

Don Shillady

DASAR-DASAR KIMIA FISIKA



PENERBIT BUKU KEDOKTERAN



EGC



Memfotokopi/membajak buku ini melanggar UU No. 28 Th 2014

DASAR-DASAR KIMIA FISIKA

(Essentials of Physical Chemistry)

Don Shillady

Alih bahasa:

Dra. Maria Caecilia Nanny Setiawati Hadirahardja, M.Sc., Apt

Lolita, M.Sc., Apt

July Manurung, S.Si., Apt

Editor edisi bahasa Indonesia:

Lilian Roma Parsaulian, M.Sc., Apt

Tommy Suhendry, S.Farm., Apt

M. Redho Nirwanto, S.Farm.

PENERBIT BUKU KEDOKTERAN



EGC

EGC 2125

This is a translation of

ESSENTIALS OF PHYSICAL CHEMISTRY

By **Don Shillady**

© 2012 by Taylor & Francis Group, LLC

All rights reserved.

Authorized translation from English language edition published by CRC Press,
part of Taylor & Francis Group LLC.

DASAR-DASAR KIMIA FISIKA

Alih bahasa: Dra. Maria Caecilia Nanny Setiawati Hadirahardja, M.Sc., Apt; Lolita, M.Sc., Apt; July Manurung, S.Si., Apt

Editor edisi bahasa Indonesia: Lilian Roma Parsaulian, M.Sc., Apt; Tommy Suhendry, S.Farm., Apt; M. Redho Nirwanto, S.Farm.

Hak cipta terjemahan Indonesia

© 2011 Penerbit Buku Kedokteran EGC

P.O. Box 4276/Jakarta 10042

Telepon: 6530 6283

Anggota IKAPI

Desain kulit muka: Yosef Hermawan

Penata letak: Mega Zulfiana Amantri

Indekser: Lani Rachmah

Hak cipta dilindungi Undang-Undang.

Dilarang memperbanyak sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apa pun, baik secara elektronik maupun mekanik, termasuk memfotokopi, merekam, atau dengan menggunakan sistem penyimpanan lainnya, tanpa izin tertulis dari Penerbit.

Cetakan 2016

Perpustakaan Nasional RI. Data Katalog dalam Terbitan (KDT)

Shillady, Don.

Dasar-dasar kimia fisika / Don Shillady ; alih bahasa, Maria Caecilia Nanny Setiawati Hadirahardja, Lolita, July Manurung ; editor edisi bahasa Indonesia, Lilian Roma Parsaulian, Tommy Suhendry, M. Redho Nirwanto. — Jakarta : EGC, 2015.

xxxvii, 472 hlm. ; 21 x 28,5 cm.

Judul asli: *Essentials of physical chemistry*.

ISBN 978-979-044-632-8

I. Kimia fisis. I. Judul. II. Maria Caecilia Nanny Setiawati Hadirahardja. III. Lolita. IV. Manurung, July. V. Parsaulian, Lilian Roma. VI. Tommy Suhendry. VII. Redho Nirwanto, M.

541



Isi di luar tanggung jawab percetakan

Daftar Isi

Prakata	xiii
Pengarang.....	xvii
Daftar Konstanta.....	xix
Tabel Periodik Unsur-Unsur Kimia.....	xxi
Pengantar: Tinjauan Matematika dan Fisika.....	xxiii
BAB 1 PERILAKU GAS IDEAL DAN GAS NYATA	1
Pendahuluan untuk "Pengenalan Awal Kimia Fisika"	1
Penurunan Fenomenologis Persamaan Gas Ideal	1
Hukum Charles (Jacques-Alexandre-César Charles)	4
Satuan yang Berguna	8
Bobot Molekul dari Massa Jenis Gas (Metode Bohlam Dumas).....	10
Hukum Dalton Tentang Tekanan Parsial.....	10
Perilaku Gas Nonideal	13
Kromatografi Fluida Superkritis.....	18
Fluida	19
Instrumen Fluida Superkritis	19
Fase Gerak Superkritis	20
Pemisahan Sampel SCF.....	20
Ringkasan.....	22
Soal-Soal.....	22
Referensi	23
BAB 2 VISKOSITAS ALIRAN LAMINAR.....	25
Pendahuluan	25
Pengukuran Viskositas	28
Viskositas Darah	30
Aturan Staudinger untuk Bobot Molekul Polimer.....	31
Ringkasan.....	34
Soal-Soal.....	35
Referensi	35
BAB 3 TEORI MOLEKULAR KINETIK GAS.....	37
Pendahuluan	37
Asumsi Kinetika Teori Gas	37
Membuat Rerata Berbobot: Konsep yang Sangat Penting	39
Ringkasan.....	51

Soal-Soal.....	51
Referensi	52
BAB 4 HUKUM TERMODINAMIKA PERTAMA.....	53
Pendahuluan	53
Sejarah Perkembangan Termodinamika.....	53
Definisi.....	54
Hukum Termodinamika Pertama	55
Proses isothermal.....	57
Entalpi dan Kapasitas Panas	59
Proses Adiabatik	61
Spektroskopi Pemuai Nosel Adiabatik [7].....	64
Kompresi Mesin Diesel.....	65
Kalorimetri dan Termokimia	67
Hukum Hess Penjumlahan Panas	71
Panas Pembentukan Standar pada 298,15°K dan Tekanan 1 Bar	73
Ketergantungan Entalpi Reaksi Terhadap Temperatur	73
Pencocokan Kurva Polinomial.....	74
Penerapan ΔH_{rxn}^0 ($T > 298,15^\circ\text{K}$)	75
Jenis Termokimia Lain	78
Perspektif	78
Rumus Penting dan Persamaan	78
Pengujian, Penilaian, dan Pembelajaran?.....	79
Referensi	80
BAB 5 HUKUM TERMODINAMIKA KEDUA DAN KETIGA.....	83
Pendahuluan	83
Daur/Mesin Carnot	83
Daur Carnot	85
Efisiensi Carnot	87
Efisiensi Mesin Kalor Sebenarnya	88
Entropi dan Spontanitas	89
Ringkasan Hukum Termodinamika Kedua	90
Delapan Persamaan Dasar Termodinamika	90
Hukum Termodinamika Ketiga	92
Entropi Reaksi	94
Perubahan Entropi pada $T > 298,15^\circ\text{K}$	95
Kaidah/Pengamatan Trouton	96
Penyelesaian Statistika Sederhana Zat Cair dan Gas.....	97
Ringkasan.....	102
Pengujian, Penilaian, dan Pembelajaran?.....	102
Soal-Soal.....	104

	Kepustakaan	104
	Referensi	104
BAB 6	KESEIMBANGAN DAN ENERGI BEBAS GIBBS	105
	Pendahuluan	105
	Ketergantungan Suhu Konstanta Keseimbangan	108
	Persamaan van't Hoff	108
	Tekanan Uap Cairan	110
	Fase Keseimbangan	114
	Cara Kerja Seluncur Es	115
	Aturan Fase Gibbs	115
	Poin Triple Iodine	117
	($C_p - C_v$) untuk Cairan dan Padatan	119
	Sistem Terbuka: Persamaan Gibbs-Duhem untuk Volume Molal Parsial	121
	Potensial Kimia untuk Sistem Terbuka	125
	Pemodelan Cairan	127
	Ringkasan	130
	Soal-Soal	131
	Pengujian, Penilaian, dan Pembelajaran?	131
	Kepustakaan	132
	Referensi	132
BAB 7	DASAR KINETIKA KIMIA	135
	Pendahuluan	135
	Reaksi Orde Pertama	135
	Prometium: Suatu Pengantar Kimia Inti	137
	Ibu Curie dan Radioaktivitas	139
	Radium	140
	Kecepatan Proses Orde Kedua: $[A] = [B]$	141
	Proses Laju Orde-Kedua: $[A] \neq [B]$	142
	Energi Aktivasi Arrhenius	147
	Reaksi Orde-Pertama Berturutan $A \rightarrow B \rightarrow C$ Klasik	150
	Membelah Atom	153
	Soal-Soal	155
	Referensi	156
BAB 8	BEBERAPA MEKANISME DAN KINETIKA LAIN	157
	Pendahuluan	157
	Dari Konsep Arrhenius ke Keadaan Transisi Eyring	157
	Contoh	161
	Metode Analisis Grafis untuk ΔH^\ddagger Dan ΔS^\ddagger	162
	Ringkasan Hasil Metode Grafis Pada Suhu 25°C	165
	Pertimbangan Lanjut pada Solvolisis SN1	166

Reaksi Berantai dan Keadaan Tunak	167
Contoh Kondisi Tunak No 1: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	167
Contoh Kondisi-Tunak No 2: Perengkahan dengan Suhu Tinggi (Thermal Cracking) pada Asetaldehida [10]	169
Contoh Kondisi-Tunak No 3: Mekanisme Lindemann	170
Kinetika Enzim	171
Persamaan Michaelis-Menten Dasar	174
Contoh: Hipotesis Enzim	175
Michaelis-Menten dengan Inhibitor Kompetitif	176
Ringkasan Michaelis-Menten	179
Kesimpulan Kinetika	179
Tugas	179
Pengujian, Penilaian, dan Pembelajaran?	180
Kepustakaan	181
Referensi	181
BAB 9 SPEKTROSKOPI DASAR	183
Pendahuluan	183
Penemuan Planck	183
Gelombang Radio	185
Rumus Bilangan Bulat Balmer	186
Rumus yang Sangat Berguna	191
Ringkasan Awal Atom BOHR	192
Signifikansi dari Bilangan Kuantum BOHR n	193
Skrining Orbital	194
Emisi Sinar-X	194
Penggunaan Sinar-X Auger dalam Analisis/Forensik	198
Fluoresensi Sinar-X	200
Difraksi Sinar-X	200
Spektroskopi Serapan Elektron/Spektrofotometri	204
Interpretasi Spektrum Elektron	206
Prinsip Umum Spektroskopi	210
Soal-Soal	211
Kepustakaan	211
Referensi	212
BAB 10 PERCOBAAN AWAL PADA FISIKA KUANTUM	213
Pendahuluan	213
Hukum Stefan-Boltzmann: Kaitan Antara Panas dan Cahaya—Bagian I	213
Radiasi Benda Hitam: Terkait Panas dan Cahaya—Bagian II	214
Efek Fotolistrik	221
Gelombang Materi De Broglie	225

Percobaan Davisson-Germer	226
Ringkasan	230
Soal-Soal	231
Referensi	232
BAB 11 PERSAMAAN GELOMBANG SCHRÖDINGER	233
Pendahuluan	233
Definisi Komutator	242
Postulat Mekanika Kuantum	243
Partikel pada Cincin	244
Perbandingan Aplikasi PIB Dan POR	248
Teorema Tambahan dalam Mekanika Kuantum	248
Ringkasan	249
Soal-Soal	250
Studi, Pengujian, dan Pembelajaran	251
Referensi	252
BAB 12 OSILATOR HARMONIK TERKUANTISASI: SPEKTROSKOPI VIBRASI	253
Pendahuluan	253
Perincian Osilator Harmonik	255
Hasil Osilator Harmonik	258
Massa Tereduksi	262
Pergeseran Isotop pada Frekuensi Vibrasi Dasar	264
Aturan Rekursi Hermite	265
Aturan Seleksi Dipol Inframerah	265
Vibrasi $3N - 6$ Atau $3N - 5$?	267
Spektroskopi Raman	271
Ringkasan	273
Soal-Soal	274
Referensi	275
BAB 13 ROTOR TEGAR TERKUANTISASI DAN VIB-ROTOS	277
Pendahuluan	277
Partikel-dalam-Kotak Tiga-Dimensi	277
Rotor Tegar	279
Tahapan Kunci!	281
Fungsi Gelombang Rotor Tegar	283
Hasil Rotor Tegar	283
Fungsi Gelombang Sudut	285
Momentum Sudut	286
Spektrum Rotasional CO	290
Spektrometri Transform Fourier	291
Pencitraan FT-IR dan Mikroskopi	292

	Persyaratan Dipol	292
	Spektroskopi Inframerah <i>Vib-Rotor</i>	296
	Panjang Ikatan $H-^{35}_{17}Cl$	302
	Ringkasan.....	303
	Soal-Soal.....	305
	Referensi	305
BAB 14	ATOM HIDROGEN SCHRÖDINGER	307
	Pendahuluan	307
	Strategi untuk Menyelesaikan Masalah	307
	Polinomial Laguerre Iring	310
	Interpretasi	311
	Gambar Orbital Sudut	317
	Kesetaraan Powell Orbital-d	319
	Teorema Unsöld	323
	Prinsip Aufbau dan Atom H Berskala	323
	Simbol Suku dan Momentum Sudut Spin	324
	Kaidah Hund.....	325
	$ L, S_z\rangle$ Versus Kopling $ J, J_z\rangle$	326
	Ringkasan.....	328
	Soal-Soal.....	329
	Referensi	329
BAB 15	TERMODINAMIKA KUANTUM	331
	Pendahuluan	331
	Fungsi Partisi (Energi).....	333
	Energi Translasi Rata-Rata dalam Satu Dimensi	334
	Energi Rotasional Rata-Rata Molekul Diatomik.....	334
	Energi Vibrasional Rata-Rata.....	335
	Batas Temperatur-Tinggi untuk Kapasitas Panas Vibrasional	337
	Kapasitas Panas Spesies Poliatomik: Air	337
	Mengombinasikan Fungsi Partisi	339
	Rumus Statistik Untuk Fungsi Termodinamika Lain	340
	Rumus Statistik Untuk $S(T)$	340
	Rumus Sackur-Tretode untuk Entropi Absolut Gas.....	341
	Ringkasan.....	343
	Soal-Soal.....	344
	Referensi	344
BAB 16	METODE HAMPIRAN DAN ALJABAR LINEAR	345
	Pendahuluan	345
	Teori Perturbasi Orde-Pertama Sederhana	347

Prinsip-Prinsip Teori Perturbasi	347
Metode Variasi	348
Orbital Molekul Dan Persamaan Sekular	350
Ikatan Kimia Etilena	353
Aljabar Linear Dasar	356
Diagonalisasi Keserupaan Uniter Matriks Hermitian Kuadrat	359
Algoritma Jacobi untuk Diagonalisasi Menggunakan Komputer	361
Urutan Penting!	362
Ringkasan	363
Soal-Soal	363
Pengujian, Penilaian, dan Pembelajaran?	363
Belajar, Ujian, dan Memahami?	365
Referensi	366
BAB 17 STRUKTUR ELEKTRONIK MOLEKUL	367
Pendahuluan	367
Perhitungan LCAO Hartree-Fock-Roothaan	367
Efek Kimia dalam Penapisan Orbital	368
Fungsi Gelombang Banyak Elektron	370
Fungsi Gelombang Determinantal untuk Sistem dengan Banyak Elektron	370
Satuan Atom	371
Persamaan Hartree-Fock LCAO Roothaan	372
Energi Pertukaran Elektron	373
Persamaan Hartree-Fock-Roothaan untuk Elektron $2N$	374
Pelaksanaan Praktik dan Contoh	375
Pengulangan SCF	375
Himpunan Dasar Gaussian	377
Momen Dipol BH	384
Tingkat Eksitasi BH	393
Urutan Ikatan Mesoionik	396
Ringkasan	400
Soal-Soal	400
Referensi	402
BAB 18 TEORI KUMPULAN TITIK DAN SPEKTROMETRI MASSA ELEKTROSPRAY	405
Pendahuluan	405
Teori Kumpulan Titik Dasar	405
Perhitungan Getaran Molekular	412
Pengembangan Spektrometri Massa Elektrospray di Masa Depan?	415
"Membuat Gajah Terbang"	417
Ringkasan	421
Soal-Soal	422
Referensi	423

BAB 19	SIFAT DASAR RESONANSI MAGNETIK NUKLIR	425
	Pendahuluan	425
	Spektrometer NMR Awal	425
	NMR Spin Hamilton	426
	Penerapan NMR-1D pada Forensik	429
	Resonansi Nuklir Magnetik: Analisis Pulsa	432
	Sistem Koordinat Rotasi	434
	Deteksi Bidang Magnetik	436
	Persamaan Bloch	436
	Transformasi Fourier yang Kompleks	441
	Cosy 2D-NMR	441
	Spektroskopi Koheren	441
	Analisis Cosy Operator Produk Menggunakan Software Otomatis Dr. Brown	442
	Anatomi Percobaan 2D	445
	Ringkasan	449
	Soal-Soal	449
	Referensi	450
Lampiran A:	Hubungan antara Legendre dan Polinomial Legendre Terkait	451
Lampiran B:	Persamaan SCF Hartree-Fock-Roothaan	453
Lampiran C:	Integral Basis Lobus Gaussian	459
Lampiran D:	Kopling Spin-Orbit pada Atom H	461
Indeks	467

Prakata

Buku ini sesungguhnya adalah dua buku di dalam satu buku, bahkan mungkin tiga buku. Sembilan bab awal ditujukan untuk memenuhi persyaratan American Chemical Society yang terbaru untuk satu semester kimia fisik. Untungnya saya telah mengajar topik tersebut sebanyak 5 kali di Virginia Commonwealth University dengan menekankan secara khusus pada cara-cara untuk menjadikan materi pokok agar lebih mudah dimengerti oleh mahasiswa yang mungkin hanya memperoleh pelajaran kalkulus dalam satu semester. Metode ini sudah diujicobakan pada Randolph Macon College menggunakan buku *Quantum Chemistry* edisi kedua oleh McQuarrie melalui satu kelas mata kuliah pilihan kecil pada semester dua. Topik utamanya meliputi termodinamika, kinetika dengan matematika yang tingkatnya telah disesuaikan dengan kemampuan matematika mahasiswa. Mahasiswa-mahasiswa ini sudah terbiasa dalam mengingat banyak materi dari kelas biologi dan kimia organik sehingga kami “menstimulasi” pengetahuan mereka dengan mendorong menghafalkan topik-topik utama seperti titik kritis gas van der Waals, persamaan Michaelis–Menten, dan entropi pencampuran. Selanjutnya, kami akan memperkenalkan kasus-kasus yang berkaitan dengan ilmu kimia forensik serta beragam satuan yang sering dijumpai dalam ilmu kesehatan. Latihan-latihan soal juga disajikan dalam buku ini sehingga mahasiswa dapat mengetahui kemampuan yang diharapkan dari mereka. Latihan tersebut dimaksudkan untuk mengukur pengetahuan siswa tentang rumus-rumus dan bagaimana cara menggunakannya serta melihat kemampuan mereka dalam mengingat/memahami konsep dasarnya.

Materi spektrokopi diberikan hanya dalam satu semester; kami telah mencoba menggunakan atom Bohr sederhana yang sebagai contoh skrining orbital dan analisis emisi sinar-X guna mendapatkan sebanyak mungkin pemahaman dari suatu rumus yang sesederhana mungkin. Penjelasan tentang kinetika kimiawi dibagi ke dalam Bab 7 untuk prinsip pokoknya dan Bab 8 untuk tahap lanjutan sehingga apabila dalam satu semester waktunya tidak cukup, Bab 8 dapat dilewati dan ditunda sampai permulaan kelas mata kuliah pilihan pada semester dua. Serangkaian materi yang diberikan dalam satu semester meliputi “Pengantar: Tinjauan Matematika dan Fisika”, Bab 1 sampai 7 dan 9 dengan materi untuk mata kuliah pilihan semester dua yang meliputi Bab 8, 10 sampai 15 dengan beberapa bagian materi Bab 16, 17, 18, atau 19.

Menurut saya, memasukkan materi pilihan semester dua dalam buku ini dengan menyertakan foto para ilmuwan yang sukses untuk menginspirasi mahasiswa dalam melanjutkan studinya merupakan hal yang penting. Sebenarnya, mempelajari kimia fisik dalam satu semester benar-benar membatasi siswa untuk pembelajaran selanjutnya. Saya sangat tidak setuju dengan ACS Committee on Professional Training untuk masalah ini. Kimia fisik adalah poros ilmu pengetahuan yang mempertemukan seluruh ilmu pengetahuan melalui model matematis yang telah dikembangkan selama lebih dari 200 tahun. Jika kolega-kolega tanpa sengaja telah membangun reputasi kimia fisik sebagai materi yang sulit, saya mengajak mereka untuk menjadikan kimia fisika “menyenangkan” untuk pembelajaran mahasiswa dalam ilmu dasar ini. Saya mengetahui berdasarkan pengalaman saya mengajar dua semester kimia fisik dalam kelas intensif sembilan-minggu “Summer P. Chem.” selama lebih dari 30 tahun bahwa dengan memilih topik utama, memberi penjelasan kepada mahasiswa dengan baik, dan mengajarkan ilmu matematika yang dibutuhkan oleh mahasiswa akan menuntun mereka kepada pembentukan moral yang baik selama proses belajar yang serius sedang berlangsung! Saya sering menerima pesan-pesan dari mahasiswa yang telah menyelesaikan kelas ini yang mengatakan bahwa mereka menggunakan catatan P. Chem mereka dalam kelas biokimia dan kimia anorganik pada jenjang yang lebih tinggi. Pemilihan topik ini juga merupakan hasil dari pengalaman mengajar laboratorium kimia fisik selama bertahun-tahun menggunakan pustaka-pustaka yang berkesinambungan seperti Shoemaker, Garland, dan buku Nibler; Dengan begitu, materi-materi dalam buku ini seharusnya membentuk dasar pengetahuan yang baik untuk kelas tersebut.

Buku ini diselesaikan tepat seminggu sebelum kelas sembilan-minggu "Summer P. Chem." dimulai, dan buku ini dapat dipertimbangkan untuk rentetan kuliah yang cepat dan intens. Sebagaimana biasanya, dalam kelas ini akan terdapat mahasiswa yang hanya mendapatkan ilmu kalkulus dalam satu semester (belum pernah mempelajari integral) dan mahasiswa jurusan biologi yang merupakan mahasiswa pra-kesehatan serta mahasiswa jurusan ilmu forensik yang mengambil kelas kimia yang banyaknya sama seperti yang ditujukan untuk jurusan kimia. Mereka semua baru saja lulus kelas kimia organik, tetapi mereka mungkin tidak memakai matematika cukup banyak sejak tahun pertamanya sebagai mahasiswa kimia. Kami memberikan bab Pengantar terlebih dahulu karena cara ini adalah cara yang kami ketahui untuk mahasiswa meninjau kembali kemampuan matematis yang sebelumnya telah biasa mereka gunakan. Pemberian bab Pengantar ini telah menjadi perdebatan, tetapi saya telah menerima beberapa testimoni dari siswa kelas terdahulu yang berkomentar bahwa "Tinjauan Matematika" sangatlah penting untuk mereka. Perlu dicatat bahwa persamaan yang terdapat dalam buku ini tidak diberikan angkanya sehingga akan mendorong kemampuan siswa dalam mengorelasikan antara pemikiran verbal dengan logika dan pengembangan kemampuan dalam "memahami matematika", yang merupakan kemampuan yang, menurut pengarang, sangat membantu siswa dalam dunia sains.

Saya telah membaca banyak ulasan buku-buku kimia fisik dan menemukan ulasan tersebut jarang yang positif, meskipun saya pikir beberapa di antaranya adalah buku yang sangat bagus. Oleh sebab itu, saya telah mengantisipasi terhadap kritik bahwa saya seharusnya melakukan lebih banyak ini dan itu pada buku ini, tetapi saya tahu berdasarkan pengalaman mengajar topik ini selama lebih dari 30 tahun bahwa mahasiswa tidak memiliki waktu untuk melakukan semuanya walaupun dalam dua semester; karena itu, pembatasan pada satu semester ini memerlukan pemilihan pada topik-topik tertentu saja. Beberapa permasalahan mungkin masih ditemui, tetapi saya tahu bahwa kebanyakan pengajar sangat independen dan lebih memilih penekanan topik yang mereka buat sendiri; oleh sebab itu, strategi dalam buku ini adalah memfokuskan pada pengetahuan dasar dan selebihnya pengajar sendiri yang akan menentukan topik khusus pilihannya. Sebenarnya, pada buku ini disajikan lebih banyak latihan soal dibandingkan waktu yang tersedia pada kelas musim panas selama sembilan-minggu. Strateginya adalah dengan (1) memberitahukan mahasiswa mengenai apa saja yang Anda ingin mahasiswa pelajari, (2) memberitahukan mahasiswa apa saja yang akan Anda masukkan dalam ujian, (3) memberikan banyak contoh soal terdahulu untuk latihan mahasiswa, dan kemudian (4) menguji kemampuan mereka dengan menambahkan setidaknya satu soal yang sedikit berbeda untuk membedakan antara para pemikir dengan para penghafal. Strategi ini diharapkan dapat mendorong mahasiswa penghafal untuk lebih memahami apa yang mereka hafalkan! Kami mengetahui bahwa proses ini dapat berhasil dalam membawa sekelompok mahasiswa masuk ke dalam jajaran rata-rata nasional dan di atasnya karena telah diukur melalui ujian terstandar American Chemical Society. Saya tentu saja akan memperhatikan secara langsung apabila terdapat kesalahan dalam buku ini, tetapi pada dasarnya materi ini adalah catatan-catatan untuk mahasiswa yang disebutkan sebelumnya yang telah dikembangkan selama periode 30 tahun menggunakan berbagai buku sumber dan memberikan hasil pembelajaran yang baik. Materi ini telah diajarkan dalam kelas satu semester yang pada umumnya pembelajaran hingga Bab 9, dengan atau tanpa Bab 8, dan pada musim panas, beberapa mahasiswa hanya mempelajari "Pengantar: Tinjauan Matematika dan Fisika" dan Bab 1 hingga 9.

"Buku kedua" (Bab 10 sampai 16) disusun atas kemampuan matematika yang telah dikembangkan pada semester pertama, Pengantar dan Bab 1 sampai 9. Semester kedua menekankan macam-macam bentuk spektroskopi yang dibuat berdasarkan pengetahuan dasar kimia kuantum, dan penjelasan matematis yang lebih rinci juga diberikan beserta beberapa contoh yang lengkap yang mungkin akan berguna pada kelas Laboratorium Kimia Fisik. Perlu dicatat bahwa matematika yang rinci tersedia pada beberapa bab lampiran untuk mahasiswa yang tertarik, tetapi tujuan ujian sebenarnya adalah untuk mempelajari latar belakang kesimpulan. Bab 13 secara jelas merupakan bab yang paling sulit, tetapi penggunaan "*m = 0 shortcut*" diharapkan dapat membuatnya lebih mudah. Pada Bab 11 dan 16 terdapat penggunaan program kimia kuantum (PCLOBE) seperti yang dijelaskan pada Bab 17. Kami telah mendapatkan bahwa Anda dapat menggunakan orbital molekular pada perkuliahan dengan PCLOBE dalam perkuliahan yang sering ditampilkan dalam bentuk layar video pada semester kedua. Biasanya hanya terdapat tiga atau empat

siswa (dari kelas yang berisi 40 orang) yang ingin mempelajari materi ini. Sepertinya tidak semua bab-bab selanjutnya dapat diberikan dalam kelas selama dua semester, dan saya akui bahwa kelas musim panas sembilan-minggu biasanya berhenti pada Bab 16 atau 18. Bab 19 upaya yang berani untuk memasuki materi yang biasanya diberikan pada kelas kimia organik, tetapi NMR getaran modern merupakan suatu latihan dalam menerapkan prinsip fisika dasar mengenai magnetisme untuk membuat spektroskopi NMR lebih mudah untuk diinterpretasikan dengan teknik COSY sebagai gerbang menuju metode-metode yang lebih lanjut. Meskipun penjelasan perlakuan orbital H1s yang beragam pada Bab 16 *selalu* diberikan pada kelas ini, semester kedua biasanya berhenti setelah Bab 15. Dengan demikian, "buku ketiga" terdiri dari Bab 17 sampai 19, yang merupakan topik-topik khusus yang cocok tugas akhir atau untuk calon mahasiswa pascasarjana.

Sebagian pengajar mungkin menginginkan untuk memberikan banyak kasus-kasus pilihan, tetapi pada kelas sembilan-minggu yang cepat, sebaiknya mahasiswa diberikan 5 atau 10 latihan soal pada satu minggu yang lebih berkualitas dibandingkan memberikan banyak pekerjaan rumah. Beberapa mahasiswa akan menginginkan lebih banyak latihan soal daripada merangkum, sementara yang lainnya lebih memilih materi hafalan. Dengan demikian, contoh soal yang terdapat dalam buku ini memberikan suatu keseimbangan antara hafalan dan kasus hitungan yang lebih sulit. Setelah beberapa minggu awal kelas cepat berlangsung, mahasiswa akan termotivasi untuk menyiapkan diri dalam menghadapi ujian, dan kita telah menemukan suatu cara yang tidak konvensional untuk mengimbangi keinginan mereka tersebut melalui presentasi topik-topik materi yang bersifat "esensial". Bagian akhir semester kelas Summer P. Chem. adalah mempelajari dan memahami soal-soal ujian sebelumnya termasuk beberapa penarikan kesimpulan untuk dihafalkan/dipelajari. Pada hari terakhir kelas pada tiap semester, siswa diinstruksikan untuk maju ke depan kelas dan "menjelaskan" suatu latihan soal dari suatu ujian sebelumnya. Mengajar sampai ujian? Ya. Apakah strategi tersebut berhasil seperti yang ditunjukkan oleh hasil ujian terstandarisasi? Ya! Pada beberapa universitas terdapat file soal ujian lama milik perkumpulan mahasiswa yang diberikan oleh anggota berbagai fakultas. Kenapa kita tidak memberikan keuntungan yang sama kepada seluruh kelas, terutama bagi mereka yang benar-benar belajar dari soal-soal ujian lama!

Mahasiswa membawa laptop untuk kuliah bukanlah hal yang aneh lagi pada zaman sekarang; oleh sebab itu, kami menyisipkan banyak referensi situs internet sebagai bahan pembelajaran tambahan yang menarik. Khususnya, saya berhutang rasa terima kasih kepada beberapa pemilik situs web yang menarik yang telah memberikan izinnnya untuk dapat memasukkan beberapa bahan pembelajarannya ke dalam buku ini. Kontribusi mereka tertulis dalam buku ini berupa nama dan alamat situs pada keterangan sisipan tersebut. Menjinjing buku ajar tentu saja masih merupakan hal yang menyenangkan, tetapi pada situs internet terdapat ilmu pengetahuan yang berharga. Dengan menggunakan internet sebagai tambahan, kami dapat mengkombinasikan hasil banyak situs tutorial yang sangat baik untuk menyusun rangkaian contoh-contoh yang lebih lengkap. Dengan demikian, pada "buku yang kedua" (Bab 10 sampai 16), kami secara bertahap memperluas konsep kimia kuantum hingga aplikasi spektroskopik. Beberapa materi spektroskopik lainnya terdapat dalam Bab 17 sampai 19 sehingga para pengajar dapat memilih sendiri topik khusus yang ditekankan, dan kami menyangkan memiliki waktu/ruang yang tidak cukup untuk subjek seperti elektrokimia atau pembahasan mengenai tenaga nuklir. Bagaimanapun, kami yakin bahwa jika topik semester kedua dapat membangun pengetahuan dasar mengenai beberapa kimia kuantum dasar, pengajar dapat menggunakan waktu dalam semester kedua untuk memilih topik-topik khusus. Kami telah mencantumkan perhitungan SCF, spektroskopi Raman, spektrofotometri massa elektropray, dan resonansi magnetik nuklir sebagai topik lanjutan yang dapat digabungkan sesuai keinginan pengajar dan kelas, tetapi ide pokoknya adalah untuk menyajikan pembahasan yang lebih kuantitatif mengenai gabungan ilmu kimia fisika.

Pada akhirnya, saya menyatakan terima kasih kepada dua kolega saya yang selalu memberikan kritik yang membangun pada penelitian dan buku ini, merupakan hal yang penting bagi saya. Prof. James F. Harrison dari Michigan State University Chemistry Department yang telah lama menjadi seorang teman dan teman sekelas selama pendidikan sarjana dan pascasarjana. Kecerdasannya yang tajam telah menuntun saya untuk tetap berjalan pada jalur yang benar dalam waktu yang lama dan kontribusinya pada Bab 16 dan 17 harus dihargai. Selain itu, "style mentor" saya selama ini adalah Profesor Carl Trindle dari Univeristy of Virginia. Saya tidak dapat menandingi gaya anggunnya dalam berprosa dan beliau telah membawa kembali bentuk

gaya percakapan yang cocok untuk saya dalam perkuliahan. Di samping itu, Carl telah menginspirasi saya untuk menggunakan kalimat-kalimat yang lebih pendek. Sebagai tambahan, istri saya Nancy berkata ini adalah buku terakhir saya dan saya berterima kasih kepadanya untuk kesabaran dalam menjaga seluruh konsentrasi saya dalam pembuatan buku ini selama lebih dari 9 bulan, dan 30 tahun sebelumnya ketika seluruh catatan-catatan dalam buku ini masih disusun. Anak saya, Douglas, yang telah berjasa menjadi konsultan komputer selama proses pembelajaran saya menggunakan Word 2007 dan Windows 7; dia telah banyak membantu dalam penyiapan dan pengaturan isi naskah. Terima kasih tambahan tertuju kepada staf Quantum Theory Project dari University of Florida di Gainesville dalam menyediakan foto pertemuan Sanibel pada masa lalu. Ungkapan khusus juga tertuju untuk kerja sama the Chemical Heritage Foundation dan the Segre Collection of the American Institute of Physics atas bantuannya dalam penelitian dan pemilihan foto. Saran dan dukungan dari editor saya, Lance Wobus, juga sangat kami hargai. Terima kasih kepada tim manajer proyek, Vinithan Sethumadhavan, dari SPi Technologies, dan editor proyek, Richard Tressider, dan koordinator produksi, David Fausel, dari CRC Press, yang telah sangat membantu dalam tugas yang ternyata lebih rumit daripada yang diduga. Terima kasih secara khusus juga ditujukan kepada kelas "Summer P. Chem." tahun 2010 yang telah membantu saya dalam memperbaiki tipografi teks dan pemeriksaan latihan soal dalam penutupan bab. Cetakan kedua meliputi pemeriksaan dan pemilihan koreksi pada bab mekanika kuantum dan Lampiran A oleh Prof. Cameron Reed dari Perguruan Tinggi Alma. Selain itu, Prof. Carl Trindle dari University of Virginia membantu memperbaiki beberapa grafik Excell.

Donald D. Shillady

Ashland, Virginia

Pengarang

Donald D. Shillady adalah seorang penduduk asli Montgomery County, Pennsylvania, dan seorang profesor kimia di Virginia Commonwealth University (VCU) yang telah pensiun. Beliau juga pernah menjadi profesor pembantu di Randolph Macon College. Beliau telah mengajar kimia fisik, kimia fisik laboratorium dan kimia kuantum di VCU sejak 1970 dan masih mengajar "Summer P. Chem." di tempat yang sama. Beliau adalah seorang lulusan Drexel University dengan gelar MS dari Princeton University dan pengalaman industri dalam elektrokimia, dan beliau telah tertarik dalam aktivitas optis dan aktivitas optikal terinduksi magnetik sejak mengerjakan tesis PhD beliau di University of Virginia pada 1969. Selanjutnya beliau memperluas minat penelitiannya ke bidang yang lebih besar, yaitu kimia kuantum.

Prof. Shillady sangat menikmati dalam mengajar kimia fisik dan kimia fisik laboratorium serta beliau telah menjalankan eksperimen dalam spektroskopi aktivitas optis serta komputasi dispersi putaran optis (*optical rotatory dispersion*, ORD), dikroisme melingkar (*circular dichroism*, CD), dikroisme melingkar magnetik (*magnetic circular dichroism*, MCD), interaksi konfigurasi ruang lengkap (*complete active space configuration interaction*, CASCI) dan *multi-configurational self-consistent-field* (MCSCF). Sampai saat ini, beliau telah mempublikasikan 77 artikel penelitian, mengedit tiga buku, dan menyelesaikan sebuah monografi dengan Profesor Carl Trindle yang berjudul *Electronic Structure Modeling: Connections between Theory and Software*. Penelitiannya yang lain meliputi efek biologis gelombang elektromagnetik, penentuan konfigurasi absolut molekul besar yang aktif secara optis, fungsi gelombang transformasi integral, sifat-sifat kumpulan atom logam, dan hubungan antara ikatan valensi dengan metode interaksi konfigurasi dalam ilmu kimia. Program PCLOBE yang menyertai buku ini merupakan salah satu kerja pemogramannya selama bertahun-tahun seperti yang disajikan dalam representasi dasar Gaussian sederhana. Buku ini merupakan respons beliau dalam upayanya untuk mengurangi persyaratan kurikulum kimia fisik yang dikeluarkan oleh the American Chemical Society pada saat mahasiswa Amerika menunjukkan penurunan kemampuan dalam bidang matematika dan sains dibandingkan dengan mahasiswa negara lain.

Prof. Shillady berkeinginan untuk mengenalkan kimia fisik sebagai ilmu yang menyenangkan, menggunakan bahasa informal dan *mnemonics* (ilmu tentang cara menghafal) bersamaan dengan kalkulus dasar. Beliau menyajikan pengetahuan dasar, kimia fisik "*essensial*" dalam 10 bab pertama dengan tambahan materi yang sesuai untuk spektroskopi modern dalam sebuah upaya untuk menyampaikan kegembiraan dalam mempelajari hubungan yang jelas mengenai perilaku molekul. Beliau secara tegas menganggap sifat-sifat dasar kimia fisik sebagai prinsip dasar dalam busur keilmuan biologi, kimia, dan fisika serta menawarkan materi pembelajaran terbaiknya yang digunakan pada kelas musim panas yang singkat (semester pendek) selama lebih dari 30 tahun di VCU. Buku ini menawarkan materi dasar minimum dan menyediakan materi antardisiplin ilmu tambahan dalam menyokong promosi beliau yang antusias mengenai kimia fisik sebagai poros pengetahuan.

Daftar Konstanta

Kami menyajikan nilai-nilai konstanta yang lebih praktis yang dibulatkan hingga 4 angka bermakna karena mahasiswa tidak mungkin mempelajari semua angka bermakna yang terdapat pada tabel CRC.

90 Nilai dari CRC

		≈ Nilai untuk Mahasiswa
Kecepatan cahaya	: $2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$	≈ $2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$
h (Planck)	: $6,62606896 \times 10^{-34} \text{ J s}$	≈ $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
h-bar (Planck)	: $1,054571628 \times 10^{-34} \text{ J s}$	≈ $1,055 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Massa elektron	: $9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$	≈ $9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Muatan elektron	: $1,602176487 \times 10^{-19} \text{ C}$	≈ $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Massa proton	: $1,672621637 \times 10^{-27} \text{ kg}$	≈ $1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
No. Avogadro	: $6,02214179 \times 10^{23} / \text{mol}$	≈ $6,022 \times 10^{23} / \text{mol}$
1 kal	: 4,184 J	≈ 4,184 J
1 Volt	: 1 Joule/Coulomb	
1 eV	: $1,602177 \times 10^{-19} \text{ J}$	≈ $1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
1 J	: $1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$	
1 erg	: $1 \text{ g cm}^2/\text{s}^2$	
1 J	: 10^7 erg	
1 N	: $1 \text{ kg m}/\text{s}^2$	
1 dyne	: $1 \text{ g cm}^2/\text{s}^2$	
1 N	: 10^5 dyne	
1 gal (U.S.)	: 3,785412 L	≈ 3,785 L
1 quart (U.S.)	: 946,3529 cm ³	≈ 946 cm ³
1 in.	: 2,54 cm (eksak)	
R (konstanta gas)	: $8,314472 \text{ Pa m}^2/(\text{°K mol})$	≈ $8,314 \text{ Pa m}^2/(\text{°K mol})$
R (konstanta gas)	: $0,08314472 \text{ L bar}/(\text{°K mol})$	≈ $0,08314 \text{ L bar}/(\text{°K mol})$
R (konstanta gas)	: $0,08205746 \text{ L atm}/(\text{°K mol})$	≈ $0,0821 \text{ L atm}/(\text{°K mol})$
R (konstanta gas)	: ≈ 1,987 kal/(°K mol) (PV = Energi)	
1 atm (Bumi)	: $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \times 10^6 \text{ dyne}/\text{cm}^2$	
1 atm (Bumi)	: 1,01325 bar = 101325 Pa	
1 Ryberg	: 10973731,568527 /m	≈ 10973732/m
1 Ryberg	: 13,60569193 eV	≈ 13,606 eV
1 Hartree	: 2 Rydberg = 27,21138386 eV	≈ 27,21 eV

Tabel Periodik Unsur-Unsur Kimia

Dalam tabel pada halaman berikutnya, format IUPAC terbaru memberikan penomoran golongan dari 1 sampai 18. Sistem penomoran IUPAC yang lama dan sistem yang digunakan oleh Chemical Abstracts Service (CAS) juga dicantumkan pada tabel tersebut. Untuk unsur-unsur radioaktif yang tidak terdapat secara alami di alam, nomor massa isotop yang paling stabil diberikan dalam tanda kurung. Unsur-unsur dengan nomor atom 113-116 dan 118 telah dilaporkan ada tetapi belum dikonfirmasi.

REFERENSI

G. J. Leigh, Ed, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K., 1990. *Chemical and Engineering News*, **63**(5), 27, 1985.
Atomic weights of the elements, 2007, *Pure and Appl. Chem.*, **81**, 2131, 2009.

1 Golongan IA 2 IIA ← Penomoran baru Bentuk penomoran IUPAC yang lama Versi CAS → 13 IIIB IIIA 14 IVB IVA 15 VB VA 16 VIB VIA 17 VIIB VIIA 18 VIIIA Kulit

1 H 1.00794 1 ⁺¹	2 He 4.002602 2 ⁰											13 B 10.811 2-3 ⁺³	14 C 12.0107 2-4 ⁺² ⁺⁴	15 N 14.0067 2-5 ⁺¹ ⁺³ ⁺⁴ ⁺⁵ ⁻¹ ⁻² ⁻³	16 O 15.9994 2-6 ⁻²	17 F 18.9984032 2-7 ⁻¹	18 Ne 20.1797 2-8 ⁰	K K-L K-L-M												
3 Li 6.941 2-1 ⁺¹	4 Be 9.012182 2-2 ⁺²											19 K 39.0983 -8-8-1 ⁺¹	20 Ca 40.078 -8-8-2 ⁺²	21 Sc 44.955910 -8-9-2 ⁺³	22 Ti 47.867 -8-10-2 ⁺² ⁺³ ⁺⁴	23 V 50.9415 -8-11-2 ⁺² ⁺³ ⁺⁴ ⁺⁵	24 Cr 51.9961 -8-13-1 ⁺² ⁺³ ⁺⁴ ⁺⁶	25 Mn 54.938049 -8-13-2 ⁺² ⁺³ ⁺⁴ ⁺⁷	26 Fe 55.845 -8-14-2 ⁺² ⁺³	27 Co 58.933200 -8-15-2 ⁺² ⁺³	28 Ni 58.6934 -8-16-2 ⁺² ⁺³	29 Cu 63.546 -8-18-1 ⁺¹ ⁺²	30 Zn 65.409 -8-18-2 ⁺²	31 Ga 69.723 -8-18-3 ⁺³	32 Ge 72.64 -8-18-4 ⁺² ⁺⁴	33 As 74.92160 -8-18-5 ⁺³ ⁺⁵ ⁻³	34 Se 78.96 -8-18-6 ⁺⁴ ⁺⁶ ⁻²	35 Br 79.904 -8-18-7 ⁺¹ ⁺⁵ ⁺⁷ ⁻¹	36 Kr 83.9048 -8-18-8 ⁰	-L-M-N
37 Rb 85.4678 -18-8-1 ⁺¹	38 Sr 87.62 -18-8-2 ⁺²	39 Y 88.90585 -18-9-2 ⁺³	40 Zr 91.224 -18-10-2 ⁺⁴	41 Nb 92.90638 -18-12-1 ⁺³ ⁺⁵	42 Mo 95.94 -18-13-1 ⁺⁶	43 Tc (98) -18-13-2 ⁺⁴ ⁺⁶ ⁺⁷	44 Ru 101.07 -18-15-1 ⁺³	45 Rh 102.90550 -18-16-1 ⁺³	46 Pd 106.42 -18-18-0 ⁺² ⁺³	47 Ag 107.8682 -18-18-1 ⁺¹	48 Cd 112.411 -18-18-2 ⁺²	49 In 114.818 -18-18-3 ⁺³	50 Sn 118.710 -18-18-4 ⁺² ⁺⁴	51 Sb 121.760 -18-18-5 ⁺³ ⁺³ ⁻³	52 Te 127.60 -18-18-6 ⁺⁴ ⁺⁶ ⁻²	53 I 126.90447 -18-18-7 ⁺¹ ⁺⁵ ⁺⁷ ⁻¹	54 Xe 131.29 -18-18-8 ⁰	-M-N-O												
55 Cs 132.90545 -18-8-1 ⁺¹	56 Ba 137.327 -18-8-2 ⁺²	57* La 138.9055 -18-9-2 ⁺³	72 Hf 178.49 -32-10-2 ⁺⁴	73 Ta 180.9479 -32-11-2 ⁺⁵	74 W 183.84 -32-12-2 ⁺⁶	75 Re 186.207 -32-13-2 ⁺⁴ ⁺⁶ ⁺⁷	76 Os 190.23 -32-14-2 ⁺³ ⁺⁴	77 Ir 192.217 -32-15-2 ⁺³ ⁺⁴	78 Pt 195.078 -32-17-1 ⁺² ⁺⁴	79 Au 196.96655 -32-18-1 ⁺¹ ⁺³	80 Hg 200.59 -32-18-2 ⁺¹ ⁺²	81 Tl 204.3833 -32-18-3 ⁺¹ ⁺³	82 Pb 207.2 -32-18-4 ⁺² ⁺⁴	83 Bi 208.98038 -32-18-5 ⁺³ ⁺⁵	84 Po (209) -32-18-6 ⁺² ⁺⁴	85 At (210) -32-18-7 ⁺¹ ⁺⁵ ⁺⁷ ⁻¹	86 Rn (222) -32-18-8 ⁰	-N-O-P												
87 Hr (223) -18-8-1 ⁺¹	88 Ra (226) -18-8-2 ⁺²	89** Ac (227) -18-9-2 ⁺³	104 Rf (261) -32-10-2 ⁺⁴	105 Db (262) -32-11-2 ⁺⁵	106 Sg (266) -32-12-2 ⁺⁶	107 Bh (272) -32-13-2 ⁺⁴ ⁺⁶ ⁺⁷	108 Hs (277) -32-14-2 ⁺³	109 Mt (276) -32-15-2 ⁺³	110 Ds (281) -32-16-2 ⁺²	111 Rg (280) ⁺³	112 Cn (285) ⁺¹	113 UUt (284) ⁺³	114 UUq (289) ⁺²	115 Uup (288) ⁺³	116 Uuh (292) ⁺²	117 Uuq (293) ⁺³	118 Uuo (294) ⁰	-O-P-Q												
* Lantanida		58 Ce 140.116 -19-9-2 ⁺³ ⁺⁴	59 Pr 140.90765 -21-8-2 ⁺³	60 Nd 144.24 -22-8-2 ⁺³	61 Pm (145) -23-8-2 ⁺³	62 Sm 150.36 -24-8-2 ⁺² ⁺³	63 Eu 151.964 -25-8-2 ⁺² ⁺³	64 Gd 157.25 -25-9-2 ⁺³	65 Tb 158.92534 -27-8-2 ⁺³	66 Dy 162.500 -28-8-2 ⁺³	67 Ho 164.93032 -29-8-2 ⁺³	68 Er 167.259 -30-8-2 ⁺³	69 Tm 168.93421 -31-8-2 ⁺³	70 Yb 173.04 -32-8-2 ⁺² ⁺³	71 Lu 174.967 -32-9-2 ⁺³	-N-O-P														
** Aktinida		90 Th 232.0381 -18-10-2 ⁺⁴	91 Pa 231.03588 -20-9-2 ⁺⁵ ⁺⁴	92 U 238.02891 -21-9-2 ⁺³ ⁺⁴ ⁺⁵ ⁺⁶	93 Np (237) -22-9-2 ⁺³ ⁺⁴ ⁺⁵ ⁺⁶	94 Pu (244) -24-8-2 ⁺³ ⁺⁴ ⁺⁵ ⁺⁶	95 Am (243) -25-8-2 ⁺³ ⁺⁴ ⁺⁵ ⁺⁶	96 Cm (247) -25-9-2 ⁺³	97 Bk (247) -27-8-2 ⁺³ ⁺⁴	98 Cf (251) -28-8-2 ⁺³	99 Es (252) -29-8-2 ⁺³	100 Fm (257) -30-8-2 ⁺³	101 Md (258) -31-8-2 ⁺² ⁺³	102 No (259) -32-8-2 ⁺² ⁺³	103 Lr (262) -32-8-8 ⁺³	-O-P-Q														

Logam padat Non-logam padat Cair Gas

Pengantar: Tinjauan Matematika dan Fisika

Selamat datang dalam "Dasar-Dasar Kimia Fisika"! Kami benar-benar memiliki sebuah tantangan di sini! Berdasarkan persyaratan American Chemical Society yang terbaru, kimia fisik hanya perlu diberikan dalam satu semester untuk program S1 kimia, meskipun semester kedua kimia fisik tersedia sebagai mata kuliah pilihan. Dalam pendidikan kimia telah lama terjadi pemisahan antara mahasiswa yang menghindari matematika dan mereka yang menyukai aspek kuantitatif yang merupakan jembatan antara ilmu kimia dan ilmu fisika. Hal ini tidak hanya menghambat para siswa yang mungkin akan melanjutkan penelitian, tetapi juga merupakan suatu dampak sebuah tradisi para ahli kimia fisik yang tenggelam dalam permasalahan esoterik. Keadaannya yang kita hadapi sekarang adalah fakultas kimia fisik harus lebih berusaha mempopulerkan bidang kimia fisik tanpa menurunkan tingkat kesulitannya menggunakan metode pengajaran yang menyenangkan! Banyak aplikasi ilmu kimia fisik yang telah dilakukan yang model matematikanya telah dikembangkan hingga titik dengan penyelesaian yang jelas dan dapat dibandingkan dengan hasil eksperimental dengan rasa kagum terhadap tingkat pemahaman dunia molekuler yang benar-benar menakjubkan! Dalam buku ini kami menyediakan metode menghafal dan analogi-analogi lain untuk membawakan prinsip-prinsip kimia yang difokuskan terhadap pembahasan menggunakan kalkulus untuk topik "esensial" kimia fisik dalam satu semester, disertai dengan materi yang cukup agar dapat melanjutkan pembahasan topik lain yang lebih lanjut pada semester pilihan. Memberikan topik-topik dasar kimia fisik dalam satu semester merupakan "*Mission Impossible*" sehingga sikap kita terhadap hal ini adalah "*Just the facts, Jack!*". Apabila terdapat empat cara dalam menjelaskan suatu materi, kami hanya akan menggunakan satu cara saja yang paling jitu, namun kami akan menjabarkan langkah-langkah matematikanya sehingga satu cara tersebut menjadi sangat mudah dipahami. Hal tersebut akan memberikan pembahasan yang dipersingkat, tetapi dengan kedalaman materi matematis yang cukup, mahasiswa yang tertarik dapat melanjutkan ke topik yang lebih lanjut dengan pengetahuan dasar yang baik.

Walaupun dewasa ini kami harus memberikan cakupan topik yang lebih luas, kami tetap ingin mencapai tingkat kejelasan bagi mahasiswa S1 seperti pada yang dianggap sebagai mahakarya dalam pendidikan yang disusun oleh G. S. Rushbrooke, yaitu *Introduction to Statistical Mechanics*, Oxford Press, London, 1962; hanya mencantumkan materi-materi yang penting, persamaan-persamaan utama, dan beberapa soal-soal pada akhir setiap babnya. Harapan kami adalah seluruh siswa yang mengikuti buku ini dengan mengerjakan latihan soal-soalnya dapat memperoleh hasil yang baik pada ujian akhir semester atau kelas lanjutan lainnya. Kami tidak dapat memberikan seluruh topik dalam satu semester, tetapi kami dapat memberikan pengetahuan dasar yang baik dengan partisipasi aktif mahasiswa. Setelah topik yang benar-benar esensial yang diberikan pada semester pertama, kami juga akan memasukkan topik lanjutan untuk mata kuliah pilihan pada semester kedua yang umumnya diberikan dalam kelas kimia fisik wajib selama dua semester, yang lebih rinci dengan tingkat kecepatan yang lebih santai. Di samping itu, kami tetap perlu membekali mahasiswa dengan pengetahuan spektroskopi pada semester pertama karena ada kemungkinan mereka tidak mengambil mata kuliah pilihan di semester kedua dan topik-topik modern saat ini sangat bergantung dengan spektroskopi! Saya sebelumnya berkata kami memiliki tantangan dalam hal ini, bukan? Sebagai tambahan, beberapa orang yang sensitif berkata kepada saya bahwa saya seharusnya tidak perlu menggunakan huruf kapital dalam menekankan suatu kata karena pada zaman sekarang ini hal tersebut menandakan berteriak. NAMUN, dalam kuliah, saya sering menekankan suatu kata lebih kencang dari orang lain untuk membangunkan siswa yang duduk di barisan belakang kelas! Hal semacam ini tidaklah bermaksud kasar, tetapi hanya gaya saya dalam menjaga perhatian kelas!

TINJAUAN MATEMATIKA DAN FISIKA YANG PENTING

Jika Anda melihat sekilas isi buku ini, Anda akan memikirkan berapa jumlah dan tingkat pernyataan matematika yang terdapat dalam buku ini. Anda sepatutnya memberikan kesempatan pada buku ini karena buku ini disusun berdasarkan pengalaman selama 30 tahun mengajar siswa-siswa seperti Anda yang mungkin telah menjual buku ajar kalkulus dan yang berpikir mengapa Anda harus mengambil kelas kalkulus. Kemungkinan besar Anda telah menyelesaikan satu atau dua kelas kimia organik yang menyajikan sedikit perhitungan matematika, tetapi melibatkan banyak proses pemahaman. Pendekatan yang diberikan dalam buku ini adalah dengan menggunakan kemampuan membayangkan Anda dalam mempelajari ilmu kimia untuk menstimulasi pikiran Anda menggunakan beberapa contoh pada suatu tingkat dua semester kalkulus meskipun Anda mungkin hanya mendapat satu semester kalkulus! Kami akan menunjukkan penjabaran matematika (*calculus nuggets*) soal-soal pilihan untuk memberikan pendalaman materi dalam beberapa aspek, tetapi Anda harus menjalankan tugas Anda! Penulis dulu mendapatkan nilai D- pada seperempat pertama kelas kimia organik pada sekolah musim panas dengan bersantai di tempat tidur gantung dan hanya membaca catatan-catatan di kelas. Namun, pada seperempat kedua dan ketiga, penulis memperoleh nilai A karena penulis menuliskan setiap reaksi kimia lebih dari 20 kali! Jadi, sangat penting bagi Anda untuk menggunakan pensil dan kertas serta menyalin ulang contoh-contoh dan pembuktian yang terdapat dalam buku ini. Apakah Anda berharap dapat belajar berenang dengan membaca sebuah buku atau mempelajari suatu lemparan "foul" bola basket dengan membaca mengenai hal tersebut? Penulis sangatlah yakin bahwa aktivitas dalam menuliskan persamaan-persamaan dengan mata dan tangan merupakan cara yang tepat dalam mempelajari kimia fisika serta kimia organik. Jika Anda hanya membaca dan memberikan tanda saja pada bagian-bagian penting dalam buku ini layaknya buku pelajaran sejarah maka Anda sudah berada dalam masalah. Namun, jika Anda mengikutinya dengan menulis dan mengerjakan latihannya, Anda akan terkejut bahwa melatih otak Anda dengan persamaan yang rinci akan meningkatkan kepercayaan diri Anda pada apa yang dapat Anda lakukan dengan dasar pengetahuan matematika yang minimum! Pendekatan seperti ini telah berhasil pada wanita-wanita muda yang kurang percaya diri serta atlet-atlet pria, dan hasilnya selalu memberikan efek moral yang sangat baik dalam kelas untuk benar-benar "bersenang-senang" dengan kimia fisika!

Halangan terbesar dalam mempelajari kimia fisik adalah kurangnya kemampuan matematika baik dalam kalkulus maupun hanya kompetensi dasar. Secara keseluruhan, bahasa yang digunakan dalam seluruh ilmu fisik adalah matematika! Sangatlah menakutkan apabila Anda memeriksa artikel-artikel jurnal dari Cina, Rusia, Turki, Perancis, Jerman, atau Inggris, semua tabel numerik dan persamaan-persamaannya sama! Kenyataannya, kami akan memulai perlahan-lahan dengan contoh-contoh soal kalkulus, tetapi bahasa sesungguhnya dalam pelatihan ini adalah "Kalkulus"! Penulis telah mengajarkan materi ini kepada ratusan mahasiswa dari seluruh dunia yang menggunakan bahasa Inggris sebagai bahasa kedua atau ketiga mereka. Pelatihan ini bukanlah tentang pelajaran sejarah ilmu pengetahuan; kami ingin membentuk hubungan matematika dalam pikiran Anda. Bahasa lazim yang digunakan sesungguhnya adalah Kalkulus pada suatu tingkat dua semester mengenai topik tersebut. Persyaratan untuk menggunakan buku ini adalah telah mengikuti setidaknya satu semester kalkulus dan sekiranya pernah berhadapan dengan trigonometri. Hal tersebut menunjukkan bahwa Anda mengetahui konsep dasar kalkulus dan mempunyai pengalaman dengan turunan, tetapi Anda mungkin saja belum pernah bekerja dengan integral atau tentunya integral dengan lebih dari satu variabel. Hal tersebut dapat menjadi permasalahan dalam pembelajaran ini sehingga bab "Pengantar" ini harus dipelajari atau diberikan dalam kelas sebelum bab pertama yang "sebenarnya". Pengajar Anda diharapkan memberikan satu atau dua kali pertemuan pada minggu pertama untuk topik pengenalan ini, tetapi jika pengajar Anda tidak memberikan di kelas, jalan terbaiknya adalah dengan mempelajarinya sendiri. Kita hanya perlu melewati penghalang pertama dengan mempelajari ulang turunan dan kemudian memperluas pengetahuan mengenai integral analitik (kebalikan dari turunan) melalui cara singkat yang akan memberikan kemungkinan untuk mendapat nilai A dalam kimia fisik! Selama proses berjalan, kita juga dapat mempelajari kembali beberapa topik utama dari fisika tahun kedua, yang merupakan persyaratan dasar dan memperkenalkan penggunaan turunan parsial, yang akan BANYAK kita gunakan dalam termodinamik!

Mari kita mulai dengan sebuah tinjauan ulang mengenai turunan. Untuk penggunaan selanjutnya di masa depan, perlu dipahami bahwa baik dx maupun dy secara individual merupakan kuantitas kecil yang dapat dimanipulasi menggunakan aljabar dan turunan merupakan kasus limit untuk rasio dua kuantitas dalam limit takterhingga!

$$\frac{dy}{dx} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta y}{\Delta x} \right) = \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{y(x+h) - y(x)}{h} \right)$$

Perhatikan penggunaan tanda “*super equal*” dengan garis tiga, yang mengindikasikan definisi suatu keadaan daripada nilai setara kedua pernyataan.

Contoh: Misalkan $y = x^2$, kita akan mendapatkan (seperti yang diperkirakan)

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{(x+h)^2 - x^2}{h} \right] = \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{x^2 + 2xh + h^2 - x^2}{h} \right] = \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{2xh + h^2}{h} \right] = 2x.$$

Persamaan ini dapat digeneralisasi menggunakan ekspansi binomial $(x+h)^n$. $(x+h)^n = x^n + nhx^{(n-1)} + \dots + h^n$ sehingga semua kondisi h^2 atau yang lebih tinggi akan menjadi nol dan pada nilai turunan seluruh variabel untuk pangkat integral n , **TURUN KE BAWAH, MENINGGALKAN $(n-1)$** sebagai faktor eksponensialnya! Hanya itulah yang perlu kita ketahui untuk turunan polinomial sederhana! Jadi, kita memiliki rumus umum yang sederhana tetapi kuat: diketahui $y = x^n$, kita dengan segera dapat menulis rumus yang mudah diingat sebagai

$$\left(\frac{dx^n}{dx} \right) = nx^{(n-1)}.$$

Cara ini mungkin terlihat tidak formal untuk mengingat proses ini, tetapi dalam hal efisiensi pikiran, hal ini akan berhasil dan kami akan mencari jalan pintas lain untuk operasi matematika. (Hidup ini singkat dan kita masih memiliki banyak persamaan matematika yang belum dipelajari!)

