

PENGEMBANGAN METODE PENENTUAN JENIS PELARUT SENYAWA-SENYAWA ORGANIK BERDASARKAN KAJIAN TERMODINAMIKA KIMIA MELALUI PENDEKATAN PEMODELAN MOLEKUL DAN EKSPERIMEN DI LABORATORIUM

Asep Wahyu Nugraha¹, Nurmalis², Muhamad A. Martoprawiro³

²³¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Medan, Jln. Willem Iskandar Pasar V, Medan 20221

Diterima 5 Januari 2013, disetujui untuk publikasi 22 Februari 2013

Abstrak. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari tentang metode penentuan jenis pelarut senyawa-senyawa organik berdasarkan kajian termodinamika kimia melalui pendekatan pemodelan molekul dan eksperimen di laboratorium. Penelitian ini terdiri dari eksperimen melalui pengamatan tekanan uap total dan kajian simulasi komputer menggunakan program Gaussian dengan metode SCF dan DFT. Berdasar hasil penelitian diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut: Interaksi diantara molekul-molekul benzena – toluena mengikuti hukum Raoult, interaksi diantara molekul-molekul benzena – etanol dan asetonitril – metanol tidak mengikuti hukum Raoult, model asosiasi yang terjadi diantara molekul-molekul benzena – etanol adalah $[C_6H_6(CH_3CH_2OH)_3]$ dan campuran asetonitril – methanol adalah $[CH_3CN(CH_3OH)_2]$ dan $[CH_3CN(CH_3OH)_4]$, selisih energi interaksi antar molekul menggunakan simulasi komputer program Gaussian dengan metode DFT dari pasangan-pasangan molekul: benzena – toluena sebesar -3.413 kJ/mol, benzena – etanol sebesar -11.027 kJ/mol, benzena – metanol sebesar -16.541 kJ/mol, asetonitril – methanol sebesar -30.456 kJ/mol, dan asetonitril – etanol sebesar -27.305 kJ/mol, dan panjang ikatan antar molekul menggunakan simulasi komputer program Gaussian dengan metode DFT dari pasangan-pasangan molekul: benzena – toluena sebesar 3.43442 Å, benzena – etanol sebesar 3.99295 Å, benzena – metanol sebesar 2.27763 Å, asetonitril – methanol sebesar 1.97414 Å, dan asetonitril – etanol sebesar 1.99295 Å.

Kata kunci:
eksperimen,
pemodelan molekul,
metode SCF, dan
metode DFT

Pendahuluan

Secara teoritis proses pelarutan merupakan interaksi antara molekul-molekul yang terlibat dalam pembentukan larutan. Data-data yang diharapkan diperoleh untuk dijadikan pertimbangan pemilihan pelarut adalah data-data yang berkaitan dengan interaksi antar molekul tersebut. Bila dua macam senyawa murni yang tidak saling berreaksi dicampurkan ada tiga kemungkinan yang akan terjadi, yaitu terbentuk larutan ideal, larutan reguler, dan larutan non ideal. Proses terbentuknya jenis-jenis larutan tersebut sangat tergantung pada sifat-sifat senyawa yang bercampur. Bila kedua

senyawa yang bercampur memiliki sifat-sifat yang memungkinkan tidak adanya interaksi antara satu molekul dengan molekul yang lain atau interaksinya sangat kecil, akan mengakibatkan volume campuran sama dengan penjumlahan dari volume senyawa murninya dan tidak mengakibatkan perubahan entalpi. Campuran yang memiliki sifat seperti ini dinamakan sebagai larutan ideal. Tetapi bila kedua senyawa yang bercampur memiliki sifat-sifat yang memungkinkan adanya interaksi baik interaksi tarik menarik maupun tolak menolak mengakibatkan adanya perubahan jumlah volume bila kedua senyawa tersebut

dicampurkan. Selain itu dalam proses pencampuran menyebabkan perubahan entalpi, entropi, energi bebas, dan adanya perubahan fungsi-fungsi termodinamika ekkses.

Untuk menentukan fungsi-fungsi termodinamika dari campuran non elektrolit sistem biner maupun terner telah banyak dilakukan pembahasan oleh peneliti-peneliti terdahulu diantaranya; [1] membahas tentang perubahan entalpi Excess pada senyawa propilen karbonat dan alkohol. [2] yang membahas tentang perubahan entalpi molar ekkses dan koefisien virial kedua pada senyawa dioksan dengan karbon dioksida atau propane. [3] membahas tentang Fungsi-fungsi termodinamika Ekkses Campuran Biner Asetonitril-Metanol pada 298,15 K. [4] membahas tentang kajian Termodinamika pada Interaksi antara Senyawa yang bersifat Polar-Non Polar dan Senyawa yang bersifat Non Polar-Non Polar.

