_2}$	$g_3^{n_3}$...

Banyak cara total n_i partikel masing-masing berenergi ϵ_i ialah $(g_i)^{n_i}$. Kalau untuk N molekul merupakan perkalian faktor $(g_i)^{n_i}$, yaitu :

$$(g_1)^{n_1} (g_2)^{n_2} (g_3)^{n_3} \dots \quad (2.48)$$

dengan syarat seperti persamaan (2.47)

Untuk mendapatkan harga W kita masih harus memperhitungkan permutasi yang mungkin dari partikel diantara energi yang berbeda, dengan perkataan lain, N molekul dapat diatur dalam $N!$ urutan berbeda. Sebagai contoh, jika kita memiliki empat partikel a, b, c, d, berarti ada $4!$ ($4! = 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 24$) permutasinya, sehingga ada 24 cara mengatur empat partikel tersebut seperti contoh berikut:

abcd	bacd	cabd	dabc
abdc	badc	cadb	dacb
acbd	bcad	cbad	dbac
acdb	bcda	cbda	dbca
adbc	bdac	cdab	dcab
adcb	bdca	cdba	dcba

Gambar 2.7
4 partikel dalam satu sel ada 24 cara menemukannya
Arthur Beiser (1986 halaman 507)

Untuk partikel yang boleh menempati lebih dari satu tingkat energi, banyaknya cara menemukannya adalah

$$\frac{N!}{n_1!n_2!n_3! \dots} \quad (2.49)$$

Banyaknya cara N molekul dapat didistribusikan diantara tingkat energi yang mungkin ialah perkalian dari persamaan (2.48) dan (2.49)



$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} (g_1)^{n_1} (g_2)^{n_2} (g_3)^{n_3} \dots \quad (2.50)$$

Untuk menghitung kebolehjadian yang diinginkan, harus dicari distribusi $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ yang menyebabkan W maksimum.

Pemecahan ini memerlukan aproksimasi analitis yang sesuai untuk faktorial dari suatu bilangan yang besar, karena

$$n! = n(n-1)(n-2)\dots(4)(3)(2)(1)$$

dan

$$\ln n! = \ln 2 + \ln 3 + \ln 4 + \dots + \ln(n-1) + \ln n$$

untuk mendapatkan $\ln n!$ dengan mengintegrasikan $\ln n$ dari $n=1$ hingga $n = n$.

$$\begin{aligned} \ln n! &= \int_1^n \ln n \, dn \\ &= n \ln n - n + 1 \end{aligned}$$

Karena $n \gg 1$, kita dapat mengabaikan 1 dalam hasil diatas, dan kita peroleh :

$$\ln n! = n \ln n - n \quad n \gg 1$$

persamaan ini disebut *rumus Stirling*.

Sehingga logaritma alaminya persamaan (2.50) menjadi:

$$\ln W = \ln N! - \sum \ln n_i! + \sum n_i \ln g_i \quad (2.51)$$

Dengan menggunakan rumus Stirling memungkinkan kita menulis persamaan (2.5) sebagai berikut:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i + \sum n_i \ln g_i$$

untuk $\sum n_i = N$,

$$\ln W = N \ln N - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i \ln g_i \quad (2.52)$$

Distribusi berpeluang besar terjadi bila:

$$(\ln W)_{\max} = \ln W_{\max}$$

Persyaratan supaya suatu distribusi berpeluang terbesar ialah perubahan kecil δn_i pada setiap n_i tidak mempengaruhi harga W . (Jika n_i variabel malar atau terbatas pada bilangan bulat, kita dapat menyatakan syarat ini dengan cara yang biasa $\delta W / \delta n_i = 0$). Jika perubahan $\ln W$ bersesuaian dengan perubahan n_i yaitu δn_i ialah $\delta \ln W$, dari persamaan (2.52) kita dapatkan,

$$\delta \ln W_{\max} = -\sum n_i \delta \ln n_i - \sum \ln n_i \delta n_i + \sum \ln g_i \delta n_i = 0 \quad (2.53)$$

karena $N \ln N$ konstan, maka

$$\delta \ln n_i = 1/n_i \delta n_i$$

Sehingga

$$\sum n_i \delta \ln n_i = \sum \delta n_i$$

Karena banyaknya molekul total konstan, maka jumlah $\sum \delta n_i$ untuk semua perubahan molekul tiap-tiap tingkat energi harus 0, ini berarti

$$\sum n_i \delta \ln n_i = 0$$

Jadi Persamaan (2.53) menjadi

$$-\sum \ln n_i \delta n_i + \sum \ln g_i \delta n_i = 0 \quad (2.54)$$

Persamaan (2.54) harus dipenuhi oleh distribusi partikel antara tingkat energi, yang berpeluang terbesar, namun persamaan itu sendiri tidak memberi spesifikasi secara lengkap pada distribusi itu. Kita harus memperhitungkan kekekalan jumlah partikel seperti persamaan (2.47) dan kekekalan energi,

$$\sum n_i \epsilon_i = n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + \dots = E \quad (2.55)$$

dengan E menyatakan energi total kumpulan partikel itu. Akibatnya variasi $\delta n_1, \delta n_2, \dots$ dari jumlah molekul dalam masing-masing tingkat energi tidak bebas satu terhadap lainnya tetapi harus memenuhi hubungan

$$\sum \delta n_i = \delta n_1 + \delta n_2 + \delta n_3 + \dots = 0 \quad (2.56)$$

$$\sum \epsilon_i \delta n_i = \epsilon_1 \delta n_1 + \epsilon_2 \delta n_2 + \epsilon_3 \delta n_3 + \dots = 0 \quad (2.57)$$

Untuk memasukkan persyaratan nilai berbagai δn_i dalam persamaan (2.54), kita memakai pengali tak tertentu Lagrange yang merupakan alat matematis yang memudahkan. Yang harus kita lakukan ialah mengalikan persamaan (2.56) dengan $-\alpha$ dan (2.57) dengan $-\beta$, α dan β merupakan kuantitas yang bebas dari n_i , dan jumlahkan dengan persamaan (2.54) Kita peroleh

$$\sum (-\ln n_i + \ln g_i - \alpha - \beta \epsilon_i) \delta n_i = 0 \quad (2.58)$$

δn_i secara efektif merupakan variabel bebas. Supaya persamaan (2.58) dipenuhi, kuantitas dalam tanda

kurung harus 0 untuk setiap harga i . Jadi

$$-\ln n_i + \ln g_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

$$n_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2.59)$$

Persamaan (2.59) ini dikenal dengan hukum distribusi Maxwell-Boltzmann. Rumus ini menyatakan banyaknya molekul n_i yang memiliki energi ϵ_i dinyatakan dalam banyaknya sel dalam ruang fase g_i yang memiliki energi ϵ_i dan kuantitas α serta β .

Kuantitas $e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon}$ dalam persamaan (2.59) menjadi fungsi distribusi $A e^{-\epsilon \beta}$, jika kita ambil $e^{-\alpha} = A$, dan jika $\beta = 1/kT$.

2. Distribusi Bose-Einstein

Distribusi Bose-Einstein ini membahas cara mengatur partikel identik yang tidak dapat dibedakan, walaupun partikel itu dapat dicacah dan semua keadaan kuantum dianggap berpeluang sama untuk diisi, sehingga g_i menyatakan banyaknya keadaan yang memiliki energi sama ϵ_i . Setiap keadaan kuantum bersesuaian dengan satu sel dalam ruang fase, untuk menentukan banyaknya cara n_i partikel takterbedakan dapat didistribusikan dalam sel g_i . Sebagai contoh menempatkan $n = 2$ partikel dalam 4 sel diterangkan dengan gambar berikut:



o	o		
o		o	
o			o
	o	o	
	o		o
		o	o
oo			
	oo		
		oo	
			oo

Gambar 2.8

Deretan $n = 2$ partikel tak terbedakan dalam $g = 4$ sel

Dari gambar terlihat banyak partikel tak terbedakan $n_i = 2$, banyaknya sel $g_i = 4$, dan banyak pembatas ($g_i - 1 = 3$). Untuk mencarinya, kita anggap deretan $n_i + g_i - 1$ benda yang diletakkan dalam garis pembatas. Kita perhatikan bahwa $g_i - 1$ benda dapat dianggap sebagai pembatas yang memisahkan g_i selang, sedangkan seluruh deretan menggambarkan n_i partikel yang diatur dalam g_i sel. Dalam gambar itu $g_i = 4$ dan $n_i = 2$; 3 pembatas memisahkan 2 partikel menjadi 4 sel. Sel pertama berisi satu partikel, yang kedua satu partikel, yang ketiga kosong, yang ke-empat kosong, dan seterusnya. Terdapat $(n_i + g_i - 1)!$ permutasi n_i partikel dan $(g_i - 1)!$ permutasi dari $g_i - 1$ pembatas. Jadi terdapat :

$$\frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (2.60)$$

pengaturan berbeda yang mungkin dari n_i partikel tak terbedakan di antara g_i sel.