Turunan istimewa lain yang akan banyak kita gunakan meliputi turunan fungsi eksponensial basis “ e ”. Notasi “ e ” diimplementasikan oleh seorang matematikawan bernama Napier pada 1618, dan dikembangkan lebih lanjut oleh Bernoulli, dan disebut dengan “ e ” oleh Euler pada 1727. Notasi tersebut merupakan angka irasional seperti π , tetapi untuk tujuan pembelajaran kita, kita dapat menggunakan perkiraan angka pada kalkulator sebagai

$$e \cong 2,7 \ 1828 \ 1828 \ 45 \ 90 \ 45 \ 23536\dots$$

Bagi mereka yang tertarik pada fakta ilmiah, e dapat diingat sebagai kira-kira 2,7 diikuti dengan angka 1828, 1828 lagi, dan kemudian 45, 90, dan 45, tetapi biasanya Anda hanya perlu memasukan e^1 pada kalkukator untuk memverifikasi perkiraan angka tersebut. Bernaoulli bermaksud melakukan pengujian terhadap konstanta itu menggunakan formula

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n} \right)^n,$$

dan Anda dapat dengan mudah memeriksa beberapa angka pertama melalui kalkulator. Napier menemukan bahwa hanya satu basis yang menuju kepada sebuah fungsi eksponensial yang memiliki grafik fungsi dengan properti yang SEMUA turunan-turunan fungsi tersebut (terutama turunan pertama) memiliki nilai yang sama untuk setiap titik pada grafik sebagaimana nilai fungsi itu sendiri!

$$\left(\frac{de^x}{dx} \right) = e^x, \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{de^x}{dx} \right) = e^x, \quad \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{de^x}{dx} \right) \right] = e^x, \quad \text{dan} \quad \left(\frac{d}{dx} \right)^n e^x = e^x \text{ untuk setiap } n.$$

Hal itu sendiri hanyalah sebuah fakta yang mendalam, tetapi yang paling penting bagi kita adalah kesamaan terhadap formula polinomial di atas ketika faktor eksponensialnya “turun ke bawah”.

$$\frac{d}{dx}(e^{ax}) = ae^{ax}.$$

Pembuktian turunan ini sedikit rumit, tetapi untuk tujuan pembelajaran, kita dapat menghafalkannya. Memperkenalkan konsep ATURAN BERANTAI untuk turunan fungsi sudah merupakan keharusan di sini, yang akan mengubah fungsi variabel-variabel, contohnya ketika $u = ax$ dalam $e^u = e^{ax}$. Kemudian kita harus mengambil turunannya menjadi u dan turunan berantai u menjadi x , sehingga kita memperoleh:

$$\frac{de^u}{dx} = \frac{de^{ax}}{dx} = \frac{de^u}{du} \frac{du}{dx} = ae^{ax}.$$

Perhatikanlah bahwa penggunaan aturan berantai menghasilkan rasio $\left(\frac{d}{du}\right)\left(\frac{du}{dx}\right) = \frac{d}{dx}$.

Sekarang pertimbangkan kasus ketika kita dapat memperkenalkan formula lain yang mungkin saja akan dijumpai ataupun tidak pada satu semester kelas kalkulus untuk ekspansi Taylor seluruh fungsi (x) pada kondisi semua turunannya seperti yang diterapkan pada kasus ini menjadi e^x . Ekspansi Taylor sudah sepatutnya disebutkan dalam bagian awal bab ini karena nantinya, kita mungkin akan membutuhkannya untuk memperkirakan hasilnya ketika nilai x kecil. Formula umum ekspansi Taylor adalah

$$f(x) = f(0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \left[\left(\frac{d}{dx} \right)^n f(x) \right]_{x=0}, \quad \text{maka} \quad e^x \cong 1 + x + \left(\frac{x^2}{2} \right) + \left(\frac{x^3}{3!} \right) + \left(\frac{x^4}{4!} \right) + \dots$$

Catatlah untuk referensi di kemudian hari, dalam setiap kasus limit yang melibatkan e^x yang dibandingkan dengan setiap fungsi x^n , e^x akan mendominasi karena e^x terdiri dari setiap pemangkatan x dan pangkat lainnya yang lebih besar; e^x akan selalu “mengalahkan” setiap pemangkatan x dalam kasus limit. Hal tersebut adalah sebuah contoh pembuktian yang menjemukan mengenai sesuatu yang dapat Anda ingat dengan mudah bahwa ketika x bernilai kecil, hal tersebut dapat dilihat dari ekspansi seri dengan hanya dua kondisi yang dibutuhkan sehingga kita dapat sering menggunakan: $e^x \cong 1 + x$, ketika ($x \ll 1$).

Selanjutnya, kita menggunakan $n!$ yang ke depannya juga akan sangat berguna; yang disebut dengan “faktor- n ” dan didefinisikan sebagai $n! \equiv 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6, \dots, n$, inilah produk integer berturut-turut hingga sejumlah n . Penggunaan notasi faktorial akan sering dijumpai pada buku ini dan harus dipahami bahwa notasi tersebut adalah bentuk yang tepat dalam merepresentasikan apa yang mungkin merupakan rentetan produk integer yang sangat besar. Banyak kalkulator yang harganya tidak mahal sekalipun memiliki tombol khusus $n!$ Jadi, cobalah cari tahu sejauh mana batas kalkulator Anda dan Anda mungkin akan memperoleh angka yang sangat banyak hingga 69 digit! Bersiaplah untuk memperluas imajinasi Anda nantinya untuk menggunakan angka faktorial sebesar angka Avogadro! Nantinya kita akan menjumpai sebuah angka perkiraan yang bagus untuk nilai faktor yang besar dan angka perkiraan Stirling akan dibahas pada bab selanjutnya.

Hal selanjutnya yang akan kita tinjau ulang adalah kita akan sering menggunakan turunan suatu fungsi, yang merupakan produk beberapa fungsi sehingga kita perlu meninjau turunan suatu produk.

$$\text{Diketahui: } y = U(x)V(x), \text{ maka } \frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx}(UV) = U \left(\frac{dV}{dx} \right) + V \left(\frac{dU}{dx} \right).$$

Prinsip ini dapat juga dipergunakan untuk produk-produk ganda.

Selanjutnya, kita perlu memperhatikan kasus *quotient*. Saya lebih memilih menggunakan konsep “turun ke bawah” yang diterapkan untuk pangkat negatif.

Diketahui: $y = \left(\frac{U(x)}{V(x)}\right)$, maka $\frac{d}{dx}\left(\frac{U(x)}{V(x)}\right) = \frac{d}{dx}(UV^{-1}) = (V^{-1})\left(\frac{dU}{dx}\right) + U(-1)(V^{-2})\left(\frac{dV}{dx}\right)$.

Bentuk ini ekuivalen dengan bentuk yang umumnya terdapat dalam buku kalkulus jika pernyataan terakhir dikalikan dengan (V/V) untuk memperoleh bentuk seperti $\frac{d}{dx}\left(\frac{U}{V}\right) = \left[\frac{V(dU/dx) - U(dV/dx)}{V^2}\right]$.

Latihan ini ditunjukkan untuk mengilustrasikan contoh yang lain:

$$\frac{d}{dx}\left[\frac{1}{x^n}\right] = \frac{d}{dx}[x^{-n}] = (-n)[x^{-(n+1)}] \text{ sehingga } \frac{d}{dx}[1/x^3] = (-3)(x^{-4}) = -3/x^4.$$

Sekarang kita perlu memasuki bentuk integrasi yang mungkin baru bagi Anda. Pada dasarnya, integral adalah kebalikan operasi turunan sehingga saat Anda bayangkan langkah-langkahnya dalam pikiran Anda, katakanlah pada diri Anda sendiri, fungsi apakah yang turunan pertamanya merupakan fungsi integrannya, fungsi dalam tanda integral? Integral dasar terdapat dua jenis, *integral tertentu*, yang dievaluasi antara dua nilai limit argumen tertentu dan menghasilkan nilai numerik tertentu. Sebuah jenis integral yang lebih umum adalah *integral tak tentu*, yang menghasilkan suatu fungsi yang turunannya merupakan fungsi integran dalam rumus integralnya, *tetapi* (!) karena turunan suatu konstanta bernilai nol, beberapa angka konstan suatu fungsi integral mungkin saja muncul, yang mungkin membutuhkan beberapa informasi tambahan *boundary condition* untuk dievaluasi.

Integral tertentu: $\int_a^b f(x)dx = g(b) - g(a)$, dengan $\frac{dg(x)}{dx} = f(x)$ dan kita perhatikan bahwa orde limit menyiratkan $g(\text{upper}) - g(\text{lower})$. Perhatikan juga bahwa dalam satu variabel, integral adalah suatu *area* yang merupakan produk nilai geser suatu fungsi dengan irisan kecil dx . Pada beberapa kasus, integral tertentu dapat diperkirakan dengan memplotkan fungsi integral terhadap x , memotong dan mengukur area di bawah kurva antara limit serta membandingkan dengan besar area persegi pada gambar yang diketahui nilainya. Mendapatkan akurasi 1% menggunakan metode pengukuran gambar ini merupakan hal yang relatif mudah karena para ahli kimia dapat mencapai keseimbangan yang sangat akurat.

Integral tak tentu: $\int f(x)dx = g(x) + C$, dengan $\frac{dg(x)}{dx} = f(x)$ dan C adalah konstanta yang belum diketahui nilainya. Untuk soal latihan di rumah, suatu integral tak tentu dinyatakan tidak benar kecuali jika terdapat nilai $+C$.

Contoh: $\int x^n dx = \frac{x^{(n+1)}}{(n+1)} + C$ dan $\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a} + C$.

Kita dapat membahas kasus yang penting namun lebih rumit yang akan kita gunakan untuk menjustifikasi formula yang hanya kita ingat selanjutnya, tetapi kita juga harus mengenal suatu proses yang disebut *pengintegralan bagian demi bagian*, yang akan menggunakan integral tertentu. Anggaplah bahwa integral merupakan proses kebalikan aturan produk turunan. Sederhananya kita mengemas suatu proses integral tertentu dengan formula aturan produk, kemudian kita kerjakan integral tertentunya satu demi satu pada kedua sisi persamaan produk dan menggunakan limit yang sama pada semua pernyataan. Catatlah bahwa $d(UV) = U dV + V dU$ tidak mempunyai penyebut dx . Bentuk turunan yang hanya memiliki pembilang saja ini disebut sebagai "diferensial" dan valid untuk variabel apapun yang terdapat pada penyebut. Konsep ini sering digunakan dalam termodinamika.

$$\int_a^b d(UV) = \int_a^b U dV + \int_a^b V dU, \text{ kemudian } \int_a^b U dV = \int_a^b d(UV) - \int_a^b V dU.$$

Trik formal yang sederhana ini dapat digunakan melalui cara yang panjang untuk mengevaluasi integral tertentu, yang tidak dapat diintegrasikan dalam satu tahap saja. Proses ini mungkin terkesan membingungkan pada awalnya, tetapi masih dapat dipelajari. Bagaimanapun juga, masih ada permasalahan ketika proses

dapat digunakan untuk mengingatkan kita terhadap suatu kondisi yang tetap konstan. *Mempelajari cara memverbalisasi turunan parsial untuk menjelaskan makna fisiknya merupakan hal yang penting.* Sebagai contoh, $\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{V,T}$ dapat dibaca sebagai "perubahan nilai P dengan perubahan mol ketika volume dan suhunya dipertahankan tetap konstan". Mahasiswa seharusnya mendapatkan lebih banyak makna jika turunan parsial diverbalisasi, tetapi strateginya adalah untuk menggunakan kuantitas yang dapat dihitung dan kemudian kita menggunakan matematika untuk memanipulasi kuantitas tersebut sehingga dapat menuntun kepada informasi baru.

Terdapat dua kuantitas fisika yang dapat diukur pada laboratorium, yang dapat ditabulasikan dalam bermacam-macam buku cetak dan digunakan dalam beberapa cara untuk menyederhanakan persamaan-persamaan lain.

Koefisien ekspansi termal isobarik: $\alpha \equiv \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Ingatlah bahwa "isobarik" berarti P bernilai konstan.

Di sini kita perhatikan bahwa hal tersebut menunjukkan berapa jumlah volume yang berubah dengan suhu yang berubah juga sementara tekanan dipertahankan tetap. Untuk membuat perhitungan terlepas dari jumlah, kita bagi dengan total volume, dan nilainya berupa angka positif. Untuk padatan dan cairan, nilainya biasanya berupa nilai numerik yang kecil (dengan satuan), tetapi nilai tersebut dapat bernilai besar untuk material gas.

$$\alpha = \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{nR}{P}\right) = \left(\frac{1}{T}\right)$$

Koefisien kompresibilitas isothermal: $\beta \equiv \left(\frac{-1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Ingatlah bahwa "isothermal" berarti T bernilai konstan.

Nilai β perlu diperhatikan karena kebanyakan zat terkompresi ketika tekanan meningkat sehingga jumlah zat tersebut bernilai negatif karena volume berubah ketika tekanan meningkat. Dengan demikian, nilai tersebut terdefiniskan negatif sehingga nilai yang tertabulasi positif. Dengan kata lain, fenomena fisika yang terjadi adalah kebanyakan zat akan terkompresi menjadi volume yang lebih kecil ketika tekanannya meningkat.

Ingatlah kembali bahwa di alam, variabel (P, V, T) (tampak) *independen/bebas* terhadap satu sama lain untuk sejumlah n gas. Dengan begitu, kita dapat memplot ketiga variabel pada sumbu (x, y, z) . Sebuah *aturan siklik* yang dapat digunakan diperoleh dari gagasan dan cara-cara menggunakan kuantitas diferensial. Walaupun kita dapat memplot variabel bebas pada suatu sumbu, sebenarnya mungkin terdapat *fungsi keadaan* yang menghubungkan variabel-variabel tersebut dalam beberapa cara terikat. Pada kasus sejumlah gas ideal (P, V, T) , persamaan gas ideal menghubungkan variabel-variabel tersebut, tetapi kita dapat menjelaskan secara luas hanya dengan menggunakan deksripsi verbal koordinat (x, y, z) .

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Persamaan ini merupakan suatu diferensial umum yang dapat dibaca sebagai "perubahan nilai z setara dengan seberapa banyak z berubah ketika x berubah, dengan mempertahankan nilai y tetap konstan, dikalikan dengan jumlah perubahan x dan ditambahkan seberapa banyak z berubah ketika y berubah, dengan mempertahankan nilai x tetap konstan, dikalikan dengan jumlah perubahan y ". Mahasiswa hendaknya mencoba untuk membaca makna turunan parsial dan diferensial total sebelum terjun langsung melakukan manipulasi aljabar yang benar, meskipun manipulasi tersebut memungkinkan untuk memperoleh hasil yang baru. Sekarang pikirkanlah bahwa z tetap konstan sehingga $dz = 0$. Hal tersebut akan menuntun kepada suatu hasil baru yang mungkin nanti dapat bermanfaat selanjutnya dan hasil tersebut dapat mengilustrasikan

bagaimana turunan parsial dapat dimanipulasi; Di samping itu, turunan-turunannya sebenarnya merupakan rasio angka-angka yang kecil.

$$\left[0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \right] \text{ mempertahankan } z \text{ bernilai konstan.}$$

Selanjutnya, kita dapat menggunakan aljabar untuk membentuk $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$ dari diferensialnya masing-masing dan memperhatikan bahwa z bernilai konstan. Kemudian $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{dx}{dy} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{dy}{dz} \right)_z$ dengan membagi semuanya dengan dy . Catatlah bahwa pada titik ini d menjadi ∂ sehingga $\left(\frac{dx}{dy} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$ dan tentu saja $\left(\frac{dy}{dy} \right)_z = 1$.

Sekarang kalikan kedua sisi dengan $\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x$ dan susun ulang berdasarkan urutan abjad (x, y, z) (urutan produk dapat diubah) untuk mendapatkan $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$.

Jika kita memplot variabel bebas (P, V, T) pada sumbu (x, y, z) dan berasumsi bahwa terdapat beberapa fungsi keadaan yang menghubungkan variabel-variabel tersebut dalam cara tertentu, kita dapat menggeneralisasikan pembahasan sebelumnya menjadi hubungan siklik yang serupa dalam (P, V, T) sebagai

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1.$$

Pernyataan ini dapat disusun menggunakan α dan β . Dengan begitu, kita dapat menyusun ulang aturan siklik dan mengalikan dengan faktor $\left(\frac{-1/V}{-1/V} \right)$ yang akan melengkapi definisi α dan β untuk mendapatkan

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{-1}{V} \right)}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{-1}{V} \right)} = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Hal tersebut mengilustrasikan manipulasi aljabar yang umum dalam termodinamika. Perhatikanlah bahwa pada kasus ini, kita telah mengasumsikan bahwa terdapat beberapa hubungan yang menyeluruh dalam bentuk fungsi keadaan yang menghubungkan P, V , dan T (untuk nilai mol yang pasti), tetapi fungsi keadaannya tidak perlu ditetapkan selama turunan parsialnya yang bervariasi ada.

Ketika kami memperluas pikiran Anda dengan matematika dasar yang akan dibutuhkan pada topik-topik selanjutnya di buku ini, contoh-contoh ini seharusnya secara singkat memperkenalkan Anda dengan materi yang kita perlukan tanpa perlu menghabiskan dua atau tiga semester kelas matematika lagi. Yang ingin disampaikan di sini adalah metode pengenalan awal yang cepat ini telah terbukti berhasil di kelas selama lebih dari 30 tahun. Sebenarnya, kita tidak punya pilihan lain apabila Anda dibatasi hanya mendapatkan satu semester kelas kalkulus dan kami harus mengajarkan kimia fisik secara jelas dalam satu semester. Dengan menunjukkan aplikasi matematika dalam laboratorium topik yang ingin kita berikan, mahasiswa didapatkan menerima matematika, dan metode ini merupakan metode pembelajaran yang cukup memadai, meskipun mengambil matematika dalam kelas yang berbeda masih diharapkan.

Sekarang kita memiliki topik matematika lain yang akan ditunjukkan, yaitu koordinat kutub bola, yang sering terdapat dalam kimia fisik. Kita akan sering membayangkan ruang tiga dimensi dan menggunakan koordinat kutub bola.

Umpamakan kita ingin menghitung volume suatu kotak persegi panjang ($L \times W \times H$), kita dapat menyusun sebuah integral untuk menghitung volume tersebut sebagai

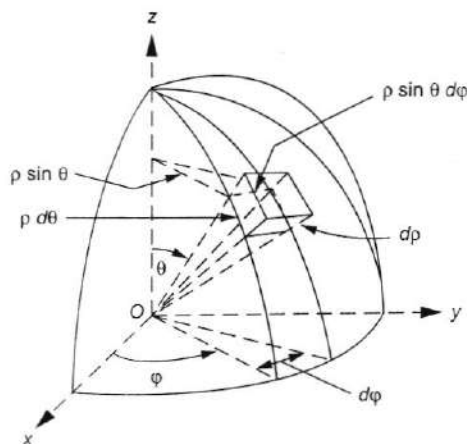
$$V = \int_0^L dx \int_0^W dy \int_0^H dz = [x]_0^L [y]_0^W [z]_0^H = (L-0)(W-0)(H-0) = LWH$$

Namun, ketika kita akan mengerjakan sistem bola, kita harus mengonversi (x, y, z) menjadi kordinat (r, θ, ϕ) . Tampak sekali bahwa $z = r \cos(\theta)$, $x = r \sin(\theta) \cos(\phi)$, dan $y = r \sin(\theta) \sin(\phi)$ jika Anda menggambarkan proyeksi vektor r pada sistem sumbu (x, y, z) . Hal tersebut mudah dilakukan, tetapi mengubah volume elemen menjadi koordinat kutub lebih sulit (Gambar I.1). Hal tersebut sulit untuk divisualisasikan, tetapi Anda hendaknya mampu melihat kubus-kuasi dengan dimensi $(r d\theta)$ sebagai busur pendek yang disebabkan oleh perubahan kecil pada θ dengan r tetap dan vektor seolah-olah adalah lengan derek yang bergerak ke atas atau ke bawah dengan dasar derek pada posisi awal. Kemudian busur kecil lain dapat terbentuk jika lengan derek berayun pada sudut ϕ , tetapi panjang efektif lengan derek pada bidang (x, y) (garis putus-putus) adalah $r \sin(\theta)$ dan ketika terdapat perubahan kecil pada ϕ , panjang busur adalah produknya (radius)(busur) atau $r \sin(\theta)d\phi$. Pada akhirnya, ketebalan kubus-kuasi kecil ini adalah dr dan pada limit takterhingga, kita mendapatkan $r^2 \sin(\theta)drd\theta d\phi$ yang menempati $dx dy dz$. Catatlah bahwa rentang sudut ϕ adalah dari 0 sampai 2π sehingga lengan derek dapat berputar mengelilingi sumbu z , tetapi sudut θ hanya perlu diubah antara 0 dan π ketika dikordinasikan dengan sudut ϕ untuk mencapai koordinat mana pun pada sistem koordinat (x, y, z) awalnya.

Anggaplah bahwa volume bola radius a pada sistem koordinat kutub bola sebagai petunjuk utama.

$$V = \int_0^a r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta = [r^3 / 3]_0^a [\phi]_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta = (2\pi a^3 / 3) \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta.$$

Sekarang pikirkanlah integral melebihi yang melebihi θ yang membingungkan. Kita dapat lihat bahwa $\int_0^\pi \sin(\theta) d\theta = [-\cos(\theta)]_0^\pi = -(-1) - (-1) = 2$ sehingga kita memperoleh $V = 4\pi \left(\frac{a^3}{3}\right)$, yang merupakan rumus yang familier untuk mencari volume bola radius a . Poin utamanya di sini adalah hasil integral melebihi θ dan ϕ . Mohon dicatat sebagai referensi di masa depan bahwa integral yang melebihi sudutnya adalah 4π . Untuk topik-topik selanjutnya di buku, kami tidak ingin mengulangi turunan ini dan saat kami menyebutkan "bola" maka Anda sudah harus secara otomatis berpikir "4π" untuk di atas nilai sudut-sudut. Bagi mahasiswa yang tidak mendapatkan integral tiga dimensi, kami menarik sebuah gambar untuk elemen volume dan suatu jalan pintas dalam pengerjaan sistem bola untuk di masa mendatang.



GAMBAR I.1 Elemen volume pada koordinat kutub bola. (Diadaptasi dari Thomas, G.B., *Calculus and Analytic Geometry*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1953, p. 549.)

[Tiga sekawan yang terdiri seorang biologiawan, ahli statistik, dan ahli kimia fisik, pergi menonton pacuan kuda dan ingin bertaruh pada pemenangnya. Biologiawan berkata bahwa dia ingin tahu makanan apa yang kuda tersebut makan untuk sarapan, ahli statistik ingin tahu bagaimana kuda-kuda pacu tersebut menyelesaikan pertandingan, tetapi ahli kimia fisik tidak berkata apa-apa dan sesaat terhanyut dalam pikirannya. Akhirnya biologiawan bertanya apakah yang sedang ahli kimia fisik itu pikirkan dan ahli kimia fisik menjawab, "Pertama, kamu asumsikan bahwa kuda itu berupa bola..."]

Saat ini Anda mungkin membutuhkan lebih banyak humor-humor selain "candaan kuda berbentuk bola" sehingga masih terdapat satu jenis integral lagi yang akan kita butuhkan yang berhubungan dengan konstanta Napier-Bernoulli-Euler e . Asumsikan Anda telah menemukan buku kalkulus milik Anda, sekarang

Anda hendaknya langsung mencari rumus logaritma asli dan menemukan integral: $\int \frac{dx}{x} = \ln(x) + C$.

Metoda penghafal untuk integral ini adalah dengan menyusun variabel tersebut sebagai $x = \text{kabin}$ sehingga kita memperoleh rumus yang mudah untuk diingat:

$$\int \frac{d(\text{kabin})}{\text{kabin}} = \ln(\text{kabin}) + \text{"sea"} = \text{A boat?} = \text{Noah's Ark?}$$

Mungkinkah cara menghafal yang disertai humor seperti itu akan membantu Anda nanti ketika kita sering berhadapan dengan integral ini?

TINJAUAN SINGKAT TENTANG ALJABAR VEKTOR/KALKULUS

Kita harus meninjau ulang beberapa pengetahuan dasar mengenai vektor karena topik ini berkaitan dengan "produk titik" suatu vektor kecepatan. Vektor unit titik $(\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$ mengarah pada arah (x, y, z) dan memiliki panjang senilai 1. Kemudian berdasarkan pada ketentuan $\vec{a} \cdot \vec{b} = |a| |b| \cos(\theta_{ab})$, kita punya $\hat{i} \cdot \hat{i} = \hat{j} \cdot \hat{j} = \hat{k} \cdot \hat{k} = 1$ (normal) sebagaimana dengan $\hat{i} \cdot \hat{j} = \hat{i} \cdot \hat{k} = \hat{j} \cdot \hat{k} = 0$ (orthogonal mutual). Titik $(\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$ adalah bangun balok untuk vektor pada ruang tiga dimensi dan *rangkaian dasar ortonormal* untuk ruang (x, y, z) . Kita akan membutuhkan konsep sebuah "rangkai dasar" selanjutnya sebagai cara untuk menggunakan komponen dalam membangun sebuah kombinasi linier dan "orthonormalitas" dapat memberikan langkah-langkah yang lebih singkat. Kita khususnya membutuhkan konsep *memproyeksikan* sebuah komponen di luar kombinasi linier. Misalkan saja kita punya $\vec{v} = a\hat{i} + b\hat{j} + c\hat{k}$ dan kita ingin mengetahui bagian mana atau seberapa banyak bagian \hat{j} vektor tersebut. Kita dapat mengambil produk titik komponen yang kita inginkan dengan kombinasi linier untuk memperoleh

$$\hat{j} \cdot \vec{v} = \hat{j} \cdot (a\hat{i} + b\hat{j} + c\hat{k}) = 0 + b + 0$$

menggunakan ortonormalitas $(\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$.

Konsep tersebut sangat penting dalam beberapa aplikasi yang akan dijelaskan selanjutnya pada buku ini untuk menyederhanakan konsep spektroskopik yang sangat menjemukan yang melibatkan transformasi. Tahapan tersebut memungkinkan kita untuk menggunakan konsep proyeksi komponen orthonormal tanpa perlu mengerjakan integral yang rumit! Terdapat juga turunan vektor-vektor. Sebuah vektor merupakan suatu unit panjang terhadap suatu arah. Pembacaan speedometer sebuah mobil menunjukkan suatu kecepatan skalar (40 mph), tetapi Anda akan membutuhkan sebuah kompas pada *dashboard* untuk menjelaskan kecepatan sebagai vektor arah (40 mph, barat). Kita juga dapat menentukan sebuah "vektor gradien" arah seperti

$$\vec{\nabla} v \equiv \left(\hat{i} \frac{\partial v}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial v}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial v}{\partial z} \right)$$

Kemudian kita dapat menentukan turunan keduanya sebagai produk titik gradien sebagai

$$\nabla \cdot \nabla v \equiv \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \hat{v} = \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right)$$

Perhatikanlah bahwa hasil yang diperoleh adalah sebuah turunan kedua skalar dalam tiga variabel. Terdapat juga tipe lain vektor produk yang mungkin akan dijumpai ketika kita berhadapan dengan medan magnetik yang biasa disebut produk silang.

$$\vec{a} \times \vec{b} \equiv \begin{pmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{pmatrix} = \hat{i}(a_y b_z - b_y a_z) - \hat{j}(a_x b_z - b_x a_z) + \hat{k}(a_x b_y - b_x a_y)$$

Sebuah produk silang arah yang serupa disebut dengan "curl" terdapat sebagai $\nabla \times \vec{v}$, tetapi kita tidak akan membutuhkannya dalam pembelajaran ini.

TINJAUAN FISIKA KLASIK

Walaupun tinjauan kalkulus yang telah kita berikan seharusnya cukup untuk topik-topik selanjutnya dalam buku ini, kita masih perlu meninjau ulang *ilmu fisika* untuk ruang lingkup kimia fisika. Hukum Newton-II telah banyak digunakan dalam bentuk: $F = ma$, tetapi kita juga perlu mengingatkan kembali bahwa persamaan tersebut adalah persamaan vektor.

$$\vec{F} = m\vec{a}, \text{ dengan } F_x = ma_x, F_y = ma_y, \text{ dan } \vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$$

Dalam satuan: Gaya = Newton dalam mks; dynes dalam cgs.

1 Newton \equiv 1 kg m/s², 1 dyne \equiv 1 g cm/s²

Dalam satuan: Energi \equiv 1 joule = 1 Newton meter, 1 erg \equiv 1 dyne cm (Gambar I.2).

Konversi sederhana: 1 Newton = 10⁵ dyne, 1 joule = 10⁷ erg

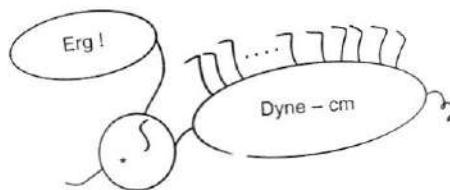
Ingatlah kembali bahwa massa (kg atau g) adalah sebuah sifat instrinsik suatu zat, tetapi berat adalah sebuah gaya pada planet Bumi (di sini ada berencana untuk liburan ke planet lain?) menggunakan percepatan gravitasi yang diukur terhadap Bumi (yang merupakan nilai rata-rata karena Bumi tidak benar-benar bundar), jadi daripada menggunakan $F = ma$, kita menggunakan $w = mg$ (huruf w kecil untuk *weight*-berat dan W kapital untuk *Work*-usaha) dengan nilai rata-rata g yang biasanya ditunjukkan sebagai

$$g = 980 \text{ cm/s}^2 = 9,80 \text{ m/s}^2$$

Konsep yang penting adalah Usaha \equiv (Gaya)(jarak) atau $W = Fd$. Dalam satuan mks, usaha ditunjukkan dalam joule dan untuk satuan cgs dalam erg.

1 joule \equiv 10⁷ erg

["Erg!" adalah kata terakhir "dying centipede", yaitu dyne-cm]



GAMBAR I.2 Kartun humor untuk mengingat satuan energi dalam sistem cgs

Ahli kimia sering menentukan energi kalor dalam kalori.

1 kalori \equiv kalor yang dibutuhkan untuk meningkatkan temperatur 1 cm³ air (1 cc) sebesar 1°C (dari 4°C sampai 5°C). Selanjutnya, kita akan membahas suatu eksperimen yang dilakukan oleh Joule dalam mengkonversi energi kalor menjadi energi mekanik; dia menemukan

1 kalori = 4,184 joule

Di sini kami akan memperkenalkan metode menghafal yang lucu, tetapi sangat bermanfaat. Angka 4,184 adalah angka yang mudah untuk diingat tetapi satuan manakah yang lebih besar? "Suatu kalori setara dengan batu permata (*jewels*) yang banyak!" Penggunaan kata yang serima "permata (*jewels*)" sebagai "joule" menyatakan nilai numerik yang lebih besar untuk satuan kalori sehingga kita dapat mengingat bahwa pada beberapa jumlah absolut energi, satu kalori "setara" (lebih besar daripada) banyak (4,184) joule. Proses menghafal yang terlihat bodoh ini penting untuk mahasiswa dalam mengembangkan perasaan terhadap kuantitas fisik, misalnya 1 cm³ seukuran dengan satu kubus sup kaldu terkondensasi dan 1°C ialah satu per seratus perbedaan suhu antara air es dan air mendidih (pada 1 atmosfer). Membentuk logika satuan fisika dalam perhitungan lebih penting daripada menggunakan angka secara buta pada kalkulator.

$$dW = F_x dx + F_y dy + F_z dz \text{ sehingga kita dapat mengintegrasikan rumus tersebut ke dalam } \int dW = \int F(x) dx$$

Konsep yang juga berkaitan adalah "Daya": Daya \equiv (Usaha/waktu), tetapi satuan tersebut lebih berguna dalam perhitungan elektrik daripada kimia fisik.

Energi dapat berupa "kinetik" atau "potensial". Ingatlah bahwa usaha merupakan energi:

$$W = \int F_x dx = \int m a_x dx = \int m \left(\frac{dv_x}{dt} \right) dx = \int m (dv_x) \left(\frac{dx}{dt} \right) = \int_0^{v_x} m v_x dv_x = m \left(\frac{v_x^2}{2} \right) \equiv T_x$$

sehingga usaha tersebut dapat dinyatakan dalam bentuk T , yang merupakan simbol umum untuk energi kinetik (walaupun Anda mungkin menggunakan "K" pada kelas fisika tahun kedua).

Konsep lainnya yang berguna dalam kebanyakan ruang lingkup kimia fisika adalah konservasi energi. Konsep utama yang sangat berkaitan ialah *gaya merupakan turunan negatif beberapa potensi*. (\Rightarrow bermakna "menyiratkan") $V(x, y, z) \Rightarrow F_x = -\frac{\partial V}{\partial x}$, $F_y = -\frac{\partial V}{\partial y}$ dan $F_z = -\frac{\partial V}{\partial z}$.

Untuk sederhananya, marilah kita perhitungkan komponen x energi.

$$W_x = \int m v_x dv_x = m \int_{v_1}^{v_2} v_x dv_x = \left[\frac{m v_x^2}{2} \right]_{v_1}^{v_2} = T_2 - T_1.$$

Namun, kita juga mengetahui bahwa $W_x = -\int \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) dx = -\int_{V_1}^{V_2} dV = -(V_2 - V_1) = (V_1 - V_2)$.

Kemudian setelah menghitung W_x menggunakan dua cara yang berbeda, kita dapat menyetarakan bentuk kinetik dan potensial usaha dengan $W_x = T_2 - T_1 = V_1 - V_2$.

Selama terdapat potensial yang memiliki turunan negatif dalam bentuk ruang gaya (energi akan berangsur turun!) kita telah mempunyai persamaan: $T_2 + V_2 = T_1 + V_1$.

Hasil penting ini telah memberi tahu kepada kita bahwa energi dapat berubah bentuk, tetapi nilai totalnya tetap sama, itulah *konservasi energi!*

Berikut ini adalah satuan-satuan penting yang akan kita butuhkan, walaupun terkesan acak, tetapi satuan-satuan ini diperlukan:

1 jam = 60 menit = 3.600 detik

1 mil = 5.280 kaki = 1,6093 kilometer = $1,6093 \times 10^5$ cm

1 inci = 2,54 cm

1 pon = 453,6 gram (hanya untuk di Bumi, pon ialah suatu gaya, sedangkan gram adalah massa)

- 1 pon (Avoirdupois, sistem timbangan Inggris) = 16 ons
- F (derajat) = (9/5)C (derajat) + 32 (derajat)
- 1 kalori = 4,184 joule

Hal penting lainnya untuk pecahan atau satuan ialah bahwa $\left(\frac{1}{1/3}\right) = 3$ hanya penyebut suatu penyebut yang dapat dipindahkan posisinya ke atas menjadi pembilang dan hal ini sangat berguna.

PENCARIAN AKAR NEWTON-RAPHSON

Suatu teknik numerik yang terkadang berguna adalah metode pencarian akar Newton-Raphson (Gambar I.3). Konsep dasarnya adalah jika slope sebuah garis/kurva $y = f(x)$ merupakan turunan pertama (dy/dx), kita mungkin dapat mengekstrapolasikan salah satu slopanya kembali ke tempat fungsi tersebut bersilangan $y = 0$. Untuk menggunakan konsep ini, Anda harus menyusun ulang persamaan yang sudah ada sehingga $y(x) = 0$. Dengan demikian, persamaan utamanya adalah

$$x_{n+1} = x_n - \frac{y(x_n)}{\left(\frac{dy(x_n)}{dx}\right)}$$

Marilah kita coba lakukan persamaan tersebut pada bentuk kuadrat yang kita ketahui akarnya: $y(x) = x^2 - x - 6 = (x + 2)(x - 3) = 0$.

Sekarang kita dapat melihat bentuk akarnya adalah $x = -2$ dan $x = +3$. Marilah kita coba dengan memberikan nilai tebakan awal $x = 3,5$.

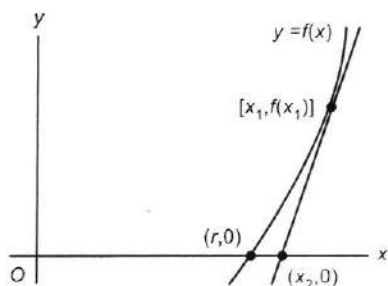
$y(x) = x^2 - x - 6 = 0$ sehingga jadi $\frac{dy}{dx} = 2x - 1$ dan kita memiliki $x_1 = 3,5 - \frac{(3,5)^2 - 3,5 - 6}{2(3,5) - 1} = 3,5 - \frac{2,65}{6} = 3,0583$ dan kemudian $x_2 = 3,0583 - \frac{(3,0583)^2 - 3,0583 - 6}{2(3,0583) - 1} = 3,0583 - \frac{0,29489889}{5,1166}$ yang akan menjadi

$$x_3 = 3,00066 - \frac{(3,00066)^2 - 3,00066 - 6}{2(3,00066) - 1} = 3,00066 - \frac{3,3004356 \times 10^{-3}}{5,00132} = 3,000059287.$$

Apakah sudah cukup mendekati? Baiklah, bagaimana kalau kita memberikan nilai tebakan awal $x = 2,5$?

$$x_1 = 2,5 - \frac{(2,5)^2 - 2,5 - 6}{2(2,5) - 1} = 2,5 - \frac{(-2,25)}{4} = 3,0635,$$

yang kita ketahui akan dibulatkan menjadi 3,0.



GAMBAR I.3 Ilustrasi grafik metode pencarian Newton, akar ialah r . (Diadaptasi dari Thomas, G.B., *Calculus and Analytic Geometry*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1953, p 226.)

Bagaimana jika nilai tebakan $x = -1$?

$$x_1 = -1,0 - \frac{(-1,0)^2 - (-1,0) - 6}{2(-1,0) - 1} = -1,0 - \frac{(-4)}{(-3)} = -2,333333 \text{ sehingga kita ulangi sebagai}$$

$$x_1 = -2,333333 - \frac{(-2,333333)^2 - (-2,333333) - 6}{2(-2,333333) - 1} = -2,333333 - \frac{(1,777776)}{(-5,666666)} = -2,019608$$

dan proses tersebut seperti ini akan dibulatkan menjadi $-2,0$.

Pesan yang tersampaikan di sini adalah metode Newton-Raphson akan dibulatkan mungkin menjadi akar yang paling mendekati jika terdapat lebih dari satu akar. Meskipun demikian, metode ini cukup penting dalam mencari nilai akar fungsi yang rumit. Tentu saja dengan sebuah kalkulator terprogram, proses pengulangan dapat dilakukan secara otomatis dan dibulatkan dengan cepat!

PENINJAUAN ATRAKSI MENDATANG DENGAN JAMINAN!

Bagian ini mengakhiri peninjauan ulang *matematika dan fisika* yang singkat, tetapi intensif yang dibutuhkan untuk topik-topik selanjutnya dalam buku ini, meskipun kita mungkin saja membutuhkan beberapa formula khusus dari waktu ke waktu. Berdasarkan pengalaman kami, tinjauan ulang awal ini adalah rahasia untuk dapat memberikan pembelajaran sepenuhnya mengenai topik-topik pilihan tanpa harus mencampur aduk ruang cakupannya, walaupun kita tetap akan memanfaatkan turunan hubungan lain yang tepat dan paling sederhana. Mahasiswa seharusnya menyadari bahwa kami berusaha memberikan pembelajaran kimia fisik "tingkat universitas" dan tetap membantu mahasiswa yang hanya mendapatkan kalkulus dalam satu semester. Kalkulus semester kedua yang beriringan atau kelas matematika pilihan lainnya sangat dianjurkan untuk semester kedua. Para mahasiswa hendaknya memerhatikan bahwa meskipun pendekatan ini sangat membantu, pengerjaan soal-soal latihan masih sangat dianjurkan! Selanjutnya akan tersedia sejumlah latihan soal dan pengalaman kami telah menunjukkan bahwa aktivitas yang mendadak dalam mengkaji ulang dan memperluas kemampuan kalkulus pada awal pembelajaran benar-benar meningkatkan kepercayaan diri mahasiswa untuk menghadapi topik-topik selanjutnya.

Meskipun memberikan pengajaran yang luas mengenai banyak topik sulit dilakukan dalam satu semester, kita dapat memberikan beberapa topik pilihan pada tingkat universitas untuk membentuk pengetahuan dasar di bidang ilmu pengetahuan lainnya seperti fisika, ilmu forensik, biokimia, kimia anorganik, dan mungkin kimia kuantum pada semester kedua. Mahasiswa harus diyakinkan bahwa buku ini disusun berdasarkan kelas yang telah diberikan pada kelompok mahasiswa dengan rata-rata sepertiga kelas hanya mendapatkan satu semester kalkulus dan tingkat keberhasilan buku ini sangat tinggi! Rahasiannya adalah kita memberikan contoh-contoh kasus yang spesifik dalam buku ini dan latihan soal yang diberikan sama dengan contoh. Penyusunan buku ini di benak penulis adalah dengan menghubungkan masing-masing bab topik kepada sebuah "*calculus nugget*" sebagai cara untuk menguasai topik tersebut. Petunjuk untuk memahami setiap bab adalah dengan mencari "*calculus nugget*". Kami diharapkan dapat mengembangkan kemampuan kalkulus selama pembelajaran ini berlangsung sehingga pembaca/siswa dapat menghadapi topik-topik baru yang akan mereka temui. Kami telah menghindari cakupan tiap topik yang terlalu luas dan memilih kumpulan topik penting yang lebih ringkas. Soal-soal tes terdahulu kami sediakan untuk menunjukkan apa saja yang diharapkan dan beberapa topik utama dijelaskan secara rinci.

Pada semester dua yang mungkin diambil, materi yang lebih modern diambil dari abad kedua puluh satu. Strategi kami dalam semester kedua adalah menginstruksikan mahasiswa untuk dapat menyatukan sebanyak mungkin turunan yang sulit, tetapi *lebih fokus pada kesimpulannya*, rumus akhirnya! Memang benar, kami memberikan detail yang sangat rumit untuk mahasiswa mungkin yang tertarik, tetapi mahasiswa yang pintar akan *fokus pada kesimpulannya*! Sekali lagi, beberapa topik utama diberikan secara rinci, tetapi soal-soal terdahulu diberikan sebagai indikasi apa yang diharapkan untuk dipahami. Semester dua dapat saja berakhir pada Bab 15 atau 16, tetapi materi tambahan disediakan untuk tugas-tugas khusus atau sebagai pilihan pengajarnya. Jika materi ini dipelajari dengan sikap yang positif dan sering berlatih soal, tingkat

keberhasilan pembelajaran yang tinggi dapat diharapkan selama siswa benar-benar belajar. Sekarang, mari kita mulai!

LATIHAN SOAL PENINJAUAN ULANG KALKULUS

1. $\frac{d}{dx} \left(4x^3 + 2x + \left(\frac{3}{x^2} \right) \right) = ?$
2. $\frac{d}{dx} (2e^{-4x} + e^{2x^2} + x^2 e^{-3x}) = ?$
3. $\frac{d}{dx} \left(\frac{x^4}{(x^3 + 2x)} \right) = ?$
4. $\frac{d}{dx} (x^2 e^{-ax^2}) = ?$
5. $\frac{d^2}{dx^2} \left(\sin \left(\frac{n\pi x}{\lambda} \right) \right) = ?$
6. $PV = nRT, \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n} = ?$
7. $PV = nRT, \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} = ?$
8. $\int (x^4 + 2x^3 + 3x) dx = ?$
9. $\int_0^{\infty} 2xe^{-x^2} dx = ?$
10. $\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax} dx = ?$
11. $\int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \left[\left(\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \right) e^{-\alpha r} \right] \left[\left(\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \right) e^{-\alpha r} \right] \sin(\theta) = ?$
12. Hitunglah energi kinetik 5 ons bola kasti yang sedang bergerak pada kecepatan 100 mil/jam dalam joule, erg, dan kalori.
13. Hitunglah kuadrat vektor $\vec{r} = 3\hat{i} + 2\hat{j} + 4\hat{k}$ sebagaimana $\vec{r} \cdot \vec{r}$.
14. Gunakanlah vektor pada soal no. 13 untuk menghitung $\vec{r} \times \vec{r}$.
15. Proyeksikan komponen \hat{j} dari vektor pada Soal 13.

KEPUSTAKAAN

- Ayres, F. and Mendelson, E., *Shaum's Outline of Calculus*, 5th Edn., McGraw-Hill, New York, NY, 2008.
 Thomas, G.B., *Calculus and Analytic Geometry*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1956.
 Widder, D.V., *Advanced Calculus*, 2nd Edn., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1961.

1 Perilaku Gas Ideal dan Gas Nyata

PENDAHULUAN UNTUK “PENGENALAN AWAL KIMIA FISIKA”

Selamat datang di “kimia fisika esensial!” Kita akan mengeksplorasi bagian-bagian bidang ini untuk membangun kepercayaan diri dan pemahaman Anda tentang bidang ilmu interdisipliner ini secara tepat. Pada akhirnya, Anda diharapkan belajar menghargai keindahan konsep yang telah ditemukan sejak tahun 1600-an oleh pahlawan-pahlawan intelektual dan ikut mengagumi efek penemuan-penemuan ini yang meluas ke semua aspek ilmu molekular. Banyak mahasiswa yang telah menyelesaikan mata kuliah ini mengirimkan surat kepada penulis dan menjelaskan bagaimana materi ini membantu mereka dalam mata kuliah biokimia, kimia anorganik, dan praktikum kimia fisika. Untuk mendapatkan manfaat maksimal dari mata kuliah ini, Anda sangat disarankan mempelajari materi Pengantar: Tinjauan Matematika dan Fisika secara mandiri meskipun bahan kuliah dimulai dari Bab 1. Hal tersebut memberikan persiapan yang baik untuk konsep fisika dan matematika yang akan kita jumpai dalam buku ini. Sebenarnya penulis dapat memberi ulasan di akhir buku, tetapi banyak mahasiswa telah meyakinkan penulis bahwa buku ini perlu langsung jelas di awal sehingga pemahaman materi selanjutnya lebih mudah.

Berdasarkan sejarah, masa modern sains dan teknologi dimulai tahun 1600-an dan pengetahuan ilmiah berkembang sangat pesat sejak masa itu meskipun beberapa konsep yang berasal dari Yunani kuno dan banyak perikayasaan Roma hilang antara tahun 500–1600. Karena itu, kita mengawali dengan penelitian gas oleh Sir Robert Boyle (Gambar 1.1). Kita umumnya berasumsi bahwa matematika terapan membedakan sains modern dengan perikayasaan masa pertengahan maka Anda harus mengerti bahwa, dalam setiap kasus, kita akan berusaha menyatukan konsep dengan beberapa persamaan, sering kali dengan menggunakan kalkulus. Karena itu, Anda harus memperhatikan contoh-contoh soal yang ada di dalam bab, mengerjakan soal-soal yang diberikan, dan kemudian mencoba ujian di akhir bab yang biasanya mirip dengan ujian midsemester atau akhir. Anda harus memperhatikan batas waktu yang diberikan dalam ujian ini dan berlatih mengerjakan soal-soalnya sampai Anda dapat menyelesaikan bahan tersebut dalam batas waktu yang diizinkan! Tentu saja, dosen Anda akan memberikan pertanyaan berbeda dalam ujian mata kuliah Anda, tetapi jika Anda dapat mengerjakan contoh ujian ini, Anda sudah siap untuk hampir tiap variasi tipe pertanyaan tersebut. Peralatan apa yang dibutuhkan di sini? Anda membutuhkan kalkulator dengan fungsi khusus, tetapi kalkulator tenaga matahari sederhana seharga \$9 sudah cukup jika mempunyai fungsi $\exp(x)$, $\sin(x)$, $\cos(x)$, $\log(x)$ dan $\ln(x)$ dengan setidaknya delapan angka bermakna dan notasi eksponensial ilmiah. Perlengkapan lainnya adalah otak manusia dan sikap mental “*saya bisa mengerjakan ini!*” yang membuat Anda memberikan waktu dan usaha ke dalam materi ini. Jadi, mari kita mulai!

PENURUNAN FENOMENOLOGIS PERSAMAAN GAS IDEAL

Meskipun teori matematika sering kali berjalan beriringan dengan ilmu fisika, terkadang lebih cepat atau lebih lambat, strategi kuncinya adalah proses yang disebut “pendekatan fenomenologis.” Dalam metode ini, diteliti suatu proses untuk menentukan variabel-variabel dependennya dan kemudian dikembangkan suatu persamaan, yang cocok terhadap jawaban dari masalah tersebut. Sering kali dibutuhkan beberapa data untuk menentukan apakah hasilnya linear, kuadrat, atau beberapa tingkat lebih tinggi terhadap variabel yang diberikan, tetapi kasus hukum gas ideal merupakan titik awal yang sempurna untuk mengilustrasikan metode ini sekaligus memasuki bagian penting termodinamika.

Meskipun kita dapat melantur lagi mengenai konsep awal sains oleh ahli filosofi Yunani kuno, kita akan mulai dengan penjelasan pertama studi kuantitatif yang dapat dihubungkan dengan persamaan matematika.

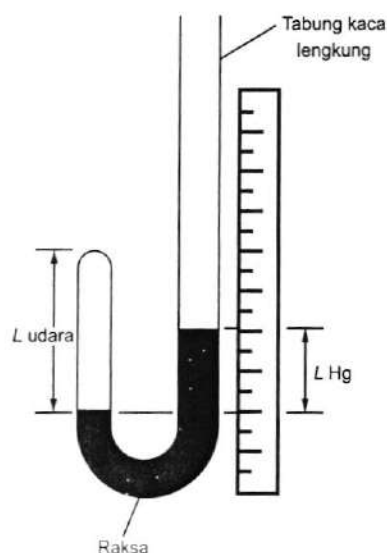


GAMBAR 1.1 Sir Robert Boyle (1627–1691). Ahli kimia dan filosofi alam Inggris yang utamanya dikenal karena percobaannya mengenai gas. Beliau diakui sebagai ahli kimia modern pertama. Beliau adalah anak ke-14 Richard of Cork dari Inggris, tetapi Robert dititipkan ke keluarga Irlandia pada usia muda dan belajar bahasa Irlandia saat kanak-kanak. Beliau kemudian mempunyai tanah di Irlandia, tetapi datang ke Oxford University untuk penelitiannya. Beliau adalah anggota pendiri Royal Society of London. (Atas kebaikan the Chemical Heritage Foundation. The Shannon Portrait of the Hon. Robert Boyle, F. R. S. Lukisan minyak pada kanvas oleh Johann Kerseboom, British, 1689. Fotografi oleh Will Brown.)

Pada tahun 1660, Sir Robert Boyle meneliti gas di Irlandia. Kebanyakan penelitian ilmiah awal dilakukan hanya oleh orang kaya yang mempunyai waktu dan dana untuk melakukan percobaan khusus; saat ini, sebagian besar penelitian tersebut tampaknya sederhana, tetapi pada masa itu dianggap sebagai inovasi. Bayangkan saat ini kita dapat secara rutin membeli tabung kaca dengan ukuran lubang sama dari beberapa perusahaan pemasok bahan kimia. Namun, percobaan Boyle didasarkan pada penggunaan perbedaan ketinggian raksa dalam “tabung-J” sehingga volume “ V ” yang ingin ditelitinya direlasikan dengan ketinggian kolom raksa “ h ” melalui persamaan

$$V = \pi r^2 h$$

Pada Gambar 1.2, kita melihat bahwa dengan mengukur “ h ” dan mengasumsikan jari-jari tabung yang sama, data dapat direlasikan dengan volume “ V ” sampel gas yang terperangkap. Perhatikan bahwa bagian r^2 rumus



GAMBAR 1.2 Skema tabung-J Sir Robert Boyle yang digunakan untuk studi hubungan PV .

akan memberikan cm^2 , sementara " h " memberikan " cm " sehingga menghasilkan satuan volume cm^3 . Karena itu, pengukuran perbedaan tinggi yang bersifat satu dimensi dapat menghasilkan volume hanya jika ada keseragaman ukuran lubang tabung baik dalam satuan inci kubik atau sentimeter kubik. Pada Gambar 1.2, penggaris yang sama dapat digunakan untuk mengukur volume gas terperangkap (diasumsikan bilik gas memiliki permukaan datar) dan perbedaan tinggi raksa. Meskipun gambar ini hanya skema peralatan Boyle, kita telah menangkap ciri kuncinya.

Untuk memahami peralatan yang tampaknya sederhana ini dengan benar, dapatkah Anda membayangkan bagaimana Anda dapat melebur pasir untuk membuat gelas dan membentuknya menjadi tabung dengan ukuran lubang yang sama? Dengan menambah semakin banyak cairan raksa pada ujung sisi kanan tabung "J" yang terbuka, udara yang terperangkap di sisi kiri yang tertutup secara bertahap ditekan. Karena ukuran lubang tabung yang sama, volume " V " udara di ujung yang tertutup dapat dihitung melalui tinggi ruang gelembung udara, sementara perbedaan tinggi raksa di sisi kiri dan kanan memberikan tekanan P pada gas, yang dinyatakan sebagai inci raksa.

"Tabung-J" Boyle adalah alat yang sangat andal, yaitu sederhana dan akurat. Saat ini, alat ini disebut manometer, yaitu alat untuk mengukur tekanan di laboratorium. Pada Gambar 1.2, perbedaan antara dua ketinggian raksa diberikan sebagai "inci raksa," tetapi pada pengukuran modern, termasuk pengukuran tekanan darah dari manset lengan, biasanya diberikan sebagai "mm raksa"; dan 1 atm tekanan udara di bumi distandardisasi sebagai 760 mm raksa pada permukaan laut (karena tekanan bervariasi bergantung pada ketinggian terhadap permukaan laut). Perlu diperhatikan bahwa 1 inci adalah tepat 2,54 cm. Jika Anda pernah menggunakan mobil atau mesin dengan dimensi metrik, Anda akan mengetahui bahwa kunci 13 mm sangat cocok dengan baut ukuran $\frac{1}{2}$ inci, tetapi beberapa kunci yang lain dapat ditukar-tukar. Mesin Ford Pinto 2000 mempunyai baut SAE (Society of Automotive Engineers) di bagian luar, tetapi dimensi metrik di bagian dalam karena dibuat di Jerman. Contoh modern ini menunjukkan bahwa kita harus bisa mengubah data dalam inci, seperti pada data Boyle, menjadi satuan sentimeter. Jika kita menstandarisasi 760 mmHg sebagai 1 atm (bumi), kita juga dapat mengubah tinggi 29 $\frac{11}{16}$ inci Hg menjadi bentuk satuan lain sebagai

$$29 \frac{11}{16} \text{ inci} (25,4 \text{ mm/inci}) = 754,0625 \text{ mm}$$

sehingga

$$754,0625 \text{ mmHg} / (760 \text{ mmHg/atm}) = 0,9921875 \text{ atm}$$

Hal ini menimbulkan masalah yang berkaitan dengan pengukuran eksperimen, yaitu seberapa akurat kita dapat melakukan perhitungan dengan data yang hanya memiliki ketepatan 1/16 inci atau paling baik $\pm 1/32$ inci ($\pm 0,079375$ cm) berdasarkan mata (subjektif) Boyle. Pada dasarnya, semua data eksperimen memiliki ketidakpastian (*uncertainty*) hingga tingkat tertentu. Kita akan menunda penanganan ketidakpastian eksperimen sampai beberapa halaman sehingga kita tidak kehilangan fokus terhadap masalah yang sedang kita hadapi, tetapi kita akan berkata di sini bahwa mengutip nilai di atmosfer sampai tujuh angka bermakna memberikan hasil dengan ketepatan yang artifisial jika data hanya memiliki ketepatan mendekati 1/16 inci (0,156875 cm). Di sini, kita menunjukkan beberapa data aktual dari buku Boyle tahun 1662 "*New Experiments Physico-Mechanical, Touching the Spring of Air, and its Effect...*" Data di Tabel 1.1 menghasilkan pengamatan fenomenologis penting, yaitu bahwa hasil kali tekanan (P) dan volume (V) bersifat konstan! Meskipun ada sedikit variasi pada hasil kali PV , pengamat yang bijaksana dapat melihat bahwa nilai-nilai tersebut hampir konstan sehingga memungkinkan ketidakpastian data mendekati 1/16 inci sehingga Boyle berasumsi bahwa hasil kali adalah konstan. Hal ini menuntun pada bentuk paling sederhana "Hukum Boyle":

$$PV = C_1 = P_1V_1 = C_1 = P_2V_2 \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2$$

sehingga kita mendapatkan

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

TABEL 1.1
Data Boyle mengenai Kebergantungan
Volume Gas terhadap Tekanan Gas

Volume	Tekanan	$P \times V$
48	$29 \frac{2}{16}$	1398
46	$30 \frac{9}{16}$	1406
44	$31 \frac{15}{16}$	1405
42	$33 \frac{8}{16}$	1407
40	$35 \frac{5}{16}$	1413
38	37	1406
36	$39 \frac{4}{16}$	1413
34	$41 \frac{10}{16}$	1415
32	$44 \frac{3}{16}$	1414
30	$47 \frac{1}{16}$	1412
28	$50 \frac{5}{16}$	1409
26	$54 \frac{5}{16}$	1412
24	$58 \frac{13}{16}$	1412
22	$64 \frac{1}{16}$	1409
20	$70 \frac{11}{16}$	1414
18	$77 \frac{14}{16}$	1402
16	$87 \frac{14}{16}$	1406
14	$100 \frac{7}{16}$	1406
12	$117 \frac{9}{16}$	1411

Di sini C_1 adalah konstanta pertama pada penelitian ini. Kita harus mencatat bahwa, pada dasarnya, percobaan Boyle dilakukan pada suhu kamar konstan, tetapi apakah kita mengetahui bahwa suhu dapat memberikan efek? Tidak dari data ini.

Berdasarkan sejarah, terjadi persaingan antara Inggris dan Perancis, yang berdampak pada sains, yaitu pengembangan satuan Inggris yang masih dipakai di Amerika Serikat dan sistem metrik yang dikembangkan di Perancis dan lebih disukai dalam sains modern. Karena itu, merupakan hal yang menarik bahwa penelitian awal oleh Charles mengenai ketergantungan suhu dilanjutkan oleh Gay Lussac beberapa tahun kemudian dan sekarang dikenal sebagai Hukum Charles-Gay Lussac.

HUKUM CHARLES (JACQUES-ALEXANDRE-CÉSAR CHARLES)

Meskipun saat ini balon udara panas adalah hal yang biasa, demonstrasi pertama yang tercatat terjadi pada 5 juni 1783 saat Joseph Montgolfier menggunakan api untuk memompa balon "udara panas" bulat dengan diameter sekitar 30 kaki (9,1 m), yang mengudara sekitar 1,5 mil (2,4 km) sebelum akhirnya turun ke bumi. Berita ini membuat Jacques-Alexandre-César Charles mencoba menduplikasi fenomena ini. Hasilnya, Charles mengamati bahwa volume gas berbanding lurus dengan suhu.

$$V \propto T \quad \text{atau} \quad \frac{V}{T} = C_2$$

Di sini, C_2 adalah konstanta yang berbeda dengan C_1 yang digunakan dalam data Boyle. Prinsip di balik balon udara panas ini adalah udara panas mengembang sehingga massa jenis udara di dalam balon lebih ringan daripada di luar balon sampai ke tingkat keseluruhan "kapal udara" lebih ringan dibandingkan udara sekitarnya sehingga "kapal" tersebut melayang.

Suatu percobaan sederhana yang dapat menghasilkan data presisi diberikan di situs internet Purdue "History of Chemistry," yaitu menggunakan spuit 30 mL untuk mendapatkan pengukuran presisi volume total sampel gas saat suhu dinaikkan dan diukur dengan termometer dalam gas. Volume labu erlenmeyer 100 mL dengan sumbat karet lubang-satu dan termometer dapat diukur dengan menimbang labu, sumbat, dan termometer dalam keadaan "kosong" dan kemudian menimbanginya kembali dalam keadaan terisi air dengan sumbat dan termometer terpasang di tempatnya. Perbedaan massa dibagi massa jenis air pada suhu kamar menghasilkan volume bagian dalam labu. Saat labu telah dikosongkan dan dikeringkan, jarum hipodermik yang terpasang pada spuit presisi 30 mL didorong menembus sumbat karet dengan spuit diatur pada posisi mendekati nol. Kemudian labu dibenamkan dalam penangas es, yang telah dikalibrasi suhunya, dan sumbat dipasang pada leher labu dengan posisi yang sama seperti sebelumnya. Labu dikeluarkan dari penangas es dan volume total (bejana ditambah spuit) dicatat seiring bejana menghangat. Pengereng rambut dapat digunakan untuk memberikan panas pada pembacaan suhu 40° C. Penggunaan spuit presisi adalah cara cerdas untuk memperbaiki percobaan dengan peralatan sederhana. Data yang didapatkan dapat dilihat di situs Purdue seperti pada Tabel 1.2.

Jika kita mengplot data tersebut dan menggunakan cara matematika modern untuk mencocokkan garis "terbaik" pada data yang meminimalkan kuadrat deviasi antara posisi aktual data n dengan garis yang dibuat, kita dapat menggunakan $R^2 \equiv 1 - \frac{\sum_i^n (y_i - f_i)^2}{\sum_i^n (y_i - \bar{y})^2}$ dan $\bar{y} \equiv \frac{\sum_i^n y_i}{n}$ untuk mengevaluasi "kecocokan sesuai" (*goodness of fit*) terhadap garis fungsi $f(x)$ (Gambar 1.3). Nilai numerik R^2 umumnya tersedia dengan menggunakan program Excel untuk komputer pribadi dan $R^2 \rightarrow 1$ untuk kecocokan sempurna pada garis. Dengan menggunakan Excel untuk kesesuaian garis *least-squares* terhadap 9 titik data, kita mendapatkan persamaan $V = 0,3843(T^\circ\text{C}) + 108,85$ dengan nilai R^2 0,9999, yang menunjukkan ketepatan yang sangat baik dengan garis lurus. Dengan mengasumsikan bahwa volume bisa mencapai nol, kita mendapatkan bahwa $V = 0$ pada $-280,6^\circ\text{C}$.