Selain itu kajian termodinamika dan kimia kuantum telah diteliti oleh beberapa peneliti diantaranya: [5] yang membahas tentang Studi Termodinamika dan Kimia Kuantum pada konversi Chorismate menjadi Pirupat dan 4 hidroksi benzoat. [6] yang membahas tentang pengaruh mekanika kuantum terhadap energi bebas pelarutan ion menggunakan metode komputasi. [7] membahas tentang simulasi klasik dan kuantum pada larutan triptopan. [8] membahas tentang koreksi mekanika kuantum terhadap simulasi molekul dinamis klasik pada air dan es.

Berdasar beberapa kajian yang membahas diperlukannya pengembangan metode penentuan jenis pelarut dan pembahasan tentang interaksi antar molekul dari sudut pandang termodinamika dan kimia kuantum, maka akan dilakukan penelitian tentang pengembangan metode penentuan jenis pelarut senyawa-senyawa organik berdasarkan kajian termodinamika kimia melalui pendekatan pemodelan molekul dan eksperimen di laboratorium.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari tentang metode penentuan jenis pelarut senyawa-senyawa organik berdasarkan kajian termodinamika kimia melalui pendekatan pemodelan molekul dan eksperimen di laboratorium. Secara spesifik tujuan penelitian adalah sebagai berikut:

1. Menentukan model asosiasi yang terjadi diantara molekul-molekul benzena - toluena, benzena - etanol, dan asetonitril - metanol dalam pembentukan larutan menggunakan pendekatan eksperimen.
2. Menentukan besarnya energi berdasarkan simulasi komputer dengan program NWCHEM dari molekul-molekul benzena, toluena, etanol, methanol, kloroform, carbon tetra klorida, dan asetonitril.
3. Menentukan besarnya energi interaksi antar molekul menggunakan simulasi komputer program NWCHEM dari pasangan-pasangan molekul: benzena - toluena, benzena - etanol, benzena - metanol, asetonitril - metanol, dan asetonitril - etanol.
4. Menentukan besarnya panjang ikatan antar molekul menggunakan simulasi komputer program NWCHEM dari pasangan-pasangan molekul: benzena - toluena, benzena - etanol, benzena - metanol, asetonitril - metanol, dan asetonitril - etanol.
5. Menentukan besarnya selisih energi elektronik menggunakan simulasi komputer program NWCHEM dari pasangan-pasangan molekul: benzena - toluena, benzena - etanol, benzena - metanol, asetonitril - metanol, dan asetonitril - etanol.

Untuk menentukan fungsi-fungsi termodinamika dari campuran non elektrolit pada sistem biner maupun terner telah dilakukan kajian oleh peneliti-peneliti terdahulu diantaranya: [1] membahas tentang perubahan entalpi Excess pada senyawa propilen karbonat dan alkohol. [2] yang membahas tentang perubahan entalpi molar ekkses dan koefisien virial kedua pada senyawa dioksan dengan karbon dioksida atau propane.

[3] membahas tentang Fungsi-fungsi Termodinamika Eksees Campuran Biner Asetonitril-Metanol pada 298,15 K. [4] membahas tentang kajian Termodinamika pada Interaksi antara Senyawa yang bersifat Polar-Non Polar dan Senyawa yang bersifat Non Polar-Non Polar.

Selain itu kajian termodinamika dan kimia kuantum telah diteliti oleh beberapa peneliti diantaranya: [5] yang membahas tentang Studi Termodinamika dan Kimia Kuantum pada konversi Chorismate menjadi Pirupat dan 4 hidroksi benzoat. [6] yang membahas tentang pengaruh mekanika kuantum terhadap energi bebas pelarutan ion menggunakan metode komputasi. [7] membahas tentang simulasi klasik dan kuantum pada larutan triptopan. [8] membahas tentang koreksi mekanika kuantum terhadap simulasi molekul dinamis klasik pada air dan es.

Bila dua macam senyawa murni yang tidak saling berreaksi dicampurkan ada tiga kemungkinan yang akan terjadi, yaitu terbentuk larutan ideal, larutan regular, dan larutan non ideal. Proses terbentuknya jenis-jenis larutan tersebut sangat tergantung pada sifat-sifat senyawa yang bercampur. Bila kedua senyawa yang bercampur memiliki sifat-sifat yang memungkinkan tidak adanya interaksi antara satu molekul dengan molekul yang lain atau interaksinya sangat kecil, akan mengakibatkan volume campuran sama dengan penjumlahan dari volume senyawa murninya dan tidak mengakibatkan perubahan entalpi, Campuran yang memiliki sifat seperti ini dinamakan sebagai larutan ideal. Tetapi bila kedua senyawa yang bercampur memiliki sifat-sifat yang memungkinkan adanya interaksi baik interaksi tarik menarik maupun tolak menolak mengakibatkan adanya perubahan jumlah volume bila kedua senyawa tersebut dicampurkan. Selain itu dalam proses pencampuran menyebabkan perubahan entalpi, entropi, energi bebas, dan adanya perubahan fungsi-fungsi termodinamika eksees.