Banyaknya cara w supaya N partikel dapat didistribusikan ialah perkalian.

$$W = \prod \frac{(n_i + g_i - 1)}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (2.61)$$

dari banyaknya pengaturan yang berbeda dari partikel di antara keadaan yang memiliki energi tertentu. Kita anggap

$$(n_i + g_i) \gg 1$$

sehingga $(n_i + g_i - 1)$ dapat diganti dengan $(n_i + g_i)$, dan dengan mengambil logaritma alamiah dari kedua ruas persamaan (4.15), didapatkan :

$$\ln W = \sum [\ln (n_i + g_i)! - \ln n_i! - \ln (g_i - 1)!]$$

Rumus Stirling $\ln n! = n \ln n - n$ mengizinkan kita

untuk menulis $\ln W$ sebagai berikut :

$$\ln W = \sum [(n_i + g_i) \ln (n_i + g_i) - n_i \ln n_i - \ln(g_i - 1) - g_i] \quad (2.62)$$

Seperti sebelum ini, persyaratan supaya distribusi ini menjadi berpeluang terbesar ialah perubahan kecil δn_i dalam setiap n_i individual tidak mempengaruhi harga W . Jika perubahan $\ln W$ yaitu $\delta \ln W$ terjadi ketika n_i berubah dengan δn_i , persyaratan tersebut dapat ditulis sebagai berikut :

$$\delta \ln W_{\max} = \sum [\ln (n_i + g_i) - \ln n_i] \delta n_i = 0 \quad (2.63)$$

dengan

$$\delta \ln n = 1/n \delta n$$

Seperti sebelumnya kita memasukkan kekekalan jumlah partikel dengan menyatakannya dalam bentuk :

$$\sum \delta n_i = 0$$

dan kekekalan energi, dalam bentuk

$$\sum \epsilon_i \delta n_i = 0$$

dengan mengalikan persamaan yang terdahulu dengan $-\alpha$ dan yang kemudian dengan $-\beta$ dan menambakkannya pada persamaan (2.63), kita dapatkan

$$\sum [\ln (n_i + g_i) - \ln n_i - \alpha - \beta \epsilon_i] \delta n_i = 0$$

Karena secara efektif δn_i bebas, maka kuantitas dalam tanda kurung harus nol untuk setiap harga i . Jadi

$$\ln \frac{n_i + g_i}{n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

$$1 + g_i/n_i = e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i}$$

dan
$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} - 1}$$

Karena $\beta = 1/kT$, maka kita dapatkan hukum distribusi Bose-Einstein seperti berikut:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\epsilon_i/kT} - 1}$$

3. Distribusi Fermi-Dirac

Statistik Fermi-Dirac membahas cara mengatur partikel takterbedakan yang sesuai dengan prinsip eksklusi. Penurunan rumus mengenai hukum distribusi Fermi-Dirac akan sama dengan hukum distribusi Bose-Einstein, kecuali pada distribusi ini setiap sel

(yaitu, keadaan kuantum) dapat diisi paling banyak satu partikel.

Jika ada g_i sel yang berenergi sama ϵ_i dan ada n_i partikel, maka n_i sel terisi tetapi ada $n_i!$ permutasi dari sel terisi diantara mereka yang tak relevan karena partikel itu tak terbedakan dan $(g_i - n_i)!$ permutasi sel kosong di antara mereka yang tak relevan karena sel itu tidak ada isinya. Jadi banyaknya pengaturan partikel diantara sel ialah :

$$\frac{g_i}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

Peluang W dari seluruh distribusi partikel ialah perkalian :

$$W = \prod \frac{g_i}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

Dengan mengambil logaritma alamiah dari kedua ruas,

$$\ln W = \sum [\ln g_i! - \ln n_i! - \ln(g_i - n_i)!]$$

kemudian dengan memakai rumus Stirling $\ln n! = n \ln n - n$ kita dapat menuliskannya dalam bentuk :

$$\ln W = \sum \left[g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) \right]$$

Supaya distribusi ini menyatakan peluang terbesar, perubahan kecil δn_i dari setiap n_i individual harus tidak merubah W . Jadi :

$$\delta \ln W_{\max} = \sum [-\ln n_i + \ln (g_i - n_i)] \delta n_i = 0$$

Kita memperhitungkan kekekalan jumlah partikel dan kekekalan energi dengan menambahkan : $-\alpha \sum \delta n_i = 0$ dan

$$-\beta \sum \epsilon_i \delta n_i = 0$$

sehingga

$$\sum [-\ln n_i + \ln (g_i - n_i) - \alpha - \beta \epsilon_i] \delta n_i = 0$$

karena δn_i secara efektif bebas, kuantitas dalam tanda kurung harus nol untuk setiap i , sehingga :

$$\ln \frac{g_i - n_i}{n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} + 1}$$

Substitusi $\beta = 1/kT$, menghasilkan hukum distribusi Fermi-Dirac sebagai berikut:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\epsilon_i/kT} + 1}$$

4. Membandingkan Distribusi Maxwell-Boltzmann (M-B), Bose-Einstein (B-E), dan Fermi-Dirac (F-D)

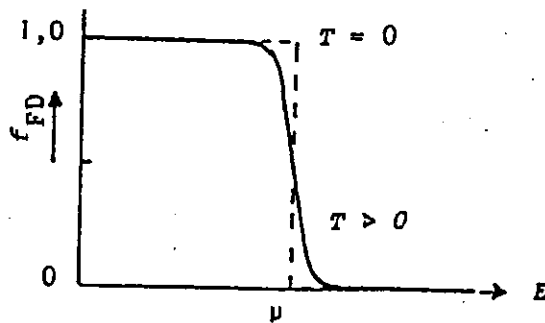
Kebolehjadian pengisian satu keadaan misalnya pada energi ϵ_s sebagai nilai rata-rata pengisian keadaan-keadaan dikelompok yang bersangkutan.

$$\bar{n}_s = \frac{n_s}{g_s}$$

Ketiga fungsi distribusi dapat ditulis :

Fermi Dirac

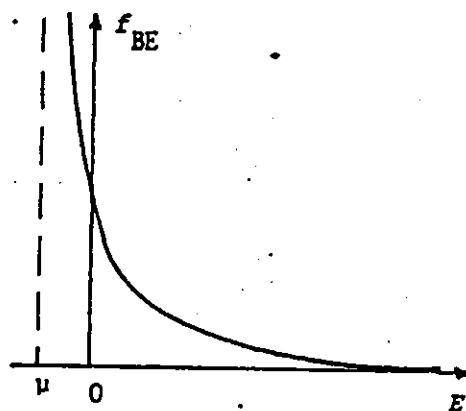
$$f_{F-D} = \bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} \quad (2.64)$$



Gambar 2.9
Distribusi Fermi Dirac
D.R.M.Mills (1984 halman 80)

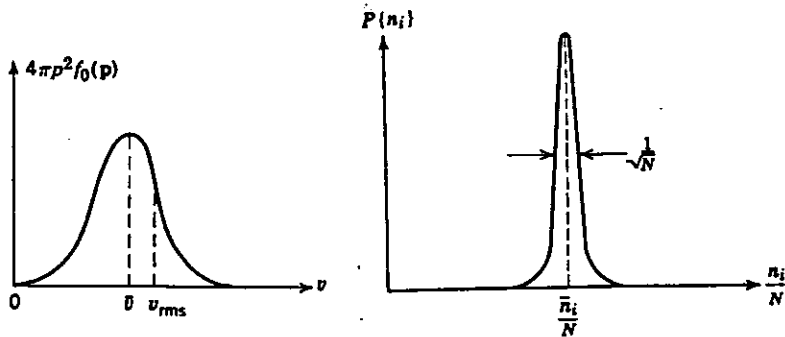
Bose Einstein

$$f_{B-E} = \bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} - 1} \quad (2.65)$$



Gambar 2.10
Distribusi Bose Einstein
D.R.M.Mills (1984 halman 81)

$$\text{Maxwell Boltzmann } f_{M-B} = \bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s}} \quad (2.66)$$



Gambar 2.11
Distribusi Maxwell Boltzmann
Kerson Huang (1987 halman 78 dan 85)

Dari rumus-rumus dan gambar di atas nampak bahwa pada energi yang cukup tinggi, distribusi Maxwell Boltzmann menjadi pendekatan yang cukup baik untuk distribusi Fermi Dirac maupun Bose-Einstein. Pada energi tinggi ternyata $\beta \epsilon_s \gg 1$ dan kebolehjadian $\bar{n}_s \ll 1$.