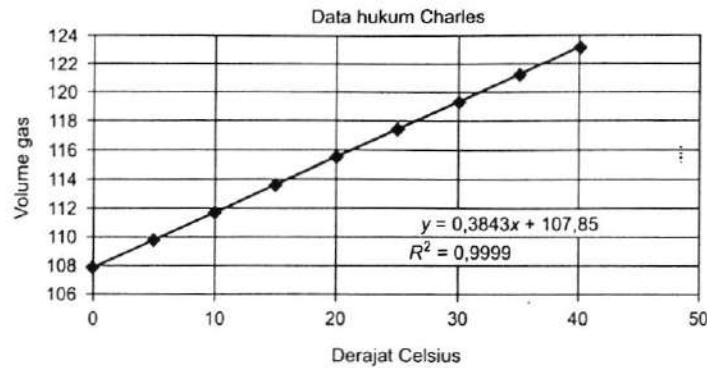
$$V = 0,3843 (T^\circ\text{C}) + 107,85 = \frac{-107,85}{0,3843} = -280,6^\circ\text{C}$$

Ekstrapolasi ke jarak yang sangat jauh tersebut memperbesar kesalahan kecil pada data suhu kamar dan pengukuran saksama selanjutnya menghasilkan nilai $-273,15^\circ\text{C}$. Untuk memastikan hal ini, kita menyisipkan titik baru ke dalam set data $(-273,0)$ dan kembali mengplot data. Kali ini, kita mendapat nilai R^2 yang lebih baik yaitu tepat 1. Karena itu, kita mendapatkan bukti eksperimen bahwa volume suatu gas

TABEL 1.2
Data Hukum Charles

Suhu, °C	Volume gas, mL
0	107,9
5	109,7
10	111,7
15	113,6
20	115,5
25	117,5
30	119,4
35	121,3
40	123,2

Sumber: Purdue University, History of Chemistry, <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/history/boyle.html>



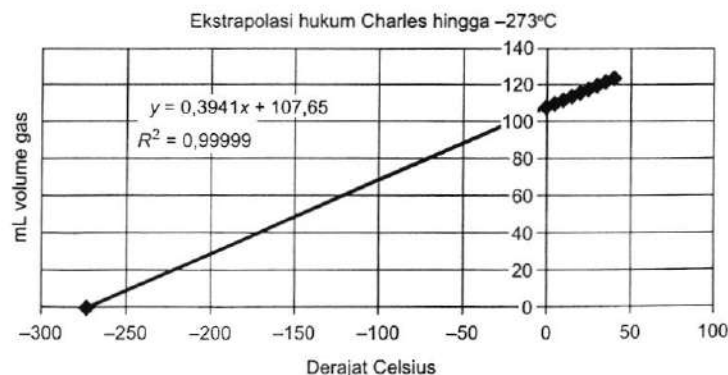
GAMBAR 1.3 Plot data mentah dari percobaan "volume bejana gas." Nilai R^2 sangat bagus.

berbanding lurus terhadap suhu Kelvin, yang disebut hukum Charles (Gambar 1.4). Hasil yang bersangkutan adalah "skala suhu mutlak" dalam derajat Kelvin:

$$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15^{\circ}$$

Bagi kaum puritan, simbol derajat Kelvin seharusnya hanya K tanpa simbol derajat, tetapi hal ini dapat menimbulkan konflik dengan simbol konstanta keseimbangan dan konstanta laju reaksi sehingga di sini kita mengambil tindakan untuk melambangkan suhu Kelvin dengan simbol derajat, yaitu $^{\circ}\text{K}$. Pertanyaan yang sering diajukan mengenai topik ini menunjukkan bahwa penting untuk menekankan bahwa perbedaan dalam suhu Celsius memiliki satuan yang sama dengan perbedaan pada suhu Kelvin. Jika suatu turunan aturan rantai harus terjadi dengan melibatkan perbedaan suhu, $\Delta^{\circ}\text{K} = \Delta^{\circ}\text{C}$; keduanya mempunyai ukuran satuan yang sama! Sementara kita mempelajari fakta sederhana, kita mencatat bahwa 1°C didefinisikan sebagai 1/100 suhu antara air es dan air mendidih (pada 1 atm), seperti yang terjadi pada skala metrik (Perancis), sedangkan Inggris menstandarisasi derajat Fahrenheit sebagai 1/180 jarak temperatur yang sama, tetapi kemudian melengkapinya dengan catatan bahwa suhu yang lebih dingin mungkin terjadi di bawah air es. Dengan menggunakan larutan garam pekat (seperti saat membuat es krim rumahan), skala Fahrenheit asal diatur ke suhu terendah air yang jenuh oleh garam pada sekitar 32° lebih rendah meskipun sekarang kita mengetahui bahwa suhu yang jauh lebih rendah itu juga mungkin. Karena itu, kita mendapatkan

$$^{\circ}\text{F} = \left(\frac{180}{100}\right)^{\circ}\text{C} + 32^{\circ} = \left(\frac{9}{5}\right)^{\circ}\text{C} + 32^{\circ}$$



GAMBAR 1.4 Plot hukum Charles volume terhadap suhu dari data yang sama, tetapi dengan tambahan titik volume nol pada -273°C . Tebakan cerdas ini memperbaiki R^2 menjadi 0,99999. (Data dari <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/history/charleslaw.html>)

Mudah untuk menunjukkan bahwa dua skala temperatur ini memberikan nilai yang sama pada -40° dengan saling menggantikan satu sama lain. Pada skala Fahrenheit, kita melihat bahwa nol mutlak adalah

$$^\circ\text{F} = \left(\frac{9}{5}\right)(-273,15^\circ) + 32^\circ = -459,67^\circ \text{F}$$

Skala Fahrenheit masih digunakan dalam teknik, tetapi pada kimia dan fisika, digunakan skala Celsius bersama dengan suhu mutlak $^\circ\text{K}$.

Sekarang mari kita kombinasikan hukum Boyle dan hukum Charles untuk mengembangkan deskripsi fenomenologis keseluruhan (untuk gas dengan massa tetap). Perhatikan proses dua tahap yang pertama mengubah tekanan gas lalu diikuti dengan perubahan temperatur.

$$P_1 T_1 V_1 \rightarrow P_2 T_1 V_x \rightarrow P_2 T_2 V_2$$

Kemudian dengan hukum Boyle pada temperatur konstan $V_x = \left(\frac{P_1}{P_2}\right) V_1$ lalu gunakan hukum Charles pada tekanan konstan

$$V_2 = V_x \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{P_1}{P_2}\right) V_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Rumus ini menghasilkan persamaan yang sangat berguna untuk gas dengan massa tetap

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Persamaan ini menunjukkan adanya konstanta lain, yaitu C_3 .

$$\frac{PV}{T} = C_3 = nR$$

Sekarang kita mendekati persamaan fenomenologis umum yang mempunyai parameter P , V , T dan mol (n) suatu gas, yang menentukan massa sampel gas. Biasanya persamaan ini diberikan (di kimia sekolah menengah) sebagai

$$PV = nRT$$

Jadi, apakah R ? Sekarang kita sampai pada salah satu kunci perkembangan pada tahun 1876.

Hipotesis Avogadro: Gas-gas yang berbeda dengan volume yang sama pada suhu dan tekanan yang sama mempunyai jumlah molekul yang sama.

Amedeo Avogadro (1776–1856) adalah fisikawan Italia yang mempublikasikan argumen mendasar pada tahun 1811 yang menghubungkan bobot atom dan molekul dengan proporsi tertentu pada senyawa, tetapi era tersebut adalah periode pencarian intelektual oleh kimiawan mengenai arti konsep atom dan molekul. Pada tahun 1856, Stanislao Cannizzaro (1826–1910) mempublikasikan serangkaian catatan yang mengklarifikasi hipotesis Avogadro dan membuat ide ini diterima secara umum dan menjadi konsep mol yang digunakan kimiawan saat ini. Hal yang menarik adalah Avogadro tidak mengetahui angka yang diberi nama sesuai dengan namanya, tetapi dengan menyatakan hipotesisnya dalam istilah jumlah atom/molekul, dia menghindari masalah bahwa gas yang berbeda memiliki bobot molekul yang berbeda. Karena itu, jika kita mengonversikan massa gas ke jumlah mol dengan cara membagi dengan bobot molekul gram M sehingga diperoleh $n = w/M$ yang saat ini disebut jumlah mol dan berdasarkan standar $12,000 \text{ g }^{12}\text{C}$, kita mendapatkan *bilangan Avogadro* $= 6,02214179 \times 10^{23}$, seperti yang diberikan melalui penyempurnaan *least-square* (kuadrat terkecil) nilai modern konstanta fisika yang diberikan di buku *Chemical Rubber* edisi ke-90. Untuk tujuan

kita, kita akan sering menggunakan bentuk yang lebih pendek $6,022 \times 10^{23}$. Angka ini adalah angka murni dan dapat merujuk pada satu "mol" apa pun, bola ping-pong, atom H, molekul N_2 , dll.

Sekarang kita siap menentukan R dengan fakta tambahan bahwa 1 g bobot molekul kebanyakan gas mempunyai volume yang (hampir) sama. Sebenarnya, ada sedikit perbedaan (sangat kecil) pada volume molar gas yang berbeda, tetapi nilai rerata pada 1 atm dan 0°C adalah 22,414 liter (L). Jadi,

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1 \text{ atm})(22,414\text{L})}{(1 \text{ mol})(273,15^\circ\text{K})} = 0,082057 \text{ (L atm/}^\circ\text{K mol)}$$

Berdasarkan nilai-nilai pada rumus ini, angka terkecil pada angka bermakna adalah lima sehingga kita perlu membulatkan R menjadi lima angka bermakna, yaitu 0,082057 (L atm/ $^\circ\text{K mol}$). Kita mencatat bahwa 22,414 L adalah hampir sama dengan ukuran kaleng pelarut 5 gal dan kita perlu mentabulasikan beberapa hal mengenai satuan kunci pada bab awal ini. Pada titik ini, mudah untuk memperkenalkan ekuivalen SI konstanta gas karena satu-satunya perbedaan adalah bahwa tekanan diukur dalam bar dengan 1 atm = 1,01325 bar. (Perhatikan bahwa "barometer" mengukur dalam bar). Namun, pada tekanan yang lebih rendah, volume molar akan lebih besar, yaitu sekitar 22,711 L:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1 \text{ bar})(22,711 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(273,15^\circ\text{K})} = 0,08314 \text{ (L bar/}^\circ\text{K mol)}$$

Kita akan berusaha menggunakan satuan SI dalam seluruh buku ini dan generasi mahasiswa yang baru mungkin hanya menjumpai satuan SI di buku-buku sebelumnya serta diharapkan mereka dapat "berfikir" dalam satuan SI. Namun, konversi satuan tekanan lama (atmosfer atau mmHg) akan dijumpai dalam literatur-literatur terdahulu dan beberapa peralatan, karena itu, setiap mahasiswa harus dapat mengerjakan konversi ini secara mandiri. Di masa lampau, ketika orang menggunakan mistar geser (*slide rule*) dan bukan kalkulator, aturan yang diikuti adalah tiga angka bermakna dan sering kali ketepatan jawaban hanya sampai dua angka bermakna. Dalam keadaan tersebut, kita akan berkata bahwa $R = 0,082 \text{ (L atm/}^\circ\text{K mol)}$ atau $R = 0,083 \text{ (L bar/}^\circ\text{K mol)}$, angka-angka yang mudah diingat.

SATUAN YANG BERGUNA

Massa jenis air didefinisikan sebagai $1,000000 \text{ g/cm}^3$ pada 4°C

1 pon (avoirdupois) = 453,6 g = 0,4536 kg (di bumi)

1 inci = 2,54 cm (eksak)

1 mil = 5280 kaki = $1,609344 \times 10^3 \text{ m} = 1,609344 \text{ km}$

1 quart (Amerika) = 946 cc = 0,946 L (coba lihat kaleng minyak satu quart)

1 galon (Amerika) = 4 quart (Amerika) = 3,784 L

1 erg = $1 \text{ g cm}^2/\text{s}^2$

1 pascal = $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ J/m}^3 = 10^7 \text{ erg}/10^6 \text{ cm}^3$

1 pascal = $10^7 \text{ erg}/10^6 \text{ cm}^3 = 10 \text{ dyne/cm}^2 = 1 \text{ Pa} = 1 \text{ pascal}$

1 newton = $1 \text{ kg m/s}^2 = 10^5 \text{ g cm/s}^2 = 10^5 \text{ dyne}$

1 joule = $1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 = 10^7 \text{ dyne cm} = 10^7 \text{ erg}$

Kita harus mengonversikan tekanan standar pada 1 atm menjadi satuan lain. Bayangkan Anda membekukan raksa metalik dan membentuk 76 kubus mengilap dengan ukuran tepat $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} = 1 \text{ cm}^3$ dan massa jenis $13,596 \text{ g/cm}^3$ kemudian menumpuk 76 kubus tersebut dalam suatu kolom untuk mengevaluasi gaya dorong pada luas 1 cm^2 sehingga menghasilkan tekanan sebagai (tekanan = gaya/luas).

$$1 \text{ atm} = \rho gh/\text{cm}^2 = (13,6 \text{ g/cm}^3)(980 \text{ cm/s}^2)(76 \text{ cm}) \cong 1,013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$$

Hal ini untuk membantu memvisualisasikan satuan, tetapi saat nilai yang lebih akurat digunakan, konversi standarnya adalah

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2 = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar.}$$

Catat juga bahwa

$$1 \text{ dm} = 10 \text{ cm} = 0,1 \text{ m}$$

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ L}$$

$$1 \text{ cm}^3 = 1 (1 \times 10^{-2} \text{ m})^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ pascal dengan } 1 \text{ pascal} = 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$$

$$1 \text{ bar} = 1,00000 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Pa} = 10 \text{ dyne/cm}^2$$

Beberapa aplikasi lebih cocok menggunakan satuan cgs. Karena itu, kita harus mengetahui apakah *dyne* itu.

$$1 \text{ dyne} = 1 \text{ g cm/s}^2$$

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ dyne cm} = 1 \text{ g cm}^2/\text{s}^2$$

Kemudian

$$R = \frac{(1 \text{ atm}) (1,01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ atm}) (22,414 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol})}{(1 \text{ mol}) (273,15^\circ\text{K})} \cong 8,314 \text{ J/}^\circ\text{K mol}$$

$$1 \text{ kal} = 4,184 \text{ J.}$$

Jadi, kita mempunyai beberapa nilai alternatif untuk R dalam satuan yang berbeda:

$$R = 0,08206 \text{ L atm/}^\circ\text{K mol}$$

$$R = 0,08314 \text{ L bar/}^\circ\text{K mol}$$

$$R = 82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm/}^\circ\text{K mol}$$

$$R = 8,314 \text{ J/}^\circ\text{K mol}$$

$$R = 1,987 \text{ kal/}^\circ\text{K mol}$$

Salah satu kesalahan yang paling sering dibuat mahasiswa adalah menggunakan nilai R yang salah karena mereka lupa memeriksa satuannya. Kita dapat menstandarisasi buku dengan satuan SI, tetapi di dunia terdapat banyak peralatan yang menggunakan berbagai macam satuan dan Anda akan lebih siap jika Anda belajar menangani berbagai sistem satuan yang berbeda, termasuk satuan SI.

Pada titik ini, kita perlu mencatat bahwa hasil kali tekanan dan volume selalu energi: $PV = (\text{gaya/luas}) \times (\text{volume}) = \text{gaya} \times \text{jarak} = \text{energi}$. Satu cara untuk mengingat rumus ini adalah dengan menyanyikan ritmenya "PV = energi! PV = energi! PV = energi! dst."

Satuan tekanan yang paling sering dipakai adalah pon/inci², yang disingkat sebagai psi (pon per inci kuadrat). Pada satuan ini, kita memperoleh

$$\frac{1,01325 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2}{\left(\frac{453,6 \text{ g/lb}}{(2,54)^2 \text{ cm}^2/\text{in}^2} \right) (980 \text{ cm/s}^2)} = 14,70 \text{ lb /in.}^2 = 14,7 \text{ psi}$$

Perhatikan bahwa satuan lb (pon) ada di penyebut dari penyebut sehingga pindah ke pembilang pada jawaban.

Akhirnya, satuan yang dipakai saat membaca instruksi untuk pengisian ban sepeda balap Inggris atau Eropa adalah "bar." Tampaknya seseorang memperhatikan bahwa konstanta 1,01325 dekat dengan 1,0. Jadi, mengapa kita tidak mendefinisikan "bar" sebagai satuan dasar.

$$1 \text{ bar} = 1,0 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2 = (1,0/1,01325)(760 \text{ mmHg}) = 750,06 \text{ mmHg}$$

Pendekatan yang baik untuk 1 bar adalah 750 mmHg, sedangkan 1 atm = 760 mmHg. Nama "bar" adalah nama yang sesuai karena yang diukur "barometer" adalah tekanan. Saat menggunakan pompa udara di tempat layanan umum untuk mengisi roda dalam satuan bar, gunakan konversi sederhana $1 \text{ bar} = \left(\frac{750}{760}\right) 14,7 \text{ psi} = 14,5 \text{ psi}$ karena bar adalah satuan yang lebih kecil daripada atm.

BOBOT MOLEKUL DARI MASSA JENIS GAS (METODE BOHLAM DUMAS)

Di masa lampau, kimiawan menggunakan metode sederhana dengan pertama menimbang wadah kosong dan menimbang volume yang diketahui tersebut dengan gas di dalamnya pada suhu dan tekanan diketahui. Volume bagian dalam dapat diketahui dari perbedaan massa antara wadah kosong dan terisi air dengan menggunakan massa jenis air. Namun, saat harus menimbang wadah dengan gas tak-diketahui di dalamnya, berat wadah kosong (sering berupa bohlam kaca dengan volume sekitar 400 mL), perbedaan berat (massa) biasanya sangat kecil dibandingkan berat (massa) wadah kosong. Jadi, metode ini memiliki ketakpastian (*uncertainty*) yang sangat tinggi, tetapi dapat digunakan dengan estimasi (dibulatkan) dari asumsi struktur molekul. Metode ini bekerja cukup baik untuk gas berbobot molekul tinggi, tetapi memiliki ketakpastian tinggi untuk He atau H₂. Gagasan kuncinya adalah menggunakan konsep mol dengan hukum gas ideal.

$$PV = nRT = \left(\frac{w}{M}\right) RT$$

sehingga

$$M = \frac{wRT}{PV} = \left(\frac{w}{V}\right) \frac{RT}{P} = \rho \frac{RT}{P}$$

Di sini

"w" adalah bobot gas

ρ adalah massa jenis

M adalah bobot molekul tak-diketahui

Metode ini tidak terlalu akurat dan memang hanya berguna untuk beberapa gas yang mempunyai bobot molekul tinggi (CCl₄, CHCl₃, dll.).

HUKUM DALTON TENTANG TEKANAN PARSIAL

Salah satu fenomena fisika yang menarik berkaitan dengan gas adalah fakta bahwa saat terdapat campuran gas dengan volume tertentu, campuran tersebut berperilaku independen sehingga tekanannya saling menambahkan (aditif). Sebenarnya, fakta ini menimbulkan permasalahan mengenai apa yang kita maksud dengan "tekanan." Penalaran umum mungkin membuat kita memperkirakan bahwa volume bersifat aditif, seperti yang terjadi pada obyek makroskopis, misalnya batu bata. Karena itu, hal ini agak memancing pemikiran bahwa beberapa gas dapat dengan mudah dibatasi dalam volume yang sama.

Pertanyaan-pertanyaan sejenis juga muncul untuk campuran cairan, tetapi pada tingkat yang jauh lebih rendah, seperti dibahas kemudian di Bab 6. Pemikiran ini merupakan inti konsep ukuran atom dan molekul dan berapa jarak di antaranya dalam suatu cairan atau gas. Seperti yang akan segera kita lihat, jarak antara molekul gas adalah sekitar 100 kali ukuran molekulnya pada 1 atm sehingga terdapat banyak ruang untuk molekul lain. Selain itu, kita akan segera membuktikan bahwa tekanan adalah gaya/luas yang disebabkan banyak tumbukan molekul gas dengan dinding wadah. Cavendish pada tahun 1781 dan Dalton pada tahun 1810 berperan serta membentuk konsep yang sekarang dikenal dengan "hukum Dalton."

Tekanan total yang diberikan campuran gas sama dengan jumlah tekanan yang diberikan masing-masing komponen jika ditempatkan secara terpisah dalam wadah.

Jadi, $P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_i P_i$, tetapi jika gas bertindak sebagai gas ideal, kita mendapatkan $P_{\text{tot}} = n_1 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_2 \left(\frac{RT}{V} \right) + n_3 \left(\frac{RT}{V} \right) + \dots = \left(\frac{RT}{V} \right) \sum_i n_i = n_{\text{tot}} \left(\frac{RT}{V} \right)$. Sekarang, pikirkan fraksi mol ($n_i / n_{\text{tot}} \equiv \chi_i$).

Kita melihat bahwa rasio tekanan parsial terhadap tekanan total adalah sama dengan fraksi mol $\left(\frac{P_i}{P_{\text{tot}}} \right) = \frac{n_i \left(\frac{RT}{V} \right)}{n_{\text{tot}} \left(\frac{RT}{V} \right)} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = \chi_i = \left(\frac{P_i}{P_{\text{tot}}} \right)$. Akibatnya, kita mencatat kesimpulan tambahan

$$\frac{n_1}{n_{\text{tot}}} + \frac{n_2}{n_{\text{tot}}} + \frac{n_3}{n_{\text{tot}}} + \dots = 1, \quad \frac{P_1}{P_{\text{tot}}} + \frac{P_2}{P_{\text{tot}}} + \frac{P_3}{P_{\text{tot}}} + \dots = 1, \quad \text{dan} \quad \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots = 1.$$

Penggunaan Hukum Dalton yang paling sering adalah saat gas diukur "di atas air," yaitu saat tekanan diukur dengan adanya lembab, yang menghasilkan tekanan parsial dari uap air sebagai suatu gas, yang kemudian memberi sedikit kontribusi tekanan pada tekanan total. Hal ini dapat terjadi jika suatu reaksi menghasilkan gas dan gas terperangkap dalam wadah yang dibalik di atas air. Tabel tekanan uap air mudah didapatkan di buku-buku panduan. Air sering kali berada dalam pengaturan alami (*natural setting*) saat tekanan gas diukur dengan adanya embun atau lapisan air, seperti yang mungkin terjadi pada sampel forensi "basah." Pada jaman dahulu, kimiawan sering mengisolasi gas sebagai produk reaksi dan membiarkan gas berubah menjadi gelembung melewati perangkap air sehingga menambahkan tekanan uap air ke dalam tekanan total.

Contoh: Diberikan sejumlah kecil benzenediazonium klorida yang sudah dihangatkan pelan-pelan dalam wadah tertutup untuk membentuk klorobenzena dan N_2 . Sebuah tabung ditempelkan di bagian atas wadah dan disisipkan di bawah labu terbalik yang telah diisi air. Saat reaksi berlangsung, hampir semua N_2 mengalir melewati tabung dan membentuk gelembung di dalam air yang terdapat di labu. Setelah beberapa saat, diperkirakan 450 mL gas terperangkap dalam gelembung-gelembung dan tekanan pada permukaan air adalah 750 mmHg serta suhu air adalah 23°C. Dengan mengasumsikan kita menjebak hampir semua N_2 yang dibebaskan (sebagian tertinggal dalam labu asal dan tabung) dan terdapat stoikiometri 1:1 mol gas yang diproduksi terhadap mol klorobenzena, kita dapat memperkirakan bahwa mol klorobenzena yang terbentuk sama atau lebih besar daripada mol N_2 . Dalam buku panduan, kita menemukan bahwa tekanan uap air adalah 2,8104 kPa pada 23°C, karena semua buku modern memberikan data dalam satuan SI, tetapi jika kita mempunyai manometer yang dipasang pada labu reaksi, kita dapat membaca tekanan dalam mmHg.

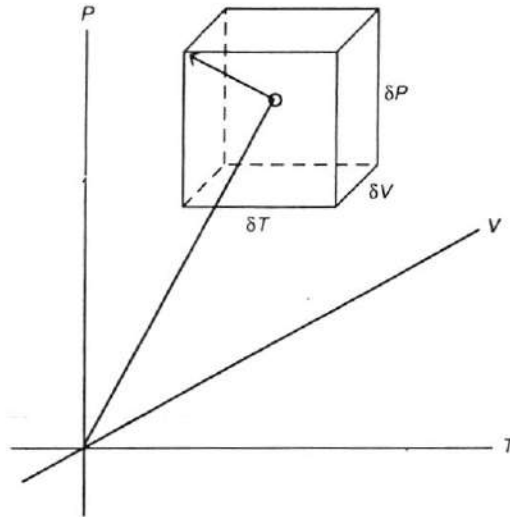
$$P_{H_2O} = \left(\frac{2,8104 \times 10^3 \text{ Pa}}{1,01325 \times 10^5 \text{ Pa/atm}} \right) (760 \text{ mm/atm}) \cong 21,08 \text{ mmHg}$$

Berdasarkan hukum Dalton mengenai tekanan parsial, tekanan total 750 mmHg gas yang terperangkap dalam air adalah jumlah tekanan uap air dan N_2 sehingga kita mendapatkan

$$P_{N_2} = 750 \text{ mmHg} - P_{H_2O} = (750 - 21,08) \text{ mmHg} = 728,92 \text{ mmHg}$$

Kemudian, kita dapat menghitung mol N_2 dari persamaan gas ideal.

$$n = \left(\frac{PV}{RT} \right) = \left[\frac{\left(\frac{728,92 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} \right) (0,450 \text{ L})}{0,08206 \text{ L atm/}^\circ\text{K mol} (273,15 + 23) ^\circ\text{K}} \right] \cong 0,0178 \text{ mol } N_2$$



GAMBAR 1.5 Analisis ketakpastian dalam bentuk persen komponen.

Soal hipotetikal ini diberikan untuk mengilustrasikan penggunaan hukum Dalton mengenai tekanan parsial dan untuk membahas proses analisis ketakpastian (*uncertainty analysis*), yang mungkin penting saat teknisi laboratorium forensik harus bersaksi di kasus pengadilan atau saat seorang mahasiswa kimia harus menulis laporan untuk praktikum laboratorium.

Metode analisis ketakpastian yang lebih terperinci tersedia, tetapi apa yang kita tunjukkan di sini [2] bersifat sangat umum dan berguna tidak hanya memberikan pengukuran ketakpastian secara menyeluruh dalam hasil yang diberikan, tetapi juga memungkinkan penentuan penyebab kebanyakan ketakpastian (Gambar 1.5). Pertama, kita harus bertanya bagaimana cara kita menggabungkan data dalam beberapa satuan yang berbeda. Jawabannya adalah mengonversi ketakpastian menjadi persentase. Pertama, volume gas adalah 450 mL, tetapi menjadi tak-pasti karena volume tabung di antara perangkat air dan labu reaksi. Mari kita estimasi ketakpastian tabung 10 mL sehingga dalam persentase, berbagai satuan tersebut dihilangkan dan kita mendapatkan

$$\lambda\% (V) = \left(\frac{10 \text{ cm}^3}{450 \text{ cm}^3} \right) \times 100 \cong 2,2222\%$$

$$\lambda\% (P) = \left(\frac{1 \text{ mmHg}}{750 \text{ mmHg}} \right) \times 100 \cong 0,1333\%$$

$$\lambda\% (T) = \left(\frac{1^\circ\text{K}}{296,15^\circ\text{K}} \right) \times 100 \cong 0,3376\%$$

Kita menggunakan tekanan total dua gas pada ketakpastian tekanan karena tekananlah yang diukur manometer dengan ketakpastian 1 mmHg (berdasarkan mata subjektif kita), dan meskipun kita mengukur suhu sampai derajat terdekat (termometer presisi rendah), kita harus mengingat bahwa kita menggunakan temperatur Kelvin dalam perhitungan. Sekarang, semua variabel berada dalam satuan yang sama, yaitu persen. Pada kasus ini, kita mempunyai tiga variabel sehingga kita dapat mengplotnya pada axis (P, V, T) dan menampilkan nilai yang dihitung untuk mol sebagai vektor. Ketakpastian relatif dapat ditampilkan sebagai deviasi +/- di sekitar ujung hasil vektor hitungan.

Kemudian, kita menggunakan teorema Pythagoras tiga dimensi untuk mengestimasi kemungkinan terburuk pemindahan vektor di ujung hasil vektor hitungan. Hasilnya akan dinyatakan dalam satuan persentase sebagai

$$\Delta \% \cong \sqrt{(0,1333)^2 + (2,2222)^2 + (0,3376)^2} \cong 2,2515\%$$

Akhirnya, kita dapat memperoleh jawaban akhir dengan perkiraan ketakpastian menggunakan "akar pangkat dua dari jumlah kuadrat persen ketakpastian pada variabel yang berkontribusi" [2] untuk mendapatkan

$$\text{mol N}_2 = 0,0178 \pm 2,2515\% = 0,0178 \pm 4,0076 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

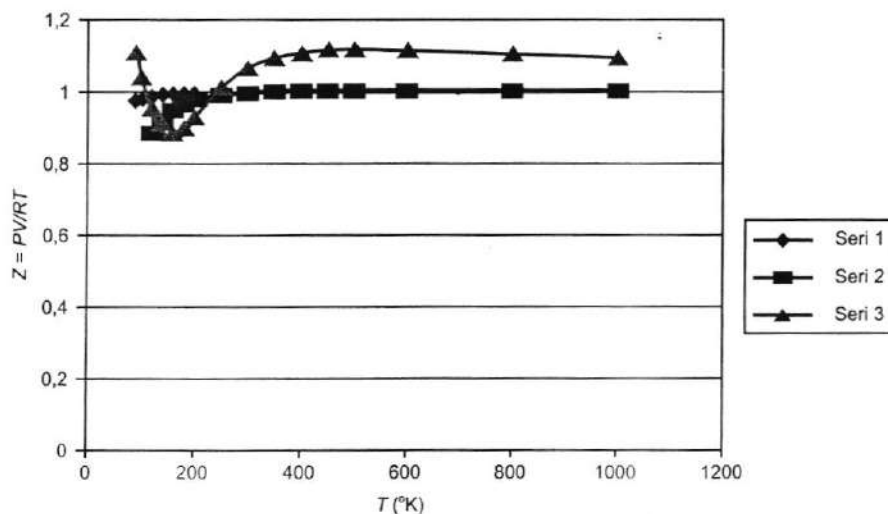
Metode ini bersifat subjektif dan relatif terhadap seberapa presisi pengamat dapat mengukur setiap variabel, tetapi alat kaca presisi standar diperkirakan memiliki ketepatan sampai sekitar 0,1%, dan jumlah kuadrat ketakpastian masing-masing alat kaca yang digunakan harus ditambahkan sehingga metode pendekatan ini dapat diperluas ke banyak variabel. Kita melihat bahwa berdasarkan analisis ketakpastian, hasil hitungan hanya memiliki ketepatan sampai desimal keempat, seperti yang diberikan. Beberapa buku menyatakan analisis kesalahan/ketakpastian sebagai turunan parsial, tetapi menyatakan turunan parsial terhadap respons dari alat tertentu dalam bentuk rumus kalkulus pada beberapa kasus tidak mudah atau jelas. Karena itu, penulis lebih memilih rumus sederhana dalam bentuk persen ketakpastian, yang (secara subjektif) dapat diestimasi secara numerik.

PERILAKU GAS NONIDEAL

Meskipun hukum gas ideal bekerja dengan baik pada tekanan sampai 10 atm dan suhu tinggi di atas 25°C, banyak proses umum (pengaturan suhu udara, pendinginan) membutuhkan tekanan yang lebih tinggi dan suhu yang lebih rendah. Jika hukum gas ideal benar-benar universal, kita dapat mendefinisikan "faktor kompresibilitas" sebagai

$$Z = \left(\frac{PV}{nRT} \right) = 1$$

dan memperkirakan bahwa jika kita mengplot Z terhadap tekanan, kita akan mendapat garis mendatar (Gambar 1.6). Saat grafik semacam ini diplot dengan data yang sebenarnya, terdapat penyimpangan (deviasi) yang besar, terutama pada suhu rendah dan/atau tekanan tinggi.



GAMBAR 1.6 Faktor kompresibilitas udara (campuran N_2 , O_2 , CO_2 , Ar, dll.) pada tekanan yang berbeda. Seri 1 (berlian) = tekanan 1 bar, Seri 2 (kotak) = tekanan 10 bar, dan Seri 3 (segitiga) = tekanan 250 bar. (Data dari *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 5th Edn., McGraw-Hill, 1984. Table 3-162. Nilai-Z dihitung dari nilai tekanan, volume (atau massa jenis), dan suhu di Vasserman, Kazavchinskii, and Rabinovich. *Thermophysical properties of air and air components*, Moscow, Nauka, 1966, dan NBS-NSF Trans. IT 70-50095, 1971, Vasseman and Rabinovich, *Thermophysical properties of liquid air and its component*, Moscow, 1968, and NBS-NSF Trans. 69-55092, 1970. Atas kebaikan Mr. Ian C. Roman of Air Liquide, Delaware Research and Technology Center, Newark, DE.)

Ada cara lain untuk mengplot data ini guna memperbesar penyimpangan dari $Z = 1$, tetapi di sisi lain, kita dapat melihat bahwa pada rentang suhu dan tekanan yang cukup besar, hukum gas ideal mendekati benar. Apa alasan penyimpangan dari ideal? Mari kita mencoba menggali hukum gas ideal untuk penanganannya yang lebih terperinci. Kita mulai dengan mengatur perilaku PV dasar dengan memungkinkan adanya koreksi.

$$(P + ?_1)(V + ?_2) = nRT$$

Pikirkan koreksi pada tekanan, P . Jika tekanan yang kita ukur memang akibat tumbukan dengan permukaan dalam manometer atau diafragma pada pengukur tekanan, apakah tekanan tersebut merupakan tekanan sebenarnya dalam gas? Kita sedang mempelajari konsep baru yang memodelkan gas sebagai kumpulan molekul-molekul kecil yang berterbangan dengan jarak yang lebar antarmolekul (ingat hukum Dalton). Gagasan ini harus menyertakan tumbukan molekul dalam volume tersebut. Coba bandingkan tumbukan sebuah mobil dengan dinding dan tumbukan antarkepala dua mobil yang sejenis. Akan terjadi perubahan gaya momentum pada tumbukan dan dinding, tetapi gaya pada tumbukan antarkepala akan dua kali lipat tumbukan dengan dinding! Karena itu, tekanan yang sebenarnya dalam suatu volume gas *lebih besar* daripada tekanan yang kita ukur meskipun tumbukan relatif tidak sering terjadi akibat adanya jarak yang lebar antarmolekul gas. Pertimbangan lainnya adalah bahwa mungkin ada beberapa gaya tarik jarak-pendek (sekarang dikenal sebagai interaksi van der Waals) antarmolekul gas yang menyebabkan molekul-molekul ini saling mendekati dengan lebih kuat pada jarak pendek; hal ini membuat kita memperkirakan tanda plus untuk koreksi kecil ini. Sebenarnya, kita dapat menggunakan konsep konsentrasi sebagai (mol/volume) untuk sejumlah molekul gas dalam volume tersebut. Koreksi tekanan kecil, tetapi berbanding lurus (proporsional) dengan kuadrat konsentrasi. Tentu saja, konsep ini melibatkan tumbukan sejumlah molekul dengan molekul itu sendiri, tetapi N molekul hanya dapat bertumbukan dengan $(N-1)$ molekul lain. Namun, jika N sebesar 10^{23} , $(N - 1)$ pada dasarnya sama dengan N . Kita diingatkan bahwa jika proporsionalitas diamati secara fenomenologis, kita dapat menggunakan "konstanta proporsionalitas" untuk menciptakan persamaan dengan konstanta, seperti pada

$$?_1 \propto \left(\frac{n}{V}\right)\left(\frac{n}{V}\right) = a \frac{n^2}{V^2}$$

Faktor lain yang diikutsertakan dalam bentuk ini adalah setiap interaksi elektronik bimolekular. Karena itu, parameter " a " mewakili sejumlah istilah interaksi serta sejumlah tekanan tumbukan bimolekular.

Kemudian, kita harus mengetahui bahwa meskipun molekul sangat kecil, volumenya tidak lantas menjadi nol; molekul tersebut mempunyai volume tertentu dan jika Anda mempunyai 1 mol molekul pada suhu sangat rendah yang cenderung berkondensasi menjadi cairan atau bahkan padatan, volume akan berkurang menjadi volume yang lebih kecil, tetapi jelas. Volume kecil ini berbanding lurus dengan jumlah mol gas, seperti pada

$$?_2 \propto = bn$$

Karena itu, pada tahun 1873, fisikawan Belanda Johannes Diderik van der Waals (1837–1923) mengusulkan modifikasi hukum gas, dalam tesis doktoralnya, sebagai jalan untuk menyimulasikan kondensasi gas menjadi cairan. Pada tahun 1910, beliau menerima penghargaan Nobel untuk karyanya.

$$\left(P + a\left(\frac{n^2}{V^2}\right)\right)(V - nb) = nRT$$

Mahasiswa teknik kimia dalam kelas ini akan mengerti persamaan yang lebih akurat dan rumit, tetapi untuk materi ini, kita cukup menggunakan persamaan van der Waals sebagai rumus yang berguna untuk gas nyata. Jadi, parameter dinyatakan sebagai " a " dan " b " untuk sejumlah gas, dan setiap gas mempunyai parameter yang berbeda, lihat Tabel 1.3. Kita mungkin menemukan beberapa tabel parameter ini dalam satuan yang kuno, tetapi daftar tersebut juga tersedia dalam satuan SI.

TABEL 1.3
Konstanta van der Waals untuk Gas Umum

Gas	a (L ² bar/mol ²)	b (L/mol)
He	0,0346	0,0238
Ne	0,208	0,0167
H ₂	0,2452	0,0265
Ar	1,355	0,0320
O ₂	1,382	0,0319
N ₂	1,370	0,0387
CO	1,472	0,0395
CH ₄	2,303	0,0431
CO ₂	3,658	0,0429
NH ₃	4,225	0,0371

Sumber: Lide, D.R. Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 2006–2007, p 6–34

Tujuan tesis doctoral asli van der Waals tahun 1873 adalah untuk menjelaskan proses kondensasi gas menjadi cairan dengan cara yang mulus. Persamaan gas ideal yang dapat memprediksi hasil kali PV pada setiap suhu tetap (*fixed temperature*) adalah salah satu cabang hiperbola. Kurva "isoterm" semacam ini memang ditemukan pada plot tekanan terhadap volume jumlah tertentu (*fixed amount*) gas pada suhu konstan jika tekanan lebih rendah di atas titik didih bahan tersebut. Namun, jika kita menurunkan suhu, lonjakan kecil pada isoterm akan terlihat, yang awalnya berupa "titik infleksi," dan kemudian pada suhu yang lebih rendah lagi, gas memasuki fase berkabut yang berasal dari tetes kondensat cair. Kita dapat dengan mudah melihat bahwa persamaan van Der Waals mempunyai V dalam kubik dengan terus mengalikan melalui V^2 .

$$V^2 \left(P + a \left(\frac{n^2}{V^2} \right) \right) (V - nb) = nRTV^2 \quad \text{atau} \quad PV^3 - n(bP + RT)V^2 + n^2aV - n^3ab = 0.$$

Meskipun secara umum persamaan van der Waals lebih akurat dibandingkan hukum gas ideal, persamaan ini memiliki kekurangan yaitu bahwa tidak mudah untuk menyelesaikan persamaan kubik guna mendapatkan volume. Lebih mudah mendapatkan tekanan

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2a}{V^2}$$

tetapi kita membutuhkan cara untuk mendapatkan volume. Dengan menyusun kembali persamaan menjadi suatu polinomial dengan mengatur V menjadi nol, kita dapat menggunakan metode penemuan akar Newton-Raphson. Thomas [3] menunjukkan bahwa metode ini akan berujung pada akar terdekat dari dugaan awal dengan menggunakan proses iteratif seperti

$$x_{\text{new}} = x_{\text{guess}} - \left[\frac{f(x_{\text{guess}})}{df(x_{\text{guess}})/dx} \right].$$

Metode ini mensyaratkan fungsi polinomial diatur menjadi nol dan dugaan akar yang baik di awal. Akhirnya, Anda mungkin harus menggambar kurva untuk melihat letak akar terdekat, tetapi jika temperatur relatif tinggi dan tekanan relatif rendah (berkaitan dengan titik kritis), kita dapat membuat estimasi menggunakan persamaan gas ideal. Pertama, kita membutuhkan turunan yang berkaitan dengan V .

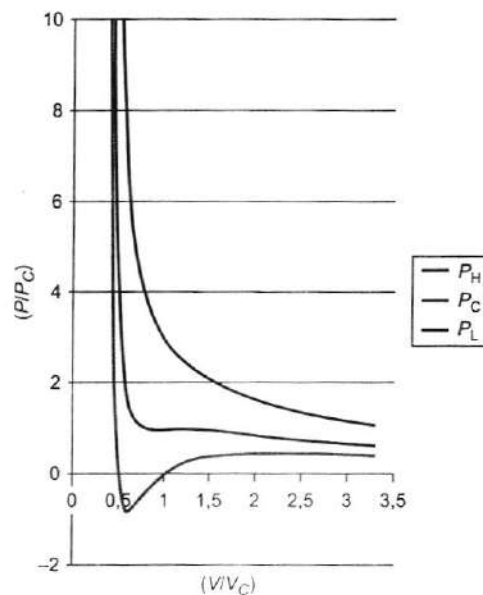
$$3PV^2 - 2n(bP + RT)V + n^2a = 0.$$

Jadi, kita mempunyai metode untuk mendapatkan V dari persamaan van der Waals, jika kita memiliki dugaan awal yang baik, mungkin dari persamaan gas ideal atau dari gambar polinomial pada V tempat kurva memotong sumbu horizontal. Hal inilah yang menjadi alasan mengapa kita mengatur persamaan menjadi nol sehingga kurva akan memotong nol pada akar persamaan:

$$V_{\text{new}} = V_{\text{guess}} - \left[\frac{PV_{\text{g}}^3 - n(bP + RT)V_{\text{g}}^2 + n^2aV_{\text{g}} - n^3ab}{3PV_{\text{g}}^2 - 2n(bP + RT)V_{\text{g}} + n^2a} \right]_{V_{\text{guess}}}$$

Jelas terlihat bahwa prosedur ini adalah prosedur yang sangat rumit, tetapi dapat dikodekan sebagai persamaan BASIC di komputer, yang dapat melakukannya dalam waktu milidetik. Anda perlu membuat putaran (*loop*) berulang sehingga setiap nilai baru digunakan sebagai dugaan baru; dan hentikan pengulangan saat jumlah angka desimal yang diinginkan dalam jawaban tercapai. Karena metode ini sangat panjang, kita akan sangat puas melihat jawaban yang didapat; dan biasanya diperlukan lima pengulangan atau kurang jika dugaan awal bagus. Salah satu soal pekerjaan rumah akan cukup untuk mempraktikkan prosedur ini guna melihat bahwa prosedur ini dapat menghasilkan jawaban dan bahwa diperlukan cara otomatis untuk membuat prosedur ini dapat diterapkan secara praktis.

Pada Gambar 1.7, diagram skematis mengplot $V = (V/V\text{-kritis})$ dan $P = (P/P\text{-kritis})$ untuk menghasilkan persamaan yang independen pada parameter (a , b), seperti yang akan segera kita lihat. Poin utamanya adalah bahwa isoterm pada temperatur lebih tinggi muncul sebagai satu cabang hiperbola, seperti yang diperkirakan, tetapi pada titik yang ditandai sebagai "titik kritis," kurva mempunyai titik infleksi kemudian pada temperatur yang lebih rendah lagi, kurva menunjukkan perilaku sebagai kurva kubik pada V . Pengukuran saksama dalam kondisi temperatur lebih rendah daripada titik kritis mengonfirmasi keberadaan tetesan cairan. Hal ini menuntun pada definisi *temperatur kritis sebagai temperatur tertinggi gas dapat dikompresi menjadi fase cair, di atas temperatur ini, gas tidak dapat dikompresi pada tekanan berapa pun*. Pada temperatur yang lebih rendah daripada temperatur kritis bahan, gas dapat dikompresi (ditekan) menjadi bentuk cairan dengan memberikan tekanan yang lebih besar.



GAMBAR 1.7 Isoterm pilihan gas van der Waals, P_C = isoterm tekanan kritis, P_H = isoterm di atas tekanan kritis, dan P_L = isoterm di bawah tekanan kritis. (Atas kebaikan Prof. Carl Trindle. Chemistry Department of the University of Virginia.)

Titik infleksi persamaan van der Waals pada titik kritis sangat membantu dari sisi matematika karena tidak hanya turunan-pertama nol terdapat pada titik tersebut, tetapi juga turunan pertama (kemiringan) mengubah tanda pada kedua sisi titik kritis sehingga turunan-kedua (kurvatur) juga harus memotong nol. Sekarang, kita menggunakan serangkaian manipulasi matematis untuk menentukan parameter (a , b) gas tersebut dari parameter titik kritis eksperimen (P_c , V_c , T_c).

Pertama, selesaikan persamaan van der Waals untuk P dan asumsikan $n = 1$, kemudian ambil turunan pertama dan kedua tekanan berkaitan dengan volume pada konstanta $T = T_c$.

$$\begin{aligned} 1. P &= \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \\ 2. \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T &= \frac{-RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \\ 3. \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T &= \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \end{aligned}$$

Perhatikan bahwa kita menambahkan subskrip "c" pada turunan persamaan karena persamaan-persamaan ini hanya bisa benar (=0) pada titik kritis. Susun kembali Persamaan (2) dan substitusikan ke dalam Persamaan (3).

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} \text{ di mana } \Rightarrow \frac{2}{(V_c-b)} \left(\frac{2a}{V_c^3} \right) = \frac{6a}{V_c^4}$$

maka

$$\frac{4aV_c}{(V_c-b)} = 6a \text{ dan } 4V_c = 6(V_c-b).$$

Karena itu, $4V_c = 6V_c - 6b$ dan $6V_c - 4V_c = 6b = 2V_c$ sehingga akhirnya $V_c = 3b$ dan $b = V_c/3$. Hasil penting ini berarti bahwa parameter "b" persamaan van der Waals dapat diperoleh karena (1/3) volume V pada sumbu- V berada langsung di bawah titik kritis. Sekarang mari kita perhatikan "a." Sejauh ini, kita telah menggunakan Persamaan (3) maka sekarang kita kembali ke Persamaan (2) dan menggunakan nilai "b."

$\frac{RT_c}{(3b-b)^2} = \frac{2a}{27b^3}$ maka $\frac{RT_c}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}$ yang berarti bahwa $T_c = \frac{8a}{27Rb}$. Bagi mereka yang menyukai roti lapis sapi panggang Arbie, ada cara konyol untuk mengingat hasil ini, yaitu "if you ate (8a) over (/) 27Rb (Arbie) sandwiches, you will reach a critical temperature (T_c) fever (jika Anda memakan lebih dari 27 roti lapis Arbie, Anda akan mendapat demam temperatur kritis)". Meskipun Anda tidak mungkin memakan 27 roti lapis, mnemonik tersebut membantu Anda mengingat rumus ini. Kemudian, mari kita kembali ke Persamaan (1) untuk menentukan "a".

$$P_c = \frac{R \left(\frac{8a}{27Rb} \right)}{(3b-b)} - \frac{a}{9b^2} = \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2} \times \frac{6}{6} = \frac{2a}{54b^2} - \frac{2a}{6V_c^2} = \frac{a}{3V_c^2}$$

sehingga $a = 3V_c^2 P_c$

Mari kita lihat juga bagaimana rumus R untuk gas van der Waals:

$$R = \frac{8a}{27T_c b} = \frac{8(3P_c V_c^2)}{27T_c \left(\frac{V_c}{3} \right)} = \frac{8}{3} \left(\frac{P_c V_c}{T_c} \right).$$

Sebagai kesimpulan, $b = V_c/3$, $a = 3V_c^2 P_c$, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ dan $R = \frac{8}{3} \left(\frac{P_c V_c}{T_c} \right)$. Pada Gambar 1.7, parameter-parameternya adalah "variabel tereduksi" yang dapat didefinisikan sebagai

$$P_r = \left(\frac{P}{P_c} \right), \quad V_r = \left(\frac{V}{V_c} \right) \quad \text{dan} \quad T_r = \left(\frac{T}{T_c} \right)$$

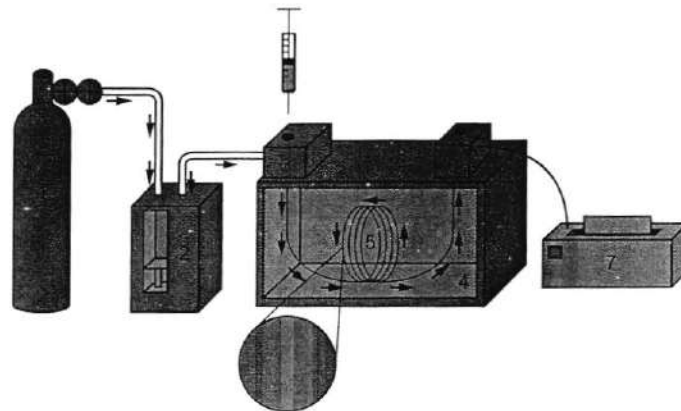
Karena itu, kita dapat memasukkan definisi (P_r , V_r , T_r) dan mendapatkan

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$$

Persamaan di atas adalah demonstrasi "hukum keadaan bersesuaian" untuk persamaan van der Waals dalam bentuk variabel tereduksi. Persamaan keadaan lain juga harus lulus uji kebebasan dari parameter saat dinyatakan sebagai variabel tereduksi. Mempelajari dan/atau mengingat penurunan parameter titik kritis van der Waals akan secara simultan meningkatkan kemampuan matematika Anda serta menekankan pentingnya titik kritis. Rumus untuk temperatur kritis dan tekanan kritis akan digunakan pada pembahasan lebih lanjut. Seberapa cepat Anda dapat melakukan penurunan ini?

KROMATOGRAFI FLUIDA SUPERKRITIS

Apakah manfaat titik kritis? Baru-baru ini, dikembangkan bentuk baru kromatografi yang mungkin dapat digunakan untuk aplikasi forensik karena alat ini tidak merusak sampel (tergantung detektornya) dan mampu menangani bahan yang sangat lengket dan kenyal yang biasanya tidak akan dapat digunakan! Selain itu, alat ini relatif sederhana dan memakai tempat sebesar meja kerja biasa. Teknik kromatografi fluida superkritis (*supercritical fluid chromatography*, SCF) adalah metode analitis untuk penanganan bahan yang dalam keadaan normal sukar untuk dipisahkan menjadi komponen-komponennya. Meskipun bahan lain dapat digunakan sebagai fase gerak, gagasan utama alat ini adalah menggunakan karbon dioksida pada rentang tekanan dan temperatur sedikit di atas temperatur kritis sebagai solven yang sangat baik untuk bahan organik berbobot molekul tinggi (Gambar 1.8). Meskipun deteksi dan identifikasi berbagai bahan adalah tujuan utama alat ini, sampel dapat diperoleh kembali setelah dilewatkan melalui kolom asalkan detektor tidak menggunakan ionisasi nyala.



GAMBAR 1.8 Diagram skematik kromatografi fluida superkritis yang seukuran meja kerja. Nomor pada gambar dijelaskan di situs internet yang tertulis di bawah ini. Pada situs ini, gambar ini adalah gambar GIF dengan animasi yang menyimulasikan alur sampel melalui instrumen. (Karey O'Leary and Advisor Prof. Andrea Detrich of Virginia Tech University at <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/sfc/sfc.html>)

FLUIDA

Istilah "fluida" bukan hanya untuk cairan, tetapi juga untuk semua yang "mengalir," seperti serbuk batu bara atau bubuk pasir dalam air dan tentu saja aliran udara. Secara eksperimental, temperatur kritis karbon dioksida adalah 30,98°C, tekanan kritis 73,75 bar, dan volume kritis 94 cm³/mol [1]. Di atas temperatur kritis, fluida disebut fluida superkritis. Kita dapat membandingkan nilai ini dengan nilai estimasi dari persamaan van der Waals menggunakan data Tabel 1.3. Hasilnya dalam rentang 0,25° dari nilai percobaan.

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8(3,658 \text{ L}^2 \text{ bar/mol}^2)}{27(0,08314 \text{ L bar/}^\circ\text{K mol})(0,0429 \text{ L/mol})} = 303,88^\circ\text{K} = 30,73^\circ\text{C}$$

Namun, kita dapat melihat bahwa persamaan van der Waals kurang akurat untuk volume kritis dan tekanan kritis

$$V_c = 3b = 3(0,0429 \text{ L/mol}) = 128,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

dan bukan 94 cm³/mol dan

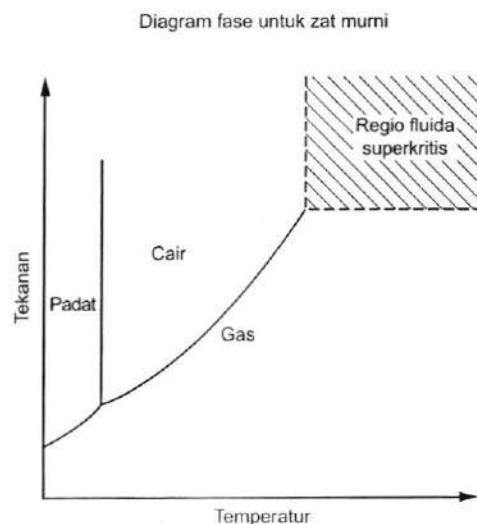
$$P_c = a/3V_c^2 = \frac{3,658 \text{ L}^2 \text{ bar/mol}^2}{3(128,7 \text{ cm}^3/\text{mol})^2} \left(\frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{L}} \right)^2 = 73,61 \text{ bar}$$

yang dekat dengan percobaan.

Jelas bahwa persamaan van der Waals memberikan estimasi yang baik untuk temperatur kritis dan tekanan kritis, yang memang penting dalam praktik, tetapi memberikan estimasi yang buruk untuk volume kritis sehingga ada beberapa persamaan keadaan lain yang digunakan oleh insinyur kimia saat diperlukan akurasi yang lebih tinggi.

Temperatur kritis CO₂ ini hanya beberapa derajat di atas suhu kamar, yang membuatnya aman untuk penanganan senyawa organik karena bahaya terjadinya penguraian akibat panas kecil. Meskipun merupakan pelarut yang sangat baik untuk senyawa nonpolar, karbon dioksida kurang baik untuk senyawa polar.

Telah diketahui bahwa CO₂ merupakan pelarut yang sangat baik untuk bahan nonpolar, tetapi untuk menjaga agar fase gerak tetap mengalir, digunakan temperatur kolom yang sedikit di atas titik kritis sehingga temperatur dibuat "super" kritis dan tekanan diatur mendekati tekanan kritis untuk menjaga fase gerak tetap dalam keadaan hampir cair (Gambar 1.9). Pada kondisi ini, kromatografi SCF mempunyai ciri kromatografi



GAMBAR 1.9 Diagram fase superkritis.

gas maupun kromatografi cair karena fase gerak adalah gas yang hampir terkondensasi menjadi cairan sehingga fase gerak ini mempunyai kekuatan melarutkan yang baik dan kemampuan berdifusi yang tinggi. Bukti pernyataan ini dapat dilihat pada contoh kromatogram bahan berbobot molekul tinggi dan senyawa sejenis yang akan didiskusikan berikut ini.

Keuntungan lain kromatografi SCF adalah kekuatan melarutkannya dapat "diubah-ubah" dengan cara mengatur tekanan dan temperatur fase gerak (biasanya karbon dioksida) sehingga massa jenis fase gerak lebih sesuai dengan massa jenis sampel. Perubahan ini dapat diprogram untuk meningkatkan dan mengontrol elusi berbagai komponen sampel; dan alat ini memiliki pemrograman suhu seperti kromatografi gas dan gradien pelarut seperti kromatografi cair kinerja tinggi (*high-pressure liquid chromatography*, HPLC). Jika pemisahan lebih diutamakan daripada deteksi, SCF juga dapat digunakan untuk pemisahan preparatif ruahan dan telah digunakan di industri untuk menghilangkan kafein dari kopi dan nikotin dari tembakau. Jadi, kita melihat bahwa titik kritis gas adalah suatu topik penting yang memiliki nilai praktis besar.

INSTRUMEN FLUIDA SUPERKRITIS

Dari skema pada Gambar 1.7, kita melihat bahwa kromatografi SCF mempunyai banyak kesamaan dengan HPLC yang menggunakan tanki gas mampat sebagai sumber tekanan, tetapi SCF juga mempunyai pompa bolak-balik (*reciprocating pump*) untuk mengontrol tekanan. Detektor yang sama dapat digunakan meskipun detektor ionisasi nyala akan merusak sampel yang dielusi. Ada beberapa detektor optis/spektroskopik yang tidak merusak dan dapat digunakan untuk memonitor proses elusi dalam kasus elusi preparatif atau jika sampel merupakan bukti forensik yang tidak boleh rusak. Meskipun kolom SCF, GC, dan HPLC didesain agar optimal untuk tujuan masing-masing, kolom ketiga kromatografi ini mirip. Karena tekanan tinggi yang diperlukan, kolom SCF cenderung lebih mirip dengan kolom HPLC dalam hal penampang melintangnya, tetapi dengan kumparan yang lebih panjang seperti pada aplikasi GC, bukan seperti kolom HPLC yang pendek (sekitar 1 m), serta dirancang agar tahan terhadap tekanan tinggi seperti pada HPLC. Satu perbedaan penting pada SCF adalah, sebelum sampel disuntikkan, suhu dan tekanan fase gerak harus diatur pada jalur aliran untuk mencapai kondisi superkritis yang diinginkan (T , P), dan temperatur oven harus mempertahankan temperatur sementara pompa mempertahankan tekanan. Diperlukan pembatas (restriktor) di akhir kolom atau setelah detektor untuk menjaga tekanan dalam kolom. Pada praktiknya, pembatas mungkin harus sering dibersihkan, tetapi hal ini mirip dengan pemeliharaan rutin HPLC. Berbagai pembatas tersedia.

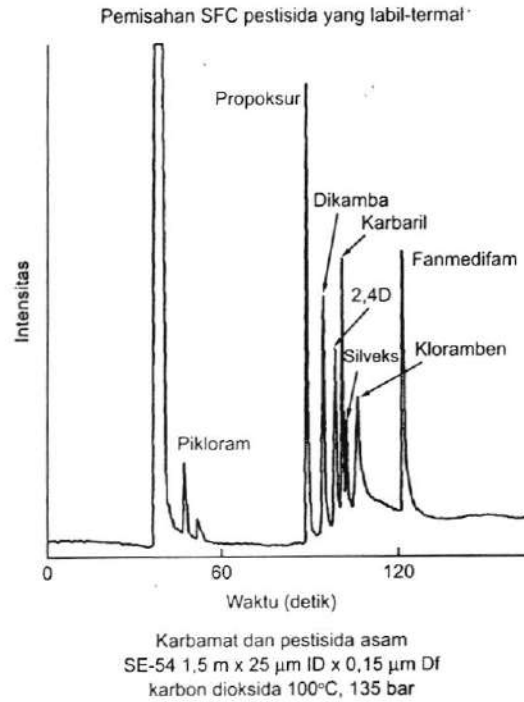
FASE GERAK SUPERKRITIS

Meskipun fase gerak kromatografi SCF dapat menggunakan sejumlah pelarut volatil, fase gerak yang paling banyak digunakan adalah karbon dioksida. Namun, karbon dioksida bukan pelarut yang baik untuk senyawa polar sehingga sering dilakukan penambahan cairan organik polar tertentu (dalam jumlah kecil), misalnya alkohol atau bahkan air. Namun, pemodifikasi ini harus dapat bercampur dengan karbon dioksida. Banyak teknologi lain yang berhubungan dengan GC atau HPLC dalam hal inlet sampel dan tipe pompa diadaptasi untuk aplikasi spesifik, tetapi sifat penting kromatografi tipe SCF adalah pengaturan kondisi (T , P) yang dijaga mendekati titik kritis fase gerak. Kolom-kolom tertentu hanya tersedia untuk GC atau HPLC.

PEMISAHAN SAMPEL SCF

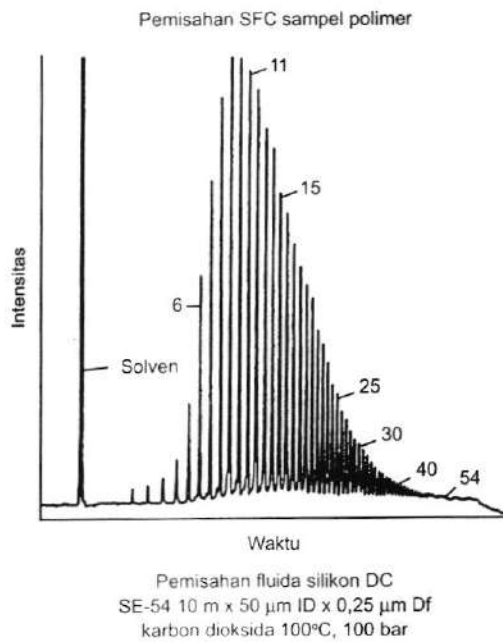
Hasil kromatogram SCF disajikan pada perekam grafik strip (*strip chart recorder*) yang menunjukkan respons detektor pada sumbu vertikal dan waktu elusi pada sumbu horizontal. Kami menunjukkan dua contoh, seperti diberikan oleh Karey O'Leary di Virginia Tech University pada tahun 1995 (hasil yang ditunjukkan atas izin dari <http://www.cee.vt.edu/ewr/emiromental/teach/smprimer/sfc/sfc.html>).

Berdasarkan dua sampel ini terbukti bahwa kekuatan pemisahan kromatogram SCF ini sangat baik, dengan definisi kekuatan pemisahan sebagai kemampuan untuk memisahkan puncak-puncak pada setengah tingginya. Karena dapat memisahkan berbagai komponen minyak pompa, analisis forensik minyak



GAMBAR 1.10 Contoh kromatografi fluida superkritis pestisida.

diisyaratkan dapat dengan mudah dilakukan dengan kromatografi SCF dan analisis sampel lingkungan berupa pestisida (Gambar 1.10) dapat dilakukan pada temperatur yang lebih ramah terhadap senyawa yang dapat mengalami penguraian pada pengujian kromatografi gas-spektrometri massa (*gas chromatography-mass spectrometry*, GC-MS) yang destruktif. Secara keseluruhan, kromatografi SCF baik untuk deteksi maupun persiapan (preparatif) adalah contoh praktis pentingnya sifat titik kritis gas nyata (Gambar 1.11).