Saat ini penggunaan program-program aplikasi kimia komputer sebagai instrumen

dalam penelitian kimia makin hari makin signifikan keberadaannya, mengingat ada beberapa keunggulan yang dapat diperoleh melalui penggunaan komputer dengan program ini seperti yang disebutkan diatas. Satu hal yang sangat penting untuk dipahami adalah hasil-hasil yang diperoleh dari perhitungan dengan program simulasi komputer hanya berupa nilai prediksi, yang dalam keadaan tertentu dapat menjadi terdeviasi jauh dari keadaan real dan fakta laboratorium. Namun dengan pesatnya perkembangan program ini telah memberikan berbagai pendekatan perhitungan terhadap sistem molekuler yang juga semakin berkembang sehingga perhitungannya telah dibuat terstruktur serta dengan algoritme tertentu yang memungkinkan pembuatan softwrenya, maka nilai prediksi yang diberikan dari hasil perhitungan menjadi lebih dekat ke fakta eksperimen.

Simulasi komputer dalam suatu penelitian berguna untuk mengetahui sifat-sifat elektronik dan optimasi geometris suatu molekul. Hal ini dilakukan hanya untuk mempermudah penelitian kimia, karena dalam menentukan sifat-sifat tersebut suatu molekul tidak lagi harus diamati melalui eksperimen di laboratorium.

NWChem merupakan program komputasi kimia yang didisain untuk bekerja dengan kinerja tinggi pada system supercomputer parallel. Kemampuan dalam melakukan perhitungan energy elektronik molekul dan melakukan analisis menggunakan Hartree-Fock self consistent field (SCF) theory, Gaussian density function theory (DFT), and second-order perturbation theory. Pada semua metoda, optimasi geometri digunakan untuk menentukan energy minimum dan keadaan transisi. Kemampuan molekul dinamis klasik untuk melakukan simulasi makromolekul dan larutan termasuk

Dalam perhitungan Energi senyawa dan interaksi antar molekul dilakukan uji coba terhadap berbagai model perhitungan untuk menentukan model perhitungan yang paling optimal digunakan. Mekanika Kuantum atau

mekanika gelombang memberi pengertian semua teori tentang materi yang didasarkan fenomena alam. Materi terdiri atas molekul dan atom yang masing-masing tersusun dari partikel yaitu proton, neutron, dan elektron. Mekanika kuantum harus secara penuh dapat menguraikan sifat-sifat dasar partikel. Bagi para peneliti bidang kimia, elektron merupakan partikel yang sangat penting, karena sifat dari suatu molekul atau senyawa sangat tergantung pada perilaku elektron yang terlibat dalam pembentukan senyawa tersebut. Mekanika kuantum menurunkan sejumlah persamaan yang mengindikasikan kemungkinan kedudukan dan energi partikel dalam atom dan molekul. Persamaan ini kompleks dan sulit penyelesaiannya, kecuali untuk molekul yang paling sederhana. Penyusunan persamaan mudah dikerjakan pada kasus molekul yang lebih besar dengan menyederhanakan penalaran. Elektron dalam molekul dapat diperkirakan untuk dihubungkan dengan

cakupan orbital keseluruhan molekul yang diketahui sebagai teori orbital molekul.

Simulasi perhitungan besarnya energi molekul menggunakan program komputer biasanya dilakukan dengan menghitung energi molekul tanpa memperhitungkan lingkungannya. Dalam kenyataannya tidak pernah suatu molekul berada dalam keadaan tunggal tetapi jumlahnya sangat banyak dan dikelilingi molekul lain sebagai pelarut. Untuk mendekati kondisi simulasi dengan kondisi nyata dilakukan berbagai upaya diantaranya dengan mempertimbangkan pengaruh pelarut. Beberapa penelitian simulasi komputer pada saat ini telah memperhitungkan keberadaan pelarut dalam menghitung energi molekul.