Perlu diingat bahwa untuk distribusi F-D dan B-E, parameter β masih merupakan konstanta yang harus dicari, yang berasal dari metode pengali Lagrange. Telah ditunjukkan bahwa dalam distribusi Maxwell-Boltzman, $\beta = 1/kT$. Karena pada energi tinggi, distribusi B-E dan F-D menjadi sama dengan distribusi M-B, maka jelas bahwa konstanta β harus identik dengan $1/kT$ pada ketiga

distribusi. Perbedaan antara ketiga distribusi paling besar pada energi rendah.

Pada umumnya konstanta α harus ditentukan untuk setiap sistim dengan menggunakan syarat,

$$N = \sum_i n_i = \sum g_i f_x(\epsilon_i)$$

dimana f_x = fungsi distribusi yang bersangkutan. Untuk sistim Fermi-Dirac dan Bose-Einstein, tidak ada penyelesaian umum secara analitik dan harus dipakai metode numerik, akan tetapi untuk statistik Maxwell-Boltzmann penentuan α tidak sulit.

Bentuk distribusi Fermi Dirac mudah ditentukan untuk suhu rendah (β besar). Dengan mendefinisikan $\alpha \equiv -\mu/kT$, diperoleh :

$$f_{F-D} = \bar{n}_s = \frac{1}{1 + \exp.(\epsilon_s - \mu) / kT}$$

Pada $T = 0$ untuk ($\epsilon_s > \mu$, $n_s = 0$) dan untuk ($\epsilon_s < \mu$, $n_s = 1$) seperti terlihat di gambar (4.3). Pada $T > 0$, kurva menyimpang dari fungsi disekitar $\epsilon_s = \mu$. Jelas bahwa distribusi ini memenuhi syarat $\bar{n}_s \leq 1$ yang berlaku untuk fermion. Nilai μ pada suhu rendah sama dengan tingkat energi tertinggi yang terisi, dan energi itu didefinisikan sebagai tingkat energi Fermi dalam logam.

Untuk distribusi Bose-Einstein, kebolehjadian f_{B-E} semakin besar bila energi semakin rendah, sehingga kelihatan berbeda sekali dari distribusi F-D. Oleh

karena \bar{n}_ϵ harus positif maka dari persamaan f_{B-E} jelas bahwa $\mu < \epsilon_\epsilon$ untuk semua aras sistem yang bersangkutan. Lagi pula pada suhu rendah partikel-partikel akan semakin berkumpul di tingkat energi yang terendah. Ada suatu gejala yang disebut Kondensasi Bose-Einstein, dimana, jika sistim boson didinginkan di bawah suatu suhu tertentu T_C , terjadilah suatu transisi fase. Pada He^4 , $T_C = 4,2$ K dan dibawah suhu ini sifat-sifat cairan He^4 menyimpang "superfluidity", dimana viskositas (kekentalan) menjadi nol. Teorinya terlalu rumit untuk dibahas disini. Namun kecenderungan sistem boson untuk menarik partikel lebih banyak ke dalam aras yang sudah berisi partikel, adalah hal yang cukup menarik, dibandingkan dengan sistem Fermion dimana seolah-olah partikel ditolak dari tingkat energi yang sudah terisi. Seandainya pada suhu rendah semua N berada di tingkat terendah ($\epsilon = 0$),

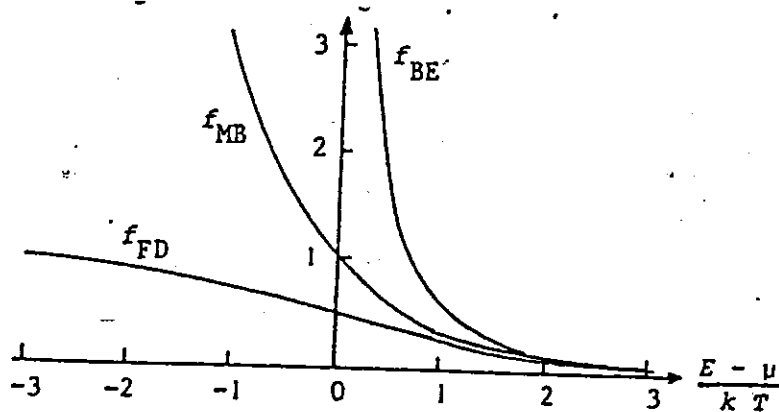
$$\bar{n}_\epsilon = \frac{1}{e^\alpha - 1} = N$$

sehingga,

$$\begin{aligned} \mu &= -kT\alpha = -kT \ln(1 + 1/N) \\ &= -kT/N \end{aligned}$$

Karena N besar, dapat disimpulkan bahwa μ sangat batas terendah, $\epsilon = 0$.

Dari rumus-rumus untuk distribusi F-D dan B-E kiranya jelas bahwa $\bar{n}_\epsilon \ll 1$ bila $e^\alpha \gg 1$. Ini merupakan syarat agar distribusi F-D atau B-E praktis dapat diganti dengan distribusi M-B. Gambar (2.12) berikut ini menunjukkan ketiga distribusi sekaligus berpusatkan μ .



Gambar 2.12
Membandingkan ketiga distribusi, F-D, B-E dan M-B.
D.R.M.Mills (1984 halman 81)

Terlihat pada gambar (2.52) perbandingan ketiga fungsi distribusi untuk $\alpha = -1$. Jelaslah $f_{BE}(\epsilon)$ untuk boson selalu lebih besar dari molekul pada suatu harga ϵ/kT tertentu, dan $f_{FD}(\epsilon)$ untuk fermion selalu lebih kecil.

Dari persamaan (2.64) kita lihat bahwa $f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{2}$ untuk energi:

$$\epsilon_F = -\alpha kT$$

Energi ini disebut energi Fermi, yang merupakan suatu kuantitas yang sangat penting dalam sistem fermion, seperti elektron dalam logam. Dinyatakan dalam $\epsilon_F =$ fungsi distribusi Fermi-Dirac menjadi

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

Marilah kita tinjau sistem fermion pada $T=0$ dan kita periksa isi keadaan yang energinya kurang dari ϵ_F dan yang energinya lebih dari ϵ_F . Kita dapatkan :

$$T = 0, \epsilon < \epsilon_F$$

$$f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{-\infty} + 1} = \frac{1}{0+1} = 1$$

$$T = 0, \epsilon > \epsilon_F$$

$$f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{\infty} + 1} = 0$$

BAB III

KEADAAN SISTEM DAN KEACAKAN

A. Keadaan Mikro dari Sistem

Keadaan mikro suatu sistem adalah suatu konfigurasi ruang tertentu dan distribusi energi diantara partikel-partikel yang digambarkan secara rinci. Untuk keadaan termodinamika tertentu, yaitu sejumlah partikel pada suhu, tekanan dan volume tertentu, terdapat keadaan mikro yang mungkin dan cenderung berubah keadaannya ke arah kesetimbangan. Hal ini sudah merupakan keadaan termodinamika yang mempunyai keadaan mikro terbanyak.

Sebagai contoh, tinjaulah distribusi energi diantara atom-atom dalam suatu kristal. Atom-atom dalam kristal ini dianggap sebagai osilator harmonik berdimensi satu yang sempurna. Sehingga suatu atom dapat mempunyai energi E_n diperoleh dari rumusan berikut:

$$E_n = n h \gamma \quad (3.1)$$

dimana:

E_n = energi ke-n

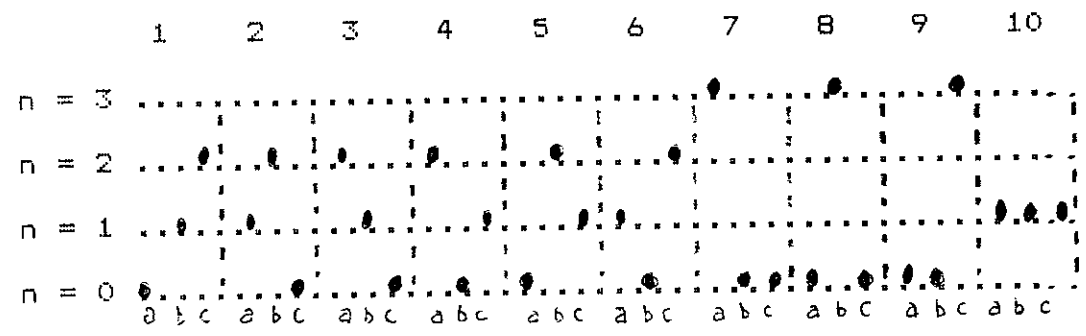
n = bilangan kuantum vibrasi

h = tetapan Planck

γ = frekwensi vibrasi

Dengan demikian kita mengambil energi titik nol sebagai referensi dan mengukur besarnya energi terhadap titik nol tersebut. Untuk jelasnya ambil $n = 3$ untuk kristal yang terdiri dari 3 atom.

Atom-atom dalam kristal dapat dibedakan karena mempunyai letak yang berbeda, misalnya ditandai dengan a, b, dan c. Tiap bagian kecil menggambarkan suatu keadaan mikro dari sistem, seperti gambar di bawah:



Gambar 3.1 Berbagai cara mendistribusikan tiga kuantum energi antara atom a, b, dan c dalam kristal.