GAMBAR 1.11 Resolusi polimer silikon menggunakan kromatografi fluida superkritis.

RINGKASAN

Bab ini membantu kita memahami bahwa meskipun hukum gas ideal ($PV = nRT$) umumnya dapat digunakan pada rentang temperatur di atas 0°C dan tekanan sampai sekitar 100 atm, kondisi ekstrem mungkin membutuhkan koreksi. Hukum Dalton membuat kita mulai mempertanyakan perilaku masing-masing molekul gas dan jarak di antaranya. Kita juga melihat bahwa massa jenis gas dapat dikaitkan dengan bobot molekul gas. Perhitungan mol gas berdasarkan hipotesis Avogadro menuntun kita pada cara sederhana memahami ketidakpastian pada metode eksperimen, dengan menggunakan rumus yang berdasarkan persen ketidakpastian pada berbagai pengukuran

$$\Lambda(\%)_{\text{total}} \cong \sqrt{\sum_i [\lambda_i(\%)^2]}$$

Meskipun kurva PV untuk gas ideal seharusnya merupakan cabang positif hiperbola pada temperatur tertentu (isoterm), data percobaan mengungkapkan fenomena titik kritis saat gas dapat berkondensasi menjadi cairan. Penelitian van der Waals mengoreksi hukum gas ideal dengan jangka waktu pendek dan dua parameter untuk merumuskan

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

yang lebih akurat dibandingkan hukum gas ideal. Analisis titik kritis van der Waals berdasarkan pengaturan baik $(\partial P/\partial V)_{n,T} = 0$ maupun $(\partial^2 P/\partial V^2)_{n,T} = 0$ pada temperatur kritis karena kurva isoterm PV melewati titik infleksi di sini. Dengan menggunakan kondisi kalkulus ini, nilai parameter van der Waals (a , b) dapat ditemukan untuk beberapa gas nyata. Penyisipan parameter kritis ke dalam persamaan van der Waals menghasilkan persamaan yang independen parameter dan mematuhi hukum keadaan bersesuaian tempat persamaan dinyatakan dalam bentuk parameter tereduksi: $P_R = (P/P_c)$, $V_R = (V/V_c)$ dan $T_R = (T/T_c)$, yang menghasilkan persamaan van der Waals universal

$$\left(P_R + \frac{3}{V_R^2}\right)\left(V_R - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_R$$

Meskipun persamaan gas van der Waals secara umum lebih akurat daripada persamaan gas ideal, persamaan pada V ada dalam kubik sehingga penyelesaian V sulit dilakukan secara praktik. Teknik iteratif Newton-Raphson disarankan untuk digunakan dengan bantuan program komputer tertentu untuk mengevaluasi V . Ide titik kritis diaplikasikan untuk mengenalkan teknik analisis yang disebut kromatografi fluid superkritis, yang terbukti dapat memisahkan dan melarutkan hingga jernih bahan berbobot molekul tinggi. Terjadi diskusi mengenai aplikasi potensial kromatografi SCF untuk analisis nondestruktif bukti forensik. Perilaku SCF karbon dioksida digambarkan sebagai "solven" yang baik di dekat titik kritisnya. Latihan kalkulus guna menemukan parameter van der Waals menawarkan kesempatan untuk meningkatkan kemampuan matematika jika terlihat bahwa rumus dapat digunakan untuk menemukan parameter (a , b) pada beberapa gas nyata.

SOAL-SOAL

- 1.1 Hitung volume 2 mol gas He dalam liter pada suhu 65°F dan tekanan 740 mmHg.
- 1.2 Hitung tekanan ban yang dipompa sampai 30 psi di musim dingin pada suhu 10°F . Jika ban tersebut memiliki volume yang sama pada bulan Juli saat suhunya 90°F .
- 1.3 Hitung tekanan 2 mol H_2 yang berada di dalam wadah 10 L pada suhu 30°C dengan menggunakan persamaan van der Waals.

- 1.4** Hitung volume 1 mol gas CO_2 pada suhu 30°C dan tekanan 20 bar dengan menggunakan persamaan van der Waals (Petunjuk: Buat estimasi V dengan persamaan gas ideal dan gunakan metode Newton-Raphson untuk gas van der Waals dimulai dengan nilai tersebut).
- 1.5** Hitung P_c , V_c , dan T_c untuk NH_3 dengan menggunakan parameter van der Waals (a , b) dan bandingkan nilainya dengan nilai dari buku panduan atau internet.
- 1.6** Bohlam kaca ditutup dengan peniup kaca dan satu ujung kecil ditarik keluar menjadi ujung sempit dengan lubang masuk berdiameter sekitar 1/8 inci. Bohlam yang terbuka ini ditimbang dan bobotnya adalah 46,345 g. Kemudian, bohlam diisi air sampai penuh menggunakan penetes mata dengan ujung tipis, lalu bohlam penuh air ditimbang dan bobotnya adalah 237,93 g. Gunakan massa jenis air pada suhu 20°C , yaitu $0,99821 \text{ g/cm}^3$, untuk mendapatkan volume bagian dalam bohlam. Kemudian, bohlam disedot untuk mengeluarkan airnya dan dikeringkan dalam oven. Setelah kering dan dingin, bohlam ditimbang lagi dan bobotnya masih 46,345 g sebelum diisi dengan sekitar 5 mL cairan volatil. Bohlam yang berisi sangat sedikit cairan ini ditempatkan dengan hati-hati pada beker air 250 mL, yang dipanaskan sampai mendidih pada tepat 100°C . Setelah mencapai keseimbangan pada temperatur ini dan semua bukti cairan hilang, ujung kaca ditutup dengan setetes lem, bohlam dikeluarkan dari air mendidih, dikeringkan dengan saksama, serta ditimbang lagi, menghasilkan berat 47,309 g. Dengan mengasumsikan bahwa tekanan adalah 1 atm saat bohlam ditutup, berapa estimasi bobot molekul dan apa senyawa potensial yang memiliki bentuk cair volatil dengan bobot molekul mendekati bobot molekul ini?
- 1.7** Hitung mol gas yang dikumpulkan di atas air dalam wadah 600 mL pada tekanan 756 mmHg dan suhu 20°C jika tekanan uap air adalah 2,3388 kPa pada 20°C .
- 1.8** Hitung ketakpastian dalam jawaban mol Soal 1.7 jika ketakpastian sebesar 5 mL dalam volume, tekanan 1 mmHg, dan temperatur $0,3^\circ\text{C}$. Berikan nilai dalam % dan dalam mol.
- 1.9** Hitung volume bola basket berdiameter 9,39 inci dalam liter. (Lihat *Pengantar: Tinjauan Matematika dan Fisika*.)
- 1.10** Dengan menggunakan $PV = nRT$, $n = 1$, hitung $\alpha = \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ dan $\beta = \left(\frac{-1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. (*Pengantar: Tinjauan Matematika dan Fisika*).

REFERENSI

- D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 2006–2007, pp. 6–34.
 R. Livingston, *Physico Chemical Experiment*, 3rd Edn., Macmillan Co., New York, 1957, pp. 22ff.
 G. B. Thomas, *Calculus and Analytic Geometry*, 2nd Edn., Addison-Wesley, Reading, MA, 1956. p. 226.

2 Viskositas Aliran Laminar

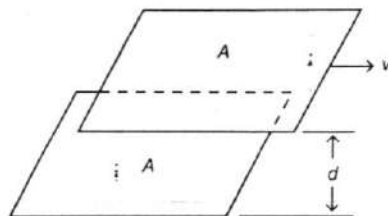
PENDAHULUAN

Melanjutkan ketertarikan kita pada penurunan fenomenologis, kita sampai pada teknik percobaan yang sangat mudah digunakan dan memiliki penurunan kalkulus yang tepat. Meskipun pengukuran viskositasnya sederhana, teknik ini sangat berguna dalam beberapa bidang, seperti kimia (polimer), aerodinamika (desain sayap pesawat), hidrodinamika (desain lambung kapal), pemberian obat (sediaan oral sirup), biofisika (aliran darah), dan ilmu bahan (polimer). Kita terutama termotivasi oleh kebutuhan untuk mendukung teori molekular kinetika gas Boltzmann (*kinetic molecular theory of gases*, KMTG, Bab 3) dengan beberapa metode percobaan. KMTG Boltzmann dapat dibuat dengan serangkaian persamaan (dalam siklus) yang dapat melengkapi sendiri (mungkin karena hal itu memang benar!), tetapi orang yang skeptik pasti menginginkan adanya pengukuran, terutama karena teori ini mengasumsikan adanya atom/molekul yang sangat kecil yang tidak pernah dijumpai secara tersendiri. Bahkan, saat ini hanya terdapat beberapa "gambar" atom Au gemuk pada permukaan dan struktur difraksi sinar X molekul-molekul dalam kristal. Bukti ukuran dan struktur molekul yang lain ada banyak dan kuat, tetapi tidak langsung. Di sini, kita akan membahas hukum Poiseuille (Pwaz-e-ay) mengenai viskositas aliran laminar [1,2] karena hukum ini menawarkan beberapa penerapan penting, tetapi utamanya hukum ini akan menjadi cara untuk memverifikasi KMTG Boltzmann.

Aplikasi modern yang lain adalah pengembangan tesis Einstein [1,3,4] mengenai aliran kental larutan gula-air yang digunakan untuk menentukan bobot molekul (BM) molekul-molekul raksasa yang saat ini disebut polimer. Polimer biasanya merupakan hasil senyawa organik dengan gugus reaktif "kepala" dan "ekor" dan dapat bereaksi berulang kali membentuk rantai besar, lembaran, atau bahan curah. Polimer sebenarnya memang satu molekul tunggal yang besar. Setelah Perang Dunia II, di seluruh dunia terjadi lonjakan penelitian mengenai bagaimana membuat, mengarakterisasi, dan mengembangkan aplikasi polimer. Saat ini, upaya dilanjutkan dalam cabang penelitian kimia yang sudah matang, dan beberapa sifat polimer khusus yang menakjubkan telah berhasil dikembangkan, seperti kestabilan pada temperatur-tinggi yang mendekati kestabilan logam (poliimida), polimer yang berubah warna seiring dengan perubahan suhu, dan pelicin (lubrikan) kering, seperti perfluorokarbon. Kita jangan melupakan cangkir kopi polistirena yang ada dimana-mana. Ketika suatu bahan polimer baru dikembangkan, karakteristik yang paling penting adalah *viskositas intrinsik* polimer, dan sifat ini diukur dengan cara sederhana, yaitu dengan pipet, viskometer, dan pengukur waktu.

Motivasi ketiga adalah karena kimia fisika adalah bagian dalam beberapa aspek ilmu biomedis; dan viskositas darah adalah parameter diagnosik minor yang berhubungan dengan terapi pengenceran darah pada pencegahan stroke. Hukum Poiseuille untuk aliran laminar adalah contoh aplikasi kalkulus yang tepat untuk persamaan fenomenologis yang mendukung KMTG Boltzmann. Hukum ini merupakan metode penting yang digunakan dalam ilmu polimer, tetapi kita juga telah meneliti beberapa aplikasi biologi yang lain. Di sini, kita ingin memberikan dasar pada ideal eksperimental aliran laminar fluida, yang dapat dimodelkan menggunakan lapisan-lapisan inkremental kalkulus dengan satu lapisan bergeser di atas lapisan lain (Gambar 2.1). Kita akan melihat bahwa setelah dapat mengaitkan viskositas gas dengan KMTG, kita mendapatkan beberapa konsep penting yang berhubungan dengan reaksi kimia fase gas, seperti angka tumbukan biner dan jarak bebas purata (*mean free path*). Kita hanya membutuhkan beberapa data fisik untuk mengaitkan teori dengan realita di laboratorium!

Coba pikirkan model dua lembaran paralel dengan satu lembaran bergeser di atas lembaran yang lain. Penalaran umum mengatakan bahwa terdapat sejenis "gesekan" yang melawan gerakan pergeseran. Secara harfiah, *viskositas adalah suatu seretan (drag)*.



GAMBAR 2.1 Lapisan yang bergeser untuk menurunkan hukum Poiseuille.

Kita dapat mengembangkan gagasan "koefisien viskositas" laminar dari pengalaman umum. Pertama, gaya yang dibutuhkan untuk menggeser satu lembaran terhadap lembaran lain berbanding lurus dengan luas A yang kontak antara lembaran-lembaran. Kedua, lebih banyak gaya dibutuhkan untuk menggeser lembaran atas dengan lebih cepat. Ketiga, kontak aktual antara lembaran-lembaran berbanding terbalik dengan jarak kontak antara lembaran-lembaran karena semua bahan pasti memiliki sejenis bukit dan lembah yang kasar pada permukaannya. Kita juga dapat menduga bahwa penambahan berat pada lembaran atas akan meningkatkan gesekan, tetapi hal tersebut hanya akan membuat permukaan-permukaan ini semakin rapat dan kita telah memperhitungkan perbandingan terbalik ini pada jarak rerata d antara lapisan-lapisan tersebut. Kita dapat menduga bahwa gesekan akan bergantung pada beban yang diberikan pada lembaran atas, tetapi hal itu tidak akan memengaruhi analisis satuan gesekan:

$$f = ma = g \text{ cm/s}^2 = \eta \left(\frac{Av}{d} \right) = \eta \frac{\text{cm}^2 \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right)}{\text{cm}} = \eta \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Persamaan ini menghasilkan satuan fenomenologis koefisien viskositas dalam sistem cgs, yaitu

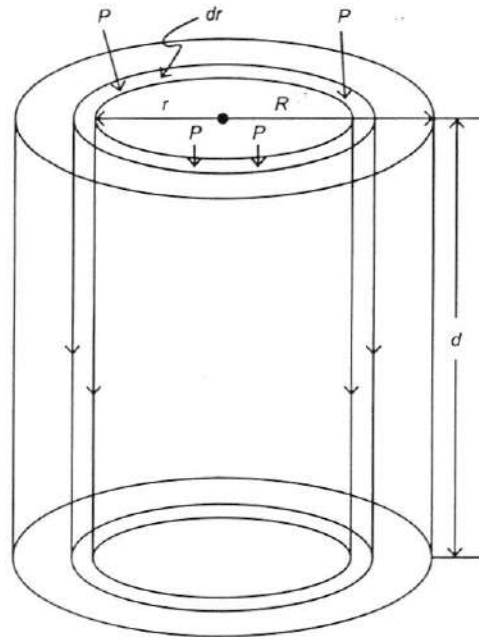
$$\eta = \text{g/cm s} = 1 \text{ poise}$$

Meskipun satuan ini mudah diturunkan menggunakan penalaran dari pengalaman sehari-hari, poise (pwaz) adalah satuan kuno dan viskositas sekarang diukur dalam (pascal detik) sehingga $1 \text{ poise} = 0,1 \text{ Pa s}$ dalam satuan SI:

$$0,1 \text{ Pa s} = [(10 \text{ dyne/cm}^2) / 10] \text{ s} = 1 \left(\frac{\text{g cm/s}^2}{\text{cm}^2} \right) \text{ s} = 1 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm s}} \right) = 1 \text{ P.}$$

Hukum ini dikembangkan secara independen oleh Gotthilf Heinrich Ludwig Hagen (1797–1884) dan Jean Louis Marie Poiseuille sehingga lebih tepat disebut hukum Hagen-Poiseuille. Hukum Poiseuille secara eksperimental diturunkan pada tahun 1838, diformulasikan dan dipublikasikan masing-masing pada tahun 1840 dan 1846 oleh Jean Louis Marie Poiseuille (1797–1869). Hagen juga melakukan percobaan pada tahun 1839. Meskipun terdapat beberapa penurunan, di sini kita akan mengikuti satu penurunan yang sederhana dari *Physical Chemistry* oleh Castellan [5].

Coba bayangkan sejumlah fluida melewati suatu pipa oleh perbedaan tekanan ($P_1 - P_2$) dimana $P_1 > P_2$. Walaupun akhirnya kita akan mempertimbangkan fenomena ini dari sudut pandang molekular, di sini kita menekankan kekuatan kalkulus untuk memberikan efek makroskopik dalam bentuk infinitesimal. Asumsikan fluida (gas, cairan, atau lumpuran) mengalir ke bawah, tetapi ada sejenis gesekan antara lapisan-lapisan tipis saat silinder bergeser dalam silinder lain, seperti cincin pipa konsentrik atau cincin pohon (Gambar 2.2). Pada batas, kita dapat melihat bahwa saat satu lapisan bergerak ke dinding luar, kecepatan lapisan-lapisan ini harus nol sementara kecepatan terbesar ada di pusat tabung. Perhatikan bahwa area total gesekan adalah permukaan cangkang luar silinder yang jari-jarinya bervariasi dari nol di pusat sampai R di dinding pipa, dan variasi kecepatan dapat dijelaskan sebagai turunan (dv/dr). Jadi, kita dapat menuliskan gaya gesek pada setiap silinder sebagai



GAMBAR 2.2 Diagram kalkulus "geseran cincin" fluida yang mengalir dalam sebuah silinder.

$$f = \eta A \left(\frac{dv}{dr} \right).$$

Perhatikan bahwa persamaan ini mempertahankan satuan yang dijelaskan di atas untuk lapisan yang bergeser karena turunan (dv/dr) memiliki satuan kecepatan/panjang dan pernyataan totalnya adalah gaya seret. Namun, kita membutuhkan tanda yang berlawanan untuk menyatakan bahwa kecepatan menurun saat jari-jari meningkat. (Mari kita gunakan $d = l$ untuk menghindari konflik dengan d/dr .):

$$f = \eta A \left(\frac{-dv}{dr} \right) = \eta (2\pi r l) \left(\frac{-dv}{dr} \right).$$

Kekuatan apa yang mendorong fluida? Dari keterangan di atas, kita mengetahui bahwa yang mendorong adalah perbedaan tekanan, tetapi untuk sementara waktu mari kita menyebut $P = (P_1 - P_2)$ dan mencatat bahwa tekanan adalah (gaya/luas) sehingga kita perlu mengalikan tekanan dengan luas penampang tabung:

$$f = \eta (2\pi r l) \left(\frac{-dv}{dr} \right) = P (\pi r^2).$$

Dengan menghilangkan πr dan membagi turunan ke dalam beberapa diferensial terpisah, kita mendapatkan variasi kecepatan sebagai fungsi jari-jari yaitu

$$dv = \left(\frac{-P}{2\eta l} \right) r dr,$$

yang dapat diintegrasikan sebagai $\int_0^v dv = \int_R^r \left(\frac{-P}{2\eta l} \right) r dr = \left(\frac{-P}{2\eta l} \right) \int_R^r r dr.$

Di sini, kita menggunakan $v=0$ pada $r=R$ karena kecepatan adalah nol pada bagian luar pipa. Dengan batasan ini, integral mudah dikerjakan dan kita mendapatkan

$$v(r) = \left(\frac{-P}{2\eta l} \right) \left(\frac{r^2 - R^2}{2} \right) = \left(\frac{P}{4\eta l} \right) (R^2 - r^2).$$

Rumus ini sendiri hanya memberi tahu kita kecepatan fluida pada jari-jari r tertentu sebagai fungsi tekanan P , koefisien viskositas η , panjang tabung l , dan jari-jari pipa bagian luar R . Untuk mendapatkan rumus yang dapat digunakan untuk mengukur sesuatu, kita harus mengetahui berapa banyak volume yang mengalir melewati tabung dalam waktu tertentu, yaitu laju alir curah yang didefinisikan sebagai (volume/waktu) dengan mengintegrasikan fungsi r dari nol ke jari-jari luar R :

$$\left(\frac{V}{t} \right) = \int_0^R (v)(2\pi r \, dr) = \int_0^R \frac{P(R^2 - r^2)}{4\eta l} (2\pi r \, dr) = \int_0^R \left[\frac{P\pi R^2 r}{2\eta l} - \frac{P\pi r^3}{2\eta l} \right] dr.$$

Sehingga kita mendapatkan

$$\left(\frac{V}{t} \right) = \frac{\pi P R^2}{2\eta l} \left[\frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4R^2} \right]_0^R = \frac{\pi P R^2}{2\eta l} \left[\frac{R^2}{2} - \frac{R^2}{4} \right] = \frac{\pi P R^4}{8\eta l}.$$

Meskipun penurunan ini terdiri dari dua bagian dan membutuhkan pemikiran cermat, kita telah menunjukkan kelebihan penggunaan kalkulus diferensial untuk memperoleh rumus akhir yang relatif sederhana. Metode ini menjelaskan gagasan penggunaan jumlah diferensial kecil dengan penalaran fisika dan kemudian integral untuk mendapatkan rumus makroskopik. Perhatikan bahwa laju curah aliran bergantung pada pangkat empat jari-jari tabung. Peningkatan jari-jari tabung menjadi dua kali lipat akan meningkatkan aliran 16 kali lipat! Akhirnya, kita mendapatkan cara untuk mengukur koefisien viskositas fluida dengan mengukur waktu yang diperlukan volume tertentu untuk mengalir melalui pipa dengan dimensi yang diketahui:

$$\eta = \frac{\pi P R^4 t}{8lV}.$$

Kita ingin mempelajari bentuk esensial kimia fisika, dan setelah Anda memahami viskositas laminar, Anda akan melihatnya dalam sejumlah aplikasi. Perhatikan bahwa viskositas laminar menghasilkan hubungan sederhana jika kita memiliki fluida/cairan baku dengan viskositas baku, seperti air. Kemudian, waktu untuk cairan baku dapat dibandingkan dengan waktu alir cairan tak-diketahui dalam jumlah yang sama dan

dalam alat yang sama untuk memperoleh viskositas cairan tak-diketahui: $\frac{\eta_x}{\eta_{\text{std}}} = \left[\frac{\left(\frac{\pi P R^4}{8lV} \right) t_x}{\left(\frac{\pi P R^4}{8lV} \right) t_{\text{std}}} \right] = \frac{t_x}{t_{\text{std}}}$ sehingga

$$\eta_x = \eta_{\text{std}} \left(\frac{t_x}{t_{\text{std}}} \right).$$

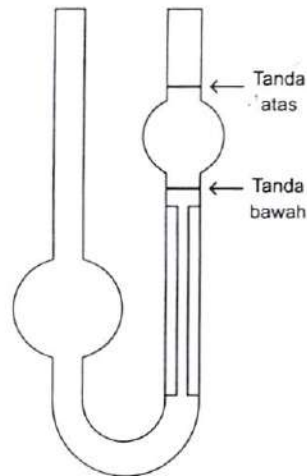
Air murni dapat digunakan sebagai baku dalam pengukuran viskositas, meskipun koreksi harus dilakukan untuk perubahan rapatannya terhadap temperatur:

$$\eta_x = \eta_{\text{std}} \left(\frac{\rho_x t_x}{\rho_{\text{std}} t_{\text{std}}} \right).$$

Untuk H_2O , $\rho \cong 1 \text{ g/cm}^3$.

PENGUKURAN VISKOSITAS

Alat pengukur viskositas ada beberapa jenis, tetapi di sini kita hanya akan menunjukkan jenis yang paling umum, yaitu viskosimeter Ostwald (Gambar 2.3).



GAMBAR 2.3 Viskometer Ostwald biasa. (Dari Gohel, M., Parikh, R., Popat, A., Mohapatra, A., Barot, B., Patel, C., Joshi, H., Sarvaiya, K., Baldaniya, L., Mistry, P., Parejiya, P., Parmar, R., Nagori, S., and Patel, T., *Pharmaceutical suspensions: A review*, Pharmainfo.net, <http://www.phamainfo.net/free-books/pharmaceutical-suspensiosa-review>).

Tipe Ostwald dapat dibeli dari berbagai pemasok dengan berbagai ukuran lubang. Lubang kecil digunakan untuk rentang viskositas-rendah yang mendekati viskositas air, sedangkan lubang lebih besar untuk cairan yang lebih kental. Untuk mengukur koefisien viskositas cairan, seperti oli motor atau molase, diperlukan viskositas dengan lubang yang lebih besar agar didapatkan waktu operasi yang sesuai (komunikasi pribadi dengan Prof. MacKnight, Gambar 2.4). Kita cukup menggunakan pipet untuk menstandarisasi jumlah cairan yang digunakan; dan cairan tersebut dialirkan ke dalam viskometer bersih. Kemudian bola isap digunakan untuk menarik cairan ke dalam bola reservoir yang ada di bagian atas salah satu lengan tabung. Waktu yang diperlukan reservoir untuk mengalirkan cairan sampai melewati batas tanda bawah pada lengan tersebut dicatat. Beberapa kali pengulangan dapat direratakan untuk meningkatkan presisi cairan berviskositas rendah. Untuk cairan yang sangat kental, tidak jarang waktu operasi lebih dari 150 detik agar keterulangan (*reproducibility*) berada dalam 0,1 detik. Jadi, presisi sangat baik untuk cairan dengan viskositas lebih tinggi (Tabel 2.1) [6].



GAMBAR 2.4 William J. MacKnight adalah ilmuwan polimer Amerika di University of Massachusetts, Amherst. Beliau adalah anggota National Academy of Engineering dan menerima Ford Prize untuk Fisika Polimer Tinggi, American Chemical Society Award untuk Kimia Polimer (Piala Bergilir), Distinguished Service Award untuk Pengembangan Ilmu Polimer dari Society of Polymer Science, Jepang, dan Herman F. Mark Award dari Divisi Kimia Polimer American Chemical Society.

TABEL 2.1
Viskositas Air pada Berbagai Temperatur

Temperatur, °C	Koefisien Viskositas, $\mu\text{Pa s}$	ρ , kg/m^3
0,01	1791,1	999,84
10	1305,9	999,70
20	1001,6	998,21
25	890,02	997,05
30	797,22	995,65
40	653,73	992,22
50	547,52	988,03
60	466,03	983,20
70	403,55	977,76
80	354,05	971,79
90	314,17	965,31
99,606	282,75	958,63
100	12,234	0,58967

Sumber: Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 2009–2010. Pp. 6–1.

VISKOSITAS DARAH

Pada darah, viskositas dapat diukur sebagai uji diagnostik tambahan untuk penyakit-penyakit dengan kadar protein yang tinggi abnormal atau untuk memantau efek agen pengencer-darah sebagai obat pencegahan *stroke*. Rentang normal viskositas darah manusia adalah 0,99 sampai 1,55 centipoise dan satuannya adalah poise. Darah yang kekentalannya lebih dari 4,0 centipoise (1 poise = 0,1 Pa s sehingga 0,04 poise = 0,004 Pa s) dianggap abnormal dan mungkin menandai adanya gangguan peredaran darah. Bagi mahasiswa ilmu kesehatan, mungkin penting untuk mengetahui aliran darah rerata pada orang dewasa atau bagi mahasiswa forensik untuk mengetahui aliran darah yang mungkin pada waktu tertentu. Salah satu masalah dalam pengukuran viskositas darah adalah arteri diketahui memiliki dinding yang elastis dan lentur (dapat menggelembung) pada denyut tekanan tinggi aliran darah, tetapi kita akan menganggap aorta sebagai pipa dengan diameter tetap. Masalah penting yang lain adalah pada detak jantung yang berdenyut, tekanan tidak konstan; pada sebagian waktu, terdapat denyut tekanan (detak) yang lebih tinggi, sedangkan di antara detak, tekanan mungkin jauh lebih rendah. Kita dapat mengatasi masalah ini dengan faktor tersesuaian yang kita sebut "faktor kerja," yang menyatakan bagian waktu saat tekanan detak jantung tinggi. Hal penting yang lain adalah pengukuran medis masih menggunakan tekanan tinggi dan rendah untuk tekanan darah dengan manset lengan dalam satuan mmHg! Misalkan kita mengasumsikan faktor kerja 0,1 menyatakan lonjakan tekanan detak jantung manusia dan kemudian mengoreksi faktor kerja menjadi nilai yang terukur.

Jika $\eta = 0,013$ poise, panjang aorta 6 inchi dengan diameter dalam $\frac{1}{4}$ inchi, dan tekanan darah 140/80 menggunakan siklus kerja 0,1, hitung volume aliran darah dalam galon/menit:

$$\left(\frac{V}{t}\right) = \frac{\pi \left(\frac{140-80}{760}\right) \text{atm} \left(1,01325 \times 10^6 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2 \text{atm}}\right) \left(\frac{2,54 \text{ cm}}{8}\right)^{(0,1)}}{8(6 \text{ in.})(2,54 \text{ cm/in.})(0,013 \text{ g/cm s})} \times \left(\frac{1 \text{ gal}}{4 \text{ qt}}\right) \left(\frac{1 \text{ qt}}{946 \text{ cm}^3}\right) \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}\right)$$

Jadi, kita mendapatkan $\left(\frac{V}{t}\right) = 2,5548$ galon/menit. Hasil itu terlalu tinggi bahkan untuk faktor kerja 0,1.

Jadi, mari kita membakukan faktor kerja efektif untuk manusia dewasa rata-rata sekitar 4900 mL/menit. Maka kita mendapatkan

$$\frac{4900 \text{ mL}}{(4 \text{ quart/galon})(946 \text{ mL/quart})} \cong 1,29493 \text{ galon/menit}$$

Karena itu, jika kita ingin menggunakan rumus pipa yang kaku untuk dinding aorta yang fleksibel, kita perlu menyesuaikan faktor kerja:

$$\left(\frac{\text{Kerja}}{\text{Siklus}}\right) = (2,5548 \text{ galon/menit}) \left(\frac{x}{0,1}\right) = 1,29493 \text{ galon/menit}$$

Jadi, $x \cong 0,0507$ dan kita mendapatkan rumus efektif yang memperhitungkan keelastisan dinding arteri besar, seperti aorta, dan sifat denyut detak jantung, yaitu

$$\left(\frac{V}{t}\right) = \frac{\pi \left(\frac{P_h - P_1}{760}\right) (1,01325 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2 \text{ atm}) \left(\frac{2,54 \text{ cm}}{R \text{ in.}}\right)^4 (0,0507) \left(\frac{1 \text{ gal}}{3784 \text{ cm}^3}\right) \left(\frac{60 \text{ s}}{\text{min}}\right)}{8(L \text{ in.})(2,54 \text{ cm/in.})(\eta \text{ g/cm s})}$$

Kita melihat bahwa pada beberapa kasus, kita dapat menata-ulang persamaan ini untuk menghitung jari-jari efektif pipa dan menggunakan akar pangkat empat (akar kuadrat dari akar kuadrat) rumus yang ditata-ulang jika kita mengetahui laju alir curah (V/t). Dengan rumus ini, kita juga banyak diajar mengenai pemakaian berbagai satuan.

ATURAN STAUDINGER UNTUK BOBOT MOLEKUL POLIMER

Meskipun Albert Einstein paling dikenal untuk karyanya dalam bidang teori relativitas dan karena analisis efek fotoelektron, beliau juga mengembangkan dasar [3,4] untuk teori viskositas larutan. Penelitian awalnya mengenai larutan bulatan koloid dan larutan gula, tetapi penelitian tersebut terbatas penerapannya. Namun, akibat plastik dan karet sintetik dikembangkan selama perang dunia II, bidang Ilmu Polimer berkembang dengan makna besar bagi industri kimia.

Saat kimiawan mengembangkan metode sintesis baru untuk pembuatan polimer, muncul pertanyaan tak-terelakkan mengenai nilai bobot molekul. Pertanyaan diperumit oleh fakta bahwa produk polimerisasi sering bersifat "polidispersi," yaitu terdiri dari campuran berbagai macam bobot molekul (n -mer) senyawa serupa setelah reaksi. Kami hanya dapat memberikan sekilas ilmu polimer di sini, tetapi sekarang pengukuran viskositas merupakan teknik baku dalam menentukan bobot molekul rerata molekul polimer besar.

Awalnya, aplikasi pengukuran viskositas untuk larutan polimer memperluas hubungan yang diturunkan Einstein untuk larutan koloidal. Meskipun koloid dapat diasumsikan (kurang lebih) berbentuk bulat, molekul polimer dapat bersifat fleksibel, seperti-batang, atau seperti-lempeng sehingga harus dilakukan penyesuaian. Einstein [4] mendefinisikan beberapa istilah penting. Misalkan η_0 adalah viskositas pelarut sendiri dan η viskositas larutan yang dicari. Jika larutan diencerkan, viskositas akan mendekati nilai η_0 ,

pada kadar lain, kita dapat mendefinisikan viskositas relatif sebagai $\eta_r \equiv \left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$. Kuantitas lain didefinisikan

tetapi sebagai "viskositas spesifik" yaitu jumlah viskositas larutan tertentu yang berbeda dengan viskositas pelarut sebesar $\eta_{sp} \cong \eta_r - 1$. Akhirnya, viskositas lain lagi didefinisikan sebagai "viskositas intrinsik," yang memiliki sifat grafik menarik dan diyakini merupakan sifat intrinsik solut polimer. Pada penelitian asal Einstein [3,4], viskositas intrinsik untuk bulatan keras adalah 2,5, tetapi kita memperkirakan nilai yang lebih rendah untuk polimer kuasi-linear. Secara teoritis, viskositas intrinsik berupa angka saja, tetapi nilai ini kadang-kadang dilaporkan sebagai kebalikan konsentrasi, misalnya desiliter/gram, akibat penentu definisi:

$$[\eta] = \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} \quad \text{dan} \quad [\eta] = \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

Pada tahun 1930, Staudinger [8] mengusulkan adaptasi perumusan Einstein untuk zat terlarut polimer, yang mungkin bulat, tidak bulat, seperti-batang, atau seperti-lempeng, dalam rumus sederhana yang dikenal sebagai aturan Staudinger:

$$[\eta] = KM$$

Hal yang menarik mengenai teknik yang menghubungkan viskositas dengan bobot molekul ini adalah jika kita dapat mengukur viskositas berbagai konsentrasi polimer dalam pelarut dan mengplot nilai

$$[\eta] = \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right] \quad \text{dan} \quad [\eta] = \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

pada sumbu y grafik dan konsentrasi $c = \text{gram}/100 \text{ mL}$ pada sumbu x ($100 \text{ mL} = 1 \text{ dL} = 0,1 \text{ L}$), kedua garis akan bertemu pada nilai viskositas intrinsik yang sama $[\eta]$. Jadi, kedua metode pengeplotan grafik menghasilkan nilai viskositas intrinsik yang sama. Terkadang, dilaporkan satuan lain, misalnya

$$\left(\frac{\text{g}}{\text{dL}} \right) \left(\frac{10}{10} \right) = \left(\frac{10\text{g}}{\text{L}} \right) \left(\frac{1000}{1000} \right) = \left(\frac{10 \text{ kg}}{\text{m}^3} \right)$$

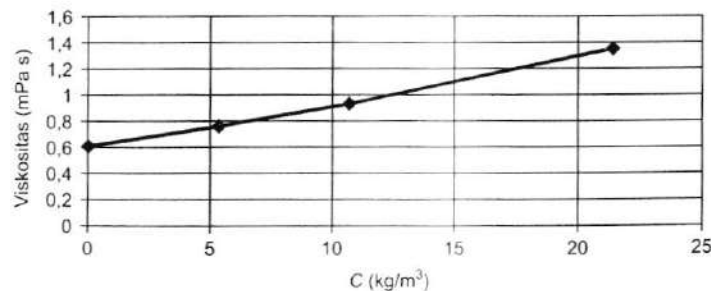
Jenis percobaan ini membutuhkan teknik laboratorium yang cermat, tetapi kita akan sangat puas saat melihat kedua garis memiliki intersep yang sama. Viskometer jenis lain terkadang digunakan untuk percobaan ini, tetapi viskometer Ostwald dapat digunakan untuk larutan encer. Penelitian Staudinger dkk selanjutnya dilakukan untuk menentukan nilai K berbagai jenis polimer, hubungan kemudian ditentukan untuk menggunakan dua parameter (K, a), seperti pada

$$[\eta] = KM^a.$$

Pada setiap kasus, kalibrasi bobot molekul menggunakan teknik lain untuk bobot molekul absolut harus dilakukan, seperti metode titik lebur, tekanan osmotik, dan hamburan cahaya, tetapi kemudian, kemudahan pengukuran viskositas memungkinkan penentuan bobot molekul zat tak-diketahui. Sekarang ini, pengukuran ini merupakan prosedur laboratorium standar di industri yang mengukur karakteristik polimer. Karena itu, sementara "viskositas adalah suatu seretan," pengukurannya sangat penting di industri dan dapat digunakan sebagai teknik diagnosis pada hematologi, yaitu studi dan ilmu darah.

Contoh

Castellan [5] memberikan 3 titik data untuk polistirena yang dilarutkan dalam benzena pada 25°C sebagai $[C(\text{kg}/\text{m}^3), \eta(\text{mPa s})]$: (21,4; 1,35), (10,7; 0,932), dan (5,35; 0,757). Plot data ini menggunakan definisi viskositas intrinsik dan ekstrapolasi ke konsentrasi nol. η_0 untuk benzena adalah 0,606 mPa s (Gambar



GAMBAR 2.5 Data mentah pengukuran viskositas polistirena dalam benzena dengan viskositas pelarut benzena murni 0,606 mPa s. Perhatikan adanya sedikit ketidak-linearitas.

TABEL 2.2
Konstanta Staudinger untuk Beberapa Bobot Molekul Polimer dari Viskositas Intrinsik

Polimer	Pelarut	°C	Rentang Bobot Molekul	$K \times 10^4$	a	Referensi
Selulosa asetat	Aseton	25	11.000-130.000	0,19	1,03	[7]
Nilon	Asam format 90%	25	5.000-25.000	11,0	0,72	[7]
Polistirena	Benzena	30	10.000-600.000	1,71	0,72	[7]
Neoprena	Toluena	25	40.000-1.500.000	5,0	0,615	[7]

Perhatikan bahwa di sini nilai K dalam (g/dm)

2.5). Kedua intersep akan hampir sama, tetapi ambil rata-rata kedua intersep sebagai nilai terbaik viskositas intrinsik. Castellon menyarankan penggunaan rumus $[\eta] = KM^a$ dengan $K = 1,71 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ dan $a = 0,74$ (sedikit berbeda dari data 30°C di Tabel 2.2) bersama viskositas untuk menghitung M, bobot molekul efektif sampel ini:

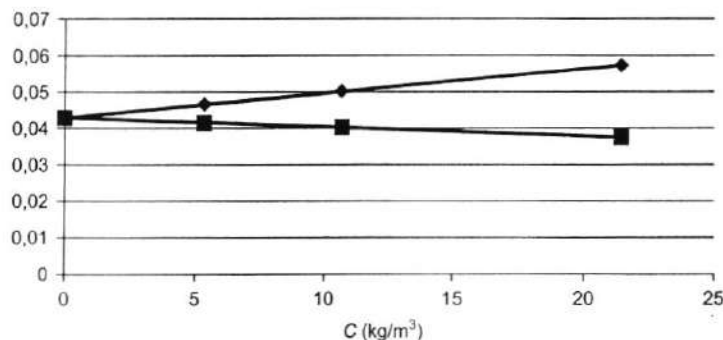
$$[\eta] = KM^a, \ln([\eta]) = \ln K + a \ln M, \ln M = \frac{\ln([\eta]) - \ln K}{a} = \left(\frac{1}{a}\right) \ln \left(\frac{[\eta]}{K}\right) = \ln \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{\frac{1}{a}}, \text{ sehingga } M = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{\frac{1}{a}}$$

sekarang siapkan tabel $[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$ dan $[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_r}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ untuk $[C \text{ (kg/m}^3), \eta \text{ (mPa s)}]: (21,4; 1,35), (10,7; 0,932), \text{ dan } (5,35; 0,757)$.

Gunakan $\eta_r \equiv \left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)$ dan $\eta_{sp} \equiv \eta_r - 1$ untuk membuat tabel versus konsentrasi. Gunakan $\eta_0 = 0,606$:

TABEL 2.3
Data Viskositas Mentah untuk Polistirena dalam Benzena dengan Intersep Pembatas yang Dihitung

C	η	η_r	η_{sp}	(η_{sp}/c)	$(\ln \eta_r/c)$
21,4	1,35	2,228	1,228	0,05737	0,03743
10,7	0,932	1,538	0,538	0,05028	0,04023
5,35	0,757	1,249	0,249	0,04657	0,04156



GAMBAR 2.6 Plot (η_{sp}/c) (berlian kecil) dan $(\ln \eta_r/c)$ (persegi besar) untuk polistirena dalam benzena. Gambar ini bukan merupakan data asli, tetapi sudah dihitung-ulang dari viskositas terukur dalam mPa s.

$$m = \text{kemiringan untuk } (\eta_{sp}/c) = (0,05737 - 0,04657)/(21,4 - 5,35) = 6,7290E - 4,$$

$$m = \text{kemiringan untuk } (\ln \eta_r/c) = (0,03743 - 0,04156)/(21,4 - 5,35) = -2,5732E - 4,$$

Tanpa mengerjakan grafik, kita dapat bertanya "berapa y jika x = 21,4," yang dinyatakan dengan angka bermakna sesuai dengan data (Gambar 2.6).

Untuk (η_{sp}/c) , kita mendapatkan $0,05737 = (21,4)(6,7290E - 4) + b$ sehingga $b = 0,04297$.

Untuk $(\ln \eta_r/c)$, kita mendapatkan $0,03743 = (21,4)(-2,5732E - 4) + b$ sehingga $b = 0,04294$.

Rata-rata dua intersep ini adalah 0,042955 atau 0,04296 dengan empat angka bermakna: $[\eta] \cong 0,04296$. Pada grafik, satu garis miring ke atas dan garis lain miring ke bawah, tetapi keduanya mempunyai intersep pembatas yang sama (Tabel 2.3) batasan lintasan yang sama (Tabel 2.3). Kemudian, kita dapat menghitung bobot molekul pembatas:

$$M = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\left(\frac{1}{a} \right)} = \left(\frac{0,04296}{1,71 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}} \right)^{(1,351)} = 77,8919 \cong 78 \text{ kg/m}^3.$$

Bobot molekul yang tampak aneh ini memberi tahu kita bahwa kasus pembatas ini mewakili jaring kusut polimer yang mungkin terbelit dengan polimer itu sendiri dan/atau secara kimia mengalami ikatan-silang. Pada kasus ban karet sintetik, ikatan-silang mungkin begitu besar sehingga kita dapat mengatakan bahwa keseluruhan ban merupakan satu molekul! Meskipun demikian, ilmuwan polimer menggunakan viskositas intrinsik (untuk membandingkan berbagai polimer) sebagai sifat yang terukur. Meskipun hal ini hanya satu contoh, metode ini adalah prosedur andalan dalam kimia polimer. Pembahasan di sini akan menyiapkan Anda untuk percobaan yang sangat instruktif dalam buku teks yang ditulis oleh Shoemaker, Garland, dan Nibler [9] tempat penanganan sejenis dilakukan pada polivinil alkohol (percobaan no. 28). Meskipun satuan (78 kg/m^3) untuk jenis bobot molekul tidak familiar bagi kita, kita mungkin dapat membandingkan satuan yang sama untuk zat yang familiar, seperti air. Massa jenis air murni adalah $997,05 \text{ (kg/m}^3)$.

RINGKASAN

Bab pendek ini merupakan latihan lanjutan penggabungan berbagai satuan praktis dari beberapa bidang dengan tujuan untuk memperoleh pengalaman dalam mengonversi satuan, dan pada saat yang sama, memberi fondasi untuk viskositas aliran laminar. Kita harus menekankan bahwa persamaan yang kita turunkan hanya dapat diterapkan untuk aliran laminar, yaitu jenis aliran yang terjadi pada air tenang di atas tempat yang dalam di sungai dan bukan aliran beriak dangkal di atas batu. Aliran beriak sulit dirumuskan secara matematika, tetapi seperti kita lihat, aliran laminar dapat dirumuskan dengan kalkulus lapisan tipis. Ilmu aliran laminar meluas ke aerodinamika dan penting dalam studi aliran udara di permukaan sayap pesawat bahkan di seluruh permukaan pesawat. Selain itu, persamaan yang sama dapat diaplikasikan pada laju lebih rendah dan kerapatan lebih tinggi dalam desain lambung kapal untuk mempertahankan aliran laminar air yang mengenai lambung. Karena itu, pemahaman dasar aliran laminar pada tingkat makroskopik mempunyai aplikasi yang luas, dan sekarang, kita siap untuk melihat bagaimana viskositas gas dapat memberi verifikasi eksperimental pada KMTG Boltzmann di bab selanjutnya. Contoh soal (dengan jawaban) viskositas intrinsik polistirena juga diberikan karena suatu hari pengukuran viskositas mungkin menjadi tugas rutin dalam pekerjaan Anda sebagai ilmuwan kimia. Tentu saja, "bongkahan kalkulus" dalam bab ini adalah penurunan hukum Poiseuille, dan meskipun kebanyakan dosen tidak akan meminta mahasiswa untuk menuliskan penurunan ini di ujian, hal ini telah dilakukan oleh beberapa mahasiswa yang menginginkan nilai tambahan. Jadi, urutan tahapan penurunan dapat "dipelajari." Untuk beberapa murid teknik kimia di kelas, pesan utama hukum Poiseuille adalah bahwa laju aliran melalui pipa berbanding lurus dengan pangkat empat jari-jari internal pipa, suatu prinsip yang penting diketahui saat bekerja dengan "perpipaan."

SOAL-SOAL

- 2.1** Hitung aliran volume curah darah dengan viskositas 0,02 poise melalui aorta dengan panjang 6 inchi dan diameter dalam 3/8 inchi akibat tekanan darah 125/80 mmHg dalam galon/menit dengan mengasumsikan bahwa tekanan konstan (faktor kerja = 1). Kemudian, kalikan jawaban dengan faktor kerja 0,05 untuk mengoreksi durasi denyut detak jantung (dan fakta bahwa kita menganggap dinding aorta kaku).
- 2.2** Air dapat digunakan sebagai standar untuk mengukur koefisien viskositas η cairan tak-diketahui jika temperatur dibuat konstan, volume cairan dan alat yang digunakan sama. Diketahui bahwa $\eta = 0,010038$ poise untuk air pada suhu 20°C, hitung viskositas cairan tak-diketahui pada 20°C jika 10 mL air suling membutuhkan 17 detik untuk 10 mL mengalir antara kedua tanda pada viskometer Ostwald (tabung-J) dan 10 mL cairan tak-diketahui membutuhkan 19 detik untuk mengalir pada kondisi yang sama.
- 2.3** Untuk menunjukkan bagaimana kebergantungan hukum Poiseuille terhadap R^4 memengaruhi laju aliran, hitung aliran curah melalui pipa pemadam kebakaran dengan panjang 12 inchi dan diameter dalam 2 inchi, yang mengalirkan air dengan $\eta = 0,01 = 0,01$ poise, tekanan mulai dari 100 psi, dan tekanan keluar 14,7 psi. Asumsikan bahwa ada pompa yang dapat memberikan volume yang dibutuhkan dan berikan jawaban dalam galon/menit.
- 2.4** Hitung koefisien viskositas η dalam poise dan dalam Pa s, jika aliran (laminar) 5 galon/menit melalui tabung dengan panjang 6 inchi dan diameter dalam 1 inchi akibat tekanan 18 psi dan tekanan keluar 14,7 psi.
- 2.5** Estimasi diameter dalam aorta Lance Armstrong dengan mengasumsikan bahwa panjang aortanya 7 inchi, tekanan darahnya 140/60 mmHg, dan pompa jantungnya (menurut rumor) 9 galon/menit. Gunakan $\eta = 0,02 = 0,02$ poise dan faktor denyut terintegrasi = 0,05.

REFERENSI

1. Neuenschwander, D. E., Albert Einstein's Dissertation, http://www.sigmapisigma.org/radiations/2005/ecp_spring05.pdf
2. Pfitzner, J., Poiseuille and his law. *Anaesthesia* **31**, 273 (1976).
3. Einstein, A., Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Ann. Phys.*, **19**, 289 (1906).
4. Einstein, A., Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Ann. Phys.*, **34**, 591 (1911).
5. Castellan, G. W., *Physical Chemistry*, 3rd Edn., Addison-Wesley, London, 1983, p. 942.
6. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 2009-2010, pp. 6-1.
7. Mark, H. and A. V. Tobolsky, *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*, Interscience, New York, 1950, p.290.
8. Staudinger, H. and R. Nodzu, Über hochpolymere Verbindungen, 36. Mitteil.: Viscositäts-Untersuchungen an Paraffin-Lösungen. *Berichte* **63**, 721 (1930).
9. Shoemaker, D. P., C. W. Garland, and J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, 6th Edn., The McGraw Hill Book Co., Inc., New York, 1996.

3 Teori Molekular Kinetik Gas

PENDAHULUAN

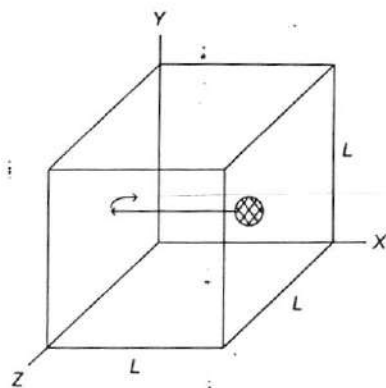
Kami mengingat bahwa kami sedang mencoba menyajikan aspek esensial kimia fisika dan kami menganggap topik ini merupakan salah satu topik yang paling esensial. Pada perumusan gas van der Waals, kami telah menyebutkan mengenai tumbukan atom-atom kecil yang memiliki banyak ruang di antaranya, seperti pada hukum Dalton. Di sini, kita akan menggali lebih dalam perilaku molekul gas dengan menggunakan gagasan Ludwig Boltzmann (1844–1906), yang adalah salah satu ilmuwan besar di akhir abad ke-19 dan yang menemukan "prinsip Boltzmann" mengenai distribusi energi, yang menjadi salah satu pilar ilmu modern. Terobosan yang dibahas di sini sebagian besar merupakan tesis PhD Boltzmann tentang teori gas. Di sini, pertama kita akan mengulang penurunan kimia bagian teori kinetika molekular gas (KMTG) dan kemudian mengenalkan prinsip energi Boltzmann.

ASUMSI KINETIKA TEORI GAS

1. Gas tersusun atas sejumlah besar partikel (molekul atau atom) yang berukuran kecil jika dibandingkan dengan jarak antara partikel tersebut dan ukuran wadah.
2. Molekul/atom selalu bergerak secara *acak*.
3. Tumbukan antar-molekul/atom dan antara molekul/atom dengan dinding wadah bersifat *elastis sempurna*.

Mari kita membahas gagasan bahwa tekanan gas disebabkan oleh tabrakan atom/molekul dengan dinding wadah (atau diafragma pengukur tekanan). Kita mengetahui bahwa suatu gas akan mengisi bentuk wadah apa pun, tetapi untuk membuat penurunan lebih sederhana, kita asumsikan wadah adalah kubus berdimensi $L \times L \times L$ dengan setiap sisi memiliki panjang L (Gambar 3.1). Karena itu, setiap permukaan dalam wadah memiliki luas $A = L \times L$. Dengan mengingat kembali bahwa tekanan adalah gaya/luas, kita hanya meletakkan satu atom ke dalam kotak kubus kosong dan menganalisis gaya pada satu permukaan kotak. Karena gaya adalah perubahan momentum, mari kita menganggap permukaan kiri kotak sebagai bidang $y-z$ dan mengasumsikan bahwa atom hanya bergerak dalam arah- x negatif. Hal ini menyederhanakan pantulan balik elastis menjadi koordinat- x positif meskipun, secara umum, asumsi arah acak molekul akan menghasilkan serangkaian jalur acak di seluruh volume 3D kotak. Pemikiran kita juga dibatasi oleh konvensi termodinamika bahwa "*perubahan = setelah - sebelum*," sehingga kita secara sembarang memilih molekul yang awalnya bergerak dalam arah- x negatif sehingga $(\vec{v}_{\text{sesudah}} - \vec{v}_{\text{sebelum}})$ adalah positif dalam penurunan. Demikian pula, kotak adalah kubus agar $V = L^3$, tetapi wadah bisa berbentuk apa saja. Karena kita berasumsi atom selalu bergerak dan semua tumbukan bersifat elastis, atom akan memantul dari dinding dan bergerak ke arah yang berlawanan sampai mencapai dinding di depannya dan memantul lagi dan seterusnya. Karena perubahan momentum adalah gaya, tumbukan dengan dinding menyebabkan tekanan (gaya/area). "Elastis sempurna" berarti tidak ada momentum yang hilang pada tumbukan, yang sebenarnya merupakan pendekatan karena gas panas akan mendingin dan kehilangan energi, tetapi pendekatan ini adalah pendekatan yang baik untuk jangka waktu pendek. Karena itu, agar lebih mudah dipahami, kita menunjukkan partikel bergerak dalam arah- x negatif dan kemudian membalik:

$$\left. \frac{dp}{dt} \right|_A = (mv_x)_{\text{sesudah}} - (-mv_x)_{\text{sebelum}} = 2mv_x.$$



GAMBAR 3.1 Satu partikel dalam kotak kubus mengalami tumbukan elastis dengan dinding.

Meskipun tumbukan akan terjadi pada lebih dari satu permukaan, kita dapat menghitung berapa lama waktu yang diperlukan sebelum tumbukan berikutnya terjadi pada permukaan ini dengan memperhatikan kecepatan dan jarak. Perhitungan ini berdasarkan persamaan umum (jarak)=(laju)(waktu) sehingga waktu adalah jarak/laju di bagian penyebut, yang akan naik ke atas pada kebalikannya, $\frac{\text{tumbukan}}{\text{waktu}} = \frac{v_x}{2L}$. Jadi, jumlah total tumbukan per satuan waktu pada luas A menghasilkan gaya/luas = tekanan. Sampai tahap ini masih mudah dimengerti. Tahap selanjutnya

$$\left(\frac{dp/dt}{A}\right) = \left(\frac{v_x}{2L}\right) \left(\frac{2mv_x}{L^2}\right) = \frac{mv_x^2}{L^3} = \frac{mv_x^2}{V} = \frac{\text{gaya}}{\text{luas}}$$

adalah mengalikan dengan jumlah atom untuk mendapatkan tekanan sebagai

$$N \left(\frac{f_x}{L^2}\right) = P = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

Tahap selanjutnya adalah pendekatan yang biasa digunakan pada presentasi mahasiswa baru yaitu kita memperhatikan bahwa pergerakan atom bersifat acak dan kecepatannya adalah vektor yang secara umum memiliki tiga komponen. Pergerakan bersifat acak sehingga kecenderungan untuk ketiga komponen sama besar, tetapi pada saat itu kita hanya membutuhkan v_x^2 . Jika kita menggunakan perkalian titik (*dot product*), kita dapat memperoleh kuadrat kecepatan yang mengandung ketiga komponen yang berbobot sama sebagai

$$v^2 = (v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}) \cdot (v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}) = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Kemudian, kita mengatakan bahwa jika pergerakan benar-benar acak $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$ dan berarti bahwa $v^2 = 3v_x^2$ maka akhirnya kita mendapatkan tekanan sebagai $P = \frac{Nm(v^2/3)}{V}$ atau yang menarik $PV = (1/3)Nmv^2$.

Persamaan ini sangat mirip dengan hukum gas ideal, kecuali sisi kanan persamaan. Selanjutnya, kita mengingat kembali dari fisika bahwa rerata energi kinetika atom/molekul dapat dituliskan sebagai $ke = mv^2/2$ sehingga kita dapat menuliskan $PV = \left(\frac{2}{3}\right) N \left(\frac{mv^2}{2}\right) = \frac{2}{3} N (\text{ke})$. Kita juga dapat menuliskan $N = nN_{Av}$ sehingga perkiraan jumlah atom/molekul, N , dapat ditulis-ulang sebagai jumlah mol n dikali bilangan Avogadro N_{Av} . Kemudian, jika kita mendefinisikan energi kinetik molar sebagai $N_{Av} (\text{ke}) = (\text{KE})$, kita mendapatkan ekspresi molar sebagai $PV = \left(\frac{2}{3}\right) n(\text{KE}) = \left(\frac{2}{3}\right) n \left(\frac{N_{Av} m \bar{v}^2}{2}\right) = \left(\frac{2}{3}\right) n \left(\frac{M \bar{v}^2}{2}\right)$. Perhatikan

kita telah mengenalkan rerata kuadrat kecepatan sebagai \bar{v}^2 dan massa molar sebagai M . Pada titik ini, kita membuat asumsi menggunakan hukum gas ideal fenomenologis, $PV = \left(\frac{2}{3}\right) n(\text{KE}) = nRT$. Karena itu, penyeteraan data hasil eksperimen akan sesuai dengan penalaran fisika jika $\text{KE} = \frac{3RT}{2} = \frac{M\bar{v}^2}{2}$. Jadi, kita telah melakukan jalur penalaran "yang mungkin benar" berdasarkan hukum gas ideal. Seperti kita ketahui, penalaran ini hanya benar pada tekanan rendah dan temperatur tinggi, tetapi mari kita melihat ke mana asumsi ini membawa kita. Pertama, penyelesaian persamaan untuk kecepatan ini menghasilkan

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\bar{v}^2}$$

Penurunan ini tidak terlalu memuaskan karena kita menggunakan kecepatan yang sangat tidak merata di semua arah dan hasilnya tergantung pada hukum gas ideal fenomenologis. Kita juga memperhatikan bahwa bentuk " v " yang dihasilkan adalah skalar karena akar pangkat dua vektor dikuadratkan dengan menggunakan perkalian titik dan kita menyebutnya " v_{rms} ". V yang berbentuk skalar adalah baik, tetapi apa yang dimaksud dengan laju "kuadrat-rerata-akar"? Namun, kita dapat menggunakannya untuk mengestimasi laju, seperti untuk gas N_2 pada 25°C , agar kita dapat lebih memahami kecepatan KMTG. Mengapa kita tidak menghitung laju ini dalam mil per jam (mph, *miles per hour*)? Perhatikan bahwa molekul ini adalah molekul diatomik dan juga rumus ini tidak tergantung pada tekanan, hanya tergantung pada temperatur. Kita perlu memeriksa satuan untuk R dalam perhitungan ini.

$$v = \left(\sqrt{\frac{3(8,314 \times 10^7 \text{ g cm}^2/\text{s}^2/^\circ\text{K mol})(298,15^\circ\text{K})}{2 \times 14,007 \text{ g/mol}}} \right) \left(\frac{3600 \text{ detik/jam}}{1,6093 \times 10^5 \text{ cm/mil}} \right) = 1152,6 \text{ mph.}$$

Beberapa hal yang diperhatikan adalah kita harus menggunakan nilai R cgs atau mks, jangan lupa mengalikan dua bobot atom nitrogen, menambahkan 273,15 pada $^\circ\text{C}$, dan mengingat bahwa 1 mil = 1,6093 km. Mari kita kerjakan lagi persamaan ini dalam mks.

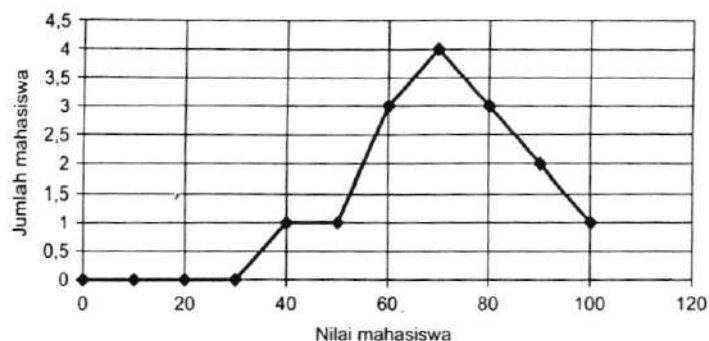
$$v = \left(\sqrt{\frac{3(8,314 \text{ kg m}^2/\text{s}^2/^\circ\text{K mol})(298,15^\circ\text{K})}{2(0,014007 \times 10^{-3}) \text{ kg/mol}}} \right) \left(\frac{3600 \text{ detik/jam}}{1,6093 \times 10^3 \text{ m/mil}} \right) = 1152,6 \text{ mph.}$$

Laju ini sangat tinggi, $v = (1153 \text{ mil/jam}) \left(\frac{5280 \text{ kaki/mil}}{3600 \text{ detik/jam}} \right) = 1691 \text{ kaki/detik}$, lebih cepat daripada peluru senapan lubang kecil.

Senapan laras panjang .22 LR Stinger memiliki laju 1435 kaki/detik. Karena itu, dua pertanyaan muncul. Pertama, jika molekul ini secepat itu, mengapa laju suaranya jauh lebih rendah, yaitu sekitar 1125 kaki/detik atau 768 mph? Jawabannya adalah terjadi banyak tumbukan antara atom/molekul gas dan sebagian dari lintasan pental (*recoil trajectory*) memiliki arah komponen kecepatan yang berlawanan sehingga memperlambat laju rata-rata. Pertanyaan kedua berkaitan dengan cedera yang mungkin dihasilkan oleh "molekul peluru." Untungnya, massa sebenarnya "peluru atomik" lebih kecil dari 10^{-20} g sehingga dibutuhkan banyak tumbukan untuk membuat variasi tekanan yang dapat didengar telinga kita dan disebut "bunyi."

MEMBUAT RERATA BERBOBOT: KONSEP YANG SANGAT PENTING

Sekarang, kita akan melanjutkan dengan menerapkan KMTG pada kuantitas percobaan yang terukur, tetapi kita memerlukan dasar yang lebih kuat mengenai kecepatan dan laju atom/molekul dalam fase gas. Kecepatan yang berdasarkan hukum gas ideal fenomenologis mencurigakan karena kita mengetahui bahwa kecepatan ini mungkin tidak dapat diterapkan pada tekanan tinggi dan/atau temperatur rendah sehingga



GAMBAR 3.2 Distribusi nilai hipotetik dalam kelas berisi 15 mahasiswa.

kita memerlukan metode yang lebih tepat. Konsep/prinsip rerata berbobot (*weighted averaging*) terdapat di kinetika, termodinamika statistik, dan mekanika kuantum. Jadi, kami berpikir bahwa prinsip ini lebih penting dari sekedar "selingan matematika"; prinsip ini adalah prinsip yang menyatukan.