Berdasar penelitian yang dilakukan oleh [5] pengaruh solvasi dan polarisasi pelarut dihitung menggunakan Polarizable Continuum Model (PCM) dan Self-Consistent Isodensity Polarizable Continuum Model (SCI-PCM). Untuk menggambarkan interaksi antar anion dengan molekul air menggunakan hubungan fluktuasi Crooks untuk menentukan pengaruh kuantum

pada 51energy bebas disosiasi pada ion $I(H_2O)$ dan gaya rata-rata $Na^+(H_2O)_{12}$ yang dievaluasi menggunakan teorema Jurzinsky [6]. Untuk menyelesaikan interaksi antara ion dengan kluster air digunakan fungsi partisi kanonikal yang dikemukakan dalam persamaan 1.

$$Z = \frac{(mM)^{3N}}{(2\pi\beta\hbar^2)^{3N}} \int dr \int dR \rho(r, R) \quad (1)$$

dimana:

$$\rho(r, R) = \left(\frac{p}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3N} \left[\prod_{i=1}^p \int d\Omega_i \right] \times \exp[-\beta\Phi(r, R, \Lambda)] \quad (2)$$

dan

$$\Phi(r, R, \Lambda) = \sum_{k=1}^p \left[\frac{I_k^p}{2\beta^2\hbar^2} \Theta^2(\Omega_k, \Omega_{k+1}) + \frac{1}{p} U(r, R, \Omega_k) \right] \quad (3)$$

Untuk menentukan energi bebas asosiasi digunakan persamaan 4.

$$\tilde{F} = F - \frac{1}{\beta} \ln \left[\int_0^{\lambda} e^{-\beta F(\lambda)} d\lambda \right] \quad (4)$$

dimana \tilde{F} energy bebas asosiasi. [6]

Dalam mempelajari pengaruh pada struktur, fluktuasi, energetik pada interaksi antara triptopan dalam air dengan menggunakan integral molekul dinamis. Metode yang dikembangkan adalah:

1. Muatan parsial dan medan gaya
2. Simulasi molecular dinamis
3. Eksitasi energi bebas dan relaksasi dielektrik
4. Perhitungan dengan menggunakan model kontinum makroskopis [7]

Pada bagian lain dikemukakan oleh [7] untuk menentukan kontribusi pelarut pada eksitasi energi bebas ΔF diberikan dalam persamaan 5.

$$\Delta F = -kT \ln(\exp(-V/kT))_S = (V)_S - kT \ln(\exp(-\delta V/kT))_S \quad (5)$$

dimana V merupakan kontribusi pelarut terhadap energy aktivasi, δV adalah deviasi V

terhadap rata-rata, subskrip g menunjukkan rata-rata ensambel pada keadaan dasar.

$$\Delta F = -\frac{1}{2kT} \langle -\delta V^2 \rangle_g + O(\delta V^2) \quad (6)$$

Jika δV mengikuti distribusi Gaussian orde yang lebih tinggi $O(\delta V^2)$ adalah nol, dan respon pelarut selalu linier.

[9] mengemukakan beberapa persamaan termodinamika menurut perhitungan mekanika klasik dan mekanika kuantum dalam persamaan 7 sampai dengan persamaan 10.

$$G_{cl} = H_{cl} - RT \ln \left(\frac{3}{2} \prod_{i=1}^6 \frac{c}{\alpha_i} \right) \quad (7)$$

$$\alpha_i = \frac{h g_i}{k_b T}$$

$$\alpha_i = \frac{F_i \Lambda_i}{2 k_b T}, \quad \text{vibrasi; } i = 1, 2, 3$$

$$\alpha_i = \frac{r_i \Lambda_i}{2 k_b T}, \quad \text{librasi; } i = 4, 5, 6$$

$\Lambda = h/(2\pi m k_b T)^{1/2}$ dan $\Lambda_i = h/(2\pi I_i k_b T)^{1/2}$ adalah panjang gelombang de Broglie translasi dan rotasi

$$S_{qm} = R \left\{ \ln \frac{3}{2} + \sum_{i=1}^6 \left(\frac{\alpha_i}{e^{\alpha_i} - 1} - \ln(1 - e^{-\alpha_i}) \right) \right\} \quad (8)$$

$$H_{qm} = H_{cl} - \Delta H_{298} + RT \left\{ \sum_{i=1}^6 \left(\frac{\alpha_i}{2} + \frac{\alpha_i}{e^{\alpha_i} - 1} - 1 \right) \right\} \quad (9)$$

$$G_{qm} = H_{cl} - \Delta H_{298} - RT \ln \frac{3}{2} + RT \left\{ \sum_{i=1}^6 \left(\frac{\alpha_i}{2} + \ln(1 - e^{-\alpha_i}) - 1 \right) \right\} \quad (10)$$

Metode Penelitian

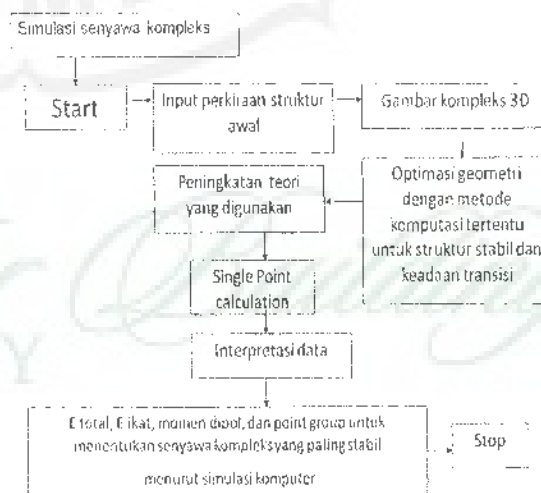
Secara garis besar untuk menyelesaikan beberapa tahapan penelitian diatas dapat dikategorikan menjadi dua bagian yaitu eksperimen di laboratorium dan simulasi komputer.