Jadi kristal ini dapat berada pada salah satu dari 10 macam keadaan mikro yang berbeda-beda, yang masing-masing mempunyai energi yang sama besarnya. Jadi kita tidak dapat membedakan mana yang mempunyai keadaan yang lebih dari keadaan lainnya, atau dengan kata lain kesepuluh keadaan mempunyai keboleh jadian yang sama. Dianggap bahwa terdapat suatu mekanisme kuantum untuk berpindah dari satu atom ke

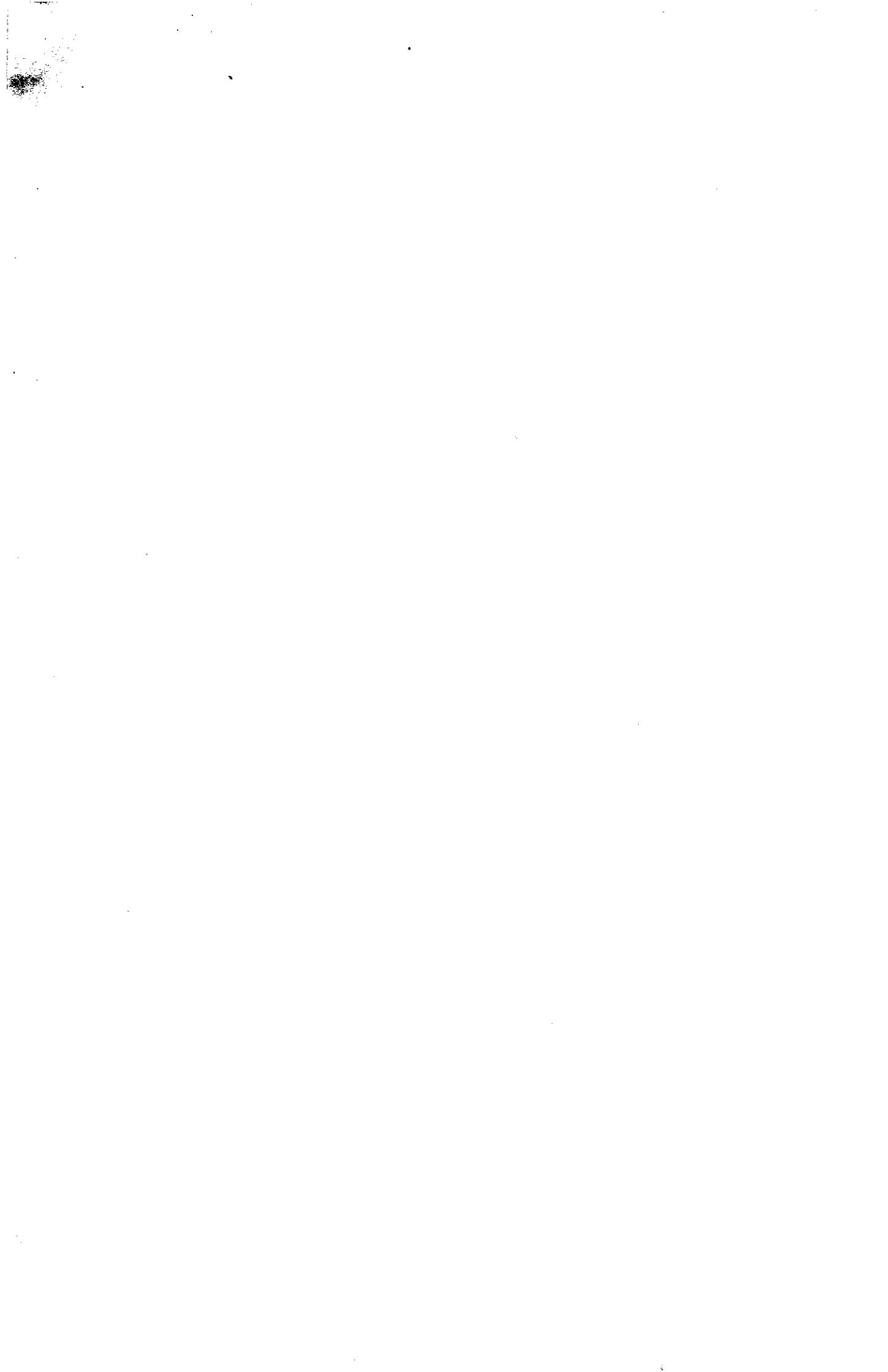
atom yang lain, dengan demikian dapat diharapkan, dalam selang waktu yang panjang, kristal tersebut mengalami ke-10 keadaan mikro yang sesuai dengan energi total $3h\nu$ untuk kristal tiga atom tersebut.

B. Keadaan Makro dari Sistem

suatu sistem makro terdiri dari banyak partikel (jumlahnya dalam orde 10^{25}), sehingga pemecahan persoalan menggunakan persamaan dasar tidaklah efektif. Sistem makro sering diselidiki dengan metoda termodinamika seperti suhu, tekanan, komposisi dan pertukaran kalor serta kerja, karena semua itu merupakan pernyataan perilaku sejumlah partikel.

Hubungan-hubungan yang diturunkan dalam termodinamika tidaklah didasarkan pada teori struktur zat atau mekanisme terjadinya perubahan, karena banyak partikel sehingga pemecahan yang cocok hanya menggunakan konsep statistik.

Sebagai contoh, N partikel gas ditempatkan dalam suatu kotak yang terisolasi. Kemudian kotak tersebut dibagi dua dengan volume yang sama, tetapi partikel gas di dalamnya bebas bergerak dari bagian kotak pertama ke kotak kedua atau sebaliknya. Dari pengalaman, kita dapat menerka bahwa jumlah partikel dalam kotak pertama misalnya (n_1) hampir sama dengan jumlah partikel dalam kotak ke dua (n_2) atau ditulis $n_1 \approx n_2$, tetapi $\Delta n = n_1 - n_2$ pada umumnya tidak



no1. Ini berarti jumlah partikel dalam kotak pertama berfluktuasi.

Kalau kita ambil dua partikel, maka konfigurasi yang mungkin seperti gambar berikut:



Gambar 3.2 Konfigurasi yang mungkin untuk dua partikel

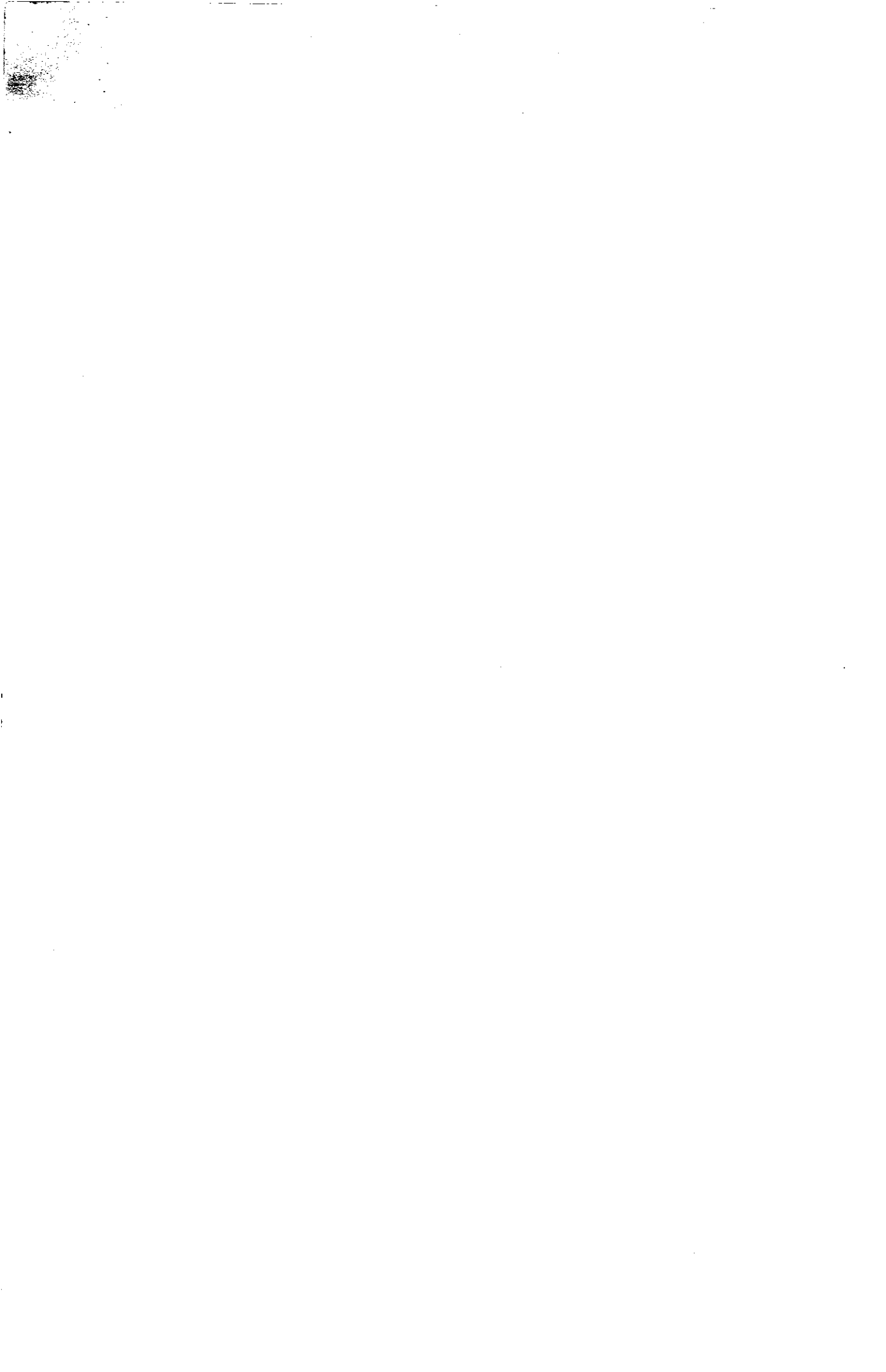
Jadi terlihat pada gambar 3.2 bahwa jumlah konfigurasinya 4 dan partikelnya 2 berarti $4 = 2^2$, untuk setiap konfigurasi mempunyai kemungkinan terjadi $1/4$.