Berdasarkan pengalaman penulis, setiap kali digunakan, konsep ini harus dijelaskan untuk membantu mahasiswa memahami hal yang sedang direratakan. Pertama, mari kita membahas contoh sederhana rerata berbobot. Misalnya, kita memberikan ujian tengah semester pada kelas berisi 15 mahasiswa dan melaporkan nilainya dalam bentuk grafik data (Gambar 3.2). Meskipun contoh ini merupakan distribusi diskret, kami telah mengplot data sehingga Anda dapat melihat garis "fungsi distribusi", dan kita mengetahui bahwa jika kita mempunyai nilai dengan kenaikan 1 poin dan kelas berisi 250 mahasiswa baru, grafik akan berupa "kurva" yang lebih halus, tetapi tetap berdasarkan pada set data yang diskret.

Sekarang, kita sampai pada konsep kunci yang harus dipahami oleh mahasiswa karena kita akan menggunakan konsep ini berulang-kali dalam penerapan selanjutnya. Kami memasukkan simbol $\langle \rangle$ untuk menunjukkan proses perata-rataan, dalam hal ini "rerata berbobot" seperti ditunjukkan di Tabel 3.1.

$$\langle G \rangle = \frac{1(100) + 2(90) + 3(80) + 4(70) + 3(60) + 1(50) + 1(40)}{1 + 2 + 3 + 4 + 3 + 1 + 1} = \frac{\sum n_i G_i}{\sum n_i} = 71,33.$$

Perhatikan bahwa simbol \sum_i menunjukkan penjumlahan diskret dalam rentang nilai tertentu. Pastikan bahwa Anda juga memperhatikan bahwa kita memberi bobot nilai G_i dengan jumlah kejadian atau nilai G_i "dibobot" pada penjumlahan. Untuk lebih memahami konsep ini, kita dapat melihat distribusi grafik dan menggunakan pembobotan nilai tertentu. Katakan saja, $n_i/15$ untuk mengestimasi probabilitas mahasiswa mendapat nilai tertentu G_i . Sejah ini, hal ini jelas terlihat, tetapi hal yang menarik adalah kita harus membagi dengan "jumlah mahasiswa dalam kelas" dan akibatnya "menormalisasi" proses ini menjadi nilai rerata untuk hanya "satu nilai rerata" satu mahasiswa hipotetik. Proses normalisasi ini merupakan gagasan kunci

TABEL 3.1
Nilai Rerata Berbobot Kelas

Jumlah murid	Nilai
1	100
2	90
3	80
4	70
3	60
1	50
1	40
Rerata berbobot	$(1070/15) = 71,33$

dalam beberapa penerapan kimia kuantum dan juga di sini untuk perata-rataan Boltzmann. Selanjutnya, kita harus melakukan perjalanan sampingan ke penemuan rerata berbobot Boltzmann yang mengagumkan dan mengajukan pertanyaan "berapa faktor pembobotan jika kita merata-ratakan sampel nilai satu mol ($6,022 \times 10^{23}$) untuk molekul dan rentang nilai sifat sebagian sifat molekular (hampir) kontinu?"

Kami meyakini bahwa pembobotan probabilitas Boltzmann adalah salah satu konsep paling "esensial" dalam seluruh buku ini. Kita melihat di atas bahwa kita dapat memerinci nilai benda yang akan kita rata-ratakan, tetapi kita juga perlu membobot nilai tersebut dan pembobotan ini dapat dianggap sebagai probabilitas. Boltzmann mungkin telah memikirkan sejumlah hubungan matematika sebelum dia "menemukan" rumus ini, yang sekarang dinamai menurut namanya. Pertimbangan dasarnya adalah untuk kuantitas 3D, seperti energi kinetik, kita perlu menggabungkan kontribusi di berbagai arah (x, y, z) dengan cara yang akan mewakili probabilitas total. Hal ini mengikuti penalaran umum probabilitas bahwa jika probabilitas suatu kejadian $1/3$ di x , $1/3$ di y , dan $1/3$ di z maka probabilitas kejadian itu secara simultan di x, y , dan z adalah $1/27$. Gagasan bahwa suatu hasil kali probabilitas juga harus menambahkan energi menyebabkan penempatan pernyataan energi dalam bentuk eksponen dengan hasil kali memperbesar eksponen. Sifat logaritma natural berbasis "e" telah diketahui lebih dari 100 tahun saat Boltzmann menulis tesis PhD-nya sehingga dia memilih basis tersebut, dengan menyadari bahwa probabilitas lain dalam koordinat berbeda akan memperbesar eksponen pada basis umum. Kita harus menekankan bahwa angka pembobotan n_i di atas adalah benar-benar probabilitas nilai yang sedang dibobot saat Anda membaginya dengan jumlah nilai. Boltzmann menyadari bahwa "energi mengalir ke bawah" sehingga energi yang lebih tinggi memiliki probabilitas yang lebih kecil. Di sisi lain, dia juga mengetahui bahwa temperatur lebih tinggi memiliki kecenderungan energi yang lebih tinggi. Tambahkan faktor-faktor tersebut ke dalam penalaran Anda dan mungkin Anda akan mendapat hasil yang sama seperti yang didapatkan Boltzmann:

$$\text{Probabilitas Boltzmann} = e^{-\epsilon/kT} = \exp\left(\frac{-\epsilon}{kT}\right)$$

Persamaan ini merupakan hasil pemikiran Boltzmann yang mempertimbangkan semua faktor-faktor di atas. Sebenarnya, kita tidak mengetahui bagaimana pemikiran Boltzmann dapat menghasilkan persamaan ini, dan persamaan ini sangat jenius pada masa itu, tetapi kita perlu memahami beberapa aspek dalam pernyataan matematis yang sangat penting ini. Jika temperatur konstan, probabilitas menjadi lebih kecil saat energi ϵ meningkat dan membuat eksponensial lebih negatif. Jika energi konstan, temperatur yang lebih tinggi membuat probabilitas meningkat, sedangkan temperatur yang lebih rendah membuat probabilitas menurun. Akhirnya, jika kita memiliki beberapa bentuk energi, seperti ($\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$), probabilitas akan membesar eksponen pada basis umum, yaitu, e . Kita harus memahami bahwa ϵ adalah energi mikroskopik pada skala atomik dan bahwa $k = R/N_{Av}$ adalah konstanta gas ideal dibagi bilangan Avogadro N_{Av} jadi $k = R/N_{Av} = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg}^\circ\text{K} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{K}$.

Tujuan kami di sini adalah menyederhanakan beberapa topik, tetapi tetap memberikan detail materi yang sulit. Selain kotak kubus, kita dapat mengalihkan perhatian kita ke sistem sferis dan memikirkan pergerakan atom/molekul ke semua arah dengan laju skalar v . Kecepatan adalah kuantitas vektor, yang membutuhkan nilai skalar dan arah. Pengukur kecepatan mobil hanya menunjukkan laju skalar dan harus disertai dengan pembacaan kompas untuk memberikan arah yang diperlukan guna menunjukkan kecepatan mobil. Di sini, kita dapat mengintegrasikan terhadap semua sudut (θ, ϕ) dengan faktor (4π) yang ditunjukkan dalam Tinjauan Matematika dan hanya mempertimbangkan laju skalar v . Kita dapat mengikuti contoh nilai rerata di atas untuk memahami energi kinetika rerata atom/molekul dalam sistem sferis. Di sini, kita dapat melihat dengan jelas bahwa hal yang kita rata-ratakan adalah $(mv^2/2)$ dan faktor probabilitas pembobotan adalah faktor Boltzmann dengan $\epsilon = (mv^2/2)$, dengan mengasumsikan bahwa satu-satunya bentuk energi yang dimiliki partikel adalah energi kinetik, tanpa ada energi potensial. Sebenarnya, saat atom/molekul sangat berdekatan, pasti ada bentuk pernyataan energi potensial, tetapi kita akan melihat bahwa pada umumnya molekul-molekul ini sangat saling berjauhan. Hal ini disebut pendekatar "bola keras." Perhatikan bahwa penyebut perlu ada untuk membagi semua nilai probabilitas yang mungkin, seperti kita membagi nilai berbobot dengan jumlah mahasiswa dalam kelas. Kemudian, kita akan melihat bahwa penyebut selalu sama

pada Boltzmann, yang merata-ratakan jumlah ini terhadap volume sferis dan dapat dibalik sebagai fakt pada pembilang. Di sini, kami ingin menekankan gagasan rerata berbobot dibandingkan dengan contoh nil rerata kelas.

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(\frac{mv^2}{2} \right) v^2 dv}{4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv} = \frac{4\pi \left(\frac{m}{2} \right) \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv}{4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv}$$

Pada titik ini, kami harus mengingatkan pembaca akan persetujuan kita; buku ini akan menjelaskan top yang sulit dengan cara yang sederhana, tetapi mahasiswa tetap harus menggunakan kertas coretannya dan membuat catatan. Kita sampai pada dua bentuk integral baru, yang harus dipelajari dan digunakan. D rumus ini dapat diturunkan dengan menggunakan pengintegralan bagian demi bagian, tetapi terkadang ca ini sangat memakan waktu. Karena itu, kita lebih baik melihat berbagai bentuk integral dan menggunakan hasil dalam tabel. Beberapa tabel integral memiliki ribuan kasus, tetapi dalam buku ini, kita hanya per mempelajari tiga integral tertentu (*definite integral*), dua integral berikut

$$\int_0^\infty x^{2p} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2p-1) \sqrt{\pi}}{2^{p+1} a^{(2p-1)}}, \quad \int_0^\infty x^{(2p-1)} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{p!}{2a^{(2p+2)}}$$

dan satu lagi, yang akan digunakan dalam kimia kuantum, yaitu integral $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{(n+1)}}$.

Kita akan sering menggunakan rumus tersebut dalam buku ini sehingga Anda akan terbiasa menggur kannya. Pada kasus ini, pertama kita melihat bahwa integran memiliki eksponen kuadrat pada basis "e," tapi pangkat x pada integran bisa ganjil atau genap. Perhatikan juga bahwa pada eksponen faktor Boltzmar nilai a dikuadratkan relatif terhadap nilai pada jawaban akhir. Rumus untuk "kasus ganjil" ($2p + 1$), ji diinginkan, dapat diperiksa dengan menggunakan pengintegralan bagian demi bagian untuk ekspon nilai rendah, tetapi "kasus genap" ($2p$) lebih sulit dan kita mungkin bertanya dari mana faktor $\sqrt{\pi}$ data

Perhatikan integral dasar $I = \int_0^\infty e^{-x^2} dx$. Kemudian, untuk kuadratnya, kita mendapatk

$$I^2 = \left(\int_0^\infty e^{-x^2} dx \right) \left(\int_0^\infty e^{-y^2} dy \right) = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} e^{-r^2} r d\theta dr$$

sehingga kita dapat mengintegalkan t hadap kuadran pertama pada koordinat polar untuk memperoleh

$$I^2 = \left(\frac{\pi}{2} \right) \int_0^\infty e^{-r^2} r dr = \left(\frac{\pi}{2} \right) \left[\frac{-e^{-r^2}}{2} \right]_0^\infty = \left(\frac{\pi}{2} \right) \left[\frac{0 - (-1)}{2} \right] = \frac{\pi}{4}$$

dan kemudian $I = \sqrt{\pi}/2$. Jika kasus genap dibuat menjadi bentuk yang lebih sederhana dengan menggu kan pengintegralan bagian demi bagian, tahap akhir akan menghasilkan faktor $(\sqrt{\pi}/2)$. Pada akhir bab tersedia soal-soal untuk membangun keahlian Anda dalam menerapkan rumus-rumus ini, tetapi sekara kita dapat menerapkan rumus-rumus ini untuk mendapatkan energi kinetik rerata dalam sistem sferi. Perhatikan bahwa bentuk 3D integral ini akan mendapatkan $v^2 \sin(\theta) dv d\theta d\phi$ dan setelah pengintegra terhadap (θ, ϕ) , masih terdapat $v^2 dv$ sebagai diferensial terhadap v . Kemudian, kita mendapatkan (deng

$$\text{mencatat} \left(\text{noting} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{5}{2}} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \text{ etc.} \right)$$

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \left(\frac{m}{2} \right) \frac{\left(1 \cdot 3 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2^3} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \right)}{\left(1 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2^2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} \right)} = \left(\frac{3m}{4} \right) \left(\frac{2kT}{m} \right) = \frac{3kT}{2}$$

Hasil ini memuaskan karena penerapan langsung proses perata-rataan Boltzmann menghasilkan hasil yang sama dengan penurunan fenomenologis sebelumnya dari hukum gas ideal. Selanjutnya, kita dapat melakukan perata-rataan yang sama untuk mendapatkan nilai rerata (v^2), tetapi kita bisa mendapatkan nilai yang sama melalui penyusunan kembali rerata energi kinetik untuk mendapatkan laju "kuadrat-rerata-akar", $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{rms}$. Bentuk yang lebih dapat diterapkan dapat diperoleh dengan mengalikan pembilang dan penyebut dengan bilangan Avogadro, juga dengan menggunakan nilai molar R dan bobot molekul gram M .

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3kT}{2} = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle \text{ kemudian menjadi } \sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kT(N_{Av})}{m(N_{Av})}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Mahasiswa yang mengamati pasti juga melihat bahwa jika energi kinetik rerata partikel dalam tiga dimensi adalah $(3kT/2)$ maka kita dapat menduga bahwa energi kinetik adalah $(kT/2)$ per derajat kebebasan dimensional. Hal ini disebut *hukum ekuipartisi energi* yang mempostulasikan bahwa setiap derajat kebebasan dalam suatu sistem menghasilkan energi rerata $(kT/2)$. Namun, akhirnya kita akan mengerti bahwa hal ini membutuhkan penjelasan tambahan dalam hal energi vibrasi pada temperatur rendah.

Dengan latihan yang telah kita lakukan, kita melanjutkan ke tujuan utama untuk menemukan laju rerata v dan bukan "akar kuadrat dari kuadrat." Sekali lagi, kita dapat menggunakan bilangan Avogadro untuk mendapatkan rumus dalam bentuk kuantitas mol.

$$\langle v \rangle = \frac{4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} (v) v^2 dv}{4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} (v) dv} = \frac{4\pi \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{4/2} \right]}{4\pi \left[1 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2^2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} \right]} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Karena itu, kita mendapatkan $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8kTN_{Av}}{\pi m N_{Av}}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ sebagai laju rerata sebenarnya partikel gas, yang mirip dengan laju kuadrat-rerata-akar, tetapi tidak sama persis sehingga kita dapat membandingkan

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} \text{ dengan } \sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Pada titik ini, Anda pasti menyadari bahwa penyebut proses perata-rataan yang digunakan di atas adalah sama dalam setiap kasus dan merujuk pada jumlah partikel yang dirata-ratakan. Jika bilangan N :

$$N = 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = 4\pi \frac{\sqrt{\pi}}{2^2 \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2}} = \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2}$$

Di sini, 4π akan menghilang ke dalam faktor, tetapi pembilang rerata juga akan membutuhkan faktor 4π .

Karena itu, kita dapat menganggap persamaan ini sebagai "fungsi distribusi" Maxwell-Boltzmann, yang dapat dituliskan sebagai ...

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

Anda dapat menggambarkan fungsi ini dan memperhatikan bahwa pada nilai v yang kecil, kurva naik ke atas dengan cepat seperti parabola pada v , tetapi pada titik tertentu, eksponen negatif mulai menurun secara asimtotis kembali ke nol. Karena itu, pada kurva distribusi pasti terdapat titik maksimum, yang mengacu pada laju "paling mungkin." Agar sama dengan buku-buku lain, kami akan menyebut hal ini laju α .

Kita dapat menentukan laju ini dengan menetapkan turunan pertama $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$ menjadi nol untuk mendapatkan titik maksimum saat kemiringan harus nol. Perhatikan bahwa turunan ini adalah turunan perkalian tiga suku, tetapi pada penurunan konstanta tidak akan terjadi apa-apa karena bilangan ini konstan, dan turunan konstanta adalah nol.

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 + 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[\left(\frac{-2mv}{2kT} \right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 + 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = 0.$$

Nol pertama di sisi kanan adalah hasil penurunan konstanta dan suku-suku lain adalah hasil suku $v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$. Sebenarnya, kita melihat bahwa penurunan ini bisa saja sama dengan nol jika v adalah nol dan juga jika v menjadi sangat besar pada eksponen negatif, tetapi kita tertarik pada bagian rata di bagian atas puncak.

Karena itu, kita mencoret $ve^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ untuk menyisakan hanya $\left(\frac{-m}{kT} v^2 + 2 \right) = 0$ sehingga kita mendapatkan laju

$$\text{yang paling mungkin adalah } \alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2kTN_{Av}}{mN_{Av}}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$

Grafik $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$ sulit digambar jika Anda memasukkan massa " m " yang sangat kecil dan menggunakan kecepatan tinggi yang terjadi. Namun, kita dapat menggunakan fungsi yang lebih sederhana yang memiliki ketergantungan variabel yang sama dengan menggunakan $f(x) = e^{-x^2} x^2$, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 3.3. Turunan $\frac{df}{dx} = -2x^3 e^{-x^2} + 2xe^{-x^2} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1$. Pada grafik, kita melihat bahwa

titik maksimum memang terdapat pada $x = 1$, tetapi bentuk kurva asimetris dan setiap rerata berbobot yang menggunakan distribusi ini akan cenderung memiliki nilai x yang lebih tinggi. Sebagai analogi, Gambar 3.4 menunjukkan bahwa bentuk distribusi Boltzmann tidak simetris dan memanjang pada laju yang lebih tinggi. Namun, hasil terpenting dari analisis Boltzmann adalah kita mengetahui bahwa laju rerata sebenarnya:

$$V_{\max} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \cong 1,414 \sqrt{\frac{RT}{M}}, \langle V \rangle = V_{\text{ave}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cong 1,596 \sqrt{\frac{RT}{M}}, \text{ dan}$$

$$V_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \cong 1,732 \sqrt{\frac{RT}{M}}.$$



GAMBAR 3.3 Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906) adalah fisikawan Austria, yang menemukan bidang mekanika statistik dan termodinamika statistik. (Gambar diperoleh dari Chemical Heritage Foundation Collection.)

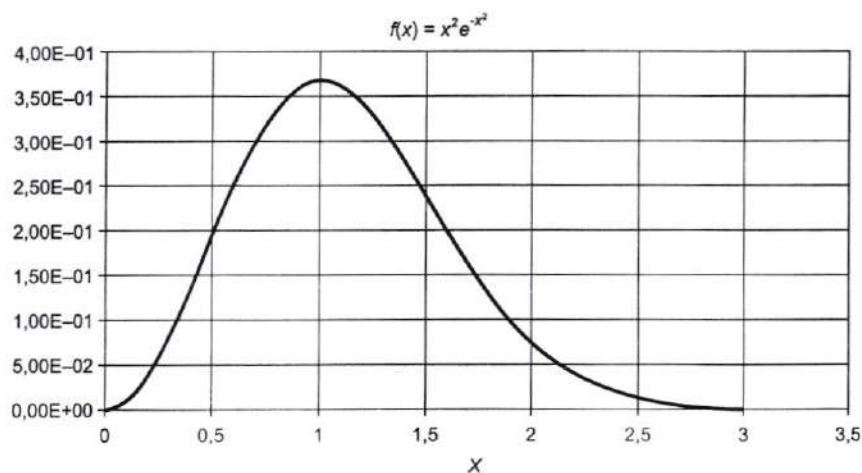
Kita dapat menggambar grafik distribusi jika kita mendefinisikan $F(v) \equiv f(v) / \left[4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right] = \left[v^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{kT} \right)} \right]$.

Untuk N_2 pada 25°C , $F(v) = [v(m/s)]^2 \exp \left\{ - \left[\frac{(0,028014 \text{ kg/mol})(m/s)^2 v^2}{2(8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K})(298,15^\circ\text{K})} \right] \right\}$ dan kita menghitung

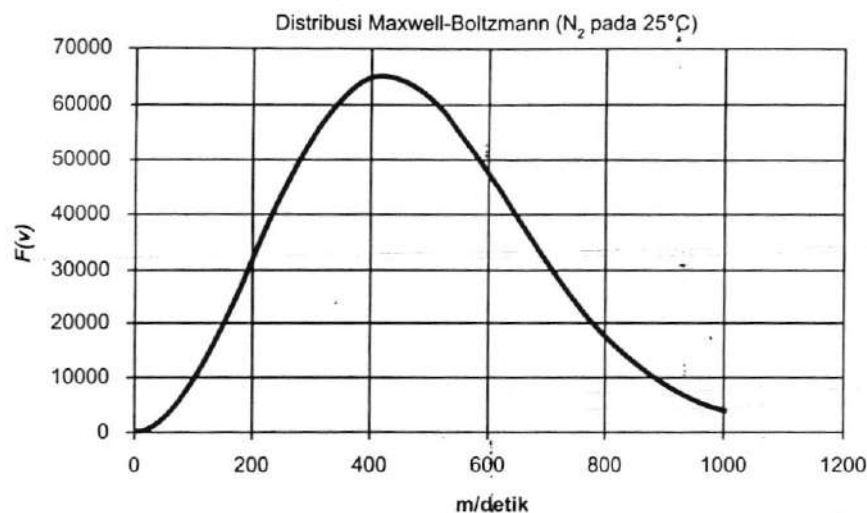
(Gambar 3.5)

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2(8,314 \times 10^7 \text{ erg/mol}^\circ\text{K})(298,15^\circ\text{K})}{28,014 \text{ g/mol}}} = 4,20678 \times 10^4 \text{ cm/detik} = 420,678 \text{ m/detik.}$$

Sekarang, setelah kita mengetahui laju rerata Boltzmann, kita dapat menggunakannya untuk penerapan yang dapat diukur secara eksperimental guna menguji teori tersebut. Mari kita menganggap atom/molekul



GAMBAR 3.4 Fungsi asimetri dengan dasar fungsi sama pada distribusi kecepatan molekular Maxwell-Boltzmann. Dengan fungsi sederhana ini, kita dapat melihat bahwa maksimal adalah tepatnya pada 1 dan distribusi keseluruhan adalah asimetris pada nilai lebih tinggi.



GAMBAR 3.5 Identifikasi titik maksimum menggunakan data sebenarnya lebih sulit dilakukan, tetapi 420,678 m/detik tampaknya benar untuk N_2 pada $25^\circ C$. Grafik ini adalah fungsi distribusi tanpa faktor $4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$.

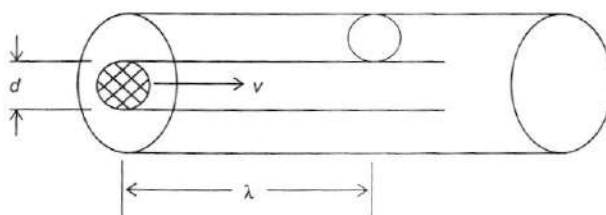
gas sebagai bola keras dengan diameter " d ." Mari kita bayangkan bahwa kita dapat mengendarai suatu atom pada fase gas, seperti yang ditawarkan seorang mahasiswi di kelas saya karena kesukaannya akan "*bom bom car*" di taman hiburan. Kita dapat melihat bahwa ia akan menghadapi masalah pada 1000 mil per jam.

Mulanya, ada banyak ruang kosong untuk pergerakan atom, tetapi akhirnya akan terjadi tumbukan dengan atom lain, bahkan jika atom lain tersebut tidak bergerak. Pada Gambar 3.6, kita membayangkan suatu silinder tersapu oleh suatu atom/molekul berdiameter " d " seperti jika dalam tabung tersebut terdapat atom/molekul lain, paling tidak akan terjadi tumbukan serempet atau mungkin tumbukan yang lebih langsung. Dalam 1 detik, jumlah tumbukan dalam "tabung tumbukan" zigzag adalah

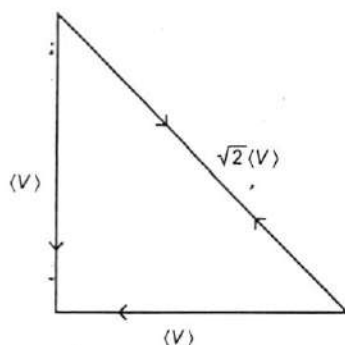
$$Z_1 = \pi d^2 v n^*$$

Mari kita definisikan Z_1 sebagai jumlah tumbukan yang akan dialami satu bola dan n^* (jumlah bola/cm³) sebagai satuan konsentrasi. Area sapuan efektif adalah πd^2 karena jari-jari minimal untuk kontak dua bola

adalah $R_{\text{contact}} = \left(\frac{d}{2} + \frac{d}{2}\right) = d$. Namun, bola-bola lain tersebut tidak diam, tetapi juga bergerak. Kita harus mengingat beberapa percobaan atau demonstrasi sebelumnya bahwa setiap vektor dapat diuraikan ke dalam komponen-komponen Kartesius sehingga, pada prinsipnya, setiap pendekatan dua bola dapat diuraikan ke dalam enam kemungkinan: atas, bawah, kiri, kanan, depan, dan belakang. Dengan mengasumsikan bahwa semua partikel memiliki laju rerata yang sama (arti "rerata"), tumbukan dari belakang sama mungkinnya dengan tumbukan dari depan sehingga jenis-jenis tumbukan ini saling mencoret dalam probabilitasnya.



GAMBAR 3.6 Silinder yang tersapu pada jalur bebas purata.



GAMBAR 3.7 Dengan mengasumsikan dua partikel (atom atau molekul) bergerak pada laju rerata $\langle v \rangle$ dan saling mendekati secara tegak lurus, laju pendekatan yang efektif adalah $\sqrt{2}\langle v \rangle$. Sudut pendekatan acak dapat diuraikan ke dalam komponen-komponen tegak lurus sehingga perkiraan laju rerata pendekatan adalah $\sqrt{2}\langle v \rangle$ pada semua arah.

Sejauh ini, jenis tumbukan yang paling sering adalah hasil tumbukan tegak-lurus antara dua partikel dengan laju rerata. Dengan demikian, sebagian besar laju pendekatan akan di sepanjang sisi miring sebuah segitiga dengan dua sisi sama dengan laju rerata $\sqrt{2}\langle v \rangle$ dan bukan bukan $\langle v \rangle$.

Koreksi kasar ini memperbaiki rumus pendekatan untuk jumlah tumbukan Z_1 :

$$Z_1 (\sqrt{2}\langle v \rangle) \pi d^2 n^*$$

Tugas selanjutnya adalah membayangkan seberapa jauh teman kita dapat mengendarai partikel gas sebelum tumbukan terjadi. Kuantitas ini disebut "jalur-bebas-purata" atau λ . Jika kita mengetahui kecepatan rata-rata dan jumlah tumbukan, kita dapat menghitung λ (Gambar 3.7).

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{Z_1} = \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{2}\langle v \rangle \pi d^2 n^*} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n^*}$$

Apakah kita menyadari bahwa konsep tumbukan terkait dengan laju reaksi kimia? Mekanisme reaksi ternyata lebih rumit daripada tumbukan antarbola, tetapi sebagai tahap pertama yang menentukan, molekul-molekul memang harus bertumbukan dengan cara tertentu agar dapat bereaksi. Jika semua bola sedang bergerak dengan laju rerata, kita harus mengalikan tumbukan Z_1 dengan konsentrasi target n^* untuk mendapatkan umlah kolisi biner, tetapi karena satu tumbukan membutuhkan dua bola, kita harus membaginya dengan 2. Hal ini mengabaikan fakta bahwa tumbukan dengan diri sendiri tidak boleh dihitung pada setiap bola, tetapi umlah tumbukan ini sangat kecil dan dapat diabaikan jika dibandingkan dengan jumlah total tumbukan biner. Untuk pembahasan selanjutnya, kita juga memperhatikan bahwa tumbukan tiga badan (*three-body collision*) sangat tidak mungkin sehingga dapat diabaikan. Dengan demikian, kita mendapatkan rumus tumbukan biner

$$Z_{11} \cong \left(\frac{Z_1 n^*}{2} \right)$$

Rumus ini masih teoretis, karena itu kita perlu melakukan sejenis pengukuran untuk mengonfirmasi asumsi ini. Anehnya, pembuatan viskometer gas yang mirip dengan viskometer Ostwald untuk cairan dapat dibuat. Jika digunakan kapiler berdiameter cukup kecil, waktu untuk mendorong volume tertentu gas melalui silinder kecil ini akan bervariasi sesuai dengan jenis gas sehingga viskositas gas dapat diukur (Tabel 3.2). Viskometer semacam ini dapat distandardisasi dengan menggunakan udara kering dengan persamaan yang diturunkan oleh U.S. National Bureau of Standard [1] terdahulu.

TABEL 3.2
Viskositas Gas Tertentu
pada 1 atm dan 300°K

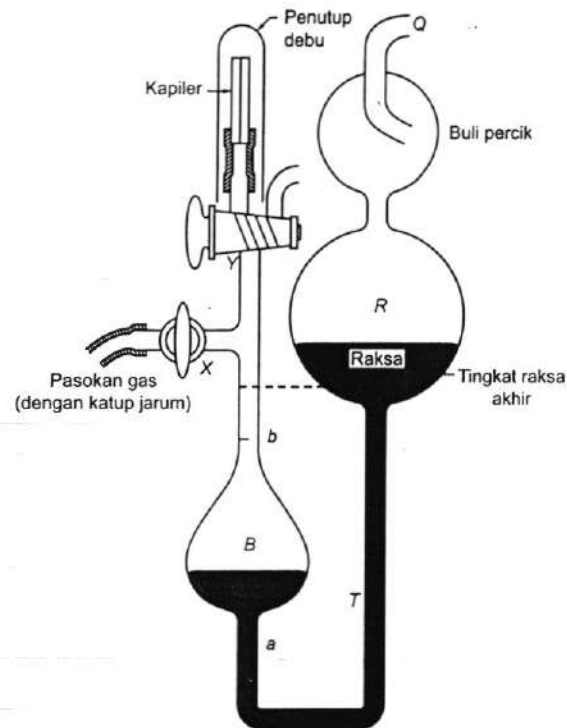
Gas	$\mu\text{Pa s}$	Mikropoise
Udara	18,6	186
Ar	32,9	329
HCl	14,6	146
H ₂	9,0	90
D ₂	12,6	126
H ₂ O	10,0	100
D ₂ O	11,1	111
He	20,0	200
Kr	25,6	256
N ₂	17,9	179
O ₂	20,8	208
Xe	23,3	233
CO	17,8	178
CO ₂	15,0	15
CH ₄	11,2	112
HCCH	10,4	104
H ₂ CCH ₂	10,4	104
C ₄ H ₁₀	7,5	75

$$\eta = \frac{(145,8 \times 10^{-7})T^{3/2}}{T + 110,4} \text{ poise.}$$

Meskipun tipe viskometer pada Gambar 3.8 [2] telah bertahun-tahun digunakan di laboratorium pendidikan, kekhawatiran akan tekanan uap raksa yang dihasilkan membuat alat ini telah disingkirkan dari banyak laboratorium. Di sini, perhatian utama kita adalah tabung kapiler sangat kecil yang dilewati sampel gas yang didorong untuk mengalir oleh berat raksa. Volume antara tanda "a" dan "b" diatur agar tepat 100 mL.

Meskipun sifat tumbukan gas menarik untuk diperhatikan, alasan kita menekankan laju rerata Boltzmann adalah untuk mendapatkan kuantitas terukur viskositas gas. Mari kita memperhatikan kotak persegi seperti pada Gambar 3.9 yang memiliki dua celah di sisinya sebagai tempat masuk gas, dan memiliki gradien temperatur pada arah-z vertikal sehingga gas yang masuk melalui celah atas lebih hangat (laju rerata lebih cepat) daripada gas yang memasuki celah bawah. Mari kita mengasumsikan bahwa kedua celah masuk hanya sejauh panjang jalur bebas purata dan gradien temperatur di sepanjang sisi kiri menghasilkan gradien kecepatan jika Anda meningkatkan koordinat-z (dv/dz).

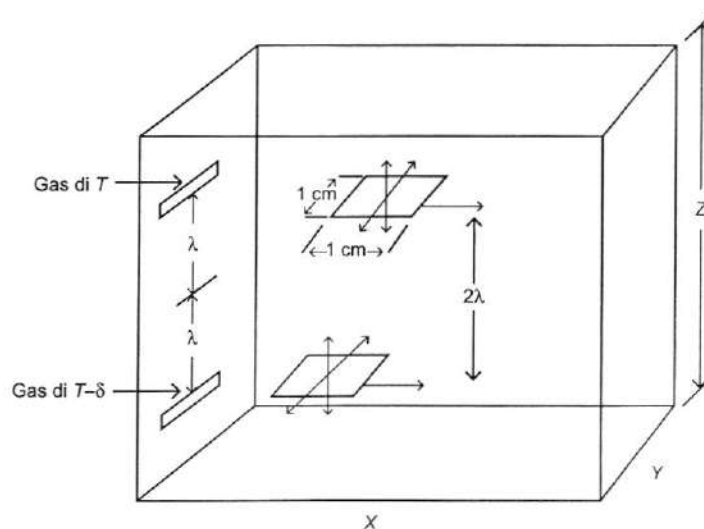
Asumsikan sisi kanan kotak terbuka untuk pembuangan gas. Sekarang, perhatikan bidang antara dua lembaran ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) gas yang masuk melalui celah. Dengan permintaan maaf kepada IUPAC Committee, di sini kita menggunakan satuan cgs karena kecepatan sejak semula diturunkan dalam poise, yang merupakan satuan cgs, dan karena kita ingin menekankan domain kecil proses yang sedang kita bahas. Pertanyaannya adalah berapa banyak interaksi vertikal antara dua lembaran gas ukuran perangko saat lembaran-lembaran ini bergerak ke kanan? Kita hanya tertarik pada beberapa molekul di lapisan atas yang memiliki komponen terhadap lapisan bawah dan beberapa molekul di lapisan bawah yang memiliki komponen vertikal bergerak naik ke lapisan atas. Diagram ini menunjukkan bahwa hanya 1/4 arah yang mungkin akan menghasilkan



GAMBAR 3.8 Viskometer gas. (Dari Shoemaker, D.P. et al., *Experiments in Physical Chemistry*, 6th Edn., McGraw-Hill Co., New York, 1996, p. 129. Dengan izin.)

perpindahan molekul dengan kecepatan berbeda dari satu lapisan ke lapisan lain. Karena atom/molekul memiliki massa yang sama, perbedaan laju menghasilkan perpindahan momentum, yang adalah gaya, dan menghasilkan seretan viskos kecil fz .

Kita dapat memerinci perpindahan momentum antara dua lapisan ini, yang dipisahkan oleh 2λ , dengan menggunakan definisi formal laju akibat gradien vertikal sebagai $v_z = (dv/dz)(z+\lambda)$ pada celah atas dan $v_z = (dv/dz)(z-\lambda)$ pada celah bawah. Dengan mengasumsikan lapisan $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, kita dapat menuliskan perpindahan momentum melalui jendela ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) antara lapisan. Pada saat ini, abaikan fakta bahwa kita tidak mengetahui gradien laju (dv/dz) dan tuliskan dua momentum pada lapisan atas dan bawah:



GAMBAR 3.9 Gambar skematik menunjukkan perpindahan momentum antara lapisan-lapisan gas pada kondisi gradien panas.

$$\begin{aligned}
 mv \downarrow &= \left(\frac{1}{4}\right) n^* \langle v \rangle \left(\frac{dv}{dz}\right) (z+\lambda), \\
 - \left(mv \uparrow &= \left(\frac{1}{4}\right) n^* \langle v \rangle \left(\frac{dv}{dz}\right) (z-\lambda) \right), \\
 \hline
 m(\Delta v) &= \left(\frac{2}{4}\right) n^* \langle v \rangle \left(\frac{dv}{dz}\right) (\lambda) = f_s = \eta_{\text{visc}} \times \left(\frac{dv}{dz}\right) (1 \text{ cm}^2)
 \end{aligned}$$

Karena itu, dengan menggunakan "kotak dengan celah" hipotetik, kita melihat bahwa kita dapat mencoret gradien yang tidak diketahui (dv/dz) untuk mendapatkan pernyataan untuk viskositas gas sebagai

$$\eta_{\text{visc}} = \left(\frac{1}{2}\right) n^* m \langle v \rangle \lambda = \left(\frac{1}{2}\right) n^* m \langle v \rangle \left(\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n^*}\right) = \frac{m \langle v \rangle}{2\sqrt{2}\pi d^2} = \eta_{\text{visc}}$$

Contoh

Diketahui viskositas CH_4 adalah $11,2 \mu\text{Pa s}$ (112 mikropoise), hitung diameter efektif d , jarak bebas purata λ , dan jumlah tumbukan Z_1 dan Z_{11} pada 1 atm dan 27°C .

$$\begin{aligned}
 \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}; \quad \eta = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{m \langle v \rangle}{\sqrt{2}\pi d^2}; \quad d = \sqrt{\frac{m \langle v \rangle}{2\sqrt{2}\pi \eta}}; \quad M = 12,0108 + 4(1,00785) = 16,0422 \text{ g/mol} \\
 n^* &= \frac{6,022 \times 10^{23} / \text{mol}}{22414 \text{ cm}^3 / \text{mol} \left(\frac{300^\circ\text{K}}{273,15^\circ\text{K}}\right)} = 2,4463 \times 10^{19} \text{ molecules/cm}^3, \\
 \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8(8,314 \times 10^7 \text{ erg/}^\circ\text{K mol})(300^\circ\text{K})}{\pi(16,0422 \text{ g/mol})}} = 6,2922 \times 10^4 \text{ cm/s}, \\
 d &= \sqrt{\frac{\left(\frac{16,0422 \text{ g/mol}}{6,022 \times 10^{23} / \text{mol}}\right) (6,2922 \times 10^4 \text{ cm/s})}{2\sqrt{2}\pi (1,12 \times 10^{-4} \text{ g/cm s})}} = 4,104 \times 10^{-8} \text{ cm} = 4,104 \text{ \AA} \\
 \lambda &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n^*} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi (4,104 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 (2,4463 \times 10^{19} / \text{cm}^3)} = 5,463 \times 10^{-6} \text{ cm} = 546,3 \text{ \AA}, \\
 Z_1 &= \frac{\langle v \rangle}{\lambda} = \frac{6,2922 \times 10^4 \text{ cm/s}}{5,463 \times 10^{-6} \text{ cm}} = 1,1518 \times 10^{10} \text{ collisions/s}, \\
 Z_{11} &= \frac{Z_1 n^*}{2} = \frac{(1,1518 \times 10^{10} \text{ collisions/s})(2,4463 \times 10^{19} / \text{cm}^3)}{2} = 1,4089 \times 10^{29} \text{ collisions/cm}^3 \text{ s}
 \end{aligned}$$

Kami membulatkan angka-angka di atas menjadi empat angka bermakna karena $8,314 \text{ J/K mol}$ hanya diberikan sampai empat desimal. Beberapa hasil terutama perlu ditekankan. Pertama, jarak bebas purata lebih dari 100 kali ukuran efektif molekul pada 1 atm ; terdapat banyak ruang kosong di gas pada 1 atm . Kondisi ini merupakan kondisi tipikal pada 1 atm . Kedua, diameter efektif, yang sedikit lebih besar dari $4,1 \text{ \AA}$, adalah bentuk setara bola efektif molekul metana. Ketiga, meskipun Z_1 tinggi, nilai Z_{11} lebih dari 10^{29} tumbukan/ cm^3 sangat luar biasa. Apakah mengherankan jika reaksi fase-gas cepat? Satu pertanyaan yang timbul, mahasiswa sering bertanya bagaimana Anda menghitung n^* ? Di sini, kita telah menggunakan volume molar $22,414 \text{ L} = 22,414 \text{ mL}$ pada 0°C dan 1 atm dan mengoreksinya dengan hukum Charles untuk rasio temperatur $300:273,15$.

Akhirnya, kami ingin memberi komentar mengenai faktor $1/2$ pada rumus η . Penurunan yang lebih lengkap oleh Pease [3] mengintegrasikan terhadap semua daerah hemisferis lapisan atas dan bawah yang menghasilkan faktor $(5\pi/32) = 0,49087$, yang sangat dekat dengan faktor $1/2 = 0,5$ yang digunakan di sini. Dengan demikian, kita melihat bahwa kita menggunakan pendekatan yang sangat baik.

RINGKASAN

Bab ini berisi banyak persamaan numerik dan juga beberapa rumus integral baru untuk menggali detail KMTG dan penggunaan prinsip Boltzmann. Sekarang, kita memiliki pemahaman yang lebih mendetail mengenai gas seputar gagasan fluida makroskopik yang mengalir dan struktur elektronik bagian dalam molekul dengan mengasumsikan atom/molekul merupakan bola kecil. Kita telah mempelajari bahwa banyak pergerakan terjadi di dalam gas, tetapi masih terdapat banyak ruang kosong. Mungkin, hasil paling penting ulasan KMTG Boltzmann dan viskositas gas ini adalah penentuan pendekatan kasar ukuran atom dan molekul. Sebenarnya, satuan angstrom cgs 10^{-8} cm sangat sesuai dengan ukuran atom dan molekul dan merupakan satuan yang lazim dalam buku-buku terdahulu, tetapi satuan SI modern adalah nanometer, mudah diingat sebagai satuan "sepuluh-pangkat-minus-semilan-meter." Karena nanometer dalam meter dan angstrom dalam sentimeter, $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$. Karena itu, hasil penting KMTG adalah pencerahan mengenai ukuran atom dan molekul sebenarnya. Beberapa orang mungkin bertanya mengapa kita perlu penemuan intelektual semacam ini dalam penurunan viskositas laminar, tetapi penerapan pada bobot molekular polimer merupakan hasil yang penting dan beberapa insinyur kimia di kelompok ini pasti menganggap ketergantungan r^4 laju aliran penting. Fondasi tersebut pada teori viskositas laminar menjadi jendela untuk seluruh KMTG Boltzmann dan hal ini saja sudah cukup untuk membenarkan waktu yang dihabiskan untuk penurunan hukum Poiseuille.

SOAL-SOAL

- 3.1 Hitung $\langle v \rangle$, v_{rms} , dan laju paling mungkin α untuk gas Ar pada 25°C dan tekanan 1 atm dalam mil per jam.
- 3.2 Jika diketahui viskositas N_2 adalah $17,9 \mu\text{Pa s}$ pada 27°C dan tekanan 1 atm, hitung d , λ , Z_1 , dan Z_{11} untuk gas ini.
- 3.3 Jika diketahui viskositas He adalah $20,0 \mu\text{Pa s}$ pada 27°C dan tekanan 1 atm, hitung d , λ , Z_1 dan Z_{11} untuk gas ini.
- 3.4 Evaluasi $\int_0^\infty x e^{-2x} dx$.
- 3.5 Evaluasi $\int_0^\infty x^5 e^{-3x} dx$.
- 3.6 Evaluasi $\int_0^\infty x^6 e^{-4x^2} dx$.
- 3.7 Evaluasi $\int_0^\infty x^5 e^{-9x^2} dx$.
- 3.8 Evaluasi $\int_{-\infty}^\infty x^5 e^{-9x^2} dx$.
- 3.9 Evaluasi $\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta$.
- 3.10 Evaluasi $\int_0^a r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta$.
- 3.11 Evaluasi $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-9x^2} x^4 dx$ (perhatikan batas integral)
- 3.12 Evaluasi $\int_0^{+\infty} e^{-9x^2} x^5 dx$ (perhatikan batas integral)

3.13 Evaluasi $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-4x^2} x^3 dx$ (perhatikan batas integral)

3.14 Evaluasi $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-4x^2} x^6 dx$ (perhatikan batas integral)

3.15 Evaluasi $\int_0^{+\infty} e^{-4x^2} x^6 dx$.

REFERENSI

1. Hilsenrath, J., *Tables of Thermal Properties of Gases*, table 1-B. U.S. Natl. Bur. Stand. Circ. 564. U.S. Government Printing Office, Washington, DC (1955).
2. Shoemaker, D. P., C. W. Garland, and J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry.*, 6th Edn., McGraw-Hill Co., New York, 1996, p. 129.
3. Pease, R., Kinetic theory of gases. Part II, *J. Chem. Ed.*, **16**, 366 (1939).

4 Hukum Termodinamika Pertama

PENDAHULUAN

Dalam bab sebelumnya, kita mengasah keterampilan menghitung dan pemahaman kita akan model partikel gas. Sekarang, kita mengalihkan perhatian kita pada energi dan aliran energi menurut hukum termodinamika. Pada Bab Tinjauan Matematika, kami menunjukkan bahwa energi dapat berubah antara berbagai bentuk energi kinetik dan potensial, tetapi energi keseluruhan tetap dan hanya bentuknya saja yang berubah. Ada banyak hal yang dapat dikatakan mengenai termodinamika. Terutama, termodinamika berkembang karena adanya mesin uap lebih daripada mesin uap berkembang karena adanya termodinamika. Hal ini berarti bahwa Watt [1] dan penemu lain mengembangkan mesin uap dan mengoperasikannya berdasarkan pemikiran mekanis umum dan kemudian termodinamika dikembangkan/ditemukan untuk memahami prinsip kerja mesin tersebut. Kami akan berusaha membantu Anda memperoleh dasar pemahaman jika Anda bersedia mengikuti dan menggunakan pensil serta kertas untuk menulis beberapa penurunan rumus daripada hanya sekedar membaca buku ini. Perlu diketahui bahwa meskipun mahasiswa jurusan fisika lebih ahli dalam teori elektromagnetika, lebih daripada mahasiswa jurusan kimia, biasanya mahasiswa jurusan kimia memiliki pemahaman yang lebih baik mengenai termodinamika. Insinyur kimia menggunakan termodinamika sebagai keahlian utamanya, meskipun dalam penggunaannya ditambahi dengan kinetika dan teori perpindahan, sehingga para profesional kimia dapat dengan bangga berkata bahwa termodinamika merupakan “bagian mereka,” yakni kesempatan bagi mereka untuk terkemuka dalam hal metode ilmiah.

Termodinamika memang lebih abstrak daripada studi perangkat mekanis karena “panas” tidak mudah dilihat. Anda akan segera melihat bahwa termodinamika sangat baik dalam menjelaskan “setelah-dikurangi-sebelum (*after-minus-before*),” tetapi sering kali hanya sedikit menjelaskan kepada kita mengenai mekanisme yang terjadi. Berita baiknya adalah kita tidak perlu mengetahui detail mekanisme proses tersebut, tetapi berita buruknya adalah termodinamika kerap kali tidak menyediakan cara untuk kita dapat mengetahui mekanisme tersebut. Hal ini menambah misteri pada termodinamika karena sering kali kita dapat mengganti proses imajiner, yang memiliki awal dan akhir yang sama, untuk mendapatkan hasil, tanpa mengetahui mekanisme sesungguhnya sehingga Anda tidak mempelajari mekanismenya. Secara umum, termodinamika memberikan prinsip mendasar yang penting dalam semua ilmu pengetahuan: kimia, fisika, astronomi, dan bahkan biologi. Kita akan melihat adanya suatu dinamika berkelanjutan antara kecenderungan energi terhadap penurunan dan kecenderungan keacakan (*randomness*) terhadap peningkatan. Sistem kehidupan terikat dengan dinamika ini; karena itu, metabolisme dasar tunduk terhadap termodinamika.

SEJARAH PERKEMBANGAN TERMODINAMIKA

Sekalipun kita ingin menggunakan termodinamika sejak awal hubungan kuantitatif, konsep-konsep yang ada sebelumnya mungkin perlu dibahas. Sebelum tahun 1798, salah satu penjelasan untuk panas yang terjadi oleh gesekan adalah pelepasan zat yang terperangkap di dalam bahan. Zat ini disebut “kalori.” Sebenarnya, pada tingkat pendidikan sangat dasar, pemikiran ini memiliki beberapa manfaat. Hanya saja, apakah kalori itu, cairan, uap air, sejenis “cairan beku”? Terobosan datang dari seorang Amerika bernama Benjamin Thompson (1753–1814) (Gambar 4.1) yang lahir di Woburn, Massachusetts. Beliau menjadi seorang Mayor tentara Inggris saat berusia 19 tahun dan meninggalkan Inggris pada tahun 1776, setelah Boston menyerah. Kemudian beliau bergabung sebagai pegawai Pemerintah Bavarian dan menerima gelar *Count Rumford*.



GAMBAR 4.1 – Count Rumford, Benjamin Thompson (1753–1814). (Atas kebaikan Chemical Heritage Foundation.)

Eksperimennya yang utama dilakukan di Munich tempat beliau terlibat dalam pembuatan meriam [2]. Pada tahun 1700-an, meriam berupa potongan besar padatan yang terbuat dari kuningan atau besi tuangan tanpa bagian yang bergerak. Pembuatannya hanya memerlukan pengeboran sebuah lubang berbentuk silinder dengan alat pelubang besar. Thompson menunjukkan bahwa selama pengeboran menggunakan alat pelubang yang tumpul, air dingin yang bersinggungan dengan meriam dapat mendidih akibat panas yang dihasilkan proses pengeboran. Dia memperhatikan bahwa panas yang dilepaskan sebanding dengan banyaknya kerja yang dilakukan pada meriam dan bukan dengan jumlah bahan yang dipindahkan, yang akan membatasi jumlah kalori yang dilepaskan, dan bahwa tidak terjadi perubahan massa akibat pelepasan “kalori”.

Aspek utama analisisnya adalah saat dia menggunakan alat pelubang yang sangat tumpul untuk menggosok bagian dalam lubang galian yang belum selesai selama beberapa jam secara terus-menerus tanpa melakukan penggalian lebih dalam. Proses ini menjelaskan bahwa yang menghasilkan panas adalah kerja melawan gesekan resistif karena tidak ada penggalian yang mungkin melepaskan “kalori.” Pada dasarnya, Thompson adalah seorang yang memiliki rasa ingin tahu tentang astronomi dan filosofi alam lainnya sehingga dia menggunakan logika untuk merumuskan hubungan antara panas dan kerja. Perubahan interpretasi ini menghasilkan hubungan antara sifat panas yang misterius dan konsep kerja yang mudah diukur. Count Rumford adalah seorang ilmuwan pada masanya yang masih tertarik pada astronomi, mengembangkan perapian yang lebih baik, dan menulis lebih lanjut mengenai sifat api dan panas. Karyanya dipertimbangkan sebagai suatu terobosan dalam rumus termodinamika karena, meskipun panas memang mengalir seperti cairan, Anda tidak dapat memasukkannya ke dalam sebuah botol. Mungkinkah misteri sifat panas ini yang membuat termodinamika tetap menantang bagi mahasiswa?

Kita perlu mendefinisikan beberapa istilah. Karena itu, mohon perhatikan arti lisan dan konvensi tanda aljabar. Meskipun termodinamika membutuhkan pemikiran yang mendalam, tingkat penguasaan matematika yang dibutuhkan relatif rendah dan perhitungan biasanya mudah. Termodinamika membutuhkan penalaran ringan dalam hal matematika, tetapi banyak memerlukan penggunaan logika.

DEFINISI

“Sistem” adalah suatu area di sekitar perangkat mekanis atau biologis yang dikelilingi oleh batasan imajiner, terutama sebagai area fokus perhatian atau alat pengaturan untuk mendefinisikan “bagian dalam” dan “bagian luar.” Akhirnya, “sistem” adalah keseluruhan semesta, tetapi termodinamika dapat digunakan untuk berfokus pada suatu mesin atau area lokal, relatif terhadap batasan termal tertentu, yang membentuk area perhatian. Contohnya adalah botol termos atau labu Dewar. Tujuan botol termos adalah memberikan dinding pembatas terhadap aliran panas, dan percobaan dapat dilakukan di dalam termos karena bagian ini terisolasi dari “dunia luar,” tetapi akhirnya panas akan bocor melewati batasan, relatif terhadap kondisi di

semesta; karena itu, waktu berperan sampai tingkat tertentu. Kemudian, kita akan menganalisis peristiwa dalam mesin pembakaran internal tempat kimia pembakaran jauh lebih cepat daripada kemampuan panas mengalir melalui dinding logam silinder, sehingga kita dapat memodelkan peristiwa dalam silinder sebagai sebuah sistem yang terisolasi secara termal dari lingkungan luar pada interval waktu pendek. Lalu, kita dapat memperluas area sistem dan memikirkan aliran energi serta panas di area sekitar mesin dengan menganggap seluruh mesin sebagai suatu unit, tetapi terisolasi dari lingkungan. Terakhir, kita mungkin ingin memikirkan efek berbagai perangkat termal pada seluruh planet Bumi sebagai suatu sistem yang terisolasi di ruang angkasa. Dengan demikian, konsep "sistem" terutama berkaitan dengan pemilihan area dan interval waktu oleh orang yang melakukan analisis.

$q > 0$, energi panas diserap (oleh sistem)

$q < 0$, energi panas dilepaskan (ke lingkungan)

$w > 0$, kerja dilakukan pada sistem oleh lingkungan, terutama pada gas

$w < 0$, kerja dilakukan oleh sistem pada lingkungan; terutama oleh gas

U , energi internal sistem, mengandung energi vibrasional, rotasional, dan translasional molekular relatif terhadap suatu skala energi pembentukan unsur yang sudah ada dalam kimia. Kimia bersifat "pascapenciptaan (*post-creation*)", yaitu elemen-elemen sudah ada di sini dengan tingkat energi elektronik khususnya, dan kimia mempelajari interaksi antarelemen tersebut. Termodinamika kimia berfungsi di tingkat energi elektronik keadaan dasar suatu elemen. Kimia nuklir melibatkan suatu skala satuan energi internal yang diturunkan oleh fisika.

Δ \equiv (setelah - sebelum), definisi ini adalah definisi konvensi dengan urutan spesifik dalam semua termodinamika

$\Delta T = 0$ berarti "isothermal," temperatur sama, temperatur konstan

$\Delta q = 0$ berarti "adiabatik," panas konstan, tidak ada aliran panas

$\Delta P = 0$ berarti "isobarik," tekanan konstan, tidak ada perubahan tekanan

Variabel laboratorium: P , V , T , n , satuan SI adalah b \bar{a} r, L, $^{\circ}$ K, mol, tetapi satuan lain ada.

HUKUM TERMODINAMIKA PERTAMA

Dengan definisi dan konvensi simbol di atas, kita dapat menyatakan bentuk sederhana hukum pertama.

$$dU = \delta q + \delta w$$

Jika dijelaskan dengan kata-kata, rumus ini berarti bahwa perubahan pada energi internal terjadi sebagai perubahan pada panas dan perubahan pada kerja. Pertanyaan yang muncul adalah berapa banyak perubahan yang terjadi pada panas dan kerja untuk perubahan tertentu pada energi internal. Orang yang memiliki peran besar dalam hukum pertama adalah James P. Joule (1818–1889) [3], seorang fisikawan Inggris yang melakukan sejumlah penelitian penting mengenai panas dan kerja. Mahasiswa yang tertarik dapat mencari biografi singkat Joule di internet untuk memahami kontroversi seputar penelitiannya. Beberapa penelitiannya mengenai hubungan antara panas dalam kalori dan kerja mekanis (1 kal = 4,184 J) akhirnya menang terhadap teori "kalori." Di sini, peringatan perlu diberikan mengenai penggunaan tanda untuk istilah kerja. Sebagian besar buku lama merumuskan istilah kerja sebagai $-dw$ karena hampir semua penerapan melibatkan gas yang mengembang untuk mendorong sejenis piston guna melakukan usaha. Dalam sekitar 20 tahun terakhir, hampir semua buku menuliskan hukum pertama dengan $+dw$, tetapi semua simbol ini pada dasarnya tepat karena pengompresan gas adalah kerja positif, sedangkan gas yang mengembang adalah kerja negatif di pihak gas, tetapi kerja positif untuk lingkungan. Contoh pertama ini menunjukkan kepada kita bahwa kita perlu memikirkan cara sistem dan lingkungan bekerja selama proses tertentu dan bahwa kita perlu memperhatikan penggunaan simbol variabel yang tepat.

Sekarang saatnya mengingatkan diri kita bahwa energi adalah kekal dan U melambangkan jumlah energi yang terlibat dalam proses tertentu. Karena itu, kita dapat melambangkan perubahan energi sebagai:

$$\Delta U = U_{\text{setelah}} - U_{\text{sebelum}}$$

Kekekalan energi merupakan prinsip umum dan U adalah *variabel keadaan*, yang membuat kita dapat menghitung jumlah perubahan energi dalam suatu proses. Hal ini menimbulkan pertanyaan, seperti bagaimana proses tersebut terjadi. Kekekalan energi berarti tidak penting bagaimana suatu proses berlangsung; yang penting adalah perbedaan antara akhir dan awal proses. Kita mengatakan U adalah variabel keadaan dan perubahan U independen terhadap lintasan. Namun, kita harus berhati-hati mengenai dq dan dw karena, dengan penalaran umum kita mengetahui bahwa dw pasti dependen terhadap lintasan dalam istilah yang kita sebut "efisiensi." Definisi umum efisiensi yang digunakan dalam buku ini adalah

$$\text{Efisiensi} \equiv \frac{\text{kerja yang dilakukan}}{\text{perubahan energi yang digunakan}}$$

Konsep efisiensi dapat bersifat subjektif karena biasanya mengimplikasikan "kerja yang bermanfaat," sementara kerja yang dilakukan terhadap gesekan resistif juga kerja, tetapi tidak "bermanfaat" dan kerja ini juga menghasilkan panas. Namun, hukum pertama menyatakan adanya suatu variabel keadaan nonsubjektif yang dinamakan energi internal, U , yang mengikuti prinsip kekekalan bahkan jika dq dan dw berubah sesuai dengan proses yang terjadi.

Sekali lagi, gagasan efisiensi ini melibatkan sejumlah energi panas dq , yang mungkin hanya cukup untuk proses tersebut atau berlebih. Karena itu, dU adalah suatu "diferensial eksak" dan independen terhadap lintasan, sementara dq dan dw bukan diferensial eksak. Beberapa buku menuliskan dq dan dw dengan garis miring "/" menyoret "d" dan "w," tetapi kami hanya ingin mahasiswa mengerti bahwa dU bersifat independen, sedangkan dq dan dw tidak. Hal ini penting untuk tahap selanjutnya karena kita akan menemukan dan menggunakan variabel keadaan lain yang memiliki sifat independensi lintasan yang dijelaskan dengan baik oleh Denbigh [4]. Misalkan suatu proses melibatkan dua tahap dari (I) \rightarrow (II) \rightarrow (III), kita dapat menghitung perubahan energi untuk (I) \rightarrow (III) sebagai:

$$\int_I^{II} dU + \int_{II}^{III} dU = (U_{II} - U_I) + (U_{III} - U_{II}) = (U_{III} - U_I).$$

Sekarang, misalkan (III) hanya suatu tahap untuk kembali ke (I), kita memperoleh suatu kondisi khusus dengan simbol khusus yang menunjukkan pengintegralan terhadap lintasan siklik dengan hasil nol.

$$\oint dU = 0$$

Integral siklik lain mungkin tidak nol, tetapi suatu *variabel keadaan* yang jumlahnya nol; hal ini merupakan ciri utama variabel keadaan. Lingkaran pada simbol integral berarti proses berlangsung sebagai proses siklik. Kami dapat memberikan pengertian sederhana bahwa variabel keadaan merupakan variabel semesta, sementara q dan w merupakan variabel subyektif, yang bergantung pada bagaimana suatu proses berlangsung.

Satu contoh sederhana adalah gagasan energi potensial gravitasi. Jika Jack mendaki bukit dan kemudian menurungnya; berdasarkan penalaran umum, kita dapat mengatakan dua hal. Pertama, bila perjalanan Jack berakhir di tempat awal dia memulai perjalanan, tidak ada perubahan netto energi potensial gravitasi. Kedua, kita tidak dapat mengatakan berapa banyak Jack menyimpang ke kanan dan ke kiri atau berapa banyak energi yang dikeluarkannya dalam bentuk lain, yang tidak mungkin diperoleh kembali ketika dia menuruni bukit karena menurut hukum gravitasi, satu-satunya perubahan adalah perubahan ketinggian "sebelum-dikurang-sesudah." Pengamatan ketiga adalah dalam proses ini, siklus energi gravitasi memenuhi proses siklik gravitasional dengan "integral lintasan" (lintasan yang diintegalkan) nol. Lintasan yang ditempuh

Jack adalah suatu proses termodinamika khas yang dapat kita evaluasi awal dan akhir prosesnya, tetapi tidak dapat kita ketahui informasi apa yang terjadi di sepanjang lintasan. Bila kita menuliskan diferensial U dalam suku T dan P , kita mendapatkan $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$.

Kita akan sering menuliskan diferensial dalam suku-suku yang hanya terdiri dari dua variabel laboratorium dengan mengasumsikan ukuran sampel konstan dalam bentuk mol n dan bahwa terdapat beberapa "persamaan keadaan" tak tentu yang menghubungkan P, V, T, n . Namun, sifat matematika lain yang sangat penting diperoleh bila kita menggunakan lintasan berbeda. Akan tetapi, ingat bahwa U tidak tergantung pada lintasan sehingga kita dapat menyatakan hubungan lain,

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \text{ atau } \left(\frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial P}\right)$$

Hal ini berarti kita mengukur perubahan U dengan mengubah temperatur T dan kemudian mengubah tekanan P , tetapi hal ini akan sama seperti mengubah tekanan P terlebih dahulu dan kemudian mengubah temperatur T . Untuk mengingat kembali turunan parsial, Anda dapat membaca *Pengantar: Tinjauan Matematika dan Fisika*.