Eksperimen di laboratorium

Pengukuran tekanan uap campuran: Alat pengukur tekanan uap dipasang, Wadah sampel dan wadah cairan pengusir udara (E) diisi dengan campuran, Temperatur penangas air diatur pada temperatur tertentu, Kebocoran alat diperiksa dengan cara yang telah diterangkan

pada bagian sebelumnya, Pengusiran udara dilakukan dengan cara yang telah diterangkan pada bagian sebelumnya, Setelah prosedur 5 dan 6 dilakukan, dilanjutkan dengan pengukuran tekanan uap yang pengamatannya dilakukan pada selang-selang waktu tertentu sampai tercapai keadaan kesetimbangan uap-cair, Temperatur penangas air diatur lagi ke temperatur percobaan lainnya dan setelah kesetimbangan uap-cair tercapai skala manometer dicatat. Simulasi Komputer pada interaksi antara molekul dalam campuran.

Untuk menentukan data-data energi pada molekul dan interaksi antara molekul, mengikuti prosedur sebagai berikut: Membuat data input untuk molekul yang akan disimulasikan menggunakan z-matrix untuk menentukan geometri atom dalam molekul, Mengcopy file berupa data z-matrix ke server yang telah berisi program nwchem, Membuka program pada server jika belum ada terminal yang membuka server, Memindahkan file dalam server ke tempat yang diinginkan, Untuk menjalankan program nwchem untuk senyawa yang diinginkan, Untuk memastikan bahwa perhitungan telah selesai dengan melihat tulisan "Optimization Converged". Proses penelitian ini dapat digambarkan secara skematis pada Gambar 1.

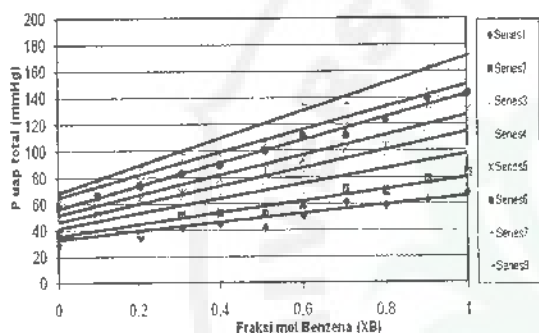


Gambar 1 Skema Studi Komputasi.

Hasil Dan Pembahasan

Hasil Kajian di Laboratorium

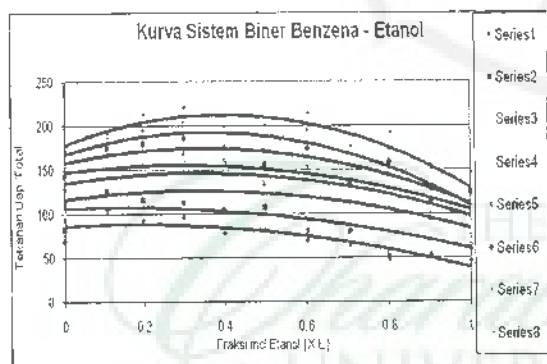
Data-data hasil penelitian di laboratorium adalah hasil pengukuran tekanan uap campuran benzena - toluena, benzene – etanol, methanol – asetonitril. Pada Gambar 2 dikemukakan data hasil pengamatan pengukuran tekanan uap total campuran benzene-toluena



Gambar 2. Kurva Sistem Benzena – Toluena

Berdasar gambar 2 dapat disimpulkan bahwa campuran Benzena-Toluena merupakan larutan ideal karena memenuhi Hukum Raoult.

Pada Gambar 3 dikemukakan data hasil pengamatan pengukuran tekanan uap total campuran benzena-etanol



Gambar 3. Kurva Sistem Biner Benzena-Etanol

Berdasarkan kurva sistem biner benzena-etanol merupakan campuran non ideal dimana terjadi penyimpangan dari Hukum Raoult sehingga pengkajian perlu dilanjutkan dengan evaluasi terhadap terjadinya asosiasi pada

campuran tersebut, sehingga pengolahannya perlu dilanjutkan dengan evaluasi terhadap jenis kompleks molekuler yang terbentuk.