Sekarang bagaimana untuk N partikel ? Tentu banyak konfigurasinya 2^N dan kemungkinan untuk mendapatkan semua partikel pada kotak pertama dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$P_n = \frac{1}{2^N} \quad (3.2)$$

dimana: P_n = kemungkinan untuk mendapatkan partikel

Untuk 0 molekul pada kotak pertama adalah $P_0 = 1/2$, untuk n molekul pada kotak pertama dirumuskan:



$$P_n = \frac{C_{(n)}}{2^N} \quad (3.3)$$

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

n = Jumlah molekul pada kotak pertama

N = Jumlah molekul seluruhnya.

Kemungkinan maksimum terjadi pada $n = 1/2 N$, dalam keadaan ini kotak pertama akan setimbang berfluktuasi dengan $n = 1/2 N$.

Karakteristik lain dari sistem makro adalah pendekatan menuju keadaan seimbang, pada umumnya melalui proses tak-reversibel (tak dapat diubah). Dimana pada awalnya semua partikel ada pada kotak pertama, begitu dinding pemisah dibuka partikel mulai memasuki kotak kedua hingga pada akhirnya jumlah partikel dalam kotak pertama hampir sama dengan jumlah partikel dalam kotak kedua.

Untuk temperatur kotak pertama tidak sama dengan temperatur kotak kedua tetapi kedua kotak ini bersentuhan dan hanya dibatasi dinding yang terbuat dari logam (diatermik), maka kalor akan mengalir dari kotak temperatur tinggi ke kotak temperatur rendah. Ini kita sebut kedua kotak berinteraksi termis. Dari sudut pandang mikro kita lihat bahwa partikel dengan energi kinetik rata-ratanya tinggi akan mengalirkan energinya melalui

dinding ke partikel yang energi kinetiknya rendah hingga dalam keadaan akhir energi kinetik rata-ratanya menjadi sama.

C. Keseimbangan Sistem Terisolir

Dalam keadaan keseimbangan, suatu sistem dispesifikasikan dengan parameter E , V dan N , dimana N adalah partikel yang identik, V adalah volume tetap, E adalah energi. Untuk pengaruh parameter lain misalnya rapat jenis dan lain-lain akan dilambangkan dengan α . Keadaan mikronya dapat ditulis:

$$\Omega (E, V, N, \alpha) \quad (3.4)$$

dimana: Ω adalah simbol dari keadaan mikro

Jadi secara definisi lengkap sama juga dengan jumlah keadaan mikro yang menghasilkan satu keadaan makro tertentu yang mempunyai energi antara E dan $E + dE$, dan volume V , jumlah partikel N serta ketetapan lain yang diwakili oleh parameter α .

Untuk sistem terisolir semua parameter mempunyai keboleh jadian yang sama dan keseimbangan terjadi untuk nilai $\Omega (E, V, N, \alpha)$ maksimum atau E , V , N tetap, atau dengan kata lain keadaan seimbang adalah keadaan makro yang mempunyai kebolehjadian yang maksimum (jumlah mikro

terbanyak), ini disebut postulat keseimbangan.

Dengan definisi $\Omega (E, v, N, \alpha)$ dapat ditentukan entropi makro yaitu:

$$S = k \ln \Omega (E, V, N, \alpha) \quad (3.5)$$

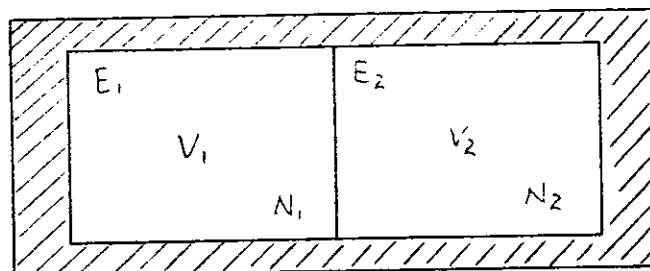
dimana: k = tetapan Boltzmann

S = entropi keadaan makro

Rumus ini diturunkan pertama kali oleh Boltzmann dengan menggunakan entropi menurut definisi termodinamika.

D. Beberapa Hasil Postulat Keseimbangan.

Postulat kesimbangan pada keterangan terdahulu sangat luas penerapannya, sehingga sifat-sifat seperti tekanan dan suhu dapat diturunkan dari konsep $\Omega (E, V, N, \alpha)$ atau dari entropi $S = k \ln \Omega (E, V, N, \alpha)$. Misalnya sistem disekat menjadi dua bahagian seperti gambar berikut:



Gambar 3.3 Sistem terbagi dua dengan dinding penyekat



Bagian pertama diberi indeks 1 dan bagian kedua dengan indeks 2 yang menandai perubahan energi, volume dan jumlah partikel untuk sistem pada gambar 3.3 berlaku:

$$\begin{aligned} E_1 + E_2 &= E \\ V_1 + V_2 &= V \\ N_1 + N_2 &= N \end{aligned} \quad (3.6)$$

Jadi energi total E , volume total V dan jumlah partikel total N , masing-masing konstan.

Misalkan dinding penyekat mengizinkan pemindahan energi dari 1 ke 2 dan sebaliknya. Sistem total dapat dianggap sebagai dua sub sistem. Jelas bahwa untuk satu keadaan mikro tertentu dalam sub sistem 1, semua keadaan mikro dari sub sistem 2 diperbolehkan. Jadi jumlah keadaan mikro seluruhnya:

$$\begin{aligned} \Omega_T &= \Omega(E, V, N, E_1, V_1, N_1) \\ \Omega_T &= \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \end{aligned} \quad (3.7)$$

dimana: Ω_1 = keadaan mikro untuk sistem 1

Ω_2 = keadaan mikro untuk sistem 2

Hasil ini diperoleh karena setiap keadaan mikro sub sistem 1 dapat dikombinasikan dengan setiap keadaan mikro sub sistem 2.

Oleh karena adanya persamaan (3.6), tidak boleh dianggap E_1 dan E_2 kedua-duanya merupakan perubah bebas, demikian juga dengan V_1 , V_2 dan N_1 , N_2 . Untuk contoh ini E_1 , V_1 dan N_1 dipilih sebagai perubah bebas, dan E_2, V_2, N_2 ditentukan dari persamaan (3.6). Dari definisi entropi keadaan makro diperoleh:

$$S(E, V, N, E_1, V_1, N_1) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad (3.8)$$

dimana: S = Entropi seluruh sistem

S_1 = Entropi sub sistem 1

S_2 = Entropi sub sistem 2

Selanjutnya kita tinjau contoh sekat diatermal:

1. Contoh sekat diatermal

Sekarang pikirkan suatu macam sekat tertentu: posisinya tetap sehingga V_1 dan V_2 tetap dan tak tembus partikel sehingga N_1 dan N_2 tetap, akan tetapi diizinkan pemindahan energi (panas) sehingga kedua sub sistem berhubungan secara termal. Sebagai perubahan bebas dipakai energi E . Menurut prinsip Clausius (postulat keseimbangan), keseimbangan terjadi apabila entropi maksimum, maka dari persamaan (3.8):



$$\begin{aligned}
 0 &= \left[\frac{\partial S}{\partial E_1} \right]_{V_1, N_1} \cdot E \cdot V \cdot N \\
 &= \left[\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right]_{V_1, N_1} + \left[\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right]_{V_2, N_2} \frac{dE_1}{dE_2} \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

Untuk $E_1 + E_2 = E$, jelas $\left[\frac{dE_1}{dE_2} \right] = -1$

$$\text{Sehingga: } \left[\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right]_{V_1, N_1} = \left[\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right]_{V_2, N_2} \quad (3.10)$$

Persamaan (3.10) ini merupakan syarat untuk keseimbangan termal antara sub sistem 1 dengan sub sistem 2. Di lain pihak, keseimbangan termal berarti juga suhu ke dua sub sistem harus sama. Jadi besaran:

$$\left[\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right]_{V_1, N_1} \text{ dan } \left[\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right]_{V_2, N_2}$$

harus bertalian (berhubungan) dengan suhu sub sistem 1 dan 2 berturut-turut.