Misalnya $f(x,y) = 2xe^{3y}$ maka $\left(\frac{d^2 f}{dx dy}\right) = \frac{d}{dx}(6xe^{3y}) = \left(\frac{d^2 f}{dy dx}\right) = \frac{d}{dy}(2e^{3y}) = 6e^{3y}$ karena fungsi ini merupakan

fungsi kontinu x dan y . Kebanyakan buku kalkulus pertama mengajar dari subset fungsi kontinu sehingga mahasiswa dapat menduga bahwa semua turunan kedua memiliki sifat ini, tetapi kita akan menemukan contoh-contoh di bab-bab berikutnya pada mekanika kuantum yang memang memperlakukan (pada sebagian kasus) urutan diferensiasi. Sifat ini juga dimiliki oleh variabel keadaan, tetapi dalam kemungkinan semua fungsi sifat tersebut tidak dimiliki oleh semua turunan-silang. Hal ini juga berarti, dan tergantung pada fakta, bahwa variabel keadaan adalah fungsi kontinu. Hubungan antara turunan-turunan kedua akan sangat penting dalam pembahasan termodinamika selanjutnya. Kami kembali menjelaskan bahwa variabel keadaan adalah variabel semesta dan merupakan karakteristik semesta, sementara q dan w adalah variabel subyektif yang tergantung pada bagaimana proses berlangsung. Sebagai kesimpulan, *kita mengamati dua karakteristik penting variabel keadaan, integral lintasan siklik adalah nol dan turunan campurannya sama (equal) karena variabel keadaan adalah fungsi kontinu.*

PROSES ISOTERMAL

Contoh

Hitung q, w , dan ΔU untuk pemuaian isothermal 10 mol gas ideal yang bersifat reversibel dari 1 hingga 0,1 atm pada temperatur konstan 0°C .

Untuk tujuan penyelesaian soal termodinamika, kata "reversibel" memiliki arti khusus, yaitu bahwa kerja PV berlangsung dengan cara tekanan gas internal dilawan oleh tekanan eksternal yang perbedaannya (dengan tekanan internal) sangat kecil sehingga proses dapat dibalikkan dengan mudah pada setiap waktu oleh fluktuasi kecil. Selanjutnya, kita akan melihat bahwa dengan tekanan internal dilawan oleh tekanan eksternal maksimum (hanya dikurangi jumlah yang sangat kecil), proses akan melakukan kerja dalam jumlah yang maksimum. Namun, bagi mahasiswa yang tidak mengerti, "kerja reversibel" berarti kita dapat menyamakan tekanan internal dan eksternal ($P_{\text{int}} = P_{\text{eks}}$). Lagi pula, di sini kita bertemu dengan kata kunci lain, yaitu "isothermal," yang berarti $\Delta T = 0$. Coba ingat kembali pembahasan sebelumnya bahwa energi rerata Boltzmann untuk gas monoatomik adalah $(3RT/2)$, yang hanya bergantung pada temperatur. Perhatikan bahwa suatu gas monoatomik hanya memiliki tiga derajat kebebasan yang berarti energi $(RT/2)$ untuk setiap derajat kebebasan (v_x, v_y, v_z). Kemudian, untuk gas diatomik seperti N_2 atau O_2 (udara), mungkin ditambah dua derajat kebebasan rotasional, masing-masing dengan energi $(RT/2)$ sehingga mengimplikasikan energi

($5RT/2$). Sebuah molekul linier hanya dapat berotasi dua arah, tetapi konsep ini dapat diperluas ke gas poliatomik (CH_4), yang akan menghasilkan ($3RT/2$) untuk energi rotasional dan total ($3RT$)/mol. Pada pembahasan selanjutnya, kita akan melihat bahwa konsep energi ($RT/2$) untuk setiap derajat kebebasan (disebut hukum ekuipartisi energi) adalah konsep ideal yang baik untuk penerjemahan dan rotasi, tetapi hanya terealisasi pada vibrasi pada temperatur tinggi. Dengan demikian, jika temperatur tidak berubah, energi juga tidak berubah. Karena itu, kita memperoleh pernyataan sederhana bahwa $\Delta T = 0$ dan $\Delta U = 0$ saat temperatur konstan. Dengan demikian, untuk soal ini, kita mengetahui bahwa $\Delta U = 0 = dq + dw$ sehingga kita juga mendapatkan $q = -w$. Sekarang kita sampai pada satu-satunya proses matematika (yang mudah) dalam soal ini. Perhatikan bahwa kita harus memikirkan pemuai gas sehingga kerja pada gas adalah negatif,

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right)_{\text{int}} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right), \text{ perhatikan penggunaan } P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$$

Perhatikan bahwa kita telah menggunakan hubungan terbalik antara V dan P untuk gas ideal. Hal ini tepat karena tekanan dalam contoh soal ini rendah. Sekarang, kita dapat memasukkan angka ke dalam rumus.

$$w = -(10 \text{ mol})(1,987 \text{ kal/K mol})(273,15^\circ\text{K}) \ln \left(\frac{1 \text{ atm}}{0,1 \text{ atm}} \right) = -12,497 \text{ kal} = -52,289 \text{ J}$$

Di sini, kita telah menggunakan $1 \text{ kal} = 4,184 \text{ J}$ (*a calorie is worth many jewels!*, satu kalori bernilai banyak permata) karena hasil penelitian James Prescott Joule yang menakjubkan. Joule [3] melakukan percobaan seksama untuk mengukur peningkatan temperatur air oleh putaran roda pengayuh yang digerakkan oleh benda yang jatuh dalam cara yang dapat diukur. Pengulangan percobaan ini secara modern menghasilkan nilai $4,184 \text{ J/kal}$. Perhatikan bahwa kerja pada gas adalah negatif. Kemudian, kita menggunakan persamaan hukum pertama untuk mendapatkan perubahan panas.

$$\Delta U = q + w = 0 = q - 12,497 \text{ kal} = q - 52,289 \text{ J}$$

Dengan demikian, kita mendapatkan $\Delta T = 0$, $\Delta U = 0$, $q = 12,497 \text{ kal} = 52,289 \text{ J} = -w$. Berdasarkan contoh ini, kita mengetahui bahwa termodinamika memiliki beberapa kata kunci yang memiliki implikasi matematika khusus dan kita harus memperhatikan konvensi tanda dengan saksama. Sekarang, mari kita mengambil beberapa contoh lain dengan mengubah salah satu kata kunci, yakni dari "reversibel" menjadi "ireversibel".

Contoh

Hitung q , w , dan ΔU untuk pemuai isothermal 10 mol gas ideal yang bersifat ireversibel dari 1 atm hingga $0,1 \text{ atm}$ pada temperatur konstan 0°C .

Sekali lagi, kita memiliki $\Delta T = 0$ dan $\Delta U = 0$ karena alasan yang sama seperti contoh soal sebelumnya. Namun, terdapat perubahan besar pada kerja karena sekarang kita harus mengasumsikan jika tekanan akhir hanya $0,1 \text{ atm}$, pemuai lengkap hanya melawan tekanan $0,1 \text{ atm}$ tersebut. Dengan demikian, kita menuliskan hukum pertama seperti sebelumnya

$$\Delta U = 0 = q + w = q + \left[-\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV \right] = q - (0,1 \text{ atm}) \int_{V_1}^{V_2} dV = q - (0,1 \text{ atm})(V_2 - V_1)$$

Dengan membaca pertanyaan dengan saksama, kita menangkap satu set kata kunci lain, yaitu "gas ideal" maka $PV = nRT$.

Dengan demikian, $\Delta U = 0 = q + w = q - (0,1 \text{ atm}) \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) = q - (0,1 \text{ atm})(10RT) \left[\frac{P_1 - P_2}{P_2 P_1} \right]$ dan kita mendapatkan pernyataan (matematika yang mudah!):

$$0 = q - (0,1 \text{ atm})(10 \text{ mol})(1,987 \text{ kal/}^\circ\text{K mol})(273,15^\circ\text{K}) \left[\frac{0,9 \text{ atm}}{(0,1 \text{ atm})(1 \text{ atm})} \right] = q - 4885 \text{ kal}$$

Dengan demikian, kita mendapatkan $q = 4885 \text{ kal} = 20,438 \text{ J}$ dan $w = -q$ dengan $0 = \Delta U$.

Perhatikan bahwa meskipun kerja masih negatif karena pemuaian gas (kerja negatif pada gas, kerja positif pada lingkungan), besar kerja mutlak jauh lebih kecil daripada kasus reversibel dan biasanya $|w_{\text{rev}}| = w_{\text{max}}$ sepanjang kerja dihitung. Kerja maksimum akan diperoleh melalui proses reversibel. Tanda untuk kerja ditentukan oleh apakah sistem atau lingkungan mendapat kerja. Seperti yang kami janjikan sebelumnya, matematika termodinamika tidak rumit, tetapi membutuhkan lebih banyak pemikiran, seperti pada tanda untuk kuantitas. Termodinamika mendorong lebih banyak pemikiran dengan lebih sedikit penggunaan rumus secara otomatis.

Kita telah membahas hubungan $U = (3RT/2)$ dan $\Delta U = (3R/2)\Delta T$. Untuk gas atomik Boltzmann, kita dapat membuat turunan terhadap temperatur sambil menjaga volume tetap konstan. Karena kita mengetahui hubungan laboratorium melibatkan P , V , T , dan n , setidaknya ada satu variabel lain yang berperan, dengan mengasumsikan bahwa dua dari tiga variabel yang kita ketahui akan menentukan variabel ketiga pada kondisi persamaan keadaan untuk jumlah gas yang tetap (mol):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

dengan mengasumsikan bahwa mol konstan.

Dengan demikian, kita memperkenalkan kuantitas baru $C_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$. Persamaan ini juga memberikan

pernyataan bahwa untuk gas ideal kita memiliki $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0$, karena energi gas ideal hanya bergantung pada temperatur. Sebenarnya, kita dapat memperluas definisi suatu gas ideal (monoatomik) menjadi:

Gas Ideal

1. $PV = nRT$
2. $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0$

Kita memperhatikan bahwa kondisi energi yang independen terhadap T dan P ini mungkin tidak berlaku bagi gas nyata atau bahkan bagi gas van der Waals, tetapi kondisi ini merupakan pendekatan yang masuk akal pada tekanan rendah dan temperatur tinggi, yaitu kondisi yang tepat untuk persamaan gas ideal.

ENTALPI DAN KAPASITAS PANAS

Sekarang, kita tiba pada masalah praktis: Apakah yang terjadi saat wadah tertutup dibuka, bahkan di dapur rumah tangga? Minuman ringan memiliki tekanan tertentu di dalam wadahnya sehingga tekanan akan dilepaskan saat wadah dibuka. Penyumbat kardus pada botol susu kaca jaman dahulu yang dibawa dari tempat dingin sering tersentak keluar saat dipanaskan di dapur karena hubungan Charles-Gay-Lussac. Dengan demikian, pembukaan wadah penyimpanan menyebabkan dorongan tekanan yang kecil, tetapi tidak nol, dari bagian dalam wadah melawan tekanan lingkungan yang bernilai satu atmosfer. Perubahan tekanan yang relatif kecil ini berlangsung di laboratorium dan juga pada setiap proses yang terbuka ke atmosfer dan kita mengetahui bahwa setiap hasil kali PV adalah energi meskipun kecil. Karena itu, penentuan kuantitas energi lain yang disebut "entalpi" terbukti praktis. Entalpi ditentukan agar tekanan atmosfer dan setiap perubahan volume akibat kondisi ambien ditambahkan pada energi internal sebagai definisi:

$$H \equiv U + PV$$

Perhatikan bahwa H juga merupakan variabel keadaan karena hasil kali PV adalah energi dan U sudah merupakan variabel keadaan. Hal ini memang membuat beberapa hal menjadi lebih rumit meskipun suku yang baru mungkin bernilai kecil sehingga sekarang kita mendapatkan:

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

Sekali lagi, kita bertemu dengan kondisi praktis, yaitu tekanan atmosfer eksternal yang pada dasarnya konstan dan hanya tergantung pada variasi cuaca. Atmosfer planet ini sangat besar sehingga pembukaan wadah bertekanan atau bejana vakum tidak akan mengubah tekanan atmosfer. Dengan demikian, kita melihat bahwa persamaan berikut adalah pendekatan yang baik:

$$dH = dU + PdV + 0.$$

Namun, berdasarkan hukum pertama $dU = dq - PdV$, penggunaan konvensi tanda untuk kerja yang dilakukan oleh/pada gas diperbolehkan. Dengan demikian, kita melihat bahwa pada kondisi atmosfer kita mendapatkan

$$dH = dq - PdV + PdV = dq,$$

dan kita dapat menetapkan kapasitas panas pada tekanan konstan sebagai:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Pada buku fisika Anda, mungkin tidak disebutkan perbedaan pada kapasitas panas yang terjadi meskipun volume atau tekanan dijaga konstan dan terdapat perbedaan kecil pada padatan dan cairan, tetapi di sini kita akan melihat bahwa hal tersebut membuat perbedaan pada gas. Mahasiswa didorong untuk mempelajari perbedaan ini dan dapat membuktikannya dalam pengujian karena hal ini merupakan latihan yang sangat baik dalam memahami turunan parsial pada termodinamika. Contoh berikut menunjukkan kemampuan melakukan aljabar yang benar meskipun tidak selalu dapat dibuat dengan kesederhanaan yang diinginkan. Kita perlu memperhatikan jalur ke turunan parsial dan mendapatkan cara untuk manipulasinya.

$$(C_p - C_v) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

Perhatikan bahwa $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$, keduanya tidak sama. Selain itu, kita dapat melihat bahwa $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_p = 0$ berdasarkan definisi (tidak ada variasi pada tekanan bila tekanan konstan). Selanjutnya, kita perlu mengingat bahwa P, V, T berkaitan dengan beberapa fungsi keadaan sehingga kita harus menuliskan

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

dan bahwa

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

Dengan tujuan kita membuat persamaan yang sederhana, kita mungkin menanyakan mengapa kita menguraikan dU dalam suku-suku T dan V sehingga akhirnya P harus ditetapkan oleh beberapa fungsi keadaan yang tidak tentu. Alasannya adalah karena kita ingin menghilangkan $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$, yang merupakan jumlah

yang asing dan kita tidak dapat menemukan suatu cara mudah untuk mengukurnya di laboratorium. Karena itu, kita menguraikan dU dalam suku-suku variabel lain dan kemudian menentukan kondisi P konstan. Meskipun pernyataan ini terlihat abstrak di sini, tetapi sangat membantu saat menuliskan turunan ini untuk mengerti mengapa kita memilih menguraikan dU dalam suku-suku T dan V .

Tentu saja $\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P = 1$ dan kita dapat mensubstitusi $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ ke dalam $(C_p - C_v)$. Hal ini langsung menghasilkan persamaan baru sebagai

$$(C_p - C_v) = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$$

Sejauh ini, persamaan ini adalah persamaan umum dan kita akan lebih banyak menggunakannya nanti, tetapi pada titik ini, mari kita mengambil jalan pintas dan menetapkan bahwa kita sedang menggunakan gas ideal dengan definisi luas yang diberikan di atas.

Kemudian, kita dapat menggunakan hubungan bahwa $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ dan mencoret dua suku terakhir yang tersisa dengan $(C_p - C_v)_{ideal} = [0 + P] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ dan $V = \left(\frac{RT}{P}\right)_{n=1}$ sehingga $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{R}{P}\right)$.

Karena itu, untuk gas ideal kita mendapatkan $(C_p - C_v)_{ideal} = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = P \left(\frac{R}{P}\right) = R$. Persamaan ini hanya untuk gas ideal, tetapi hal ini berarti bahwa jika $U = \left(\frac{3}{2}\right)RT$ maka $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{3}{2}\right)R$ sehingga $C_p = \left(\frac{3}{2}\right)R + R = \left(\frac{5}{2}\right)R$. Sekarang kita dapat menambahkannya pada sifat-sifat suatu gas ideal.

1. $PV = nRT$
2. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$
3. $C_p - C_v = R$

PROSES ADIABATIK

Selanjutnya, kita sampai pada kata kunci lain dalam termodinamika, yakni "adiabatik." Pada beberapa keadaan, $q = 0$. Satu cara untuk memperoleh kondisi ini adalah dengan mengelilingi "sistem" dengan suatu lapisan penyekat nonkonduktif, seperti lapisan vakum (labu Dewar, botol termos) atau dengan menggunakan sejenis pelapis wol kaca atau *fiberglass* (kaca serat) di sekeliling sistem, seperti yang diterapkan pada lemari es modern. Metode lainnya adalah dengan melakukan proses dengan cepat karena aliran panas cenderung lambat. Misalnya, Anda dapat memasukkan batang logam ke bagian terpanas perapian selama beberapa saat karena panas tidak akan dikonduksi sampai ke bagian batang logam yang di tangan Anda dalam waktu singkat logam tersebut ada di dalam api. Proses dramatis lain adalah dalam ruang bakar (*combustion chamber*) suatu mesin pembakaran internal. Meskipun mesin sejenis ini tampaknya bergerak dengan cepat, ledakan bahan bakar pada mesin semacam ini lebih cepat daripada pergerakan bagian-bagian mekanisnya. Sebagai contoh, sebuah mesin pembakaran internal (ICE, *internal combustion engine*) jenis siklus-4-langkah (isap, kompresi, tenaga, buang) membutuhkan dua putaran penuh per ledakan. Dengan demikian, suatu mesin ICE yang beroperasi pada 3000 putaran/menit (rpm, *revolution per minute*) mengalami durasi langkah daya sekitar $\frac{1}{2}$ putaran kedua dari empat langkah penuh, dua siklus putaran sehingga waktu mekanis untuk ledakan tersebut sekitar $\frac{(60 \text{ detik/menit})}{(3000 \text{ rpm})} = 0,020 \text{ detik/putaran}$ dan langkah daya hanya sekitar setengah dari setiap siklus kedua maka waktu mekanis untuk ledakannya sekitar 0,01 detik. Waktu ini sangat panjang

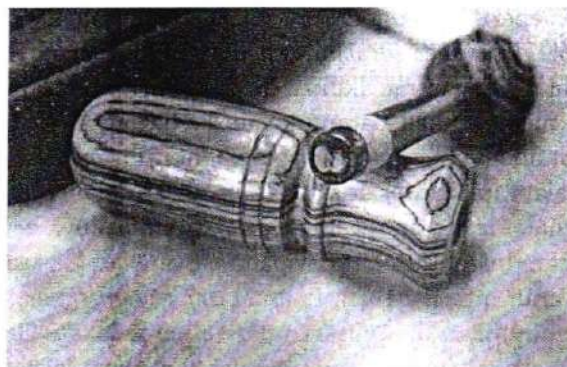
dibandingkan dengan reaksi kimia dalam fase gas. Dari pembahasan Boltzmann KMTG sebelumnya, kita mengetahui bahwa angka tumbukan biner bisa sebesar ($10^{28}/\text{cm}^3 \text{ s}$) pada tekanan 1 atm sehingga pada gas yang terkompresi, laju tumbukan akan lebih tinggi lagi. Karena itu, pertimbangan kimia diperlukan untuk menemukan bahan bakar yang waktu pembakarannya lebih sesuai dengan waktu mekanis mesin. Reaksi pembakaran yang terlalu cepat untuk bagian mekanis mesin pembakaran internal menyebabkan suara yang digambarkan sebagai bunyi “ping (ketukan lemah)” atau “knock (ketukan)” pada mesin dan dapat merusak bagian dalam mesin.

Untuk memahami termodinamika, mari kita melihat mesin diesel. Mesin diesel dikembangkan oleh Rudolf Diesel (1853–1913) yang awalnya menerima paten di Eropa pada tahun 1893 kemudian paten AS pada tahun 1898 untuk mesin pembakaran internal, yang menggunakan kompresi udara tingkat tinggi untuk membakar hampir seluruh bahan bakar yang dapat terbakar, termasuk minyak mentah. Meskipun beliau terlibat dalam perselisihan hak paten, beliau jelas adalah penemu utama mesin (yang tercatat) tersebut. Namun, terdapat bukti bahwa prinsip serupa telah digunakan selama berabad-abad (taktercat) oleh penduduk asli Fiji sebagai pemantik api yang digambarkan dengan alat kayu yang menggunakan kompresi cepat udara untuk membakar serbuk kayu (*tinder*), diperlihatkan sebagai versi modern pada Gambar 4.2. Kita akan menghitung temperatur khas pada kompresi semacam ini di bagian berikutnya.

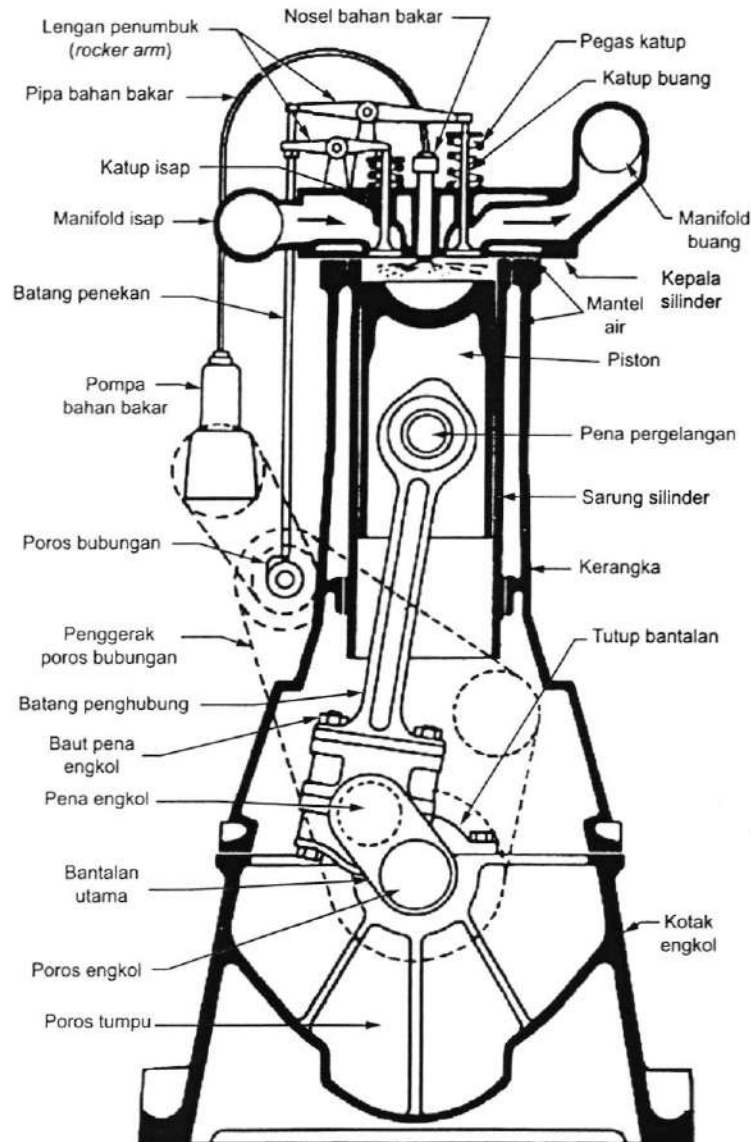
Pada Gambar 4.3 [5], kita dapat melihat beberapa detail mesin diesel dalam bentuk rancangan kasarnya dan tanpa busi. Mesin diesel lazim menggunakan rasio kompresi 22 : 1 atau lebih dan beberapa desain teknis ada dalam bentuk ruang bakar setengah bola (*hemispherical combustion chamber*) di bagian atas piston. Rasio kompresi (CR, *compression ratio*) adalah volume total yang tersapu oleh pergerakan piston dari posisi terendah ke posisi atas ditambah volume bakar kecil (di bagian atas piston di sini) dibagi volume ruang bakar,

$$CR = \frac{V_{\text{swept}} + V_{\text{comb}}}{V_{\text{comb}}}$$

Beberapa mesin diesel terdahulu hancur karena tekanan kompresi yang tinggi. Hal ini menyebabkan dikembangkannya desain yang lebih kuat, dan lebih berat. Meskipun tanpa pemantik listrik, harus diketahui bahwa benjolan kecil yang berputar dan berlabel “poros bubungan (*camshaft*)” adalah otak mesin ini, yang efektif dalam hal mengatur waktu pembukaan dan penutupan katup pegas (terdapat cuping terpisah untuk katup isap dan katup buang). Pada mesin modern, juga terdapat sejenis sinkronisasi mekanis semprotan bahan bakar beberapa saat setelah penutupan katup isap. Kedua katup mungkin akan tertutup saat piston



GAMBAR 4.2 “Piston api” modern yang dibuat berdasarkan alat kuno yang digunakan penduduk asli Pasifik Selatan untuk memantik api. Menurut orang, Rudolf Diesel terinspirasi menciptakan mesin diesel setelah mempelajari alat ini. (Gambar berasal dari Wilderness Solutions di situs <http://www.wildernessolutions.com/>. Atas izin Mr. Jeff Wagner, pemilik perusahaan tersebut.) Gambar ini menunjukkan lubang kecil di ujung batang piston tempat serbuk kayu dimasukkan sebelum dilakukan satu dorongan cepat plunger ke dalam kayu silinder. Model ini menunjukkan desain guratan asli kayu, tetapi model lain menggunakan cincin-O karet yang modern. Mr. Wagner memperkirakan temperatur yang dapat dicapai di dalam alat kayu ini sekitar 800°F.



GAMBAR 4.3 Detail rancangan mesin diesel. (Dari Kates, E. J., *Diesel and High-Compression Gas Engines, Fundamentals*, 2nd Edn., American Technical Society, Chicago, IL, 1965, 8th printing 1966, p. 41. Atas izin Power Magazine.)

naik ke atas di dalam silinder untuk mengompresi udara dengan cepat dan kemudian bahan bakar akan disemprotkan ke dalam ruang bakar saat udara berada pada temperatur tertinggi. Pada mesin pembakaran internal modern, termasuk mesin diesel, teknologi dioptimalkan untuk mengetatkan toleransi dalam bentuk cuping poros bubungan (benjolan). Pembukaan katup buang oleh poros bubungan juga harus diatur waktunya agar gas dapat dibuang setelah langkah daya pemuaiian eksplosif selesai, tetapi kemudian katup buang menutup mendekati waktu katup isap membuka untuk memuat udara yang baru. Karena mesin ini biasanya beroperasi pada 3000 rpm atau lebih cepat lagi hingga 5000 rpm, penelitian teknik mesin telah beralih ke pengerjaan/penggerindaan bentuk poros bubungan "benjolan" untuk mengoptimalkan waktu operasi katup dalam urutan empat-langkah.

Bahan bakar ideal untuk mesin diesel adalah setana (*n*-heksadekana, $C_{16}H_{34}$) dengan struktur rantai lurus, yang pada dasarnya dua kali lipat berat molekul oktana (C_8H_{18}) yang digunakan dalam bensin. Bahan bakar sejenis lainnya dapat dibakar dalam mesin diesel, tetapi terdapat perbedaan menarik dengan mesin bensin. Mesin bensin (dengan busi) memerlukan oktana bercabang banyak (2,2,4-trimetil pentana, isooktana) untuk membakar lebih lambat daripada *n*-oktana rantai lurus, sedangkan bahan bakar diesel yang lebih berat harus

menggunakan n -setana atau bahan bakar *cepat* terbakar sejenis. Penyesuaian laju pembakaran dengan waktu mekanis mesin merupakan persoalan yang menarik dalam kimia pembakaran. Mesin diesel awal secara khas menghasilkan pembuangan seperti jelaga yang berasal dari bahan bakar yang tidak terbakar sempurna, tetapi modifikasi desain dalam 5 tahun terakhir berhasil membuat mesin diesel yang menghasilkan pembuangan jauh lebih bersih. ;

Mesin diesel adalah contoh yang sangat baik untuk proses kuasi-adiabatik. Mesin memang menjadi panas dan membutuhkan sistem air pendingin, tetapi yang akan kita bahas adalah udara yang masuk ke dalam mesin pada setiap siklus. Di sini, kita hanya membutuhkan hukum pertama untuk memulai analisis:

$$\Delta V = 0 + w.$$

Selanjutnya, kita menggunakan apa yang telah kita pelajari tentang kapasitas panas dan konvensi tanda untuk kerja yang dilakukan pada/oleh gas untuk menuliskan

$$dU = nC_v dT \text{ dan } dw = -PdV = -\frac{nRT}{V} dV.$$

Kemudian, kita menggunakan cara khusus untuk menangani sifat U sebagai variabel keadaan. Meskipun panas dan kerja bergantung pada proses yang berlangsung, kita harus mengingat bahwa $\Delta U = U_{\text{setelah}} - U_{\text{sebelum}}$. Jadi, kita dapat membayangkan sebuah proses yang dibuat ideal, dan sepanjang proses tersebut memiliki "sebelum" dan "sesudah" yang sama, kita dapat menghitung $\Delta U = U_{\text{setelah}} - U_{\text{sebelum}}$ untuk proses tersebut dan mendapatkan jawaban yang sama seperti pada proses nyata yang memiliki awal dan akhir sama. Kita hanya dapat melakukan hal ini untuk variabel keadaan, seperti U dan H , tetapi kita akan segera melihat bahwa terdapat beberapa variabel keadaan yang memenuhi sifat "setelah-dikurang-sebelum" ini. Dengan informasi tersebut, kita mengasumsikan kompresi udara dilakukan secara reversibel sehingga kita dapat menggunakan konsep $P_{\text{int}} = P_{\text{eks}}$. Kemudian, dengan menggunakan hukum pertama, kita dapat menuliskan

$$nC_v dT = \frac{-nRTdV}{V},$$

yang merupakan persamaan diferensial, tetapi kita dapat menghilangkan diferensial ini dengan mengintegrasikan terhadap perubahan (T,V) dalam proses. (Tarik T dari pembilang kanan ke penyebut kiri, coret n dan kemudian integralkan.)

$$\left[\int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \right]_{n=1}.$$

Sekarang, ingat kembali integral (yang akan sering kita gunakan) $\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \ln \left(\frac{x_2}{x_1} \right)$ dan integralkan kedua sisi persamaan kita untuk memperoleh $\left(\frac{C_v}{R} \right) \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$. Kemudian, ambil anti-ln dari seluruh persamaan dan pangkatkan rasio- T dengan $\left(\frac{C_v}{R} \right)$ untuk mendapatkan $\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\left(\frac{C_v}{R} \right)} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ atau mungkin sebagai $V_1 T_1^{\left(\frac{C_v}{R} \right)} = V_2 T_2^{\left(\frac{C_v}{R} \right)}$. Beberapa buku berhenti sampai di sini, tetapi rumus ini bukan bentuk favorit kita untuk mesin diesel. Kami dapat memberikan contoh lain untuk menggambarkan penerapan penting pemuaian nosel adiabatik untuk spektroskopi temperatur rendah. Sejarah teknik ini sebagian besar diikutsertakan dalam Nobel Address J. B. Fenn [6].

SPEKTROSKOPI PEMUAIAN NOSEL ADIABATIK [7]

Cara yang baru ditemukan untuk menyederhanakan spektra elektromagnetik molekul yang kompleks adalah menyapukan aliran gas He bertekanan tinggi melewati sampel dan membawanya keluar ke ruang

sampel spektrometer pada tekanan yang jauh lebih rendah (bernilai 1 atm), tempat He dan sampel menjadi dingin secara drastis. Inovasi dalam spektroskopi ini telah menghasilkan detail spektra yang sangat tajam yang sebelumnya merupakan spektral yang sangat buram pada suhu kamar. Namun, He harus didinginkan terlebih dahulu di bawah 51°K, yang merupakan temperatur inversi Joule-Thomson-nya. Agar sederhana, kita dapat menggunakan gas N₂ untuk menggambarkan hal yang sama.

Contoh

Pikirkan pemuaiian 100 mL gas N₂ pada 100 atm dalam sebuah botol kaca bersuhu 30°C hingga tekanan 1 atm melalui suatu nosel yang berlangsung dengan sangat cepat untuk mencapai proses adiabatik. Berapa temperatur N₂ yang mengembang jika volume akhirnya 10 L?

N₂ sangat mendekati gas ideal diatomik sehingga kita menggunakan $C_v = \left(\frac{5}{2}\right)R$, $\left(\frac{3R}{2}\right)$ translasi ditambah $\frac{2R}{2}$ rotasi) dan memangkatkan seluruh persamaan dengan $\left(\frac{R}{C_v}\right)$ untuk mendapatkan rasio temperatur sebagai $\left[\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\left(\frac{C_v}{R}\right)} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\left(\frac{R}{C_v}\right)}\right]$, untuk menyelesaikan rasio temperatur sebagai $\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\left(\frac{R}{C_v}\right)}$ sehingga kita mendapatkan bahwa $T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\left(\frac{R}{C_v}\right)} = (303,15^\circ\text{K}) \left(\frac{0,100}{10,0}\right)^{\left(\frac{1R}{2,5R}\right)} = 48,046^\circ\text{K}$.

Pemuaiian adiabatik cepat ini cukup untuk mendinginkan nitrogen di bawah titik didihnya, yakni 77°K. Jadi, cara ini adalah satu cara membuat nitrogen cair. Setiap gas memiliki temperatur yang dinamakan *temperatur inversi Joule-Thomson* dan pendinginan terjadi jika temperatur awal berada di bawah temperatur tersebut, tetapi gas akan memanas pada pemuaiian jika temperatur awal lebih tinggi daripada temperatur inversi. Pada suhu kamar, temperatur He berada di atas temperatur inversinya dan akan memanas pada pemuaiian. Meskipun juga dipengaruhi oleh tekanan, efek ini memiliki temperatur mutlak. Untuk He, temperatur tersebut adalah 51°K, untuk H₂ 202°K, untuk N₂ 621°K, dan untuk O₂ 764°K (lihat pembahasannya di http://en.citizendium.org/wiki/Joule-Thomson_effect). Dengan demikian, udara (N₂ + O₂) dapat dicairkan melalui pemuaiian adiabatik yang dimulai dari suhu kamar dan tekanan 1 atm, tetapi He dan N₂ harus didinginkan terlebih dahulu hingga di bawah temperatur inversi Joule-Thomson-nya.

KOMPRESI MESIN DIESEL

Sekarang, kita kembali pada mesin diesel. Kita mulai dari $V_1 T_1^{\left(\frac{C_v}{R}\right)} = V_2 T_2^{\left(\frac{C_v}{R}\right)}$ dan mengasumsikan udara mendekati gas ideal, paling tidak pada awalnya sehingga memungkinkan pengukuran eksperimental C_v dan C_p. Walaupun kita akan melihat bahwa C_v dan C_p harus diukur secara eksperimental karena udara adalah campuran gas (sebagian besar N₂ dan O₂), udara memang berperilaku seperti gas ideal sampai sekitar 100 atm. Karena itu, kita dapat mensubstitusi $T = \frac{PV}{nR}$ untuk mendapatkan

$$V_1 \left(\frac{P_1 V_1}{nR}\right)^{\left(\frac{C_v}{R}\right)} = V_2 \left(\frac{P_2 V_2}{nR}\right)^{\left(\frac{C_v}{R}\right)}$$

Persamaan ini dapat disusun-ulang dan dipangkatkan dengan $\left(\frac{R}{C_v}\right)$ untuk memperoleh persamaan yang bermanfaat untuk memahami prinsip utama mesin diesel. Mohon perhatikan bahwa kita akan menetapkan suatu bilangan baru sebagai $\gamma = \left(\frac{C_p}{C_v}\right)$ dan menggunakan hubungan gas ideal bahwa $C_p = C_v + R$ dan

$$\frac{C_v}{R} + 1 = \frac{C_v}{R} + \frac{R}{R} = \frac{C_v + R}{R} = \frac{C_p}{R}$$

Dengan demikian,

$$V_1^{\left(\frac{C_v}{R} + 1\right)} P_1^{\left(\frac{C_v}{R}\right)} = V_2^{\left(\frac{C_v}{R} + 1\right)} P_2^{\left(\frac{C_v}{R}\right)},$$

pangkatkan seluruh persamaan dengan $\left(\frac{R}{C_v}\right)$. Akhirnya, kita mendapatkan $\left[V_1^{\left(\frac{C_v}{R}\right)} P_1^{\left(\frac{C_v}{R}\right)} = V_2^{\left(\frac{C_v}{R}\right)} P_2^{\left(\frac{C_v}{R}\right)} \right]^{\left(\frac{R}{C_v}\right)}$ dan $P_1 V_1^{\left(\frac{C_p}{C_v}\right)} = P_2 V_2^{\left(\frac{C_p}{C_v}\right)}$ atau $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$.

Rumus ini adalah rumus yang dipilih untuk menghitung/memperkirakan temperatur gas pada kondisi kompresi adiabatik dan kita akan familiar dengan rumus ini setelah mengerjakan beberapa soal. Cukuplah untuk mengatakan bahwa ketika Anda mendengar kata "diesel," Anda pasti teringat $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$.

Ya, kita telah membuat beberapa pendekatan dan kita harus membuat beberapa pendekatan lain, terutama dalam mengasumsikan bahwa udara tetap merupakan gas ideal sampai sekitar 100 atm, tetapi metode ini cukup akurat untuk menunjukkan bahwa kompresi diesel dapat meningkatkan temperatur hingga di atas titik nyala (FP, *flash point*) kebanyakan bahan bakar. FP suatu cairan merupakan temperatur minimal uap cairan akan membentuk campuran terbakar dengan udara dan setana/heksadekana, *CRC Handbook* [8] menuliskan temperatur ini sebesar 136°C, temperatur yang mudah dicapai dalam mesin diesel.

Contoh

Hitung temperatur udara yang dikompresi secara adiabatik dalam mesin diesel satu-silinder dari 1040 cc pada 25°C hingga 40 cc. Jika diketahui $C_v = (5/2)R$, hitung Q , W , ΔH , dan ΔU untuk kompresi ini.

$$\text{"Adiabatik + diesel"} \text{ berarti } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma. \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{\left(\frac{5}{2}\right)R + R}{\left(\frac{5}{2}\right)R} = \frac{7}{5} = 1,40.$$

Asumsikan udara adalah gas ideal

$P_1 = 1 \text{ atm}$	$P_2 = ?$
$V_1 = 1040 \text{ cc}$	$Q = 0 \rightarrow V_2 = 40 \text{ cc}$
$T_1 = 298,15^\circ\text{K}$	$T_2 = ?$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = (1 \text{ atm}) \left(\frac{1040 \text{ cc}}{40 \text{ cc}}\right)^{1,4} = 95,71 \text{ atm}, \quad \text{maka} \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{dan} \quad T_2 = T_1 \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = (298,15^\circ\text{K}) \frac{(95,71 \text{ atm})(40 \text{ cc})}{(1 \text{ atm})(1040 \text{ cc})} = 1097,54^\circ\text{K}, \text{ yang berarti sangat panas, } \Delta T = 799,39^\circ\text{K}.$$

Selanjutnya, meskipun kita mengasumsikan jalur "reversibel" imajiner, $\Delta U = U_{\text{sesudah}} - U_{\text{sebelum}} = nC_v (\Delta T)$ sehingga kita perlu menghitung n , jumlah mol. $n = \frac{1040 \text{ cc}}{(22,414 \text{ cc/mol}) \left(\frac{298,15^\circ\text{K}}{273,15^\circ\text{K}}\right)} \cong 0,04251 \text{ mol}$, maka kemudian

$$\Delta U = nC_v \Delta T = (0,04251 \text{ mol})(2,5)(1,987 \text{ kal/}^\circ\text{K mol})(799,39^\circ\text{K}) = +168,81 \text{ kal}$$

Penalaran yang sama dapat digunakan untuk $\Delta H = nC_p \Delta T$ yang akan sama seperti pada ΔU kecuali untuk $\left(\frac{C_p}{C_v}\right) = \gamma$ maka kita menggunakan penalaran yang sama dengan (setelah-sebelum) dan hal ini

mengimplikasikan bahwa $\Delta H = \gamma (\Delta U) = (1,4)(168,81) \text{ kal} = + 236,33 \text{ kal}$. Perhitungan ΔH ini suatu hal yang aneh karena kita tidak memerlukan informasi detail tentang prosesnya, tetapi kita mendapatkan jawaban dari ΔU dengan menggunakan prinsip (setelah-sebelum) karena H adalah suatu variabel keadaan. Sekarang, bagaimana dengan W ? Kita mengasumsikan $Q = 0$ sehingga berdasarkan hukum pertama, kita mendapatkan $\Delta U = 0 + W$, hal ini berarti bahwa $W = +168,81 \text{ kal}$. Perhatikan bahwa W positif karena kita pasti melakukan kerja PADA udara. Sebagai tambahan, rasio kompresi efektif mesin ini adalah $\left(\frac{1040 \text{ cc}}{40 \text{ cc}}\right) = 26$. Nilai ini sedikit lebih tinggi daripada kebanyakan mesin diesel, yang cenderung memiliki rasio kompresi 22:1, tetapi temperatur ini pasti cukup tinggi untuk membakar hampir semua bahan bakar untuk rasio kompresi lebih besar dari sekitar 16:1.

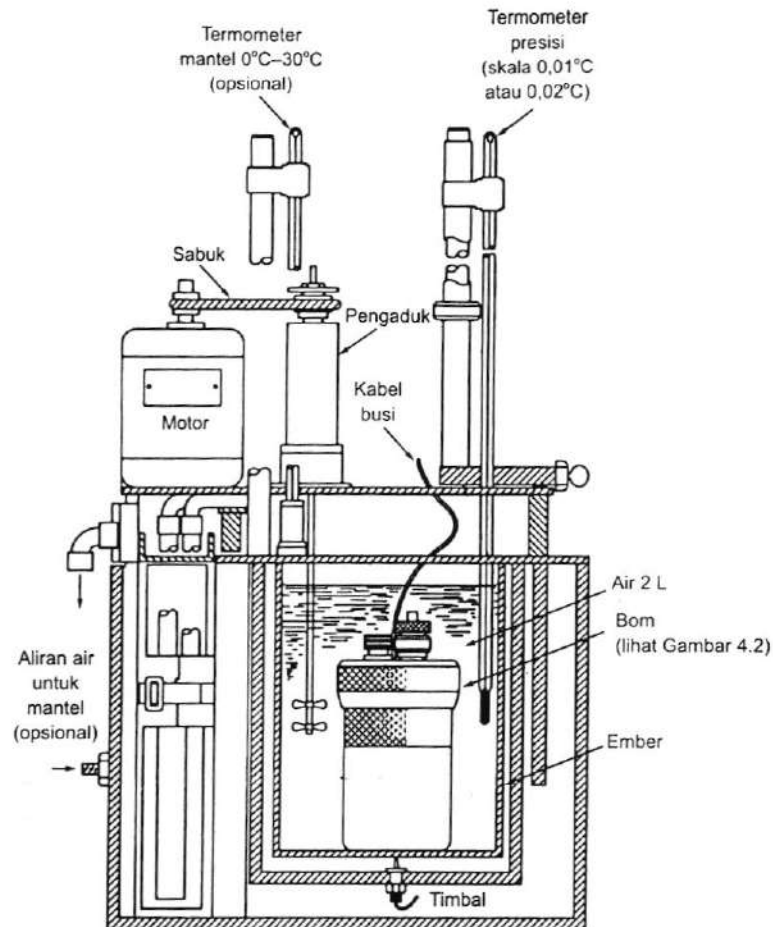
KALORIMETRI DAN TERMOKIMIA

Kita telah menganalisis beberapa aplikasi hipotetis hukum termodinamika pertama, kita pasti bertanya bagaimana prinsip-prinsip ini diterapkan dalam kimia dan reaksi kimia. Konsep utamanya adalah unsur-unsur bereaksi membentuk senyawa, diperkirakan untuk membentuk situasi energi yang lebih rendah, tetapi hal ini tidak selalu terjadi, seperti yang akan kita lihat pada bab berikutnya. Walaupun demikian, kebanyakan reaksi memang menghasilkan energi yang lebih rendah. Karena melibatkan energi, kita mungkin berpikir bahwa ΔU adalah kunci untuk termokimia, tetapi kita telah membahas bahwa sering kali perubahan tekanan dan/atau volume terjadi selama reaksi. Meskipun perubahan ini mungkin hanya efek kecil, kita mengetahui bahwa kita harus bekerja dengan ΔH . Karena itu, pertanyaan yang muncul pada sains eksperimental, seperti kimia, adalah "Bagaimana kita mengukur ΔH ?" Kalorimetri sebagian besar berisi matematika sederhana, tetapi merupakan bagian utama termokimia. Pengukuran seksama ΔH_{comb} merupakan tulang punggung termokimia.

Kimia adalah sains mengenai reaksi antarunsur membentuk senyawa. Ahli fisika dapat merenungkan penciptaan alam semesta dan teori ledakan semesta (*the big bang theory*), tetapi ahli kimia memulai dengan asumsi adanya unsur-unsur. Sebenarnya, unsur berat terbentuk dari unsur-unsur yang lebih ringan, seperti H dan He, di bagian dalam bintang, yang kemudian disebarkan ke ruang angkasa saat bintang tersebut meledak. Setiap atom (mungkin kecuali hidrogen) dalam tubuh Anda tadinya berada di dalam bintang. Asumsi yang menjadi konvensi pada termokimia adalah "unsur-unsur telah ada dan kimia adalah penyusunan ulang unsur-unsur tersebut menjadi senyawa, karena itu, perubahan energi bersifat relatif terhadap unsur yang ada." Dalam gambaran sains yang lebih besar, kita mengetahui bahwa kimia nuklir memang terjadi, tetapi untuk tujuan kimia di planet bumi, kita mengasumsikan energi pembentukan unsur dalam bentuk paling melimpahnya adalah nol! (Untuk beberapa unsur, kita menggunakan bentuk yang paling melimpah, seperti grafit untuk karbon.) Selanjutnya, kita menetapkan "keadaan standar" untuk unsur pada tekanan 1 bar dan ΔH_f° (1 bar, 298,15°K) $\equiv 0$; buku-buku lama menggunakan nilai yang sedikit berbeda, yaitu ΔH_f° (1 atm, 298,15°K) $\equiv 0$. Buku lama menstandarisasi pada tekanan 1 atm, sedangkan buku yang lebih baru menggunakan tekanan 1 bar, yang nilainya sangat mendekati 1 atm (1 atm $\equiv 1,01325$ bar). Keadaan standar merupakan kemudahan yang sangat penting, yang membuat kita dapat menabulasi perubahan energi yang terjadi pada reaksi unsur membentuk senyawa.

Kemudahan lainnya di planet bumi adalah atmosfer kita mengandung banyak oksigen, yang elektronegativitasnya hanya setingkat lebih rendah dibandingkan fluorin. Oksigen bersifat sangat reaktif dan sifat ini sangat dipahami oleh pemadam kebakaran. Karena itu, hampir setiap bahan akan bereaksi dengan oksigen dan melepaskan sejumlah panas yang terukur. Jenis pengukuran ini disebut kalorimetri pembakaran dan membutuhkan peralatan khusus, yaitu wadah reaksi bertekanan-tinggi. Satu alasan minor penggunaan wadah tertutup adalah perubahan energi diukur sebagai $\Delta U = C_v \Delta T$, padahal kita mencari ΔH . Pada Gambar 4.4 [9], kita melihat penampang melintang alat kalorimeter total.

Wadah yang lebih kecil di bagian tengah diagram merupakan bilik reaksi yang terbuat dari baja tahan karat (Gambar 4.5) [9] dengan dinding tebal dan penutup jenis-ulir dengan gasket karet sehingga wadah ini dapat diberi tekanan hingga 30 atm O_2 murni bersama dengan sedikit sampel, yaitu sekitar 0,5 g (ditimbang

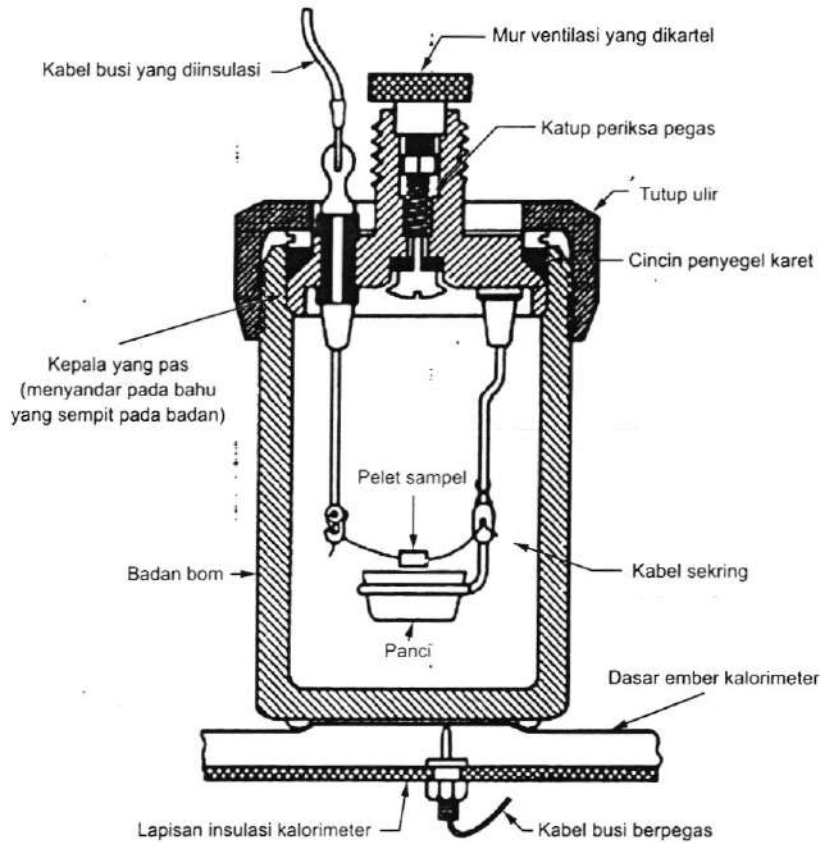


GAMBAR 4.4 Kalorimeter panas pembakaran. (Dari Shoemaker, D.P. et al., *Experiments in Physical Chemistry*, 6th Edn., McGraw-Hill Companies, Inc. New York, 1996, p. 153, Dengan izin.)

saksama). Alat juga memiliki koneksi listrik arus searah sederhana untuk membakar sampel dalam oksigen; banyak bahan juga akan terbakar dalam O_2 murni. Bejana pembakaran diselubungi dengan air dalam jumlah yang diukur saksama (biasanya 2000 mL) dan terus diaduk dengan propeler kecil. Selain itu, “ember air” yang berisi bejana reaksi ini berada di dalam wadah *fiberglass* berdinding-ganda yang memberikan sekitar 1 inchi insulasi ruang udara untuk lebih lagi mengisolasi reaksi pembakaran dalam hal panasnya. Data utama diperoleh dari termometer yang sangat presisi (ditempatkan di dalam air) dan dapat mengukur ΔT untuk peningkatan temperatur dari panas reaksi dalam wadah bertekanan dan tertutup. Biasanya, termometer khusus ini mencakup rentang 20°C – 35°C dengan skala $0,02^\circ$. Perhatikan bahwa panas yang dilepaskan bilik reaksi diserap oleh 2000 mL air sehingga terjadi perubahan tanda pada aliran panas. Selanjutnya, kita melakukan koreksi kecil untuk mengubah nilai ΔU menjadi nilai ΔV dengan menggunakan definisi $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ dan $\Delta(PV) \approx (\Delta n_{\text{gas}})RT_{\text{ave}}$, dengan memperhatikan bahwa kita ingin menggunakan alat ini untuk jumlah n mol yang kecil

$$n\Delta H_{\text{comb}} = -C_v\Delta T + (\Delta n_{\text{gas}}RT_{\text{ave}})n.$$

Kita ingin mendapatkan nilai ΔH untuk 1 mol; karena itu, kita harus mengalikan persamaan dengan bilangan mol dalam sampel, n . Suku yang dituliskan sebagai $-C_v\Delta T$ adalah perubahan temperatur dikali kapasitas panas C_v bilik reaksi pada volume konstan (karena kita tidak menginginkan terjadinya ledakan, kita mendesain agar wadah kuat dan sampel sedikit, untuk menghindari terciptanya granat tangan). Tanda minus menunjukkan bahwa panas yang dilepaskan bilik reaksi ditangkap oleh 2000 mL air yang temperaturnya kita ukur. Di awal, seluruh bilik dapat dikalibrasi dengan mengirimkan arus yang diketahui melalui kabel logam dengan



GAMBAR 4.5 Penampang melintang bilik pembakaran pada kalorimeter panas pembakaran. (Dari Shoemaker, D.P. et al., *Experiments in Physical Chemistry*, 6th Edn., McGraw-Hill Companies, Inc. New York, 1996, p. 153. Dengan izin.)

resistensi yang diketahui di bagian dalam wadah kosong dan dikalibrasi dengan menggunakan $\Delta U = i^2R$ untuk elemen pemanas listrik. Kemudian, bahan kristal yang stabil dan mudah dimurnikan, seperti asam benzoat, dapat diukur untuk membuat baku kimia sekunder untuk penggunaan rutin berikutnya.

Contoh

Setelah kalibrasi dengan arus listrik (waktunya ditentukan) menggunakan rumus $\Delta U = i^2R$, diketahui bahwa suatu kalorimeter memiliki kapasitas panas $C_v = 2569 \text{ kal/}^\circ\text{C} = 10748,7 \text{ J/}^\circ\text{K}$ (nilai 1°C sama persis dengan 1°K). Kemudian, dengan menggunakan nilai C_v ini, 0,600 g benzena C_6H_6 (ditimbang saksama) dibakar dalam kalorimeter tersebut dan menghasilkan kenaikan temperatur 2,332°C pada temperatur rata-rata 25°C. Hitunglah ΔH_{comb} (25°C) untuk benzena.

$$M = 6(12,0107) + 6(1,00794) = 78,11184 \text{ g/mol, tetapi kita tidak mendapatkan jumlah mol yang utuh.}$$

$$\text{Jumlah mol benzena} = (0,600 \text{ g}/78,11184 \text{ g/mol}) = 0,007681294 \text{ mol}$$

Kita perlu membuat pendekatan, yaitu meskipun temperatur berubah 2,332° pada skala celsius, energi harus diukur pada derajat Kelvin yang mutlak. Jadi, jika temperatur awal air (diukur saksama) di bawah 25°C, katakan saja 24°C, dan temperatur akhir 26,332°C, temperatur reratanya adalah $((24 + 26,332)/2) = 25,166^\circ\text{C}$ atau $298,316^\circ\text{K}$ atau pada dasarnya 25°C untuk temperatur rerata di luar wadah reaksi. Jadi, jika temperatur awal air sekitar 24°C, temperatur reratanya akan mendekati 25°C. Meskipun nilai ini tampak seperti perkiraan kasar, ketakpastiannya (*uncertainty*) sekitar $(1/298,15) = 0,00335$. Selanjutnya, kita mengingat kembali konsep termodinamika, yaitu meskipun reaksi pada temperatur pembakaran dapat mencapai temperatur tinggi dalam waktu singkat, air yang menyelubungi wadah mendinginkan gas dalam

bilik hanya sampai 2,351°C di atas temperatur awal sehingga perubahan energi bergantung pada perubahan temperatur dan bukan temperatur tertinggi yang dicapai. Kemudian, kita harus mengoreksi nilai ΔU untuk suku $\Delta(PV)$. Pertama, kita menyetarakan reaksi pembakaran.



Ingat bahwa perkiraan volume 1 mol air sedikit di atas 18 mL dan volume molar benzena sekitar 90 mL, tetapi jumlah keduanya jauh lebih sedikit daripada nilai mol 22,414 mL gas sehingga kita mengabaikan volume setiap cairan atau padatan dan memperkirakan suku $\Delta(PV)$ hanya dengan menggunakan perubahan mol gas, Δn_{gas} . Di sini, kita mendapatkan netto $(6 - 7,5 \text{ mol}) = -1,5 \text{ mol}$ gas pada reaksi 1 mol benzena. Dengan demikian, kita dapat menghitung $\Delta H_{\text{comb}}(25^\circ\text{C})$ setelah membaginya dengan jumlah mol.

$$\Delta H_{\text{comb}} = \left[\left(\frac{-C_v \Delta T}{n} \right) + \frac{(\Delta n_{\text{gas}})(RT_{\text{ave}})n}{n} \right]$$

Dengan memasukkan angka-angkanya, kita mendapatkan

$$\Delta H_{\text{comb}} = \frac{(-2569 \text{ kal/deg})(2,332^\circ)}{\left(\frac{0,600 \text{ g}}{78,11184 \text{ g/mol}} \right)} + (-1,5 \text{ mol})(1,987 \text{ kal/}^\circ\text{K mol})(298^\circ\text{K})$$

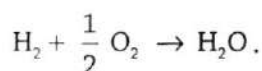
karena itu, kita mendapatkan bahwa

$$\Delta H_{\text{comb}} = -779.934,7 \text{ kal} - 888,2 \text{ kal} = -780.822,9 \text{ kal} = -3266,9 \text{ kJ.}$$

Kita dapat memperoleh makna tambahan dari hasil ini. Pertama, reaksi ini sangat eksotermik, yakni sejumlah besar panas dilepaskan, karena angkanya besar dan tandanya adalah negatif. Kita dapat mengonversi kalori menjadi joule dengan mudah menggunakan rumus 1 kal = 4,184 J dan kita telah membulatkan nilai T_{ave} menjadi 298°K karena sebenarnya yang diketahui mengenai T_{ave} hanya nilainya mendekati 25°C. Kita melihat bahwa seluruh suku $\Delta(PV)$ jauh lebih kecil daripada suku ΔU utama. Di seluruh buku ini, kami memakai kebijakan untuk tetap memakai semua digit yang diberikan kalkulator hingga kami membulatkan angka terakhir dari angka bermakna pada jawaban akhir. *CRC Handbook* [8] mencatat nilai eksperimentalnya adalah -3267,6 kJ.

Metode untuk mendapatkan panas pembakaran ini telah diperluas ke ribuan senyawa dan daftar nilai tersebut telah ditabulasi (lihat Tabel 4.1) di berbagai sumber, termasuk *CRC Handbook* [8].

Gambaran mengenai kegunaan panas pembakaran dapat dilihat dalam fakta bahwa panas pembakaran untuk H_2 sama dengan panas pembentukan air.



Reaksi yang bukan reaksi pembakaran juga dapat di selesaikan menggunakan persamaan panas reaksi:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0(298,15^\circ\text{K}) \equiv \sum_{\text{product-}i} n_i H_{f,i}^0 - \sum_{\text{reactant-}j} n_j H_{f,j}^0,$$

Sekarang, kita dapat memahami kegunaan persamaan panas pembentukan unsur adalah nol.

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{rxn}}^0 = H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - H_f^0(\text{H}_2) - \frac{1}{2} H_f^0(\text{O}_2) = -285,8 \text{ kJ} - 0 - 0 = -285,8 \text{ kJ}.$$

TABEL 4.1
Beberapa Nilai Panas Pembakaran, ΔH_{comb}^0 (1 atm, 298)^a

Senyawa	ΔH_{comb}^0 (kJ/mol)
C (grafit)	- 393,5
CO	- 283,0
H ₂	- 285,8
NH ₃	- 382,8
H ₂ NNH ₂	- 667,1
N ₂ O	- 82,1
CH ₄	- 890,8
HCCCH	- 1301,1
H ₂ CCH ₂	- 1411,2
H ₃ CCH ₃	- 1560,7
C ₆ H ₆	- 3267,6
CH ₃ OH	- 726,1
CH ₃ CH ₂ OH	- 1366,8
CH ₃ OCH ₃	- 1460,4
CH ₂ O	- 570,7
HCOOH	- 254,6
H ₃ CCOOH	- 874,2
HCN	- 671,5
H ₃ CNO ₂	- 709,2
H ₃ CNH ₂	- 1085,6
Hg _(liq)	0
HgO _(red)	- 90,79

Sumber: Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 2009–2010, pp. 5–68.

^a Perhatikan bahwa nilai-nilai ini pada 1 atm, bukan 1 bar (1 atm = 1,01325 bar).

Perhatikan bahwa kita harus menggunakan koefisien stoikiometri dari reaksi yang seimbang bersama dengan nilai molar H_f^0 . Ternyata sejumlah besar panas pembakaran dan penggunaan persamaan panas pembentukan unsur sama dengan nol menyebabkan serangkaian panas pembentukan senyawa, yang juga telah dimasukkan ke dalam tabel (lihat Tabel 4.2) yang panjang di tempat seperti *CRC Handbook* [8] untuk ribuan senyawa. Hal ini mungkin dilakukan karena adanya penjumlahan aljabar nilai entalpi. Perhatikan bahwa pada titik ini semua reaksi dianggap terjadi pada suhu 25°C. Sebagai kesimpulan, panas pembakaran dapat digunakan untuk menghitung panas reaksi yang menghasilkan panas pembentukan baku pada suhu 25°C.

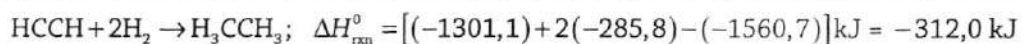
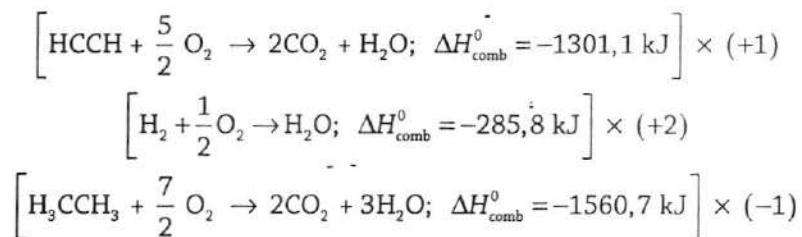
HUKUM HESS PENJUMLAHAN PANAS

Sekarang, kita sampai pada prinsip sederhana yang sangat penting dalam termokimia, yaitu hukum Hess. Karena energi (entalpi) dapat diukur secara kuantitatif, kita dapat menyeimbangkan energi reaksi dan juga massa. Selain itu, kita juga dapat menambahkan dan mengurangi entalpi beberapa reaksi. Misalkan kita

TABEL 4.2
Beberapa Nilai Formasi Panas H_f^0 dalam kJ pada 1 bar dan 298,15°K

Senyawa	H_f^0 (298,15°K, 1 bar) kJ/mol	S_f^0 (298,15°K, 1 bar) J/°K mol
H ₂	0	42,55
O ₂	0	205,152
CO	-110,53	197,660
CO ₂	-393,51	213,785
C (grafit)	0	5,74
HCCH	+227,4	200,9
H ₂ CCH ₂	+52,40	219,3
H ₃ CCH ₃	-84,0	229,2
CH ₄	-74,6	186,3
NH ₃	-45,94	192,77
HCl	-92,31	186,902
Cl ₂	0	233,081
H ₂ O	-285,830	69,95
H ₂ CO	-108,6	218,8

ingin mengetahui perubahan energi untuk hidrogenasi asetilena membentuk etana, kita dapat menggunakan panas pembakaran dalam mendapatkan perubahan entalpi untuk tahap hidrogenasi.