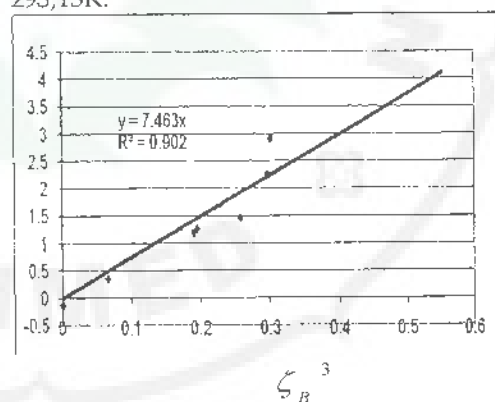
Evaluasi jenis kompleks molekuler dan harga K_c

Dari berbagai kemungkinan diperoleh bahwa kompleks yang terbentuk sesuai dengan persamaan berikut: $E_4 + B \rightarrow E_3B$. Analisa terhadap persamaan $K \zeta_B^3 = \frac{(\zeta_{E_4} + \zeta_B - 1)}{\zeta_B^4}$

Bila diperoleh garis paling mendekati lurus maka jenis kompleks yang terbentuk dapat ditentukan.

Berikut dikemukakan grafik hubungan antara $\frac{(\zeta_{E_4} + \zeta_B - 1)}{\zeta_B^4}$ terhadap ζ_B^3 pada

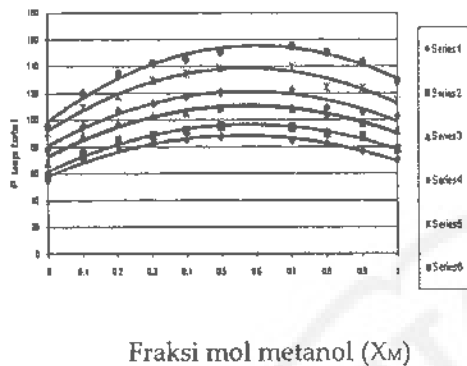
temperatur 293,15K.



Gambar 4. Grafik hubungan antara $\frac{(\zeta_{E_4} + \zeta_B - 1)}{\zeta_B^4}$ terhadap ζ_B^3

Karena terbentuk garis lurus maka jenis kompleks yang terbentuk adalah: $E_4 + B \rightarrow E_3B$

Pada Gambar 5 dikemukakan data hasil pengamatan pengukuran tekanan uap total campuran metanol-asetonitril.



Fraksi mol metanol (X_M)

Gambar 5. Kurva sistem biner Asetonitril-Metanol

Seperti pada campuran benzena-etanol, berdasarkan kurva sistem biner asetonitril-metanol merupakan campuran non ideal dimana terjadi penyimpangan dari Hukum Raoult sehingga pengkajian perlu dilanjutkan dengan evaluasi terhadap terjadinya asosiasi pada campuran tersebut, sehingga pengolahannya perlu dilanjutkan dengan evaluasi terhadap jenis kompleks molekuler yang terbentuk.

Evaluasi jenis kompleks molekuler dan harga K_c

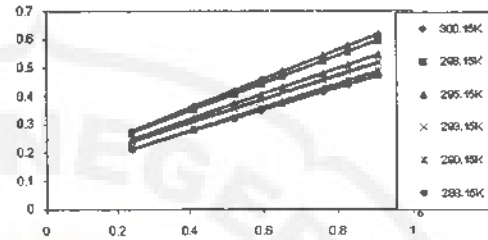
Analisa terhadap kemungkinan terbentuknya kompleks campuran AM_4 dan AM_2 dilakukan dengan menggunakan ungkapan:

$$K_{AM_2} + (K_{AM_4})^2 \zeta_{M_4} = \frac{(\zeta_{M_4} + \zeta_A - 1)^2}{\zeta_A^2 \zeta_{M_4}}$$

Aluran $(\zeta_A + \zeta_{M_4} - 1)^2 / \zeta_A^2 \zeta_{M_4}$ terhadap ζ_{M_4} memberikan garis lurus dan garis tersebut memotong sumbu tegak di atas titik pangkal. Oleh karena itu dapat ditafsirkan bahwa kemungkinan terbentuknya campuran jenis kompleks 1:4 dan 1:2; AM_4 dan AM_2 adalah benar, tampilan grafik tersebut dimuat pada gambar 6. Lereng garis lurus tersebut merupakan harga konstanta asosiasi 1:2; K_{AM_2} ; pada temperatur yang bersesuaian sedangkan intersepnya merupakan harga konstanta asosiasi 1:4; K_{AM_4} .

Akhirnya sampai pada tahap ini dapat diungkapkan bahwa di dalam larutan yang terbentuk pada pencampuran antara asetonitril

dan metanol terbentuk dua jenis kompleks molekuler; yaitu $[CH_3CN(CH_3OH)_2]$ dan $[CH_3CN(CH_3OH)_4]$.