Untuk definisi suhu dirasa penting menguaraikannya pada bagian ini, dan timbul pertanyaan: Apakah artinya suhu? apakah hubungan gerak partikel-partikel atomik atau molekul di dalam gas, zat padat, dan laian-laian, dengan besaran yang disebut suhu? Suhu memang dapat diukur dengan alat ukur (seperti termometer) apakah

suhu bergantung pada sifat-sifat alat ukur saja, atau adakah arti yang fundamental ? Dalam termodinamika, suhu didefinisikan secara umum seperti berikut:

$$\frac{1}{T} = \left[\frac{\partial S}{\partial E} \right]_{V, N} \quad (3.11)$$

Suhu ini disebut suhu termodinamika dan tidak bergantung pada sifat-sifat alat ukur tertentu. Akan tetapi bila dibandingkan dengan persamaan-persamaan gas ideal, mudah ditunjukkan bahwa suhu termodinamik seperti pada persamaan (3.11) adalah identik dengan definisi suhu yang biasanya dipakai.

Ada dua hal yang penting pada suhu termodinamik:

a) Differensial entropi terhadap waktu adalah:

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} &= \left[\frac{\partial S}{\partial E_1} \right]_{V_1, N_1} \left[\frac{dE_1}{dt} \right] + \left[\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right]_{V_2, N_2} \left[\frac{dE_2}{dt} \right] \\ &= \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \frac{dE_1}{dt} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Misalkan $T_1 < T_2$, maka panas mengalir dari sub sistem 2 ke sub sistem 1, sehingga $dE_1/dt > 0$ tentu juga $ds/dt > 0$

artinya, entropi bertambah bila keseimbangan belum

tercapai.

b) Untuk $\frac{1}{T} = \left[\frac{\partial S}{\partial E} \right]_V \cdot N$ selalu menghasilkan suhu positif pada sistem seimbang, karena $\Omega(E)$ bertambah cepat sebagai fungsi E.

Sebagai contoh yang sederhana, himpunan 25 osilator harmonik satu dimensi. Jika sistem diberi energi sebesar 1 kuantum ($1 h\nu$) maka ada 25 cara menempatkan kuantum itu. Jadi

$$\Omega(1h\nu) = 25$$

Jika 2 kuantum:

ada $\frac{25!}{2! \cdot 23!}$ cara menempatkan 1 kuantum pada satu osilator dan satu lagi pada osilator lain, ditambah 25 cara menempatkan kedua-duanya disatu osilator, sehingga:

$$\Omega(2h\nu) = \frac{25!}{2! \cdot 23!} + 25 = 325.$$

Untuk 3 kuantum:

$$\Omega(3h\nu) = \frac{25!}{2! \cdot 23!} + 25 \cdot 24 + 25 = 2925$$

Jelas $\Omega(E)$ bertambah besar bila jumlah kuantum bertambah apalagi bila jumlah partikel amat banyak.

2. Contoh sekat diatermal yang dapat bergeser

Pada keadaan ini N_1 dan N_2 masih tetap, sedangkan energi dan volume sub sistem-sub sistem boleh berubah. Perubahan-perubahan bebas adalah E_1 dan V_1 . Akan diharapkan bahwa suhu dan tekanan sama pada ke dua sub sistem, karena:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{E, V, N, N_1} = 0, \text{ maka:}$$
$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} \quad (3.13)$$

Oleh karena V_1 juga berubah dari persamaan 3.13, maka diferensial S terhadap V_1 harus nol,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{E, V, N, N_1} = 0, \text{ sehingga}$$
$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{E_1, N_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{E_2, N_2} \frac{dV_2}{dV_1} = 0 \quad (3.14)$$

dan karena $dV_2 = -dV_1$, maka:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{E_2, N_2} \quad (3.15)$$

Dalam termodinamika didefinisikan tekanan P sebagai berikut:

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (3.16)$$

Sehingga, dua sub sistem yang dihubungkan dengan sekat diatermal yang dapat bergeser berada pada suhu yang sama karena pada persamaan (3.13) dan pada tekanan yang sama, untuk $T_1 = T_2$ persamaan (3.16) dapat diterapkan pada ke dua sub sistem masing-masing sehingga dengan menggunakan syarat keseimbangan diperoleh:

$$P_1 = P_2 \quad (3.17)$$

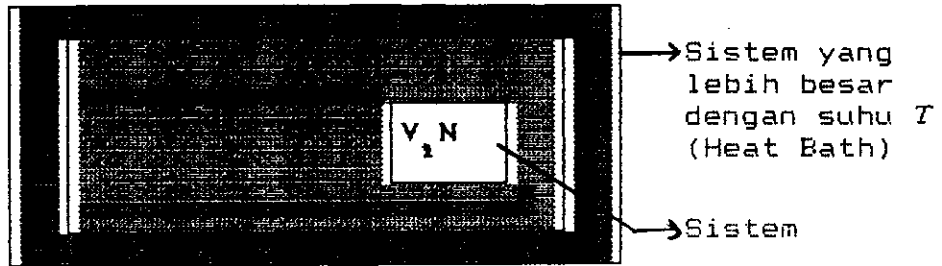
3. Contoh sekat diatermal yang tembus partikel

Jika dimisalkan sekat yang dapat melewati sistem dan partikel tetapi posisinya tetap, maka perubah bebas ialah E_1 dan N_1 sedang V_1 tetap. Dengan metoda yang serupa dengan penyebaran nomor 1 dan 2 di atas diperoleh syarat keseimbangan baru yakni:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} \quad (3.18)$$

E. Keseimbangan Sistem di dalam Sistem yang lebih besar

Untuk lebih jelasnya, misal suatu sistem yang berada dalam sistem lain yang jauh lebih besar pada suhu konstan T seperti gambar berikut:



Gambar 3.4 Sistem kecil dimana V dan N tetap, yang berada dalam sistem besar dengan suhu T yang konstan

Misalnya volume V dan jumlah partikel N dalam sistem konstan. Untuk selanjutnya, volume kecil disebut "sistem" dan sistem yang besar disebut "kolam sistem". Dan pembahasannya digunakan distribusi Boltzmann.

Tinjau sistem dengan keadaan mikro yang ditandai dengan $1, 2, 3, \dots, r, \dots$, yang mempunyai energi $E_1, E_2, \dots, E_r, \dots$ berturut-turut. Ingat bahwa banyak keadaan makro boleh mempunyai energi yang identik.

Dipilih selang energi δE yang lebih kecil dari selisih energi antara level energi dalam range δE . Jika dibandingkan dengan pembahasan pada sub bab D untuk sistem yang terbagi dua, dengan menganggap sistem kecil sebagai sub sistem 1 dan kolam-sistem sebagai sub sistem 2, maka hasil-hasil dari sub bab D dapat digunakan. Khusus untuk kebolehjadian sistem yang berada dalam keadaan r tertentu akan sebanding dengan jumlah keadaan kolam sistem yang

sesuai dengan keadaan r tersebut. Sudah ditetapkan bahwa:

Energi total (sistem + kolam-sistem) = $E_0 =$ konstan.

Maka keadaan-keadaan kolam-sistem harus sesuai dengan

energi kolam-sistem $E_0 - E_r$ atau dengan kata lain

berada dalam range $E_0 - E_r$ sampai dengan $E_0 - E_r + \delta E$.