Hasil ini sebenarnya sangat bermanfaat; karena hasil ini, kita dapat menggunakan nilai tabulasi panas pembakaran untuk mendapatkan informasi kuantitatif mengenai energi reaksi hidrogenasi. Untuk menghemat tempat, kami tidak akan memberikan banyak contoh pemakaian hukum Hess, sebagaimana seharusnya, tetapi mahasiswa harus mengetahui bahwa penggunaan nilai tabulasi merupakan teknik yang sangat berguna untuk pengukuran reaksi pembakaran yang relatif mudah sehingga banyak reaksi lain dapat dilakukan. Bagaimana kita melakukan hal ini? Pada dasarnya, pertama Anda harus menuliskan reaksi yang akan Anda lakukan dan menyeimbangkannya. Kemudian, Anda menuliskan reaksi pembakaran untuk semua spesies dalam reaksi tersebut dan akhirnya mengalikan reaksi pembakaran dan energinya dengan faktor yang menghasilkan keseimbangan massa saat Anda menjumlahkan spesies reaktan dan produk. Satu-satunya konsep yang baru di sini adalah Anda dapat mengalika. reaksi pembakaran dengan faktor negatif untuk menempatkan reaktan pembakaran di sisi produk pada keseimbangan massa dan energi. Hasilnya, "panah hasil \rightarrow " kimia dianggap seperti tanda sama dengan pada matematika karena entalpi diseimbangkan

seperti massa. Perhatikan bahwa pada contoh di atas, mol CO_2 , H_2O , dan O_2 dicoret. Teknik tersebut adalah cara untuk memeriksa kalkulasi Anda, yaitu dengan memastikan semua spesies dicoret, kecuali spesies yang dikehendaki. Kemudian, yang harus Anda lakukan hanya menghitung energi pembakaran secara aljabar dengan menggunakan faktor-faktor yang Anda gunakan untuk menyeimbangkan reaksi.

PANAS PEMBENTUKAN STANDAR PADA 298,15°K DAN TEKANAN 1 BAR

Kami telah mengenalkan konsep ini sebelumnya dan konsep ini adalah konsep yang sederhana, yaitu ahli kimia bekerja dengan unsur-unsur yang sudah ada, dan kemudian menghitung energi yang dibutuhkan untuk membuat senyawa. Berikut ini, kami hanya menunjukkan beberapa nilai khas, relatif terhadap unsur, dan kita menduga energinya negatif, tetapi yang mengherankan, asetilena dan etilena memiliki panas pembentukan positif. Asetilena dan etilena adalah senyawa yang stabil di hampir semua kondisi mendekati suhu kamar dan tekanan 1 bar, tetapi termokimia memberi tahu kita bahwa keduanya relatif tidak stabil dibandingkan unsur-unsur bebasnya dan kita mengatakan bahwa kedua senyawa ini bersifat *metastabil*, dengan ciri keduanya sangat reaktif pada beberapa kondisi. Perhatikan bahwa untuk karbon, bentuk standarnya adalah grafit.

KETERGANTUNGAN ENTALPI REAKSI TERHADAP TEMPERATUR

Apakah semua reaksi berlangsung pada suhu 25°C? Tentu saja tidak! Karena itu, kita memerlukan cara agar dapat menggunakan nilai H_f^0 untuk reaksi pada temperatur lain. Petunjuk dalam pendekatan ini adalah dengan mengingat bahwa $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, yakni C_p adalah jumlah perubahan H terhadap perubahan temperatur pada tekanan konstan. Sebenarnya, kita dapat mengintegrasikan C_p terhadap suatu rentang temperatur guna mengoreksi nilai H_f^0 untuk temperatur selain 298,15°K.

$$\int_{298,15}^T C_p dT = \int_{298,15}^T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = \int_{298,15}^T dH = H_T - H_{298,15}$$

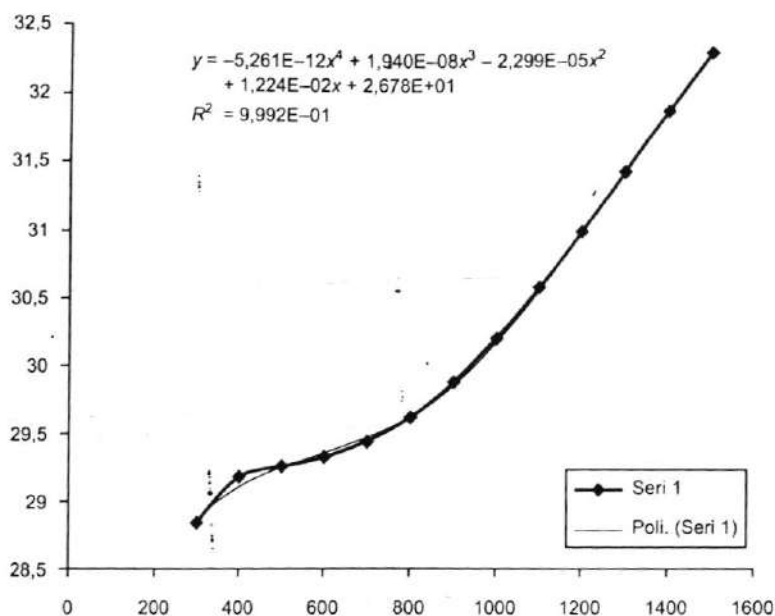
Dengan demikian, $H_T = H_{298,15} + \int_{298,15}^T C_p dT$. Namun, C_p dapat bergantung pada temperatur, seperti pada $C_p(T)$.

$$H_T^0 = H_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T C_p(T) dT$$

Karena kita mungkin ingin menggunakan nilai C_p yang bukan pada temperatur yang ada di tabel, kita dapat mencocokkan nilai-nilai diskrit C_p pada polinomial, dalam suku T . Di sini, "e" adalah koefisien numerik ke-ima.

$$C_p \cong a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4$$

Meskipun pada kebanyakan kapasitas panas, kecocokan yang cukup baik dapat diperoleh hanya dengan polinomial hingga T^3 , pada beberapa kapasitas panas, polinomial ini tidak memadai sehingga di sini kita akan melaporkan data hingga T^4 dan kita akan menggunakan data terbaru dari *CRC Handbook* [8] sebagai sumber data. Untuk menguatkan alasan penggunaan suku T^4 , kami juga menunjukkan kecocokan polinomial terhadap data CRC untuk H_2 (Gambar 4.6). Pada gambar ini, kita melihat bahwa dengan suku T^4 sekalipun, kecocokan tidak sempurna. Kita membutuhkan suku yang lebih tinggi tersebut untuk meningkatkan ehalusan interpolasi kapasitas panas untuk setiap temperatur di antara 300°K dan 1500°K. Dahulu, suku T^4 akan sangat menyulitkan dalam perhitungan seperti yang akan segera kita lakukan jika mahasiswa hanya terbatas pada mistar geser, tetapi sekarang mahasiswa menggunakan kalkulator dan komputer pribadi. ebenarnya, kita akan mengerjakan satu contoh soal, yang dapat dengan mudah diprogram menggunakan



GAMBAR 4.6 Kecocokan polinomial pangkat empat terhadap data kapasitas panas H_2 ; data diambil dari *CRC Handbook* dalam $J/^\circ K$ mol. Di sini, x adalah temperatur Kelvin dan kita dapat melihat bahwa bahkan dengan suku T^4 , kecocokan tidak sempurna mendekati $400^\circ K$ dan R_2 sangat baik, tetapi kurang dari 1,000. Namun, kecocokan mendekati $1200^\circ K$ cukup baik.

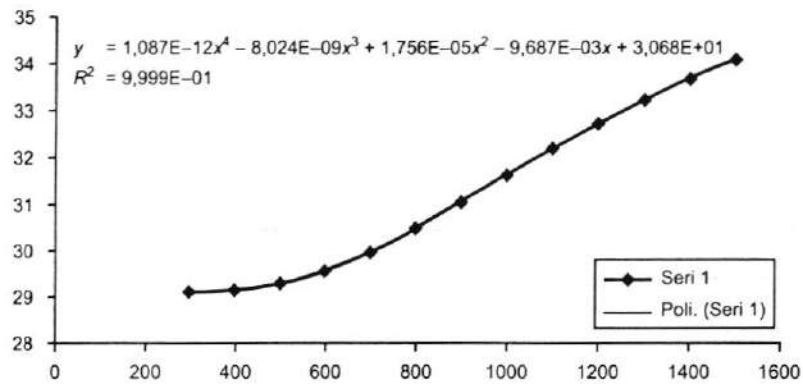
pustaka data kecil untuk polinomial kapasitas panas dan nilai H_{298}^0 guna mengautomasi perhitungan nilai $\Delta H_{rxn}(T)$ dalam beberapa milidetik pada komputer pribadi. Perhitungan ini adalah perhitungan yang merepotkan jika dilakukan secara manual, tetapi mudah jika dengan komputer. Namun, pada pemrograman komputer, kita umumnya melakukan pengecekan metode dengan menggunakan paling tidak satu perhitungan di kertas.

PENCOCOKAN KURVA POLINOMIAL

Kebanyakan mahasiswa pernah mendengar bahwa “dengan parameter yang cukup, Anda dapat menggambar seekor gajah,” mengacu pada bahaya pencocokan kurva. Parameterisasi berguna, tetapi dapat menyebabkan kesalahan jika tidak diterapkan dengan hati-hati. Nilai numerik “koefisien determinasi, R^2 ” dituliskan bersama dengan “garis tren (*trend line*)” yang diberikan Excel sebagai ukuran seberapa baik kecocokannya

dengan titik-titik data. Di sini, $R^2 \equiv 1 - \frac{\sum_i^n (y_i - f_i)^2}{\sum_i^n (y_i - \bar{y})^2}$, dengan $\bar{y} \equiv \frac{\sum_i^n y_i}{n}$, f_i adalah nilai fungsi garis tren

terhadap nilai x_i yang berkaitan, dan nilai y_i adalah nilai data sebenarnya dari rangkaian (x_i, y_i) . Kita melihat bahwa penyebut suku kedua adalah angka positif karena merupakan kuadrat deviasi titik y_i dari nilai rerata (\bar{y}) dan menunjukkan rentang nilai y_i , tetapi jika semua nilai f_i hasil perhitungan pada garis tren sama dengan nilai y_i , nilai R^2 akan 1. Perhatikan di sini terdapat bahaya bahwa polinomial tingkat-tinggi melalui setiap titik y_i , tetapi sangat berfluktuasi di antara titik-titik tersebut. Bahaya kedua adalah kecocokan erat terhadap suatu kumpulan data dapat menghasilkan polinomial, yang akan menyimpang jauh dari kumpulan data ini saat nilai x digunakan di luar rentang kumpulan data ini. Kecocokan polinomial hanya boleh digunakan untuk nilai x di dalam rentang kumpulan data yang digunakan untuk polinomial. Mungkin pangkat kecocokan polinomial tidak boleh lebih dari $(n/2)$ dan cara terbaik untuk mencocokkan kurva dengan polinomial adalah “merayap naik” pada kecocokan terbaik dengan meningkatkan secara perlahan pangkat polinomial sampai R^2 mendekati 1, tetapi pastikan bahwa pangkat polinomial lebih kecil daripada jumlah titik data. Di sini, kita mencocokkan polinomial pangkat-empat (Gambar 4.7) pada 13 titik.



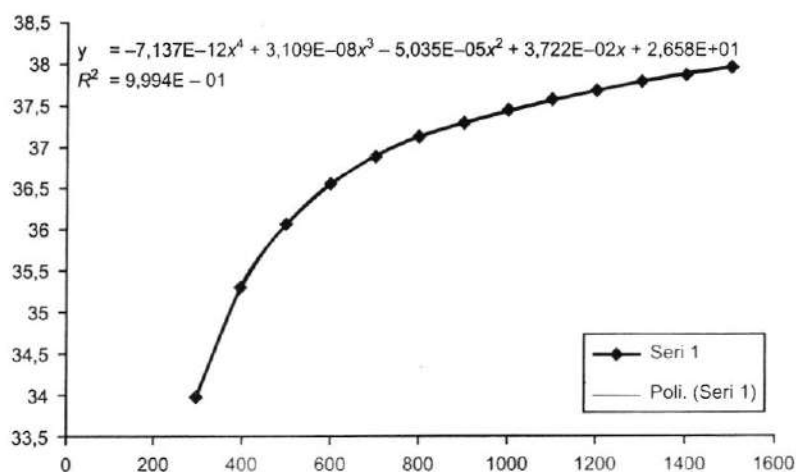
GAMBAR 4.7 Kapasitas panas (C_p) HCl dari 298,15°K hingga 1500°K dengan polinomial pangkat-empat dicocokkan pada nilai data tertentu dalam J/°K mol. "Koefisien determinasi, R^2 " yang diperoleh sangat baik, yakni 0,9999, yang mengindikasikan kecocokan polinomial mendekati sempurna. Di sini, nilai x adalah T Kelvin dan T^4 dibutuhkan untuk memperoleh kecocokan polinomial yang mendekati sempurna.

Nilai spesifik kapasitas panas ditabulasi di beberapa tempat, tetapi nilai-nilai yang digunakan di sini berasal dari *CRC Handbook* [8] yang ditunjukkan sebagai nilai-nilai untuk temperatur dari 298,15°C hingga 1500°K.

Beberapa buku menunjukkan bagaimana cara memperoleh suatu polinomial, tetapi sekarang, program seperti Microsoft Office Excel mudah digunakan untuk mencocokkan polinomial "garis tren" (Gambar 4.8) terhadap data modern yang diberikan di *CRC Handbook* [8]. Pilihan dalam garis tren memungkinkan notasi ilmiah diperluas hingga empat angka bermakna (klik pada polinomial kemudian klik kanan) untuk mendapatkan hasil yang ditunjukkan di sini.

PENERAPAN ΔH_{rxn}^0 ($T > 298,15^\circ K$)

Selanjutnya, kami menunjukkan perhitungan "sekali seumur hidup" dengan menggunakan polinomial kapasitas panas untuk mengoreksi panas reaksi untuk temperatur selain 298,15°K. Tentu saja, perhitungan semacam ini pada penerapan selanjutnya sebaiknya diprogramkan ke komputer untuk dapat melakukan detail tahapan perhitungan ini.



GAMBAR 4.8 Kecocokan polinomial terhadap kapasitas panas untuk gas Cl_2 dengan x dalam polinomial adalah T dalam °K dan sumbu-Y dalam J/°K mol. Nilai R^2 , 0,9994 mendekati nilai kecocokan sempurna 1,0000, yang mengindikasikan kecocokan yang sangat baik.

Contoh

Hitung nilai ΔH_{rxn} (1200°K) untuk reaksi $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$ menggunakan nilai H_f^0 dan polinomial kapasitas panas.

Konsep penting di sini adalah bahwa kapasitas panas, secara aljabar, tunduk pada kaidah yang sama dengan nilai H_f^0 karena kapasitas panas merupakan jumlah energi. Dengan demikian, kita mendapatkan suatu persamaan formal

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sum_i^{\text{prod}} n_i H_{f,i}^0 - \sum_j^{\text{react}} n_j H_{f,j}^0 + \int_{298,15}^T \left[\sum_i^{\text{prod}} n_i C_{p,i}(T) - \sum_j^{\text{react}} n_j C_{p,j}(T) \right] dT.$$

Saat kita menggunakan polinomial kapasitas panas, kita akan mendapatkan

$$\Delta H_{\text{rxn}}(T) = \Delta H_{f,298,15}^0 + \int_{298,15}^T (\Delta a) dT + \int_{298,15}^T (\Delta b) T dT + \int_{298,15}^T (\Delta c) T^2 dT + \int_{298,15}^T (\Delta d) T^3 dT + \int_{298,15}^T (\Delta e) T^4 dT.$$

Persamaan ini tentu saja persamaan yang rumit, tetapi kita dapat menyederhanakannya dengan mengintegrasikannya suku demi suku.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}}(T) = \Delta H_{f,298,15}^0 + (\Delta a)(T - 298,15) + (\Delta b) \left[\frac{T^2 - (298,15)^2}{2} \right] + (\Delta c) \left[\frac{T^3 - (298,15)^3}{3} \right] \\ + (\Delta d) \left[\frac{T^4 - (298,15)^4}{4} \right] + (\Delta e) \left[\frac{T^5 - (298,15)^5}{5} \right] \end{aligned}$$

Kesalahan umum yang dilakukan mahasiswa adalah menggunakan $(T - 298,15)^n$ dan bukan bentuk yang benar, yaitu $[T^n - (298,15)^n]$. Kesalahan semacam ini sering terjadi di ujian akhir, saat mahasiswa hanya

TABEL 4.3

Pencocokan Polinomial Terhadap Beberapa Kapasitas Panas, Kisaran Temperatur 298,15°K–1500°K

Senyawa	a	b (E-2)	c (E-5)	d (E-9)	e (E-12)	R ²
H ₂	26,78	1,224	-2,299	19,40	-5,261	0,9992
O ₂	28,28	-2,347	2,647	-24,15	6,679	0,9997
CO	31,30	-1,699	4,053	-28,34	6,686	1,0000
CO ₂	19,29	7,756	-6,818	31,75	-6,123	1,0000
C _{2gas}	53,24	-3,795	1,887	7,421	-5,209	0,9896
C _{grafit}	6,227	6,520	-6,046	2,908	-5,881	1,0000
C _{intan}	12,16	8,158	-7,889	40,09	-8,537	0,9999
HCCH	14,29	14,09	-16,54	102,2	-24,20	0,9999
H ₂ CCH ₂	4,279	15,04	-7,623	14,87	0	1,0000
H ₃ CCH ₃	4,084	18,34	-7,623	11,31	0	1,0000
CH ₄	26,86	2,817	11,50	-94,51	23,74	1,0000
N ₂	31,41	-1,653	3,643	-24,00	5,383	1,0000
NH ₃	27,38	2,210	2,487	-24,26	6,197	1,0000
HCl	30,68	-0,9687	1,756	-8,024	1,087	0,9999
Cl ₂	26,58	3,722	-5,035	31,09	-7,137	0,9994
H ₂ O	32,20	-0,4494	2,286	-12,43	2,252	1,0000
H ₂ CO	27,11	1,052	7,635	-70,77	18,84	0,9999

memiliki mistar geser; padahal, akan lebih mudah jika mahasiswa menggunakan kalkulator. Cara mudah (?) untuk menjawab soal ini adalah dengan pertama menghitung suku-suku Δ pada polinomial kapasitas panas.

Ingat koefisien persamaan yang seimbang $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$.

Rumus utamanya adalah $\Delta H_{\text{rxn}}(T) = \Delta H_{f,298,15}^0 + \int_{298,15}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta eT^4) dt$.

Gunakan data pada Tabel 4.3

Senyawa	a	b (E-2)	c (E-5)	d (E-9)	e (E-12)	R ²
HCl	30,68	-0,9687	1,756	-8,024	1,087	0,9999
H ₂	26,78	1,224	-2,299	19,40	-5,061	0,9992
Cl ₂	26,58	3,722	-5,035	31,09	-7,137	0,9994

$$\Delta a = a_{\text{HCl}} - \left(\frac{a_{\text{H}_2}}{2}\right) - \left(\frac{a_{\text{Cl}_2}}{2}\right) = \left[30,68 - \frac{(26,78 + 26,58)}{2}\right] = 4,00$$

$$\Delta b = b_{\text{HCl}} - \left(\frac{b_{\text{H}_2}}{2}\right) - \left(\frac{b_{\text{Cl}_2}}{2}\right) = \left[-0,9687 - \frac{(1,224 + 3,722)}{2}\right] (10^{-2}) = -0,034417$$

$$\Delta c = c_{\text{HCl}} - \left(\frac{c_{\text{H}_2}}{2}\right) - \left(\frac{c_{\text{Cl}_2}}{2}\right) = \left[1,756 - \frac{(-2,299 - 5,035)}{2}\right] (10^{-5}) = 5,423 \times 10^{-5}$$

$$\Delta d = d_{\text{HCl}} - \left(\frac{d_{\text{H}_2}}{2}\right) - \left(\frac{d_{\text{Cl}_2}}{2}\right) = \left[-8,024 - \frac{(19,40 + 31,09)}{2}\right] (10^{-9}) = -33,269 \times 10^{-9}$$

$$\Delta e = e_{\text{HCl}} - \left(\frac{e_{\text{H}_2}}{2}\right) - \left(\frac{e_{\text{Cl}_2}}{2}\right) = \left[1,087 - \frac{(-5,261 - 7,137)}{2}\right] (10^{-12}) = 7,286 \times 10^{-12}$$

Selanjutnya, kita perlu menghitung suku utama

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0 = H_f^0(\text{HCl}) - \left(\frac{1}{2}\right)H_f^0(\text{H}_2) - \left(\frac{1}{2}\right)H_f^0(\text{Cl}_2) = -92,31 - (0 + 0)/2 = -92,31 \text{ kJ}$$

$$\Delta a \Rightarrow (4,00)(1200 - 298,15) = 3607,4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta b \Rightarrow (-0,034417) \frac{[(1200)^2 - (298,15)^2]}{2} = -23.250,51754 \text{ J/mol}$$

$$\Delta c \Rightarrow (5,423 \times 10^{-5}) \frac{[(1200)^3 - (298,15)^3]}{3} = 30.757,8373 \text{ J/mol}$$

$$\Delta d \Rightarrow (-33,269 \times 10^{-9}) \frac{[(1200)^4 - (298,15)^4]}{4} = -17.180,92635 \text{ J/mol}$$

$$\Delta e \Rightarrow (7,286 \times 10^{-12}) \frac{[(1200)^5 - (298,15)^5]}{5} = 3622,54675 \text{ J/mol}$$

Jumlah suku-suku = -2443,65984 J/mol = -2,44365984 kJ/mol \cong -2,44 kJ/mol

Dengan demikian, $\Delta H_{\text{rxn}}^0(1200^\circ\text{K}) = -92,31 - 2,44 = -94,75 \text{ kJ/mol}$.

Buku lain menggunakan pengembangan polinomial lain yang lebih pendek dan lebih mudah untuk reaksi ini, yang berdasarkan data lama dari tahun 1934–1948 [6], tetapi hasil yang tertera di atas diperoleh dari penggunaan data kapasitas panas yang lebih baru dalam *CRC Handbook* [8] dan nilai R^2 untuk polinomial yang digunakan di sini menunjukkan kecocokan numerik yang sangat baik terhadap data percobaan. Jadi, kami percaya hasil ini lebih akurat daripada hasil yang menggunakan polinomial hanya sampai T^3 . Buku ini juga menunjukkan bagaimana polinomial ditentukan dan memberikan nilai R^2 untuk dapat menilai ketepatan proses pencocokan. Meskipun banyak kerja yang harus dilakukan untuk mendapatkan tingkat koreksi kurang dari 3%, kita sedang mengikuti kecenderungan para ahli kimia fisika mengerjakan usaha ekstra untuk meningkatkan keakuratan. Perhatikan adanya pertukaran tanda pada berbagai suku koreksi yang mempengaruhi koreksi netto. Kami menuliskan 10 digit angka yang tertera di kalkulator untuk memudahkan mahasiswa mengikuti perhitungan, tetapi pada akhirnya jawaban dibulatkan hanya menjadi empat angka signifikan. Nilai edukasi latihan ini adalah kita memperoleh cara mengoreksi ΔH_{rxn}^0 untuk temperatur selain 298,15°K. Dengan contoh ini kita juga belajar bahwa saat menghadapi perhitungan rumit, kita dapat membagi seluruh proses ke dalam beberapa tahap terpisah. Sungguh menarik bahwa soal ini dapat diprogramkan ke komputer dengan Basic, f77, atau Java untuk meminimalkan kerja manual dalam seluruh proses perhitungan. Meskipun demikian, keseluruhan proses perlu dikerjakan minimal satu kali secara manual untuk memeriksa program otomatis.

JENIS TERMOKIMIA LAIN

Di sini, kami menghadapi kesulitan yang menunjukkan aplikasi utama termodinamika dalam satu semester. Karena itu, kami mengabaikan manfaat lain pejumlahan aljabar nilai entalpi. Di sini, kami hanya menyebutkan bahwa jumlah seksama mineral dapat dilarutkan dalam pelarut HCl/HF dalam kalorimeter larutan khusus untuk memperoleh estimasi akurat panas pembentukan mineral yang terjadi selama ribuan tahun dengan menggunakan kaidah Hess. Kalorimeter khusus lain dapat digunakan untuk mengukur panas proses denaturasi (penguraian) protein dalam basa kuat. Kalorimeter lain lagi dapat digunakan untuk mengukur perubahan fase transisi pada panas sublimasi (padat-menjadi-gas), panas peleburan zat padat (padat-menjadi-cair), dan panas penguapan (cair-menjadi-gas), tetapi konsep utamanya adalah penjumlahan aljabar nilai entalpi, yang telah kita lakukan di atas terutama untuk reaksi fase gas.

PERSPEKTIF

Mahasiswa perlu memahami bahwa alih-alih mempelajari hanya permukaan termodinamika secara sepintas lalu dalam pertemuan satu semester yang pendek, dalam bab ini, kita berusaha menjajaki lebih dalam dengan menggunakan hanya beberapa contoh hukum pertama. Maksudnya adalah kami memilih apa yang kami anggap sebagai ilustrasi penting dengan detail memadai guna membekali mahasiswa yang tertarik untuk melanjutkan ke semester kedua, tetapi tetap memberi fondasi yang baik bagi mahasiswa yang berhenti hanya sampai satu semester dan perlu menerapkan termodinamika pada disiplin ilmu lain. Kami telah menunjukkan detail untuk turunan parsial dan cara-cara untuk menentukan panas reaksi, tetapi seperti yang akan dikatakan para insinyur kimia dan mahasiswa pascasarjana kimia kepada Anda, termodinamika masih sangat luas, kecuali jika sekarang Anda siap untuk mempelajari lebih lanjut.

RUMUS PENTING DAN PERSAMAAN

Untuk proses gas ideal reversibel:

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right).$$

Untuk perubahan temperatur adiabatik ($Q = 0$):

$$V_1 T_1^{\left(\frac{C_v}{R}\right)} = V_2 T_2^{\left(\frac{C_v}{R}\right)}$$

Untuk perubahan tekanan adiabatik ($Q = 0$):

$$P_1 V_1^{\left(\frac{C_p}{C_v}\right)} = P_2 V_2^{\left(\frac{C_p}{C_v}\right)}$$

Untuk panas pembakaran dengan volume konstan:

$$n\Delta H_{\text{comb}} = -C_v \Delta T + (\Delta n_{\text{gas}} RT_{\text{ave}})n$$

Untuk panas reaksi pada kondisi standar:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0(298, 15^\circ\text{K}) \equiv \sum_{\text{product-}i} H_{f,i}^0 - \sum_{\text{reactant-}j} H_{f,j}^0$$

Untuk panas reaksi dengan $T > 298,15^\circ\text{K}$:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0(T) = \Delta H_{\text{rxn}}^0(298, 15) + \int_{298,15}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta eT^4) dT$$

SOAL-SOAL

- 4.1 Hitung q , w , dan ΔU untuk kompresi isothermal reversibel 10 mol gas ideal dari 1 hingga 10 atm pada temperatur konstan 0°C .
- 4.2 Hitung temperatur udara yang dikompresi secara adiabatik dalam mesin diesel satu-silinder dari 1060 cc pada 25°C hingga 60 cc. Jika diketahui $C_v = (5/2)R$, hitung Q , W , ΔH , dan ΔU untuk kompresi ini.
- 4.3 Gunakan panas pembakaran untuk menghitung $\Delta H_{298,15}^0$ $3\text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$. Meskipun reaksi ini tampaknya tidak mungkin karena tumbukan termolekular stereospesifik dibutuhkan pada fase gas, reaksi ini sangat banyak terjadi di permukaan sehingga pengotor ditambahkan dalam tanki asetilen tekanan-tinggi untuk mencegah pembentukan benzena.
- 4.4 Jika diketahui 0,500 g n -heptana (C_7H_{16}) yang dibakar dalam kalorimeter pembakaran volume konstan dengan $C_v = 1954 \text{ kal}/^\circ\text{C}$ menyebabkan $\Delta T = 2,934^\circ\text{C}$ pada $T_{\text{ave}} = 25^\circ\text{C}$, hitung mol ΔH_{comb}^0 untuk $n = \text{heptana}$.
- 4.5 Fakta sederhana yang telah diketahui orang adalah kebanyakan mesin bensin akan bekerja dengan "asap kayu" dari api kayu, kertas, jerami, dan hampir setiap bahan selulosa yang terbakar dalam O_2 dengan jumlah terbatas. Walaupun terdapat tambahan pertimbangan keamanan jika memiliki kompor di perangkat yang sama sebagai tanki alternatif bahan bakar cair, dan daya keseluruhannya lebih kecil daripada bensin, reaksi utamanya adalah pembakaran CO lebih lanjut. Karena itu, hitung panas pembakaran reaksi $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ pada 1000°K untuk mengestimasi mol panas reaksi dalam bilik pembakaran, $\Delta H_{\text{rxn}}^0(1000^\circ\text{K})$.

PENGUJIAN, PENILAIAN, DAN PEMBELAJARAN?

Di seluruh buku ini, kami akan menyertakan ujian sebenarnya yang pernah diberikan penulis di mata kuliah satu semester, seperti forensik (CHEM 305), CHEM 303-304 untuk jurusan kimia di Virginia Commonwealth University, atau CHEM 311-312 di Randolph Macon College. Salinan ujian ini tersedia bagi semua mahasiswa bersama dengan kunci jawabannya dan mahasiswa didorong untuk menuliskan tambahan materi di jawaban kuisnya, yang mungkin tidak ditanya (dengan nilai lebih rendah). Pada beberapa mata kuliah, hanya beberapa mahasiswa yang dapat mengakses ujian lama, tetapi di sini kami memberikan ujian lama pada seluruh kelas

untuk memberikan "kesempatan belajar yang sama" kepada semua mahasiswa. Mengapa tidak, jika mereka dapat belajar dari ujian lama ini?

Kimia fisika 305
(Nilai)

Ujian tengah semester musim gugur 2005
(Kerjakan semua soal)

D. Shillady, Profesor, VCU
90 menit*

- (10) 1. Hitung ΔH_{298}^0 untuk reaksi: $C_6H_6 + 3H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{12}$, jika diketahui $\Delta H_{comb}(C_6H_6) = -782,3$ kkal/mol, $\Delta H_{comb}(C_6H_{12}) = -937,8$ kkal/mol, dan $\Delta H_{comb}(H_2) = -68,3$ kkal/mol.
(Jawaban $\Delta H_{298}^0 = -49,4$ kkal)
- (15) 2. Jika diketahui $C_p(CO_2) = 8,87$; $C_p(CO) = 6,97$; $C_p(O_2) = 7,02$ kal/mol $^\circ K$, dan $\Delta H_{298}^0 = -67,700$ kkal untuk $CO_{(g)} + 1/2O_2 \rightarrow CO_{2(g)}$, hitung nilai ΔH_{350}^0 pada 350 $^\circ K$ dengan mengasumsikan nilai C_p tetap konstan.
(Jawaban $\Delta H_{350}^0 = -67,784$ kkal)
- (10) 3. Hitung laju aliran curah laminar dalam galon/menit untuk darah dengan $\eta = 0,014$ poise yang melewati aorta dengan panjang 4 inchi dan diameter 1/4 inchi akibat perbedaan tekanan 130-70 mmHg, dan siklus kerja denyut 0,10.
(Jawaban 3,558 galon/menit)
- (15) 4. Tekanan uap etanol adalah 135,3 mmHg pada suhu 40 $^\circ C$ dan 542,5 mmHg pada 70 $^\circ C$. Hitung ΔH_{vap} dan titik didih etanol pada 760 mmHg.
(Jawaban $\Delta H_{vap} = 9883,7$ kal/mol; 78,1 $^\circ C$)
- (10) 5. Jika diketahui $a = 3,610$ atm L 2 /mol 2 dan $b = 0,0429$ L/mol untuk persamaan van der Waals CO_2 , hitung tekanan (P) 3 mol CO_2 dalam wadah bervolume 5 L pada suhu 50 $^\circ C$.
(Jawaban 15,03137)
- (15) 6. 0,500 g sampel *n*-heptana (C_7H_{16}) yang dibakar dalam kalorimeter volume konstan mengakibatkan $\Delta T = 2,934^\circ C$. Jika CV kalorimeter adalah 1954 kal/ $^\circ C$ dan $T_{ave} = 25^\circ C$, hitung ΔH_{comb} *n*-heptana pada 298 $^\circ K$.
(Jawaban $\Delta H_{comb} = -1151,3$ kkal/mol)
- (15) 7. Dengan menggunakan nilai $\Delta H_{298}^0 = +17,06$ kkal dan $\Delta G_{298}^0 = +9,72$ kkal untuk reaksi $2NO_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$, tentukan pada temperatur berapa nilai $K_p = 0,600$, dengan mengasumsikan ΔH dan ΔG tetap konstan.
(Jawaban $T = 665,5^\circ K$)
- (10) 8. Jika diketahui $\Delta H_{vap}(H_2O) = 40,71$ kJ/mol, hitung ΔS_{vap} pada 100 $^\circ C$.
(Jawaban $\Delta S_{vap} = 109,1$ J/ $^\circ K$)

REFERENSI

- Hills, R.L., *James Watt: II The Years of Toil, 1775-1785*, Landmark, Ashbourne, U.K., 2005, pp. 58-65.
- Thompson, B. (Count Rumford), *Experiments upon heat*, *Phil. Trans. Royol Soc.*, 48-80 (1792).
- Joule, J. P., *On the existence of an equivalent relation between heat and the ordinary forms of mechanical power*. *Philos. Mag.*, **27**(3),205 (1845).
- Denbigh, K., *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press, New York, 1961, p. 20.

* Sebagai catatan, DS menyelesaikan soal-soal ini dalam 61 menit. Beberapa soal ini membutuhkan konsep yang diberikan di Bab 5 dan 6. Kami memberikan ujian ini di sini karena sebagian besar soal berkaitan dengan termokimia, seperti yang diberikan dalam bab ini. Batas waktu seharusnya 55 menit, tetapi karena ruangan kosong setelah kelas ini, batas waktu diperpanjang sampai 90 menit untuk mahasiswa.

5. Kates, E. J., *Diesel and High-Compression Gas Engines, Fundamentals*, 2nd Edn., American Technical Society, Chicago, IL., 1965, 8th Printing 1966, p.41.
6. Castellan, G.W., *Physical Chemistry*, 3rd Edn., Addison-Wesley Publishing Co., 1983, pp. 141-142, based on H. M. Spencer and J. L. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2311 (1934); Spencer, H. M. and G. N. Flanagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2513 (1942) and Spencer, H. M., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2152 (1948).
7. Anderson, J. B. and J. B. Fenn, Velocity distributions in molecular beams from nozzle sources, *Phys. Fluids* **8**, 780 (1965).
8. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2009-2010, 90th Edn., 2009-2010, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 5-43.
9. Shoemaker, D. P., C. W. Garland, and J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, 6th Edn., McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1996, p. 153.

5 Hukum Termodinamika Kedua dan Ketiga

PENDAHULUAN

Meskipun hukum termodinamika pertama mengandung sedikit misteri yang menarik, yang dapat diselesaikan dengan prinsip “setelah-dikurang-sebelum” yang sangat berguna, konsep energi adalah konsep yang familiar bagi kita dalam ilmu pengetahuan. Semua topik penting berikutnya ada di sekeliling kita dan dianggap hal yang biasa, tetapi kebanyakan kita tidak mengetahui bahwa hal-hal tersebut dapat dibuat kuantitatif. Prinsip ini yang terkadang kita sebut “hukum Murphy” yang berkaitan dengan kecenderungan alami kebalauan (*disorder*) untuk meningkat. Bila Anda membuka sebungkus kartu baru dan menjatuhkannya dari ketinggian sebatas pinggang, apakah Anda mengira kartu tersebut tetap berada dalam urutan yang sama? Coba tumpuk 10 koin dengan bagian kepala di atas dan jatuhkan kembali dari ketinggian sebatas pinggang, apakah Anda menduga semua koin ini akan mendarat dengan kepala di atas? Jawabannya adalah “tidak” untuk kedua pertanyaan tersebut, lalu apa yang terjadi di sini? Kami sangat yakin bahwa meskipun terdapat kecenderungan alami energi mengalir “ke bawah,” terdapat kecenderungan lain di alam yang cenderung meningkat.

Salah satu penemuan utama termodinamika, terutama oleh Boltzmann, adalah cara untuk mengukur fenomena kebalauan ini yang diawali dengan tesis PhD-nya pada tahun 1866. Tidak lama sebelum Clausius mengemukakan hukum kedua termodinamika secara lisan pada tahun 1862. Akan tetapi, konsep dasarnya mungkin pertama kali ditemukan oleh Sadi Carnot pada tahun 1824 (Gambar 5.1) [1].

SIKLUS/MESIN CARNOT

Secara historis, hukum kedua termodinamika merupakan konsep misterius, dan gagasan dasarnya diucapkan oleh Clausius, Kelvin, Planck, dan orang-orang lain yang “berpikir dalam kata-kata.” Satu pernyataan sederhana oleh Rudolph Clausius (1822–1888)

Pada umumnya, panas tidak dapat mengalir secara spontan dari bahan dengan temperatur lebih rendah ke bahan dengan temperatur lebih tinggi.

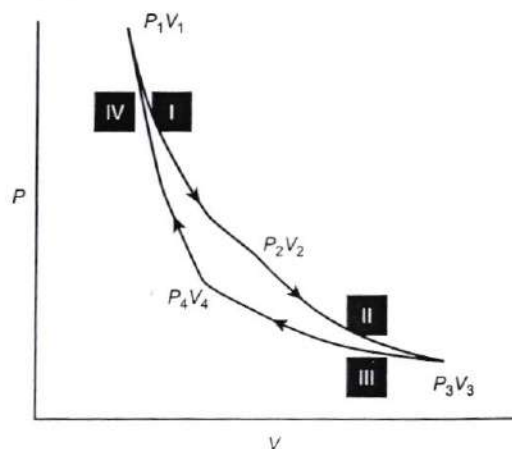
Di sini, kata kuncinya adalah “secara spontan” karena kita mengetahui bahwa refrigerasi dapat memindahkan panas dari daerah dingin ke daerah panas, tetapi kecenderungan alaminya adalah energi panas mengalir dari lingkungan panas ke lingkungan dingin. Terdapat banyak variasi verbal hukum kedua, dan mahasiswa dapat menemukan banyak diskusi lebih lanjut di buku-buku lain, tetapi sesuai dengan konsep Kimia Fisika Esensial, kami memilih untuk memfokuskan penjelasan kami pada hasil aljabar dari siklus Carnot ideal (Gambar 5.2). Carnot merumuskan proses siklik empat tahap sebagai suatu proses untuk mesin hipotetis mengubah panas menjadi kerja. Biasanya, proses ini dijelaskan dengan grafik P, V . Berdasarkan hukum gas ideal, persamaan “ $PV = \text{konstan}$ ” menghasilkan cabang positif hiperbola yang disebut “isoterm.” Dalam bab sebelumnya, kami memberikan model analisis respons adiabatik suatu gas terhadap kompresi dan pemuaian. Bentuk kurva PV untuk tahap adiabatik tidak isoterm karena, seperti yang kita ketahui, temperatur berubah. Coba pikirkan pemuaian adiabatik suatu gas. Jika $q = 0$ dan tidak ada aliran panas ke dalam gas, temperatur menurun, bagian yang seharusnya isoterm pada grafik PV “melengkung ke bawah” ke temperatur yang lebih rendah. Demikian pula, kita mengetahui dari contoh mesin diesel bahwa kompresi adiabatik tanpa aliran panas, $q = 0$, menyebabkan temperatur lebih tinggi sehingga memotong isoterm ke arah atas. Karena itu, kita mengetahui bahwa isoterm dihasilkan pada proses dengan temperatur konstan, tetapi terjadi penyimpangan dari bentuk



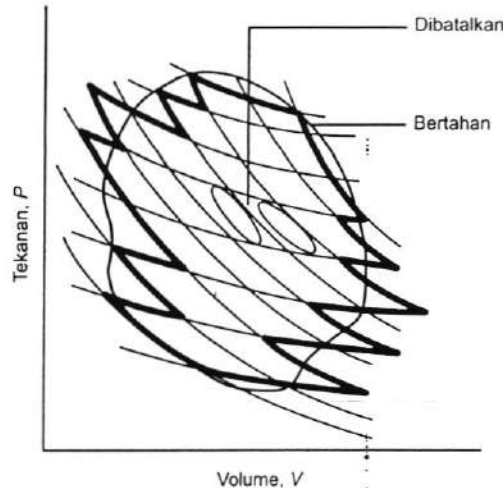
GAMBAR 5.1 Nicholas Léonard Sadi Carnot (1796–1832) adalah seorang ahli fisika dan insinyur militer berkebangsaan Perancis yang mengemukakan "siklus Carnot" pada tahun 1824. Pada usia muda, dia memasuki Ecole Polytechnique di Paris yang memiliki fakultas yang sangat terkenal. Daftar orang-orang yang memasuki fakultas ini tampaknya merupakan pemberi fondasi sains modern (Claude-Louis Navier, Gaspard-Gustave Coriolis, Joseph Louis Gay-Lussac, Siméon Denis Poisson, dan Andre-Marie Ampere). Carnot meninggal dalam suatu wabah kolera ketika dia baru berusia 36 tahun. (Boilly lith., Photographische Gesellschaft, Berlin, courtesy AIP Emilio Segré Visual Archives, Harvard University Collection.)

hiperbola sempurna untuk tahap adiabatik pada grafik P, V . Terdapat simulasi/demonstrasi dinamis untuk fenomena ini pada situs internet oleh Jacquie Hui Wan Ching, Departement Physics, University of Virginia yang dapat dilihat pada <http://www.corrosion-doctors.org/Biographies/carnotcycle.htm>

Sebelum kami memberikan detail matematika siklus Carnot, kami harus mengatakan bahwa ada berita baik/buruk berkenaan dengan "kenyataan." Pertama, ternyata tidak ada cara teknis untuk membangun "mesin Carnot" yang tepat; proses ini adalah proses yang dijadikan ideal dan disederhanakan untuk analisis



GAMBAR 5.2 Grafik kualitatif siklus Carnot. Bentuk sebenarnya lebih seperti bentuk sabit sempit daripada yang biasanya digambarkan di sumber-sumber lain. Foto catatan-catatan Carnot menunjukkan bahwa grafik memang sempit, seperti ditunjukkan di sini. Simulasi yang sangat baik dapat ditemukan di internet di <http://demonstrations.wolfram.com/CarnotCycleOnIdealGas/>



GAMBAR 5.3 Sejumlah besar siklus Carnot ditumpukkan pada siklus PV untuk mesin kalor lain. Dengan menerapkan konsep kalkulus yang membagi fungsi makroskopik menjadi unit-unit penjumlahan kecil, kita melihat bahwa hasil kali energi PV akan meningkat jumlahnya di sekitar bagian pinggir untuk mesin sebenarnya, tetapi akan dihilangkan di bagian tengah grafik. Di sini, kisi iagram harus kasar untuk menggambarkan siklus Carnot pusat, tetapi kisi yang lebih halus dapat digunakan untuk mencocokkan aur sebenarnya tepat di batas siklus Carnot yang sangat kecil. Kesimpulan utamanya adalah rumus efisiensi Carnot dapat diterapkan pada setiap mesin kalor sebenarnya.

matematika. Kedua, berita baiknya adalah saat grafik P, V siklus setiap mesin sebenarnya diplot pada kertas grafik dengan menggunakan kisi isoterm dan adiabat, siklus Carnot ideal dapat digunakan untuk menyempurnakan bagian dalam grafik sebenarnya dengan cara yang sama dx dan dy digunakan untuk mengevaluasi daerah dalam kalkulus, dan bagian luar siklus grafik mesin sebenarnya akan memenuhi prinsip siklus Carnot. Dengan demikian, analisis ideal benar-benar dapat diterapkan pada mesin kalor sebenarnya (Gambar 5.3).

SIKLUS CARNOT

Kita dapat menetapkan suatu mesin teoretis pemindahan gas 1 mol, 22,414 L, jumlah yang besar dibandingkan dengan mesin automobile V8 dalam kisaran pemindahan 6 L, mungkin berada dalam kisaran ukuran mesin komotif uap, tetapi kita benar-benar hanya perlu menetapkan $n = 1$ pada pembahasan berikut. Kita mulai dari "titik panas (*hot point*)" pada Gambar 5.2 siklus dengan nilai (P, V) letupan atau injeksi bahan bakar nominal gas panas ke dalam sejenis pengaturan piston. Kita mengetahui bahwa $\Delta U = q + w$ dan untuk gas $w = - \int P dv$; karena itu, tetap perhatikan tanda-tandanya.

I Pemuaian isotermal dari (P_1, V_1) ke (P_2, V_2)

Isotermal $\Rightarrow \Delta T = 0$ sehingga $\Delta U = nC_v \Delta T = 0$ dan $q_1 = -w_1 = + \int_{V_1}^{V_2} PdV = RT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$
 $(\Delta U = 0 = q + w), n = 1$

II Pemuaian adiabatik dari (P_2, V_2) ke (P_3, V_3)

Adiabatik $\Rightarrow q_{11} = 0$ sehingga $\Delta U = w_{11} = C_v(T_1 - T_2)$ dan sehingga $-w_{11} = C_v(T_h - T_1)$.

III Kompresi isotermal dari (P_3, V_3) ke (P_4, V_4)

Isotermal $\Delta T = 0$ sehingga $\Delta U = nC_v \Delta T = 0$ dan $q_{III} = -w_{III} = \int_{V_3}^{V_4} PdV = RT_1 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$
 ($\Delta U = 0 = q + w$), $n = 1$.

IV Kompresi adiabatik dari (P_4, V_4) ke (P_1, V_1)

Adiabatik $\Rightarrow q_{IV} = 0$ sehingga $\Delta U = w_{IV} = C_v(T_h - T_1)$ dan sehingga $-w_{IV} = C_v(T_1 - T_h)$.

Sekarang, kita memerlukan perhitungan samping yang penting dan berkaitan dengan kedua tahap adiabatik untuk 1 mol gas ideal saat $q = 0$. (tahap kunci.)

$\Delta U = \int C_v dT = 0 = \int PdV = -RT \int \frac{dV}{V}$, yang dapat disusun-ulang untuk mendapatkan ketergantungan temperatur sebagai $\int C_v \frac{dT}{T} = -R \int \frac{dV}{V}$. Penyusunan ini mudah dilakukan secara aljabar dengan menghilangkan simbol integral, menyeret T ke sisi kiri bawah, dan kemudian menambahkan kembali tanda integral. Tahap ini mirip dengan perlakuan sebelumnya pada pendinginan jet nosel adiabatik. Di sini, tujuan kita hanya untuk menurunkan hubungan kunci antara volume dan temperatur pada tahap adiabatik dan mencatat bahwa kita mempertahankan tanda minus pada suku kerja karena kita mempertimbangkan kasus umum pemuaian atau kompresi. Dengan demikian, kita mendapatkan

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = +R \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right).$$

Tahap II: $C_v \ln \left(\frac{T_1}{T_h} \right) = -R \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right)$ dan Tahap IV: $C_v \ln \left(\frac{T_h}{T_1} \right) = -R \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right)$. Kita dapat membalik rasio dari Tahap IV (kalikan kedua sisi dengan -1) untuk mendapatkan

$$C_v \ln \left(\frac{T_1}{T_h} \right) = -R \ln \left(\frac{V_4}{V_1} \right) = -R \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right)$$

dan kita mendapatkan $\left(\frac{V_4}{V_1} \right) = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)$ dan karena itu $\left(\frac{V_4}{V_3} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$.

Kita tidak mengetahui bagaimana pemikiran Carnot mengenai persamaan tersebut, tetapi saat dia memutuskan untuk menjumlah kuantitas (q/T) empat langkah tersebut, dia mendapatkan hasil yang luar biasa.

$$\sum \left(\frac{q_{rev}}{T} \right) = \frac{RT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}{T_h} + 0 + \frac{RT_1 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)}{T_1} + 0 \text{ tetapi } \left(\frac{V_4}{V_3} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \text{ sehingga suku } \ln \text{ dicoret. Perhatikan}$$

bahwa kita menggunakan persamaan reversibel untuk tahap adiabatik kerja PV sehingga kita harus menetapkan bahwa suku panas diberikan sebagai q_{rev} . Apa artinya? Secara singkat, persamaan untuk siklus ini

$$\sum \left(\frac{q_{rev}}{T} \right) = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0.$$

Hal yang penting dari persamaan ini adalah variabel yang memenuhi persamaan ini memiliki kondisi yang sama seperti untuk $\oint dU = 0$ dan $\oint dH = 0$, yaitu yang kita sebut "variabel keadaan." Dengan Demikian, siklus Carnot sangat berguna untuk menunjukkan keberadaan variabel keadaan lain, yang sekarang kita sebut "entropi" dengan simbol " S " sehingga kita mendapatkan

$$\oint \left(\frac{dq_{rev}}{T} \right) = \oint dS = 0.$$

Selanjutnya, Boltzmann menghubungkan entropi dengan kebalauan (*disorder*) statistis, yang akan kita bahas selanjutnya dalam bab ini. Untuk sekarang, kita dapat melihat bahwa dalam kasus cairan mendidih akan terjadi perubahan yang sangat besar pada kebalauan saat cairan seperti air dengan volume di bawah 19 mL/mol menguap menjadi volume lebih dari 30 L pada 373,15°K karena (22,414 L) $\left(\frac{373,15^\circ\text{K}}{273,15^\circ\text{K}} \right) \cong 30,62 \text{ L}$ sesuai hukum Charles.

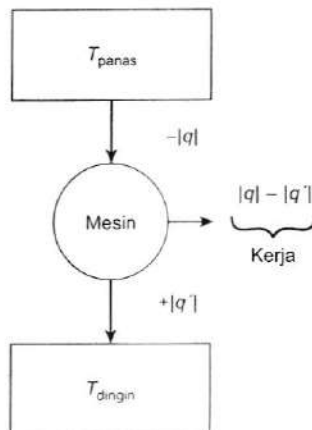
Pada kasus cairan mendidih, perubahan panas disebut panas penguapan, ΔH_{vap} , temperatur konstan pada titik didih T_{bp} dan prosesnya bersifat reversibel sehingga kita dapat menghitung perubahan entropi sebagai

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{bp}}$$

Kita juga dapat menduga bahwa $dH = C_p dT$ dan $\Delta S = \int \frac{dH}{T} = \int \frac{C_p dT}{T} \cong C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$ sehingga kita melihat bahwa kita juga akan dapat menghitung ΔS untuk banyak situasi tanpa perubahan fase, tetapi dengan perubahan temperatur dengan menggunakan data ΔH dan C_p . Dengan demikian, kita dapat menambahkan S pada U dan H pada daftar variabel keadaan kita (sejauh ini) (Gambar 5.4),

EFISIENSI CARNOT

Sekarang, mari kita kembali pada siklus Carnot dan memikirkan berapa banyak kerja dihasilkan untuk sejumlah input panas q_1 , yaitu efisiensi keseluruhan siklus. Insinyur akan menggunakan $\Delta U = q - w_{eng}$ dengan "kerja perekayasa, *weng*" positif saat kerja dilakukan pada lingkungan, sementara kita menggunakan "kerja IUPAC, w_{IUPAC} " yang positif saat kerja dilakukan pada sistem (gas). Pada interpretasi IUPAC, perbedaan ini dapat dipertemukan dengan $dw_{IUPAC} = -P dV$ untuk gas karena gas yang memuai memengaruhi lingkungan, berlawanan dengan kerja yang dilakukan pada gas. Perbedaan tanda kerja yang sulit dimengerti ini tampaknya lebih mudah dipahami dengan definisi perekayasa, tetapi secara matematis, $dw_{IUPAC} = -P dV$ memenuhi definisi IUPAC hukum pertama $dU = dq + dw_{IUPAC}$. Tanda pada suku kerja merupakan masalah perspektif yang relatif terhadap sistem atau lingkungan, tetapi mari kita mencoba memahami satu penjelasan lagi. Saat kita menuliskan $dw_{IUPAC} = -P dV$, persoalan terselesaikan karena apabila gas dikompresi (kerja dilakukan pada gas), dv akan negatif dan $(-P)(-dv) = +dw$. Setelah mengatakan hal tersebut, kami ingin mengevaluasi efisiensi, E_{eff} mesin kalor Carnot dalam hal berapa banyak kerja dilakukan pada lingkungan relatif terhadap



GAMBAR 5.4 Skema yang menunjukkan perubahan entropi dan efisiensi mesin kalor.

berapa banyak energi dimasukkan pada tahap pertama. Jadi, kita perlu menggunakan $-\Sigma w$ dan pada analisis tahap Carnot sebelumnya, kita telah memberikan $-w$ untuk setiap tahap:

$$E_{\text{eff}} \equiv \frac{(-\Sigma w)}{q_1} = \frac{\left[RT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - C_V (T_1 - T_h) + RT_1 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) - C_V (T_h - T_1) \right]}{RT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

Sekali lagi, kita menggunakan hubungan utama dari tahap adiabatik sebagai $\left(\frac{V_4}{V_3} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-1}$ dan substitusi hubungan ini ke dalam suku $\ln ()$ membalik tanda pada angka satu, yang memungkinkan banyak pencoretan sehingga menghasilkan rumus yang sangat berguna dan sederhana untuk efisiensi mesin Carnot:

$$E_{\text{eff}} = \frac{T_h - T_1}{T_h}$$

Persamaan ini menyatakan pada kita bahwa efisiensi mesin Carnot hipotetis hanya bergantung pada temperatur tinggi energi input dan temperatur rendah. Mari kita membahas hal ini karena $(T_h - T_1)$ sebenarnya mewakili panas yang digunakan dalam konversinya menjadi kerja, tetapi panas yang dilepaskan pada T_1 terbuang. Hasil yang paling penting adalah jika grafik (P, V) digambar untuk setiap mesin kalor sebenarnya, daur dapat ditumpang-tindihkan dengan kisi isoterm dan adiabat untuk menunjukkan bahwa dalam setiap diferensial kalkulus daur Carnot yang sangat kecil, semua suku $\oint dS = 0$ dicoret secara internal, dan jumlah sekeliling bagian luar grafik PV mesin sebenarnya juga memenuhi kondisi yang sama dan menghasilkan rumus yang sama.

EFISIENSI MESIN KALOR SEBENARNYA

Perlu dicatat bahwa rumus efisiensi menggunakan temperatur absolut dalam °K. Di planet bumi, temperatur ambien membatasi temperatur keluar T_1 kebanyakan mesin kalor hingga kira-kira 273°K atau lebih. Dengan demikian, kebanyakan mesin kalor dapat memanfaatkan energi panas dari sumber panas untuk melakukan kerja, tetapi dengan membuang sejumlah besar panas tersebut. Dengan sedikit penalaran, kita mengetahui bahwa kita dapat memilih gas yang dapat bekerja sebagai medium pemindah-panas siklik antara temperatur umum air es dan uap seperti pada "mesin uap," dengan mencatat bahwa gas tidak perlu uap, tetapi dapat berupa gas yang terperangkap dalam sebuah sistem siklik yang beroperasi antara 273,15°K dan 373,15°K. Untuk kondisi semirealistik tersebut, efisiensinya adalah

$$E_{\text{eff}} = \frac{373,15 - 273,15}{373,15} \cong 0,268 \cong 27\%$$

Pada awal pengembangan mesin uap, diketahui bahwa jika uap air sangat dipanaskan (*super-heated*) sebagai gas di atas temperatur titik didih air hingga (katakan saja) 800°K dan zat cair biasa digunakan sebagai pendingin, mesin dapat beroperasi antara sekitar 800°K dan 373°K untuk meningkatkan efisiensi sekitar

$$E_{\text{eff}} = \frac{800 - 373}{800} = 0,534 \cong 53,4\%$$

Efisiensi ini sebenarnya sangat bagus untuk mesin kalor atau mesin serupa lainnya. Coba bandingkan efisiensi tersebut dengan efisiensi mesin pembakaran internal pada temperatur operasi ekstrem. Dengan demikian, bila kita mengasumsikan kondisi ideal pembakaran pada sekitar 2300°K untuk pembakaran bensin dan temperatur maksimum manifold pembuangan dan bagian katup mesin besi tepat di bawah titik lebur besi pada sekitar 925°K, kita dapat mengestimasi efisiensi maksimum sekitar 60%:

$$E_{\text{eff}} = \frac{2300 - 925}{2300} = 0,598 \approx 60\%.$$

Dalam praktik, efisiensi ini jarang tercapai; meskipun demikian, efisiensi ideal ini menunjukkan kepada kita bahwa mesin kalor praktis membuang banyak energi panas pada bagian T_1 siklus. Akibat adanya gesekan internal pada bagian mesin yang bergerak dan pertimbangan desain lain, efisiensi aktual 30% sudah baik. Contoh ini menggambarkan manfaat penggunaan rumus efisiensi Carnot untuk setiap mesin kalor. Hal yang perlu kita ketahui adalah rentang suhu operasi dalam derajat K mutlak, tetapi kita seharusnya menyadari bahwa hal ini biasanya merupakan batas atas efisiensi pada mesin sebenarnya.

ENTROPI DAN SPONTANITAS

Berdasarkan pengalaman hidup, kita mengetahui bahwa panas cenderung mengalir dari daerah panas ke dingin, kecuali bila sejenis alat refrigerasi digunakan. Meskipun siklus Carnot menghasilkan penetapan entropi, mari kita sejenak membahas sejenis analisis sederhana yang akan diberikan Clausius untuk mesin kalor. Coba pikirkan "sumber panas" pada T_{panas} yang menyuplai energi pada "mesin" sehingga sumber panas menyediakan $|q|$ bagi mesin, yang kemudian membuang panas $|q'|$ ke "lingkungan" pada T_{dingin} . Kita memilih menggunakan nilai mutlak $|q|$ dan $|q'|$ sebagai angka positif dengan tanda aljabar untuk menunjukkan ke arah mana panas mengalir. Karena itu, kerja yang dilakukan mesin adalah perbedaan energi ($|q| - |q'|$). Analisis sederhana memberikan

$$\text{Sumber panas kehilangan panas } |q| \text{ maka } \Delta S_1 = \frac{|q|}{T_{\text{panas}}},$$

$$\text{Sumber dingin memperoleh panas } |q'| \text{ maka } \Delta S_2 = \frac{+|q'|}{T_{\text{dingin}}},$$

$$\text{Total } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-|q|}{T_{\text{panas}}} + \frac{|q'|}{T_{\text{dingin}}}.$$

Selanjutnya, kita menggunakan konsep bahwa "aliran panas spontan" terjadi selama $\Delta S > 0$. Kita harus memikirkan hal ini, tetapi kita mengetahui aliran panas dari daerah panas ke dingin dan temperatur absolut pada penyebut selalu positif sehingga tanda ΔS tergantung pada aliran panas. Saat aliran panas

berhenti, nilai ΔS adalah nol. Dengan demikian, aliran panas hanya akan berhenti ($\Delta S = 0$) saat $\frac{-|q|}{T_{\text{panas}}} + \frac{|q'|}{T_{\text{dingin}}}$,

yang dapat disusun-ulang menjadi $|q'| = |q| \left(\frac{T_{\text{dingin}}}{T_{\text{panas}}} \right)$ dan $\frac{|q'|}{|q|} = \frac{T_{\text{dingin}}}{T_{\text{panas}}}$. Bila kita harus membuang energi panas $|q'|$ ke tempat pembuangan yang dingin, energi maksimum yang dapat diekstraksi sebagai kerja adalah $|q| - |q'|$. Sekarang, tetapkan efisiensi mesin sebagai banyaknya kerja yang dapat diperoleh untuk input panas yang diserap:

$$\text{Efisiensi} = \frac{\text{kerja yang dihasilkan}}{\text{panas yang diserap}} = \frac{|q| - |q'|}{|q|} = 1 - \frac{|q'|}{|q|} = 1 - \frac{T_{\text{dingin}}}{T_{\text{panas}}} = \frac{T_{\text{panas}} - T_{\text{dingin}}}{T_{\text{panas}}}.$$

Dengan demikian, kita mendapatkan rumus yang sama untuk efisiensi mesin kalor seperti pada siklus Carnot. Dalam prosesnya, kita menyadari bahwa saat panas mengalir dari daerah panas ke dingin, lingkungan akan memperoleh panas pembuangan $|q'|$ sehingga lingkungan memperoleh entropi. Hasil penting analisis semacam ini adalah entropi cenderung meningkat di lingkungan, kecuali jika terdapat kondisi lain, dan *entropi keseluruhan di semesta cenderung meningkat*. Khususnya untuk mahasiswa biologi dan umumnya untuk kita semua, perhatikan bahwa sistem kehidupan harus mengeluarkan energi untuk secara konstan melawan peningkatan keacakan pada "galat biologis." Meskipun enzim perbaikan yang sangat cerdas melakukan hal-hal menakjubkan untuk mengurangi keacakan, proses penuaan merupakan manifestasi peningkatan entropi.