Gambar 6. Aluran $(\zeta_A + \zeta_{M_4} - 1)^2 / \zeta_A^2 \zeta_{M_4}$ terhadap ζ_{M_4}

Hasil Simulasi komputer terhadap berbagai campuran

Berdasar hasil perhitungan menggunakan metode komputasi terutama menyangkut perhitungan Energi Elektronik dikemukakan pada tabel 1 menggunakan metode Self-Consistent Field (SCF). Ditinjau dari selisih antara besarnya energi elektronik campuran dengan besarnya energi elektronik senyawa-senyawa yang terlibat dalam campuran tersebut.

Tabel 1. Penentuan Energi Elektronik menggunakan metode SCF

No	Nama Senyawa	Besarnya Energi Elektronik (kJ/mol)			
		Senyawa Campuran	Senyawa 1	Senyawa 2	Selisih
1	Benzena – Etanol	-1009872.174	-605505.850	-404337.443	-28.880
2	Benzena – Metanol	-907414.677	-605505.850	-301895.699	-13.127
3	Asetonitril – Metanol	-648133.462	-346211.507	-301895.699	-26.255
4	Asetonitril – Etanol	-750596.210	-346211.507	-404337.443	-47.259
5	Benzena – Toluena	-1313482.324	-605505.850	-707955.471	-21.004

Pada tabel 1 terlihat bahwa selisih Energi elektronik yang paling kecil adalah pada campuran benzena-metanol yaitu sebesar -13,127 kJ/mol. Bila hasil ini dikonfirmasi dengan data laboratorium menunjukkan bahwa campuran benzena-toluena merupakan larutan ideal dimana interaksinya sangat kecil dibandingkan dengan interaksi pada campuran benzena-etanol. Meskipun kajian interaksi pada campuran benzena-metanol belum dilakukan, tetapi bila dilihat dari sifat senyawanya penyusunnya diprediksi tidak akan berbeda jauh dengan interaksi pada campuran benzena-etanol. Untuk

mengkonfirmasi hasil perhitungan tersebut maka dilakukan perhitungan ulang terhadap interaksi pada senyawa-senyawa tersebut menggunakan metode perhitungan Density Functional Theory (DFT). Metode DFT memiliki beberapa kelebihan dibanding metode SCF karena pada metode DFT interaksi antar elektron lebih diperhitungkan sehingga hasil perhitungannya bisa lebih mendekati pengamatan di laboratorium. Pada tabel 2 dikemukakan data hasil perhitungan Energi elektronik menggunakan metode DFT.

Tabel 2. Penentuan Energi Elektronik menggunakan metode DFT

No	Nama Senyawa	Besarnya Energi Elektronik (kJ/mol)			
		Senyawa Campuran	Senyawa 1	Senyawa 2	Selisih
1	Benzena – Etanol	-1016576.125	-609637.599	-406927.499	-11.027
2	Benzena – Metanol	-913364.846	-609637.599	-303710.707	-16.541
3	Asetonitril – Metanol	-652183.557	-348442.394	-303710.707	-30.456
4	Asetonitril – Etanol	-755397.198	-348442.394	-406927.499	-27.305
5	Benzena – Toluena	-1322482.537	-609637.599	-712841.525	-3.413

Pada perhitungan Energi elektronik menggunakan metode DFT diperoleh hasil bahwa selisih Energi elektronik yang paling kecil adalah pada campuran Benzena-Toluena. Hasil yang diperoleh dari perhitungan menggunakan metode DFT tersebut bila dikonfirmasi dengan data yang diperoleh di laboratorium menunjukkan kecenderungan yang sesuai.

Selain menggunakan data energi elektronik untuk memprediksi interaksi antar molekul digunakan perbandingan jarak antar molekul yang merupakan jarak diantara atom-atom yang paling dekat diantara kedua molekul tersebut. Pada tabel 3 dikemukakan perbandingan jarak antar molekul menggunakan metode SCF dan DFT.

Tabel 3. Perbandingan jarak antar molekul menggunakan metode SCF dan DFT

No	Nama Senyawa	Jarak antar molekul (Å)	
		Metode SCF	Metode DFT
1	Benzena – Etanol	3.98774	3.99295
2	Benzena – Metanol	2.79439	2.27763
3	Asetonitril – Metanol	2.12838	1.97414
4	Asetonitril – Etanol	2.14071	1.99295
5	Benzena – Toluena	3.76402	3.43442

Interaksi antar molekul tidak hanya ditinjau dari selisih Energi elektronik juga bisa ditinjau dari jarak antar molekul. Berdasarkan data jarak antar molekul dapat menentukan interaksi antar molekul. Dari beberapa literatur diperoleh bahwa pada ikatan Hidrogen terjadi pada jarak sekitar 2Å, sehingga interaksi antar molekul pada senyawa Benzena – Metanol, Asetonitril – Metanol, Asetonitril – Etanol merupakan ikatan Hidrogen. Sedangkan pada jarak antar molekul sekitar 4Å merupakan gaya Van der Walls sehingga interaksi antar molekul pada senyawa Benzena – Etanol dan Benzena – Toluena merupakan gaya Van der Walls. Tetapi bila dikonfrontir dengan hasil penelitian di laboratorium kemungkinan pada campuran Benzena – Etanol merupakan ikatan Hidrogen.