Untuk jumlah keadaan mikro kolam-sistem dapat ditulis:

$$P_r = C \Omega (E_0 - E_r) \quad (3.19)$$

dimana: $P_r =$ Kebolehjadian dalam keadaan r

$C =$ Konstanta perbandingan

$\Omega =$ Keadaan mikro untuk sub sistem 2

$E_0 =$ Energi total

$E_r =$ Energi dalam keadaan r

Karena $\sum_r P_r = 1$, maka

$$C = \left\{ \sum_r \Omega_2 (E_0 - E_r) \right\}^{-1}$$

$$\text{Sehingga: } P_r = \frac{\Omega_2 (E_0 - E_r)}{\sum_r \Omega_2 (E_0 - E_r)} \quad (3.20)$$

Dengan menggunakan definisi $S_2 = k \ln \Omega_2$ persamaan (3.20)

menjadi:

$$P_r = C \exp \left\{ S_2 (E_0 - E_r) / k \right\} \quad (3.21)$$

Misalkan energi di kolam-sistem jauh melebihi energi sistem, $E_0 \gg E_r$ dan dianggap suhu dalam kolam-sistem

konstan karena energinya konstan. Tentu saja keadaan mikro-keadaan mikro dari sistem yang berenergi tinggi sehingga pemisahan $E_0 \gg E_r$ tidak terpenuhi, akan tetapi keadaan mikro tersebut dapat diabaikan karena kebolehjadiannya sangat kecil. Tujuan pemisahan di atas supaya entropi $S(E_0 - E_r)$ dapat diraikan sebagai deret Taylor disekitar $E = E_0$,

$$S(E_0 - E_r) = S_2(E_0) - E_r \frac{\partial S_2(E_0)}{\partial E_0} + \frac{E_r^2}{2!} \frac{\partial^2 S_2(E_0)}{\partial E_0^2} - \dots \quad (3.22)$$

Menurut persamaan (3.11):

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_2(E_0)}{\partial E}$$

dimana T adalah suhu kolam-sistem dan suku ketiga dalam deret Taylor pada persamaan (3.22) adalah perubahan suhu kolam-sistem akibat perubahan energi, seperti terlihat pada turunan kedua.

$$\frac{\partial^2 S_2(E_0)}{\partial E_0^2} = \frac{\partial}{\partial E_0} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Tetapi suhu pada kolam-sistem hampir konstan walaupun perubahan energinya relatif besar karena kapasitasnya besar, sehingga turunan parsial ini dapat diabaikan. Jadi persamaan (3.22) dibagi dengan k dan hanya ditulis sampai suku E_r orde pertama diperoleh:

$$\frac{1}{k} S_2(E_0 - E_r) = \frac{1}{k} S_2(E_0) - \beta E_r \quad (3.23)$$

dimana β disebut parameter suhu, $\beta = \frac{1}{kT}$

Bila persamaan (3.23) ini disubsitusikan ke persamaan (3.21) diperoleh:

$$\begin{aligned} P_r &= C \exp \left\{ \frac{S_2(E_0)}{k} \right\} \exp (-\beta E_r) \\ &= \frac{\exp (-\beta E_r)}{Z} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Z adalah konstanta normalisasi dimana berlaku

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

Persamaan (3.24) disebut distribusi Boltzmann, yang menyatakan kebolehjadian bahwa suatu sistem yang berada di dalam kolam-sistem pada suhu T akan berada dalam suatu keadaan r tertentu.

BAB IV. PEMAKAIAN STATISTIK UNTUK
BESARAN TERMODINAMIKA

A. Fungsi Partisi.

Pada pembahasan dalam bab III telah dirumuskan distribusi Boltzmann,

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \quad \text{dan} \quad Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

sehingga besaran Z disebut juga sebagai fungsi partisi (partition function).

Pada persamaan fungsi partisi terlihat berupa penjumlahan semua keadaan mikro r dalam sistem. Akan tetapi biasanya banyak keadaan mikro mempunyai energi yang sama sehingga penjumlahannya dapat diganti dengan penjumlahan semua energi. Untuk ini didefinisikan sebagai $g(E_r)$, yaitu jumlah keadaan mikro yang mempunyai energi E_r , sehingga:

$$Z = \sum g(E_r) \exp(-\beta E_r) \quad (4.1)$$

Dalam mekanika kuantum $g(E_r)$ disebut degenerasi, misalnya:

Satu keadaan berenergi E_0 , maka $g(E_0) = 1$ ($r = 1$)

Tiga keadaan berenergi E_1 , maka $g(E_1) = 3$ ($r = 2, 3, 4$)

Tujuh keadaan berenergi E_0 , maka $g(E_0) = 7$ ($r = 5$ s/d 11)

sedang kebolehjadian bahwa sistem berada dalam keadaan yang mempunyai energi E_r adalah:

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} g(E_r) \exp(-\beta E_r) \quad (4.2)$$

karena $g(E_r)$ keadaan mikro yang berenergi E_r , masing-masing mempunyai kebolehjadian $\exp(-\beta E_r)$.

B. Fungsi Partisi Gas Ideal

Pada gas ideal, salah satu sifatnya adalah bahwa interaksi antar molekul diabaikan sehingga energi total sama dengan energi masing-masing molekul.

Untuk tingkat energi $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_r \leq \dots$ dapat diketahui sesuai dengan terkuantisasinya keadaan partikel bebas. Misalnya N molekul dalam volume V pada suhu T . Keadaan gas dapat dispesifikasikan sepenuhnya dengan mengetahui jumlah molekul n_1 dalam keadaan 1, jumlah molekul n_2 dalam keadaan 2, dan seterusnya. Sebenarnya pengertian keadaan yang digunakan mencakup momentum molekul dalam tiga dimensi dan tidak boleh disamakan dengan tingkat energi saja.

Seandainya hanya satu molekul dalam sistem, fungsi partisinya adalah:

$$Z(T, V, 1) = \sum \exp - \beta E_r \quad (4.3)$$

Selanjutnya kalau ada 2 molekul, keadaan molekul pertama tidak bergantung dan tidak berpengaruh pada keadaan molekul kedua. Kalau kedua molekul berada dalam keadaan yang berbeda, partisi dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{1}{2!} \sum \sum \exp - \beta (E_r + E_s) \quad (4.4.a)$$

Faktorial dua (2!) diperlukan karena kedua molekul tak terbedakan, sehingga molekul 1 dalam keadaan 1 dan molekul

B dalam keadaan 2 tidak berbeda dari situasi dimana molekul A dalam keadaan 2 dan molekul B dalam keadaan 1. Sebenarnya masih ada kemungkinan lain, yakni kedua molekul berada dalam keadaan yang sama sehingga perlu ditambahkan suku sebagai berikut:

$$\sum C_r \rho = 2 \beta E_r \quad (4.4.b)$$

Maka fungsi partisi menjadi:

$$Z(T, V_1, 2) = \frac{1}{2!} \sum_{r \neq s} \sum_{s} \exp(-\beta(E_r + E_s)) + \sum_r \exp(-2\beta E_r) \quad (4.5)$$

Untuk N molekul dengan cara yang sama dan untuk N partikel yang terbedakan ditempatkan dalam keadaan-keadaan yang berbeda-beda, maka terdapat $N!$ permutasi yang menghasilkan distribusi pengisian keadaan yang sama.

$$Z(T, V_1, N) = \frac{1}{N!} \sum_{r_1} \sum_{r_2} \dots \sum_{r_N} \exp \left[-\beta(E_{r_1} + E_{r_2} + \dots) \right] + \dots + \sum_r \exp(-\beta N E_r) \quad (4.6)$$

Pada ruas kanan persamaan (4.6) ini, suku pertama mencakup penjumlahan; dimana setiap molekul berada dalam keadaan r_1, r_2, \dots yang berbeda dari keadaan molekul-molekul lain. Suku terakhir mencakup situasi dimana semua molekul dalam keadaan r yang sama. Selain itu ada suku-suku yang tidak ditulis, seperti suku kedua yang mencakup situasi dimana

dua molekul berada dalam keadaan yang sama dan molekul lainnya dalam keadaan yang berbeda-beda. Perlu diingat bahwa gas ideal merupakan sistem klasik dimana jumlah keadaan-keadaan yang mungkin adalah amat banyak, dan hampir-hampir kontinu, sehingga kebolehjadian pengisian suatu keadaan tertentu sangat sedikit. Oleh sebab itu kebolehjadian dua molekul menempati keadaan yang sama dapat diabaikan, apalagi kalau ada 3 atau lebih molekul dalam satu keadaan. Sehingga jelaslah suku pertama pada ruas kanan persamaan (4.6) yang penting.