Kesimpulan

Berdasar hasil penelitian diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Hasil pengamatan terhadap interaksi diantara molekul-molekul benzena – toluena mengikuti hukum Raoult sehingga dapat dikemukakan bahwa diantara molekul-molekul tersebut memiliki interaksi yang sangat kecil.
2. Hasil pengamatan terhadap interaksi diantara molekul-molekul benzena – etanol dan asetonitril – metanol tidak mengikuti hukum Raoult sehingga dapat dikemukakan bahwa diantara molekul-molekul tersebut terjadi interaksi.
3. Model asosiasi yang terjadi diantara molekul-molekul benzena – etanol adalah $[C_6H_6 (CH_3CH_2OH)_2]$ dan campuran

asetonitril – methanol adalah $[CH_3CN(CH_3OH)_2]$ dan $[CH_3CN(CH_3OH)_4]$.

4. Selisih energi interaksi antar molekul menggunakan simulasi komputer program NWCHEM dengan metode DFT dari pasangan-pasangan molekul: benzena – toluena sebesar -3.413kJ/mol, benzena – etanol sebesar -11.027 kJ/mol, benzena – metanol sebesar -16.541 kJ/mol, asetonitril – methanol sebesar -30.456 kJ/mol, dan asetonitril – etanol sebesar -27.305 kJ/mol.

Panjang ikatan antar molekul menggunakan simulasi komputer program NWCHEM dengan metode DFT dari pasangan-pasangan molekul: benzena – toluena sebesar 3.43442 Å, benzena – etanol sebesar 3.99295 Å, benzena – metanol sebesar 2.27763 Å, asetonitril – methanol sebesar 1.97414 Å, dan asetonitril – etanol sebesar 1.99295 Å..

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Ditlitabmas Dikti Kemendikbud yang telah memberikan dana penelitian melalui Penelitian Desentralisasi Hibah Bersaing Tahun 2013.

Daftar Pustaka

- [1] Park S B dkk, 1999, Excessmolar entalphies of (propylene carbonate+ an alcohol) *J. Chem. Thermodynamics*, 31, 1265-1271
- [2] Wormald, C J dkk, 1999, Quadrupole coupling in (Carbon dioxide+dioxane) (g). The Excess molar enthalpy and second virial cross-coefficient of (dioxane + carbon

- dioxide or propane) (g). J. Chem. Thermodynamics, 31, 1085-1091
- [3] Nugraha AW. 2007, Kajian Fungsi-Fungsi Termodinamika Pada Interaksi Antara senyawa-senyawa Elektrolit, Laporan Penelitian Dosen Muda, FMIPA Unimed, Medan
- [4] Nugraha, AW dkk, 2003, Kajian Termodinamika pada Interaksi antara Senyawa yang bersifat Polar-Non Polar dan Senyawa yang bersifat Non Polar-Non Polar, Laporan Penelitian Dosen Muda, FMIPA Unimed, Medan
- [5] Tewari B. Yadu, Jiangang Chen, Marcia J Holden, Kendall N Houk, and Robert N Goldberg, 1998, Thermodynamic and Quantum Chemical Study of the Conversion of Chorismate to (Pyruvate + 4-Hydroxybenzoate), J Phys Chem. B Vol. 102, No. 43, 8634 – 8639.
- [6] de la Pena, Lisandro Hernandez and Gilles H. Peslherbe, 2010, Quantum Effect on the Free Energy of Ionic Aqueous Clusters Evaluated by Nonequilibrium Computational Methods, J Phys Chem. B, Vol 114 No 16, 5404 – 5411
- [7] Simonson Thomas, Chung F. Wong, and Axel T. Bringer, 1997, Classical and Quantum Simulation of Tryptophan in Solution, J. Phys. Chem. A, Vol 101, No. 10, 1935 – 1945
- [8] Waheed, Qaiser and Olle Edholm, 2011, Quantum Corrections to Classical Molecular Dynamics Simulations of Water and Ice, Journal of Chemical Theory and Computation (JCTC), 7, 2903 – 2909
- [9] Klefas-Stennett, Martin and Richard H. Henchman, 2008, Classical and Quantum Gibbs Free Energies and Phase Behavior of Water Using Simulation and Cell Theory, J. Phys. Chem. B, Vol. 112, No. 32, 9769 – 9776