Untuk menyederhanakan persamaan (4.6) dapat ditulis:

$$\frac{1}{N!} \sum_r \left[\exp(-\beta E_r) \right]^N$$

$$\frac{1}{N!} \sum_{r_1} \exp(-\beta E_{r_1}) \sum_{r_2} \exp(-\beta E_{r_2}) \dots \sum_{r_N} \exp(-\beta E_{r_N})$$

(4.7)

dimana semua r boleh mengambil semua nilai. Sehingga fungsi partisi gas ideal untuk N molekul adalah:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_r \left[\exp(-\beta E_r) \right]^N = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N$$

(4.8)

Semua sifat-sifat gas ideal dapat diturunkan dari fungsi partisi ini. Energi molekul E_r dapat diuraikan sebagai energi translasi E_{tr} dan energi internal E_{int} . Keadaan r sekarang dinyatakan dengan dua variabel S untuk keadaan translasi dan α untuk keadaan internal. Karena S dan α tak

tergantung satu sama lain, fungsi partisi satu partikel menjadi:

$$\begin{aligned}
 Z(T, V, 2) &= \sum_r \exp(-\beta E_r) \\
 &= \sum_s \sum_{\alpha} \exp \left[-\beta (E_{tr,s} + E_{int,1,s}) \right] \\
 &= \sum_s \exp(-\beta E_{tr,1,s}) \sum_{\alpha} \exp(-\beta E_{int,1,\alpha}) \\
 &= Z_{tr,1} Z_{int,1} \quad (4.9)
 \end{aligned}$$

dimana:

$$Z_{tr,1} \equiv \sum_s \exp(-\beta E_{tr,1,s}) \quad (4.10a)$$

dan

$$Z_{int,1} \equiv \sum_{\alpha} \exp(-\beta E_{int,1,\alpha}) \quad (4.10b)$$

Persamaan (4.10a) merupakan fungsi translasi untuk 1 partikel dan persamaan (4.10b) merupakan fungsi partisi internal untuk 1 partikel. Sebagaimana diketahui bahwa fungsi partisi dapat diuraikan menjadi dua komponen (translasi dan internal) sangat mempermudah analisa berikut, karena semua gas mempunyai gerak translasi yang sama. Sedangkan energi internal mencakup lintasan elektron dan putaran serta getaran pada molekul, yang bergantung pada jenis molekul/atom.

Persamaan (4.10a) di atas dapat disederhanakan dengan menggunakan integral, karena keadaan-keadaan S berdekatan satu sama lain. Kalau jumlah keadaan yang mempunyai momentum antara p dan $p + dp$

dirumuskan dengan $g(p) dp$, sehingga fungsi partisi translasinya menjadi:

$$Z_{tr,1} = \sum_s \exp(-\beta E_{tr,1s}) = \int_0^n g(p) \exp(-\beta E_{tr,1s}) dp \quad (4.11)$$

untuk volume ditulis:

$$g(p) dp = \frac{V 4\pi p^2}{h^2} dp \quad (4.12)$$

dengan substitusi $E_{tr,1s} = p^2/2m$, dimana m = massa molekul gas, maka:

$$\begin{aligned} Z_{tr,1} &= \frac{V 4\pi p^2}{h^2} \int_0^n p^2 \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp \\ &= V \left[\frac{2\pi m k T}{h^2} \right]^{3/2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Untuk N molekul menurut persamaan (4.8) dapat ditulis:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} V^N \left[\frac{2\pi m k T}{h^2} \right]^{3N/2} (Z_{tr,1}) \quad (4.14)$$

C. Persamaan Keadaan Gas Ideal

Dari persamaan energi bebas Helmholtz:

$F = -kT \ln Z$, dapat dirumuskan dalam bentuk sebagai berikut:

$$F(T, V, N) = -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left[\frac{2\pi m k T}{h^2} \right]^{3/2} Z_{tr,1} \right] \quad (4.15)$$

dan e = eksponensial $\approx 2,718$

Energi Helmholtz dapat dipisahkan menjadi komponen translasi dan komponen internal.

$$\begin{aligned}
 F &= F_{tr} + F_{int} \\
 &= -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{z} \right)^{3/2} \frac{1}{Z_{tr,1}} \right] - NkT \ln Z_{int,1} \quad (4.16)
 \end{aligned}$$

Selanjutnya tekanan untuk T dan N konstan adalah:

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

Karena F_{int} tidak bergantung pada V , maka:

$$P = \frac{NkT}{V} \quad (4.17)$$

Jadi $PV = NkT$ persamaan yang tidak tergantung pada struktur internal molekul. Ini identik dengan hasil model gas kinetik sederhana yang diturunkan dengan memakai ekuipartisi energi.

D. Distribusi Kecepatan Maxwell

Kebolehjadian pengisian suatu keadaan translasi S menurut distribusi Maxwell-Boltzman diberikan dengan:

$$f_{MB} = \frac{\exp(-\beta E_s)}{Z_{tr,1}} \quad (4.18)$$

Kebolehjadian $P(p) dp$ untuk suatu molekul mempunyai momontum antara p dan $p + \Delta p$ adalah:

$$P(p) dp = \frac{4\pi p \exp^2(-p^2/2mkT)}{(2\pi mkT)^{3/2}} dp, \quad (4.19)$$

untuk $E_s = p^2/2m$

Dari gambar 4.1 terlihat puncak distribusi terjadi pada $U = 1$ atau pada $V = V_m$ dan kecepatan rata-rata serta kecepatan *rms* dirumuskan:

$$\bar{V} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} V_m = \left[\frac{4kT}{\pi m} \right]^{1/2} \quad (4.23a)$$

$$V_{rms} = \sqrt{\frac{3}{2}} V_m = \left[\frac{3kT}{m} \right]^{1/2} \quad (4.23b)$$

Distribusi kecepatan Maxwell juga memenuhi syarat normalisasi,

$$\int_0^{\infty} P(v) dv = 1 \quad (4.24)$$

Untuk distribusi molekul sebagai fungsi energi kinetik dapat diturunkan dengan mensubstitusikan $E = p^2/2m$ ke dalam persamaan (4.19), sehingga diperoleh kebolehjadian molekul mempunyai energi translasi antara E dan $E + dE$,

$$P(E) dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{V E}{(kT)^{3/2}} \exp(-E/kT) dE \quad (4.25)$$

Persamaan (4.25) ini dapat dinormalisasikan dengan mendefinisikan parameter, ϵ yaitu $\epsilon \equiv E/kT$ sehingga diperoleh:

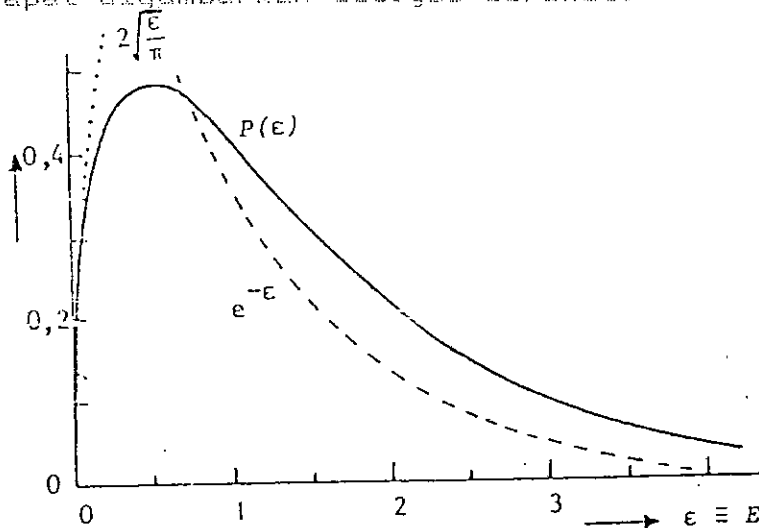
$$P(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\epsilon} \exp(-\epsilon) d\epsilon \quad (4.26)$$

Untuk energi rata-rata diperoleh dengan cara menurunkan persamaan (4.25), diperoleh:

$$E = 3/2 kT \quad (4.27)$$

Jadi persamaan ini hasilnya sama seperti yang dipakai dalam model gas kinetik.

Untuk jelasnya distribusi energi dari persamaan (4.26) dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 4.2 Distribusi energi kinetik molekul

dalam gas ideal terhadap parameter energi ϵ . Kurva dengan garis putus-putus menunjukkan faktor Boltzmann.

(DR. M. Mills, 1984, hal. 96)

DAFTAR PUSTAKA

- Beiser, Arthur (1988). Concepts of Modern Physics
Terjemahan : The how liong erlangga. Jakarta
- Boas, Mary,L (1983). Matematisal Metoda in the
Physical Sociences Secon Adition. John Wiley & Son
New York
- Daniels . Albery (1988). Kimia Fisika Kimia. EPKIPA ITB
Bandang
- Darmawan ,B (1980). Termodinamika (Diktat). Institut Teknologi
Bandang : Bandung
- Finn , Alano (1978). Fendamental University Pisis .
Adison Wesley Publishing Company : London
- Gasiorwicz, Stephen (1974). Quantum Physics .Jhon wiley &
Sons New York
- Huang Kerson (1987).Statistical Mechanics. Jhon Willey
& Son. New York
- Killa, S.R.M (1987). Pengantar Mekanika Statistik dan
Termodinamika. Fisika FNIPA USU Medan.
- Reif , Federick (1985). Fundamentals of Statistical and
Termal Physics. Mc. Graw. Hill Auckland.
- Sear, W Francis (1974). Thermodynamic ; Kinetic Theory and
Statcal Termodinamics. Adision Wesley Publishing
Company : London
- Tarasov , L V (1986). Basic Concepts of Quantum Mechenic. MIR
Publishers Moskow
- W Zemansky, Mark (1986). Kalor dan Termodinamika. Institut
Teknologi Bandung : Bandung.