RINGKASAN HUKUM TERMODINAMIKA KEDUA

Kita telah mengetahui adanya variabel keadaan "S" yang menggambarkan jumlah keacakan, seperti pada perubahan fase, dan berkaitan dengan perubahan panas reversibel dan temperatur terjadinya perubahan tersebut

$$\Delta S = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Kita juga mengetahui bahwa S cenderung meningkat secara spontan; S merupakan ukuran kespontanan dalam sistem tertutup. Namun, alasan penting pembuktian siklus Carnot adalah untuk menunjukkan hubungan yang sangat penting: $dS = dq_{rev}/T$. Hubungan ini menyebabkan kaskade hubungan yang penting yang kami sajikan secara singkat di sini karena kami sangat ingin mendapatkan persamaan "esensial" dalam kuliah kita yang padat. Mungkin Anda belum menyadari bahwa perjalanan kita dalam menemukan S akan membukakan pintu ke arah hubungan termodinamika yang lebih berguna.

DELAPAN PERSAMAAN DASAR TERMODINAMIKA

Sekarang, setelah kita mengetahui bahwa $dq_{rev} = T dS$, kita dapat menghemat sangat banyak waktu dari seluruh bidang termodinamika dan berkonsentrasi pada hal yang "esensial" saja.

1. Kita mengasumsikan semua kerja adalah kerja PV (gas) reversibel sehingga $dw = -P dV$.
2. Kita mengasumsikan semua perubahan panas dihitung secara reversibel sehingga $dq = T dS$.

Dengan dua kondisi ini, kita dapat melompati 100 tahun perkembangan termodinamika dan inilah alasan mengapa pembuktian siklus Carnot sangat penting atau "esensial."

Dari hukum pertama: $dU = dq + dw = dq - P dv$ sehingga kita mendapatkan $dU = T dS - P dV$. Kita telah memperhatikan bahwa energi cenderung menurun, sementara entropi cenderung meningkat; jadi, secara alami, terdapat suatu pertukaran tetap yang terjadi antara dua kecenderungan ini dan hal yang penting adalah perbedaan antara dua kecenderungan ini. Pertukaran pertama ini diberikan oleh H. L. F. Von Helmholtz (1821-1894), yang menetapkan sebuah fungsi baru "A" sehingga $A \equiv U - TS$ saat kita harus mengalikan S dengan temperatur untuk mendapatkan satuan energi. Sekarang, coba perhatikan lagi hukum pertama dengan penambahan dan pengurangan $S dT$ untuk menemukan hal yang disebut dengan "energi bebas Helmholtz, A."

$$dU = T dS - P dV + S dT - S dT = T dS + S dT - P dV - S dT = d(TS) - P dV - S dT$$

dan kita mendapatkan

$$dU - d(TS) = -S dT - P dV = d(U - TS) = -S dT - P dV = dA \quad \text{atau} \quad dA = -S dT - P dV$$

Berdasarkan rumus ini, kita melihat bahwa jika T dan V dijaga konstan $dT = 0$ dan $dV = 0$, $dA = 0$ sehingga pada kondisi ini $(U - TS) = 0$ dan energi Helmholtz A menunjukkan suatu kesetimbangan; pertukaran yang seimbang antara peningkatan entropi dan penurunan energi. Hal ini sangat menarik dan merupakan kebenaran matematika pada kondisi panas dan kerja yang reversibel. Namun, hal ini ternyata tidak terlalu berguna di laboratorium karena mengimplikasikan tekanan sebagai satu-satunya variabel jika T dan V dijaga konstan. Eksperimen tertentu dapat dirancang untuk memenuhi kondisi ini, tetapi biasanya tekanan konstan (pada tekanan atmosfer) pada pengaturan laboratorium, kecuali jika sistem tertutup. Karena itu, J. W. Gibbs (1839-1903) mendefinisikan apa yang sekarang disebut "energi bebas Gibbs, G" yang terbukti

sangat bermanfaat. Gibbs mendefinisikan $G \equiv H - TS$ dan sekali lagi, semua suku dalam suku satuan energi. Kali ini, kita menambahkan dan mengurangkan $V dP$ dan juga $S dT$ pada hukum pertama:

$$dU = T dS - P dV + S dT - S dT + V dP - V dP = d(TS) - S dT - d(PV) + V dP$$

sehingga kita mendapatkan

$$dU + d(PV) - d(TS) = -S dT + V dP = d(U + PV - TS) = d(H - TS) = dG$$

dan kemudian kita memperoleh

$$dG = -S dT + V dP$$

Persamaan $G = H - TS$ merupakan indikator kesetimbangan yang lebih baik sehingga saat dT , dan terutama, saat dP adalah nol maka $dG = 0$, yang mengindikasikan pertukaran seimbang antara peningkatan entropi dan penurunan energi. Selanjutnya, perhatikan definisi $H \equiv U + PV$ dan gunakan dua kondisi di atas untuk menemukan bahwa ada persamaan keempat untuk dH , seperti yang diperoleh dari

$$dH = dU + P dV + V dP = (T dS - P dV) + P dV + V dP = T dS + V dP$$

Kita baru saja melompati lebih dari 100 tahun perkembangan termodinamika dengan memfokuskan pada persamaan-persamaan kunci, dan kita dapat merangkum pengetahuan "esensial" dalam buku ini sebagai

$$\begin{aligned} dH = T dS + V dP \text{ dan } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \\ dU = T dS - P dV \text{ dan } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \\ dG = -S dT + V dP \text{ dan } -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \\ dA = -S dT - P dV \text{ dan } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \end{aligned}$$

Langkaman ini merupakan sebagian besar persamaan inti termodinamika dan mengungkapkan mengapa kita memilih pembuktian hubungan siklus Carnot supaya kita dapat memperoleh $dq_{rev} = T dS$. Perhatikan pola pergantian tanda dan variabel saat disusun dalam urutan "HUGA," yang membantu kita dalam menata persamaan-persamaan ini di otak kita. Kita dapat menghabiskan lebih banyak waktu pada sejarah penurunan energi bebas Helmholtz dan Gibbs, tetapi pada mata kuliah "esensial" ini, kita berenang melalui gua intelektual sempit (siklus Carnot) untuk mencapai gua pengetahuan yang luas, biru dan indah dengan delapan persamaan ini. Empat tambahan persamaan turunan parsial ini disebut "hubungan Maxwell." Persamaan-persamaan ini dihasilkan dari fakta bahwa H , U , G , dan A adalah variabel keadaan dengan diferensial eksak." Karena tidak menjadi masalah variabel mana di antara dua variabel yang berubah urutan untuk empat persamaan HUGA dasar, kita dapat melakukan penurunan kedua dalam urutan mana pun.

$$dH = T dS + V dP \text{ sehingga } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \text{ dan kemudian } \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \text{ ketika kita menggunakan keten-$$

aan bahwa turunan yang paling baru adalah terhadap variabel kiri bawah pada turunan kedua.

Namun, kita dapat mengambil turunan kedua dalam urutan terbalik dengan mengambil turunan pertama terhadap P terlebih dahulu dan kemudian turunan terhadap S , seperti yang ditunjukkan berikut:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

sehingga

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P.$$

Namun, variabel keadaan memiliki sifat tidak mempermasalahkan variabel mana yang berubah terlebih dahulu; karena itu, dua derivatif kedua seharusnya sama.

Dengan demikian, kita mendapatkan hubungan Maxwell untuk H sebagai $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$. Anda dapat membuktikan tiga persamaan lainnya dengan mudah dalam soal pekerjaan rumah.

Apa arti delapan persamaan ini? Persamaan-persamaan tersebut merupakan kebenaran matematika tak terbantahkan, yang dapat kita gunakan untuk memecahkan soal. Sebagai contoh, meskipun persamaan dasar energi bebas Helmholtz, A , sering kali tidak bermanfaat, persamaan Maxwell keempat terbukti sangat berguna. Misalnya, meskipun kita melihat bahwa pada $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ sangat sulit membayangkan apa yang dimaksud dengan $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ dalam bentuk yang dapat kita ukur di laboratorium, sangat memudahkan jika kita menyadari bahwa suku itu sama dengan perubahan tekanan terhadap temperatur saat volume konstan, yang dapat diukur dengan mudah. Dengan demikian, hubungan Maxwell sangat berarti dalam memecahkan ketergantungan ganjil di antara empat variabel keadaan H , U , G , dan A yang berkaitan dengan variabel laboratorium (P , V , T). Mungkin kami telah melewatkan penyajian formal perkembangan sejarah termodinamika, tetapi bagi mahasiswa, kami telah menghindarkan Anda dari berjam-jam pembacaan yang menjenuhkan, dan SEKARANG kita siap untuk termodinamika yang sesungguhnya (setelah kita melewati hukum ketiga). Suatu gagasan yang baik untuk menuliskan delapan persamaan ini beberapa kali sampai Anda menguasai pola yang ada di dalamnya. Pemahaman delapan persamaan tersebut merupakan kunci termodinamika.

HUKUM TERMODINAMIKA KETIGA

Sejauh ini, kita meyakini bahwa entropi ada dan dapat dijelaskan secara kuantitatif. Di sisi lain, sepanjang bab ini kita hanya membicarakan tentang ΔS . Pengetahuan akan meningkatnya kebalauan (*disorder*) saat cairan menguap menjadi gas atau bahkan saat padatan melebur menjadi cairan membantu kita menyadari bahwa entropi (dalam hal tertentu) berkaitan dengan kebalauan tersebut. Hal ini memunculkan gagasan bahwa ada nilai mutlak untuk entropi zat pada temperatur tertentu. Sekali lagi, sejarah hukum ketiga dibangun oleh beberapa ilmuwan, sedangkan penghargaan diberikan pada penyatuan konsep yang terjadi setelahnya oleh ilmuwan lain. Secara umum, W. Nernst (1864–1941) mendapat penghargaan utama untuk karyanya pada tahun 1905 yang disebut teorema panas Nernst. Untuk karyanya ini, beliau menerima Hadiah Nobel pada tahun 1920. Meskipun Nernst dapat dikatakan mendirikan bidang ilmu kimia fisika, karyanya diterjemahkan menjadi bidang yang sekarang disebut ilmu kimia analitik. Banyak mahasiswa mengaitkan namanya dengan "persamaan Nernst" dalam elektrokimia. Sebagian besar bidang kimia analitik yang ada sekarang tadinya merupakan bidang penelitian dalam kimia fisika, terutama dalam elektrokimia, tetapi pembelahan terjadi pada akhir 1930-an saat para ahli kimia fisika tertarik pada bidang spektroskopi yang terbuka karena perkembangan mekanika kuantum. Namun, dasar matematika bagi hukum ketiga telah diletakkan oleh Boltzmann pada tahun 1880-an dan kami terutama akan menggunakan pendekatan statistika Boltzmann untuk entropi. Dapat dikatakan, kami lebih menyukai pernyataan sederhana hukum ini:

Entropi suatu zat yang murni dan berbentuk kristal sempurna adalah nol pada 0°K .

Sekali lagi, secara lisan hukum tersebut memiliki banyak makna tersembunyi. Mari kita kenali ke persamaan dasar Boltzmann (persamaan ini diukir di batu nisannya) untuk melihat implikasi fisiknya:

$$S = k \ln W \text{ atau } S = k \ln \Omega$$

fungsi, sekarang kita dapat melihat bagaimana huruf "W" berkembang dari huruf Yunani "Ω"?)

Kita mengetahui bahwa logaritma natural bilangan 1 adalah nol. Zat murni berbentuk kristal sempurna memiliki struktur berkisi dalam tiga dimensi sebagai pola berulang sempurna atom atau molekul. Pola ini begitu sempurna sehingga kita tidak dapat melihat ketidaksempurnaan untuk membantu kita melihat adanya kemungkinan struktur lain. Kristal sempurna hanya memiliki "satu struktur," bukan sederet kemungkinan struktur yang mungkin mengandung ketidaksempurnaan di suatu tempat. Berkaitan dengan konstanta "k," Boltzmann menerapkan statistiknya pada tingkat atom/molekular dan beliau lebih tertarik pada konstanta per partikel daripada konstanta gas per mol. Karena itu, pada dasarnya k_B adalah konstanta gas untuk 1 atom/molekul. Angka ini adalah angka persis yang berdasarkan pada konstanta gas dan bilangan Avogadro yang sudah kita ketahui dengan baik:

$$k_B = \frac{R}{N_{Av}} = \frac{8,314472 \text{ J/}^\circ\text{K mol}}{6,0221415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,3806505 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K mol} \cong 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K}$$

Karang, kita mungkin dapat menggabungkan pemahaman Anda mengenai hukum ketiga. Hukum ini mengatakan bahwa entropi, S , pada dasarnya bersifat statistik ketika "W" dalam persamaan Boltzmann mengacu pada "jumlah cara keberadaan suatu sistem." Pada kasus sistem kristal sempurna, W dapat berkembang menjadi bilangan lebih dari 1 jika atom berayun dan bergoyang selama vibrasi, tetapi pada 0 K, vibrasi akan minimal meskipun mungkin tidak dihilangkan. Jika kita melihat lebih jauh, kita akan menemukan lebih banyak hal yang membingungkan, tetapi pertama mari kita melihat interpretasi sederhana entropi mutlak:

$$S_{tot} = \int_0^{T_{mp}} \frac{C_p(\text{sol}) dT}{T} + \left(\frac{\Delta H_{fus}}{T_{mp}} \right) + \int_{T_{mp}}^{T_{bp}} \frac{C_p(\text{liq}) dT}{T} + \left(\frac{\Delta H_{vap}}{T_{bp}} \right) + \int_{T_{bp}}^T \frac{C_p(\text{gas}) dT}{T}$$

Interpretasi sederhana ini mengatakan bahwa keacakan padatan kristal sempurna meningkat dengan meningkatnya panas pada temperatur rendah sampai struktur kisi meleleh pada temperatur titik leleh saat terjadi perubahan besar pada kebalauan (*disorder*) karena cairan bersifat lebih acak daripada kisi kristal. Kemudian, cairan menghangat dan menjadi lebih acak hingga titik didih tercapai. Karena itu, peningkatan kebalauan lebih besar saat penguapan terjadi. Setelah fase gas tercapai, kebalauannya masih dapat meningkat pada temperatur lebih tinggi. Karena itu, suhu terakhir menunjukkan peningkatan entropi gas pada pemanasan lebih lanjut. Gambaran ini merupakan gambaran keseluruhan, tetapi hal yang terjadi pada temperatur sangat rendah, mendekati atau di bawah 1°K, telah banyak diteliti. Untuk termodinamika suhu kamar praktis, persamaan di atas sangat sesuai untuk menjelaskan padatan, cairan, dan gas.

Seperti yang kita duga, selalu ada masalah dalam detailnya. Mari kita memikirkan cara mencapai temperatur mutlak 0°K. Jika kita menggunakan bahan yang sangat murni, masalah akan muncul karena banyak unsur memiliki beberapa isotop nuklir. Kemungkinan yang sangat buruk adalah mencoba mengkristalkan $^35_{17}\text{Cl}$. Kita harus mengisolasi isotop $^{35}_{17}\text{Cl}$ atau $^{37}_{17}\text{Cl}$ dengan cara tertentu dan juga menyortir isotop ^1_1H , ^2_1H , dan ^3_1T . Kemudian, kita akan merisaukan apakah molekul bervibrasi dengan cara simetrik netto atau metrik (yang disebut ahli fisika sebagai vibrasi kisi "fonon" terkuantitasi). Kita juga akan merisaukan apakah spin nuklir selaras. Sebenarnya, telah dilakukan percobaan dengan sampel dingin ditempatkan dalam elektromagnet kuat untuk menyelaraskan spin nuklir (haruskah kita khawatir tentang spin elektron?) dan ketika medan magnetik dimatikan, spin menjadi acak, tetapi bersamaan dengan itu menyerap panas; fenomena yang disebut "demagnetisasi adiabatik" ini dapat digunakan untuk memperoleh temperatur sangat rendah di sekitar 0,001°K, tetapi keacakan yang tersisa mencegah pencapaian temperatur 0°K. Karena itu, dengan beberapa alasan, temperatur mutlak 0°K ternyata tidak mungkin dicapai. Persoalan lainnya adalah efek isotop pada struktur molekul. Seandainya, kita membekukan DCH_3 pada temperatur yang sangat rendah mendekati 1°K. Struktur dasar metana berbentuk tetrahedral, tetapi orientasi deuterium

dalam molekul memiliki empat kemungkinan posisi. Karena itu, bahkan jika kita memurnikan zat tersebut dan menggunakan cara seperti pemuaian nosel adiabatik He diikuti prosedur demagnetisasi adiabatik, kita masih tetap memiliki matriks yang memiliki keacakan orientasi ikatan C-D dan menghasilkan entropi pendekatan, dengan menggunakan persamaan Boltzmann, $S \approx k_B \ln(4)$ per unit molekular atau pada basis molar $S \approx R \ln(4)$. Statistik yang serupa dapat dengan mudah diperoleh untuk molekul-molekul seperti monodeuterobenzena; di sini kita akan mendapatkan rumus seperti $S(1^\circ\text{K}) \approx R \ln(6)$, $S(1^\circ\text{K}) \approx R \ln(3)$ untuk NDH_2 , dan seterusnya, yang menunjukkan kemungkinan substitusi deuterium (D) dengan hidrogen.

Masalah perilaku kapasitas panas padatan mendekati 1°K telah diselesaikan oleh Einstein dan Debye dengan melibatkan efek vibrasi. Pada tingkat sarjana, kita cukup mengetahui bahwa mendekati 1°K , kapasitas panas kisi secara sangat kasar adalah T^3 [2] sehingga kurva kapasitas panas meningkat setelah 1°K . Baca buku dan monografi lain untuk mempelajari bahan pada temperatur sangat rendah. Di sini, fakta "esensial" bahwa $S = R \ln(W)$ memberikan nilai pendekatan untuk entropi temperatur-rendah akibat pengotor isotop dan bahwa kapasitas panas sangat bervariasi, yaitu T^3 dalam kisaran 1°K . Bahan akan memiliki karakteristik "A" yang konstan sehingga $C_p \sim AT^3$. Seperti biasa, terdapat deskripsi lisan alternatif untuk hukum ketiga termodinamik, tetapi rangkuman kami adalah

Entropi suatu zat kristal murni akan nol pada 0°K , tetapi Anda tidak akan dapat mencapai 0°C .

Kita akan melihat dalam bab-bab berikutnya buku ini bahwa terdapat beberapa fenomena kuantum aneh yang terjadi pada temperatur sangat rendah. Dalam bab ini, untuk "termodinamika klasik," kita cukup mengetahui bahwa $S = R \ln(W)$ merupakan rumus yang valid dan dapat memperkirakan nilai ideal nol untuk entropi zat pada 0° , tetapi ada beberapa alasan mengapa Anda tidak akan dapat mencapai nilai nol mutlak dalam praktik sebenarnya.

Entropi Reaksi

Karena entropi merupakan variabel keadaan, kita dapat menghitung perubahan entropi dalam reaksi seperti yang kita lakukan pada entalpi:

$$\Delta S_{\text{rxn}}^0(298^\circ\text{K}) = \sum_i^{\text{prod}} n_i S_i^0 - \sum_j^{\text{react}} n_j S_j^0$$

Contoh



$$\Delta S_{\text{rxn}}^0(298^\circ\text{K}) = 70,25 - 75,90 - (205,152/2) = -108,226 \text{ J/}^\circ\text{K mol.}$$

Perubahan entropi negatif dan sangat besar terutama akibat gas O_2 acak terlokalisasi dalam padatan merah HgO , yang merupakan pengurangan drastis keacakan spasial. Kita memperhatikan bahwa jika ΔS_{rxn}^0 negatif, proses berlangsung ke keadaan yang lebih teratur. Hal ini cukup berlawanan dengan kecenderungan alami entropi untuk meningkat, tetapi jika kita menghitung panas reaksi, kita melihat bahwa reaksi ini juga sangat eksotermik. Karena itu, dalam kasus ini, kita dapat mengatakan bahwa energi yang dilepaskan dalam reaksi memungkinkan reaksi untuk berlangsung ke keadaan yang lebih teratur (Tabel 5.1):

$$\Delta H_{\text{rxn}}^0(298) = -90,79 - 0 - (0/2) = -90,79 \text{ kJ/mol.}$$

TABEL 5.1

Beberapa Nilai ΔH_f° dalam kJ pada 1 bar dan 298,15°K dan ΔS_{298}° dalam J/°K

Senyawa	ΔH_f° (298,15, 1,000 bar) kJ/mol	ΔS_f° (298,15, 1,000 bar) J/°K mol
H ₂	0	42,55
O ₂	0	205,152
CO	-110,53	197,660
CO ₂	-393,51	213,785
C _{grafit}	0	5,74
HCCH	+227,4	200,9
H ₂ CCH ₂	+52,40	219,3
H ₃ CCH ₃	-84,0	229,2
CH ₄	-74,6	186,3
NH ₃	-45,94	192,77
HCl	-92,31	186,902
Cl ₂	0	233,081
H ₂ O	-285,830	69,95
H ₂ CO	-108,6	218,8
Hg _(cair)	0	75,90
HgO _(merah)	-90,79	70,25

RUBAHAN ENTROPI PADA T > 298,15°K

kali lagi, kita perlu mengoreksi variabel keadaan untuk temperatur di luar keadaan standar:

$$\frac{\partial \Delta S^\circ}{\partial T} = \sum_i^{\text{prod}} \frac{\partial S_i^\circ}{\partial T} - \sum_i^{\text{reac}} \frac{\partial S_j^\circ}{\partial T}$$

api kita tahu bahwa

$$\int_{298}^T d(\Delta S^\circ) = \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

ingga kita dapat menuliskan

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ (T) = \Delta S_{\text{rxn}}^\circ (298) + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta C_p}{T} \right) dT$$

ia mengetahui dari bab sebelumnya bahwa kita mungkin harus mengintegalkan terhadap berbagai suku kapasitas panas polinomial, tetapi ada sedikit perbedaan pada suku pertama dalam kasus ini. Sekali lagi, a dapat menghitung perbedaan pada koefisien polinomial C_p berdasarkan koefisien n_i pada reaksi yangimbang

$\Delta a = \sum_i^{\text{prod}} n_i a_i - \sum_i^{\text{reac}} n_i a_i$, dan persamaan serupa untuk Δb , Δc , Δd , dan Δe diperoleh dengan menggunakan polinomial C_p dari Tabel 4.3. Dengan demikian, kita perlu mengintegalkan rumus yang likit berbeda untuk $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ (T)$.

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ (T) = \Delta S_{\text{rxn}}^\circ (298) + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta eT^4}{T} \right) dT$$

yang dengan mudah diintegrasikan:

$$\Delta S_{rxn}^0(T) = \Delta S_{rxn}^0(298) + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298}\right) + \Delta b(T-298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - (298)^2) + \frac{\Delta d}{3}(T^3 - (298)^3) + \frac{\Delta e}{4}(T^4 - (298)^4).$$

Perbedaan utama pada pengintegralan entropi terletak pada suku logaritma natural pertama.

KAJIDAH/PENGAMATAN TROUTON

Salah satu keganjilan pada entropi adalah hubungan antara titik didih dan panas penguapan. Pada usia muda, F. T. Trouton (1863–1922) mengamati pola pada titik didih dan mempublikasikan dua jurnal mengenai tren yang sekarang dikenal sebagai "kaidah Trouton." Kaidah ini termasuk dalam bidang kaidah yang terkenal dalam kimia organik, yang sering memiliki pengecualian, tetapi tetap berguna. Pada dasarnya, kaidah Trouton menyatakan bahwa

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{bp}}} \approx 10.5R \approx 88 \text{ J/}^\circ\text{K}.$$

Dalam penggunaannya, kaidah ini mempersyaratkan titik didih dalam $^\circ\text{K}$, dan sebenarnya bekerja sangat baik untuk senyawa organik kovalen yang tidak mengandung ikatan-H sehingga dapat digunakan pada banyak kasus dalam kimia organik. Kaidah ini tidak baik untuk air, asam karboksilat, dan alkohol karena rumitnya ikatan-H, tetapi secara keseluruhan, kaidah Trouton berguna untuk mengestimasi panas penguapan jika titik didih diketahui atau untuk mengestimasi temperatur titik didih jika panas penguapan diketahui.

Kita dapat melihat pada Tabel 5.2 bahwa tidak ada tren pada entropi peleburan untuk titik leleh sejumlah unsur atau senyawa. Di sisi lain, Tabel 5.3 menunjukkan entropi penguapan yang mendekati konstan dengan pengecualian untuk air dan asam asetat, yang jelas memiliki ikatan -H internal kuat pada fase cair. Kaidah Trouton adalah sebuah "pengamatan" dan bukan persamaan yang dapat diturunkan, tetapi tetap bermanfaat untuk estimasi "perhitungan kasar pertama" titik didih atau panas penguapan.

TABEL 5.2
Entropi Peleburan untuk Beberapa Bahan

Elemen/Senyawa	$T_{\text{mp}} (^\circ\text{C})$	$\Delta H_{\text{fus}} (\text{kJ/mol})$	$(\Delta H_{\text{fus}}/T_{\text{mp}}) (\text{J/}^\circ\text{K})_{\text{calc}}$
H_2O	0,000	6,01	22,002
$\text{S}_{\text{monoklinik}}$	115,21	1,721	4,431
Na	97,794	2,60	7,009
K	63,5	2,335	6,936
Mg	650	8,48	9,186
Pb	327,462	4,774	7,949
I_2	113,7	15,52	40,119
C_6H_6	5,49	9,87	35,422
Asam Asetat	16,64	11,73	40,478
Naftalen	80,26	19,01	53,790

TABEL 5.3
Entropi Penguapan untuk Beberapa Bahan

Elemen/Senyawa	T_{bp} (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)	$(\Delta H_{vap} / T_{bp})$ (J/°K) _{calc}
H ₂ O	100,0	40,657	108,956
S	1367	154	93,894
Pb	1749	179,5	88,767
I ₂	184,4	41,57	90,853
C ₆ H ₆	80,09	30,72	86,966
Asam Asetat	117,9	23,70	60,606
Naftalen	217,9	43,2	87,975
CCl ₄	76,8	29,82	85,212
CH ₃ CH ₃	-88,6	14,69	79,599
C ₉ H ₂₀	150,82	37,18	87,695
C ₁₀ H ₇ Br	256	52,1	97,905
			Rerata = 88,039

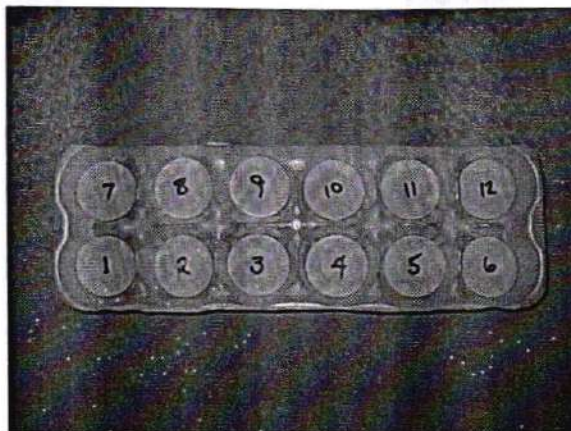
ENYELESAIAN STATISTIKA SEDERHANA ZAT CAIR DAN GAS

ari kita menerapkan persamaan Boltzmann untuk entropi mutlak pada soal campuran bahan. Di sini, juaan utamanya adalah untuk menggambarkan bagaimana entropi cenderung mengarahkan proses pada ndomisasi bahkan saat energi tidak terlibat. Proses yang akan kami tunjukkan dapat diterapkan pada gas au zat cair sebagai contoh yang menggabungkan hukum ketiga dengan menggunakan bentuk statistika ltzmann untuk entropi dengan model kisi sederhana. Kami harus memberitahukan bahwa meskipun nyelesaian teoritis gas dan padatan dikerjakan secara detail, teori zat cair masih merupakan penelitian ama. Karena itu, model sederhana ini lebih banyak diterapkan pada zat cair. Zat cair lebih teratur daripada s, tetapi lebih acak daripada padatan kristal. Penelitian modern pemodelan komputer untuk zat cair dapat ngat canggih, tetapi di sini kami akan menggunakan model yang sangat sederhana, yaitu model karton lur dengan posisi untuk 12 telur. Dengan pemahaman kita mengenai KMTG Boltzmann dan hukum Dalton, ta dapat membayangkan dengan mudah bagaimana gas bercampur; karena itu, di sini perhatian utama kita lalah untuk zat cair. Kita dapat menggambarkan pencampuran dua cairan (atau gas) yang ditunjukkan ngan keping *poker* merah dan putih untuk memodelkan dan memahami apa yang terjadi saat dua cairan rcampur. Untuk memaksimalkan pengertian kita dengan contoh yang ringkas, kami ingin menunjukkan hwa sekalipun tidak ada komponen energi yang menggerakkan pencampuran, tetap ada efek yang berasal uri entropi. Karena itu, kami mencantumkan penurunan ΔS_{mix} untuk penyelesaian biner dalam bab ini.

Pada Gambar 5.5, kita melihat sebuah karton telur dengan 12 keping *poker* bernomor yang ditempatkan cara berurutan. Bahkan pada contoh sederhana ini, kita dapat melihat bahwa keping *poker* pertama dapat tempatkan di lubang telur mana pun dari 12 lubang, tetapi keping kedua hanya memiliki 11 kemungkinan, eping ketiga hanya akan memiliki 10 posisi yang mungkin, dst. Pada dasarnya, terdapat $12! = 479.001.600$ ra kita dapat menempatkan 12 keping *poker* ke dalam 12 lubang telur, kemungkinan yang sangat banyak!

Kita dapat menghitung semua kemungkinan ini karena terdapat urutan implisit dalam orientasi lubang lur dan kita memberi nomor pada keping-keping ini untuk mengidentifikasi masing-masing keping.

Sekarang, jika kita membalik keping bernomor sehingga kita tidak dapat melihat nomornya, seperti pada ambar 5.6, tidak ada cara untuk mengetahui keping mana yang pertama, kedua, ketiga, dst diletakkan ida lubang-lubang tertentu. Pada dasarnya, kita tidak mengetahui keping mana yang kita ambil pertama utuk diletakkan di lubang telur tertentu sehingga ada $12!$ Kemungkinan urutan pengambilan keping dan 2! Kemungkinan peletakkannya di lubang telur, tetapi hanya dengan melihat gambar ini, kita dapat melihat



GAMBAR 5.5 Dua belas keping *poker* putih bernomor dalam karton telur berlubang 12.

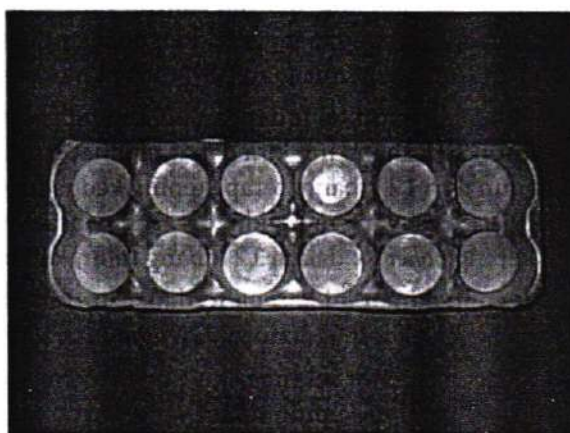
bahwa jika keping “tak-terbedakan,” hanya ada satu cara keping tersebut bisa berada di karton. Karena itu, pada persamaan Boltzmann, angka “ W ” ternyata adalah 1.

$W = \frac{12!}{12!} = 1$ sehingga $S = R \ln(1) = 0$ dan jika kita berbicara tentang keping *poker* putih, keping-keping ini terletak dalam “urutan sempurna” sehingga entropi model ini adalah nol.

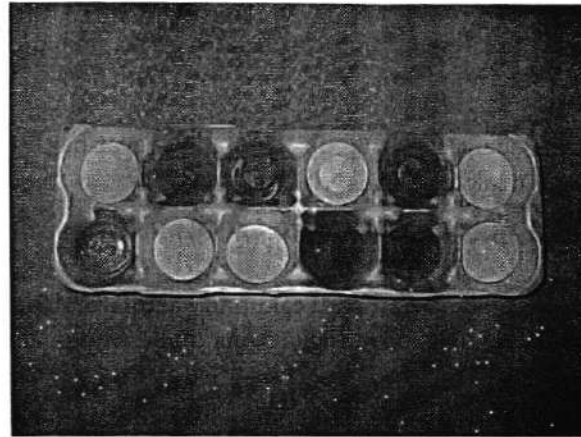
Konsep “tak-terbedakan” ini penting dalam ilmu pengetahuan molekuler karena pada banyak kasus, tidak ada cara membedakan antara satu atom H dan atom H lainnya seperti juga pada banyak kasus tak-terbedakan lainnya.

Sekarang, seandainya kita menginginkan campuran keping merah dan putih dalam karton telur dengan jumlah keping *poker* tetap 12. Kita dapat menempatkan beberapa keping merah dalam karton kosong dengan urutan tertentu, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 5.7. Kemudian, kita dapat meletakkan beberapa keping putih bernomor ke dalam lubang kosong. Akhirnya, kita dapat membalik keping merah dan putih untuk menyembunyikan nomornya.

Seandainya kita hanya mengisi enam keping merah dalam urutan acak tertentu dan menyembunyikan labelnya dan mengisi lubang telur lainnya dengan keping putih yang juga memiliki label tersembunyi, seperti pada Gambar 5.6. Sekarang pertanyaannya adalah apakah W untuk campuran keping merah dan putih ini?



GAMBAR 5.6 Dua belas keping putih “tak-terbedakan” dalam 12 lubang telur memiliki urutan sempurna.



GAMBAR 5.7 Penempatan hanya enam keping merah bernomor dalam karton menunjukkan banyak kemungkinan. Di sini, hal tersebut berkaitan dengan penyembunyian label, tetapi prinsipnya pasti jelas.

$$W = \frac{12!}{(6!)(6!)} = \frac{479.001.600}{518.400} = 924.$$

Nilai 12! sebagai pembilang diperoleh dari nilai total 6 + 6 = 12 keping dan kita mungkin saja mengambil keping mana pun dari 12 keping ini sebagai keping pertama, kedua, ketiga, dst. untuk menempatkannya di karton telur tanpa memperhatikan warnanya. Namun, urutan yang mungkin dalam kumpulan keping merah hanya mungkin dalam 6! cara dan hanya 6! cara yang mungkin untuk urutan pemilihan keping putih.

Karena itu, walaupun masih terdapat 924 kemungkinan cara penyusunan yang dapat terjadi (enam merah, enam putih), sekarang kita mempunyai cara untuk mengatasi masalah bahwa semua keping sama. Karena itu, untuk sistem biner (a, b), kita memiliki rumus untuk W(a, b)

$$W(a, b) = \frac{(N_a + N_b)!}{(N_a!)(N_b!)} \text{ sehingga } S = k \ln \frac{(N_a + N_b)!}{(N_a!)(N_b!)}.$$

Sekarang, kita harus memikirkan bagaimana kita menangani sejumlah partikel di tingkat bilangan Avogadro dengan kisaran 10²³. Untungnya, dua cara matematika dapat digunakan pada titik ini. Pertama, kita harus menyadari bahwa kita dapat menggunakan logaritma bilangan partikel, yang nilainya akan lebih kecil meskipun masih mengikuti tren yang sama seperti bilangan itu sendiri. Kedua, kita memiliki pendekatan Stirling untuk nilai ln (n!) yang besar, seperti yang digunakan dalam beberapa buku lain (Tabel 5.4).

$$\text{Pendekatan Stirling: } n! \cong (\sqrt{2\pi n}) n^n e^{-n}.$$

TABEL 5.4
Beberapa Nilai Pendekatan Stirling untuk ln (n!)

n	n!	ln (n!)	n ln (n) - n	Galat	Galat (%)
10	3,6288E6	15,1044	13,0258	2,0786	13,7616
20	2,4329E18	42,3356	39,9146	2,4210	5,7186
30	2,6525E32	74,6582	72,0359	2,6223	3,5124
40	8,1592E47	110,3206	107,5552	2,7654	2,4428
50	3,0414E64	148,4777	145,6012	2,8765	1,9373
60	8,3210E81	188,6282	185,6607	2,9675	1,5732

Kita dapat menggunakan logaritma natural persamaan ini untuk mendapatkan rumus yang lebih sederhana:

$$\ln(n!) = n \ln(n) - n + \ln(\sqrt{2\pi n}).$$

Suku akhir persamaan ini dapat diabaikan untuk nilai "n" yang sangat besar. Karena itu, kita mendapatkan pendekatan yang sangat penting untuk logaritma n!

$$\ln(n!) \cong n \ln(n) - n.$$

Kita dapat melihat bahwa nilai n! segera melampaui cakupan kalkulator 10-digit sekalipun, tetapi kita juga dapat melihat bahwa persen galat menurun saat angka semakin besar dan ketika $n = 10^{23}$, pendekatan yang diperoleh akan sangat baik.

Sekarang, bayangkan karton telur hanya berisi keping *poker* merah dan karton telur lain hanya berisi keping putih. Misalkan keping merah adalah "A" dan keping putih adalah "B." Karena itu, dalam kotak karton berurutan sempurna, kita akan mendapatkan (nomor tidak harus enam dan enam, tetapi bisa saja delapan dan empat, dst.)

$$S_A = k \ln \left(\frac{N_A!}{N_A!} \right) = 0 \text{ untuk keping merah dan } S_B = k \ln \left(\frac{N_B!}{N_B!} \right) \text{ untuk keping putih.}$$

Kemudian, setelah mencampur keping merah dan putih dalam krat "dua lusin" yang lebih besar, sebagai simulasi pencampuran dua cairan; kita mengandaikan A dan B adalah senyawa, seperti n-heptana dan n-oktana, yang memiliki struktur sangat mirip serta bersifat nonpolar sehingga energi interaksi antara keduanya sangat kecil dan kita dapat membuat pendekatan $\Delta H_{\text{mix}} = 0$. Karena itu, apapun yang terjadi dalam pencampuran ini hanya merupakan efek entropi saja. Sekarang, mari kita hitung $\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{setelah}} - S_{\text{sebelum}}$ menggunakan rumus Boltzmann:

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B \ln \left[\frac{N!}{(N_A!)(N_B!)} \right] - k_B \ln \left(\frac{N_A!}{N_A!} \right) - k_B \ln \left(\frac{N_B!}{N_B!} \right)$$

kemudian gunakan pendekatan Stirling:

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B [N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B] - 0 - 0,$$

dengan

$$N = N_A + N_B.$$

Karena itu,

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k [N_A \ln N_A + N_B \ln N_B - N \ln N].$$

Karena $N_A + N_B$ mencoret N di dalam kurung

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k [N_A \ln N_A + N_B \ln N_B - (N_A + N_B) \ln N].$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \left[N_A \ln \left(\frac{N_A}{N} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N} \right) \right] \left(\frac{N}{N} \right) = -Nk \left[\frac{N_A}{N} \ln \left(\frac{N_A}{N} \right) + \frac{N_B}{N} \ln \left(\frac{N_B}{N} \right) \right].$$

Kita mengalikan nilai dalam kurung dengan (N/N) dan menarik N ke bagian bawah kedua suku. Bagaimana bila N sama dengan bilangan Avogadro? Hal tersebut akan mengubah persamaan ini ke basis molar. Perhatikan bahwa N_A/N adalah fraksi mol.

$x_A = \frac{N_A}{N}$ dan $x_B = \frac{N_B}{N}$ merupakan fraksi mol untuk spesies A dan B, dan kita memperoleh persamaan hir dalam bentuk fraksi mol dan bila $Nk_B = n_{\text{tot}}R$, hasil akhirnya adalah

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B],$$

ing dapat disederhanakan lagi; karena untuk campuran biner, kita mengetahui bahwa #rumus sehingga hirnya untuk cairan biner:

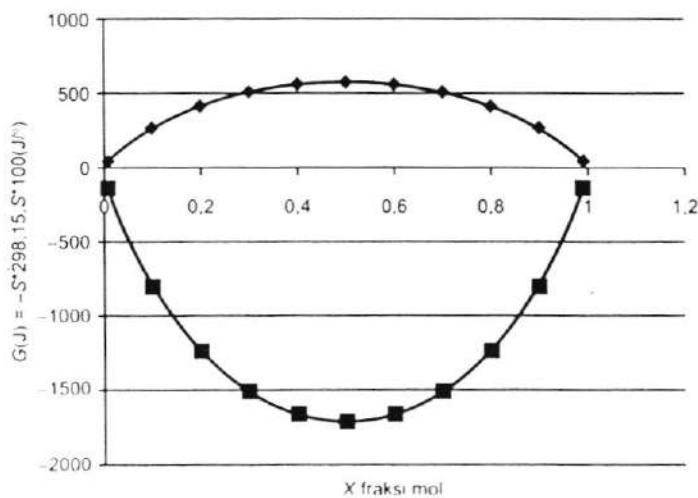
$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] = nR[x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)]$$

ta mungkin bertanya berapa fraksi mol akan menghasilkan entropi campuran maksimum? Kita dapat menjawab pertanyaan ini dengan menurunkan ΔS_{mix} terhadap fraksi mol, membuat turunan menjadi sama dengan nol, dan menyelesaikan untuk menghasilkan nilai fraksi mol pada ΔS_{mix} yang maksimum. Perhatikan bahwa tanda minus di awal diubah menjadi positif karena fraksi mol kurang dari 1 sehingga logaritmanya minus, yang menghasilkan nilai maksimum:

$$\frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}}{\partial \chi} = -nR \left[\chi \left(\frac{1}{\chi} \right) + \ln \chi + (1 - \chi) \left(\frac{-1}{1 - \chi} \right) + (-1) \ln (1 - \chi) \right] = -nR \ln \left(\frac{\chi}{1 - \chi} \right) = 0.$$

itu-satunya cara agar turunan ini menjadi nol adalah jika $\left(\frac{\chi}{1 - \chi} \right) = 1$ sehingga kita mendapatkan $\chi = 1 - \chi$ atau $2\chi = 1$ dan akhirnya, ΔS_{mix} maksimum akan tercapai saat $\chi = 1/2$ dan $\chi_A = \chi_B$. Tentu saja, kita ga ingin memasukkan kondisi ini ke dalam persamaan energi bebas Gibbs, $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$ (Gambar 8).

Kita melihat bahwa $\Delta G_{\text{mix}} = 0 + nRT [\chi \ln \chi + (1 - \chi) \ln (1 - \chi)]$ adalah *minimum* karena fraksi mol merupakan langan kurang dari 1 sehingga hasil logaritmanya negatif dan kita dapat memperoleh ΔG_{mix} bahkan saat $H_{\text{mix}} = 0$. Satu contoh terakhir, kita dapat membayangkan melihat Gambar 5.6 mengandung lebih dari setengah keping merah dan tak-terbedakan. Kemungkinan variasi menjadi lebih kecil jika keping dalam kotak hampir semua merah. Sebaliknya, peluang keacakan maksimum saat jumlah keping merah dan putih sama.



AMBAR 5.8 Entropi campuran dikalikan 100 (garis atas) dan energi bebas Gibbs campuran (garis bawah) pada 298,15°K yang plotkan pada grafik yang sama. Di sini $AG_{\text{mix}} = 0 - (298,15)(\Delta S_{\text{mix}})$, tetapi ΔS_{mix} menentukan nilai AG_{mix} pada temperatur T berapa an. Perhatikan bahwa $\ln(0)$ tidak terdefinisi sehingga kita mengplot nilai ujung sebagai fraksi mol 0,01 dan 0,99

RINGKASAN

Bab ini merupakan tinjauan mengenai hukum termodinamika kedua dan ketiga. Kami menggunakan siklus Carnot untuk memperkenalkan konsep entropi dan efisiensi, tetapi rumus terpenting yang kita jumpai adalah $dq_{\text{rev}} = T dS$. Bersama dengan hukum termodinamika pertama, persamaan tersebut menghasilkan delapan persamaan yang sangat penting dan membantu menetapkan dua variabel keadaan baru, yakni A dan G . Hukum ketiga dijelaskan dan dikaitkan dengan persamaan Boltzmann untuk entropi mutlak, $S = k_B \ln W$. Dengan menggunakan persamaan tersebut, kita menurunkan persamaan untuk entropi campuran dalam larutan biner. Kita juga membahas pengamatan empiris kaidah Trouton. Sekarang kita dapat maju lagi, dengan diperlengkapi pemahaman dasar hukum termodinamika pertama, kedua, dan ketiga serta dengan memiliki delapan persamaan yang lebih penting daripada yang kita sadari.

PENGUJIAN, PENILAIAN, DAN PEMBELAJARAN?

Kami sekarang memberikan beberapa soal ujian tengah semester untuk membantu mahasiswa mempersiapkan bahan ini dalam mata kuliah ini. Jika ujian ini diberikan tidak lama setelah melewati titik tengah mata kuliah, mungkin akan berguna bagi mahasiswa dan mahasiswa akan mendapat waktu untuk mengasimilasi bahan ini. Penulis selalu menawarkan pilihan kepada mahasiswa untuk memperoleh nilai akhir berdasarkan ujian akhir kumulatif saja atau rerata kumulatif mereka selama satu semester, mana pun yang terbaik. Kebijakan ini biasanya membuat ujian tengah semester sebuah sarana berlatih untuk ujian akhir, yang akan berisi beberapa pertanyaan baru yang berkaitan dengan bahan kuliah antara tengah semester dan ujian akhir. Pemberian soal ujian terdahulu pada mahasiswa membuat pembelajaran mereka lebih fokus, tetapi mahasiswa pasti sudah menduga bahwa pertanyaan akan dimodifikasi di ujian sebenarnya. Kami memperhatikan bahwa tidak ada mahasiswa yang bolos begitu banyak kelas dan hanya mengikuti ujian akhir dapat lulus dari mata kuliah ini.

Berikut ini, kami melampirkan soal ujian sebenarnya, yang adalah ujian tengah semester tahun 2007 untuk mata kuliah satu-semester CHEM 305 di Virginia Commonwealth University. Setelah itu, kami menunjukkan soal ujian tengah semester yang sedikit lebih sulit dari kuliah musim panas tahun 2009. Waktu yang diberikan untuk CHEM 303 lebih panjang jika tersedia waktu kuliah 2 jam, tetapi waktu CHEM 305 hanya 1 jam pada kuliah satu-semester.

CHEM 305
(Nilai)

Ujian tengah semester musim gugur 2007
(Kerjakan semua soal)

D. Shillady, Professor, VCU
55 menit*

- (15) 1. Hitung laju alir curah laminar dalam galon/menit untuk darah dengan $\eta = 0,015$ poise yang melewati aorta dengan panjang 5 inchi dan diameter 1/4 inchi akibat perbedaan tekanan 135–80 mmHg, gunakan faktor daur kerja 0,05 akibat denyut jantung.
(1,218 galon/menit)
- (15) 2. Hitung temperatur udara yang dikompresi secara adiabatik dalam suatu mesin diesel satu-silinder dari 1030 cm³ pada 22°C dan tekanan 1 atm hingga 30 cm³ jika diketahui $C_v = (5/2)R$. Hitung jumlah mol udara (asumsi udara 22,414 L/mol), Q , W , ΔH , dan ΔU untuk kompresi ini.
($T = 1213,7^\circ\text{K}$; $Q = 0$; $n = 0,0425$; $\Delta U = W = +193,95$ kal, $\Delta H = +271,54$ kal)
- (10) 3. Hitung $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ untuk molekul gas He dalam mil per jam pada 20°C (He = 4,0026 g/mol).
(2795,3 mil per jam)
- (15) 4. Turunkan pernyataan \bar{v} molekul gas menggunakan prinsip Boltzmann.
(Lihat penjelasan bab)

- 5) 0,500 g sampel *n*-heptana (C_7H_{16}) yang dibakar dalam kalorimeter volume konstan menyebabkan $\Delta T = 2,934^\circ C$. Jika CV kalorimeter = $1954 \text{ kal}/^\circ C$, hitung ΔH_{comb} *n*-heptana pada $298^\circ K$ (gunakan $C = 12,011 \text{ g/mol}$ dan $H = 1,008 \text{ g/mol}$).
(- 1.151.505 kal/mol)
- 0) 6. Hitung ΔH_{298}^0 untuk reaksi $C_6H_6 + 3H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{12}$ jika diketahui $\Delta H_{\text{comb}}(C_6H_6) = -782,3 \text{ kkal/mol}$, $\Delta H_{\text{comb}}(C_6H_{12}) = -937,8 \text{ kkal/mol}$, dan $\Delta H_{\text{comb}}(H_2) = -68,3 \text{ kkal/mol}$.
($\Delta H_{\text{rxn}} = -49,4 \text{ kkal/mol}$)
- 0) 7. Jika diketahui $a = 3,610 \text{ atm L}^2/\text{mol}^2$ dan $b = 0,0429 \text{ L/mol}$ untuk persamaan van der Waals CO_2 , hitung tekanan P (dalam atm) 5 mol CO_2 dalam wadah 5 L pada suhu $70^\circ C$.
($P = 25,81 \text{ atm}$)
- 0) 8. Buktikan bahwa $(C_P - C_V) = R$ untuk gas ideal.
(Lihat penjelasan bab)

Kimia Fisika 303

Ujian tengah semester 2009

D. Shillady, Professor, VCU

Nilai)

(Kerjakan semua soal)

120 menit*

- 5) 1. Dengan menggunakan $\eta_{\text{visc}} = (1/2) n^* m \bar{v} \lambda = 2,08 \times 10^{-4}$ poise pada suhu $25^\circ C$ dan tekanan 1 atm untuk O_2 , hitung d , λ , Z_1 , dan Z_{11} . (Bobot atom O = $15,9994 \text{ g/mol}$) ($d = 3,573 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $\lambda = 716 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $Z_1 = 6,203 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, dan $Z_{11} = 7,634 \times 28 \text{ biner/cm}^3\text{s}$)
- 5) 2. Dengan menggunakan distribusi Boltzmann, tuliskan fungsi distribusi untuk laju molekul gas di setiap arah; turunkan rumus untuk \bar{v} , v_{rms} , dan laju α yang paling mungkin.
(Lihat penjelasan bab)
- 0) 3. Hitung \bar{v} untuk molekul gas He (bobot atom 4,002503) pada suhu $25^\circ C$ dalam mil per jam.
(2809,22 mil per jam)
- 0) 4. Buktikan bahwa $(C_p - C_v) = R$ untuk gas ideal.
(Lihat penjelasan bab)
- 0) 5. Hitung ΔH_{rxn}^0 untuk reaksi $3(HC \equiv CH) \rightarrow C_6H_{6(l)}$ jika diketahui $\Delta H_{\text{comb}}^0(HC \equiv CH) = -1301,1 \text{ kJ/mol}$ dan $\Delta H_{\text{comb}}^0(C_6H_6) = -3267,6 \text{ kJ/mol}$.
($\Delta H_{\text{rxn}}^0 = -635,7 \text{ kJ}$)
- 5) 6. Tentukan P_c , V_c , dan T_c untuk gas van der Waals dan tunjukkan hukum keadaan bersesuaiannya.
(Lihat penjelasan bab)
- 5) 7. Hitung temperatur udara yang dikompresi secara adiabatik dalam mesin diesel satu-silinder dari 1050 cm^3 pada $22^\circ C$ dan tekanan 1 atm hingga 50 cm^3 . Jika diketahui $C_v = (5/2)R$, hitung jumlah mol udara, Q , W , ΔH , dan ΔU untuk kompresi ini.
($Q = 0$; $W = \Delta U$; $\Delta U = 151,78 \text{ kal} = 636,0 \text{ J}$, $\Delta H = 212,5 \text{ kal} = 889,1$; $n = 0,0434$)
- 0) 8. Hitung entropi peleburan (ΔS_{fus}) suatu senyawa pada $0^\circ C$, jika diketahui $\Delta H_{\text{fus}} = 39 \text{ kJ/mol}$ pada suhu $156^\circ C$ (mp) dan nilai molar C_p $28,0 \text{ J}/^\circ C$ untuk cairan dan $20,0 \text{ J}/^\circ C$ untuk padatan.
($\Delta S_{\text{fus}} = 87,263 \text{ J}/^\circ K$ pada suhu $0^\circ C$)
DS membutuhkan waktu 80 menit

SOAL-SOAL

- 5.1 Hitung estimasi entropi mutlak 1-deutro-naftalen pada 1°K menggunakan $S = k_B \ln W$.
- 5.2 Hitung efisiensi pembakaran internal mesin kalor yang beroperasi dengan sumber panas pada 1000°C dan mengeluarkan pembuangan pada 700°C.
- 5.3 Hitung entropi campuran n -heptana dan n -oktana terhadap fraksi mol dan gambarlah grafik yang menunjukkan ΔS_{mix} untuk fraksi mol n -heptana sebagai 0,01; 0,25; 0,4; 0,5; 0,6; 0,75; dan 0,99 pada grafik yang sama dengan menggunakan skala berbeda pada plot sumbu-Y $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$ dengan mengasumsikan $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ dan $T = 25^\circ\text{C}$. Skala $\Delta S_{\text{mix}} \times 100$.
- 5.4 Turunkan delapan persamaan termodinamika dasar mulai dari hukum pertama, definisi H , dan $dS = dq_{\text{rev}}/T$. Turunkan empat hubungan Maxwell dengan menggunakan konsep pembalikan urutan diferensiasi.
- 5.5 Hitung ΔS_{298} untuk reaksi $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{cair})$ pada suhu 298,15°K dengan menggunakan data dalam Tabel 5.1. Kemudian, gunakan nilai tersebut untuk menentukan nilai ΔS_{1000} pada 1000°K dari ΔS_{298} dengan menggunakan polinomial dalam Tabel 4.3.

KEPUSTAKAAN

Fenn, J. B., *Engines, Energy and Entropy*, Global View Publishing, Pittsburgh, PA, 2003 and W.H. Freeman Co. 1982.

REFERENSI

1. Carnot, S., *Reflection on the Movie Power of Fire*, Dover, New York, 1960.
2. Hill, T, L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1960, p. 101.

6 Keseimbangan dan Energi Bebas Gibbs

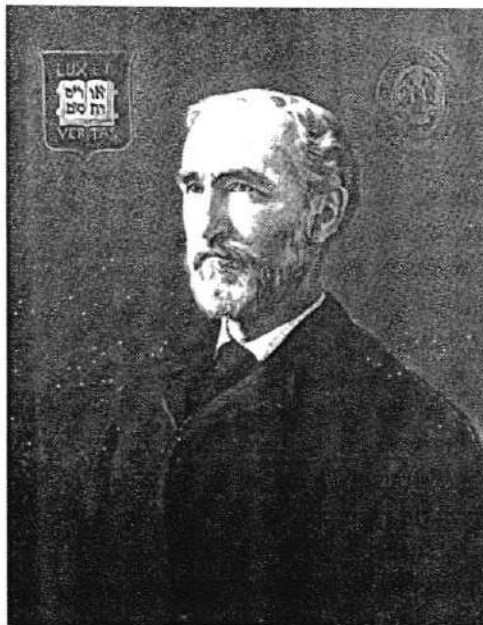
PENDAHULUAN

alam bab-bab sebelumnya, kami telah menekankan bahwa di alam, energi cenderung menurun, sementara entropi cenderung meningkat. Awalnya, orang berpikiran naif mengenai setiap proses atau mesin bahwa membutuhkan energi agar operasi terus berlanjut, dan kita sering mengabaikan energi yang dipakai pada berbagai kegiatan perbaikan, yang merupakan bentuk manajemen entropi. Kita semakin menyadari bahwa entropi merupakan suatu faktor saat kita mempelajari proses-proses kimia yang “seharusnya” berlangsung dengan pertimbangan energi, tetapi tetap membutuhkan semacam katalis atau kondisi khusus lainnya, yang menyiratkan adanya pembatasan geometris yang mengatasi tendensi keacakan alam untuk meningkat. Nilai ΔS adalah perubahan pada variabel keadaan, tetapi lintasannya dapat dimodifikasi oleh beberapa kondisi tertentu, seperti penambahan permukaan katalitik, yang memungkinkan reaktan bertemu sisi-sisi-sisi dan bukan bertumbukan acak pada fase gas. Josiah Willard Gibbs (1839–1903) adalah seorang ilmuwan Amerika terkemuka (Gambar 6.1) yang membuat kemajuan penting dalam termodinamika dengan menerapkan konsep baru “potensial kimia” ($\Delta G/n$) sebagai energi bebas per mol substansi dalam diagram fase dan menerapkannya pada keseimbangan. Pada masa penelitian beliau, hanya beberapa orang memahaminya, tetapi kemudian konsep ini dikembangkan menjadi konsep energi bebas dan sangat mempengaruhi proses pemikiran, pengajaran, dan pemecahan masalah di bidang teknik kimia. Penelitian Gibbs menggunakan bidang yang dahulu disebut matematika tingkat lanjut, tetapi sekarang kita menyebutnya “fisika klasik” arena masa beliau sebelum masa mekanika kuantum. Penelitian Gibbs layak diceritakan terutama karena beliau melakukan penelitiannya di Amerika Serikat saat Perang Sipil AS sedang bergejolak, dan tinggal di wilayah Barat tidak begitu kondusif untuk penelitian, seperti halnya di Eropa pada akhir tahun 1800-an. Namun, Gibbs telah menghabiskan waktu satu tahun, masing-masing di Paris, Berlin, dan Heidelberg, dan telah mengadakan kontak dengan ilmuwan-ilmuwan terkemuka di Eropa. Gibbs juga menjadi penerima gelar PhD pertama di bidang teknik kimia di Amerika Serikat, yang dianugerahkan pada tahun 1863 dari Yale University. Ilmuwan-ilmuwan lain, termasuk Albert Einstein, menganggap Gibbs sebagai pendiri utama termodinamika dan seorang jenius sejati. Hal ini memang membuat kita merendahkan diri saat menyadari bahwa pemikiran murni semacam ini pertama kali dilakukan Gibbs, Boltzmann, dan ilmuwan lainnya tanpa fasilitas “pendukung” yang kita miliki sekarang di “era informasi” meskipun para ilmuwan memang saling mempelajari hasil penelitian ilmuwan lain. Kita memang benar-benar berdiri di atas bahu para raksasa intelektual.

Untuk daftar topik esensial kita, kita akan berfokus pada hasil utama dari Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

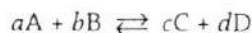
Referensi [1] menyediakan daftar panjang $\Delta G_{T,m}^0$ [1], yang disusun dari nilai $H_{T,m}^0$ dan $S_{T,m}^0$ sehingga kita dapat menghitung nilai $\Delta G_{T,m}^0$ (298) untuk reaksi kimia dengan menggunakan reaksi seimbang dan tabel termodinamika. Kegunaan utama proses ini adalah kita dapat memperoleh konstanta keseimbangan untuk reaksi gas dan konsep untuk gas ini dapat diperluas untuk konsentrasi fase lainnya. Setelah teori Gibbs, kita mendefinisikan konsep yang disebut “potensial kimia.” Dari persamaan HUGA, kita mendapatkan $G = -S dT + V dP$ dan kita menetapkan simbol baru (μ , μ) sebagai $d\mu = \left(\frac{dG}{n} \right) = -\bar{S} dT + \bar{V} dp$ lalu kita



GAMBAR 6.1 Potret Josiah Willard Gibbs (Jr.) (1839–1903) dari Williams Haynes Portrait Collection, Chemical Heritage Foundation Collection. Beliau memperoleh gelar PhD dari Yale (salah satu PhD pertama di Amerika Serikat) dan menjalankan kariernya di sana sebagai profesor fisika matematika.

menetapkan persamaan ini untuk 1 mol dan tanda garis di atas entropi dan volume mengindikasikan nilai per mol. Sekarang, kita membahas keseimbangan pada temperatur tertentu; jadi, saat T konstan, kita mendapatkan $d\mu = \left(\frac{dG}{n}\right) = -\bar{S} dT + \bar{V} dp = 0 + \left(\frac{RT}{P}\right) dP = RT d \ln P$ dan kita dapat menghitung perubahan dalam μ sebagai $\int_1^2 d\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$ sehingga kita mendapatkan $\mu_2(T, P_2) - \mu_1(T, P_1) = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1}\right)$. Kita dapat menggunakan rumus umum ini untuk mereferensikan potensial kimia terhadap kondisi standar, seperti 298°K dan 1 bar.

$\mu(T, P) = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P}{1}\right)$ atau dengan G_{298}^0 nilai $G(T, P) = G_{298}^0(1 \text{ bar}) + RT \ln P$. Buku-buku lama banyak yang distandardisasi pada 1 atm, tetapi buku pegangan baru relatif terhadap 1 bar (1 atm = 1,01325 bar) maka angkanya tidak banyak berbeda dan persamaannya sama. Sekarang, mari kita membahas keseimbangan khas untuk gas. Di sini, kita dapat menggunakan tekanan menurut hukum Dalton.



$$\Delta G = c\mu_c + d\mu_d - a\mu_a - b\mu_b$$

$$\Delta G = c\mu_c^0 + d\mu_d^0 - a\mu_a^0 - b\mu_b^0 + RT[c \ln P_c + d \ln P_d - a \ln P_a - b \ln P_b],$$

tetapi $c \ln P_c = \ln P_c^c$, dst,

$$\Delta G = \Delta G_{298}^0 + RT \ln \left\{ \frac{P_c^c P_d^d}{P_a^a P_b^b} \right\} = \Delta G_{298}^0 + RT \ln K_f \quad \text{dengan} \quad \left\{ \frac{P_c^c P_d^d}{P_a^a P_b^b} \right\}. \quad \text{Perhatikan bahwa } \Delta G = 0 \text{ pada}$$

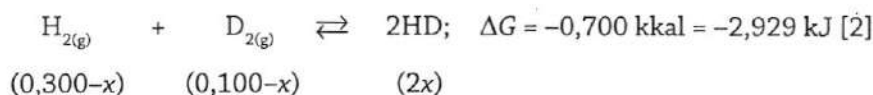
ekuilibrium (keseimbangan) berdasarkan definisi ekuilibrium sebagai keseimbangan antara penurunan energi dan peningkatan entropi. Karena itu, sebagai hasil kondisi keseimbangan, kita mendapatkan

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_f \quad \text{dan} \quad \ln K_f = -\frac{\Delta G_{298}^0}{RT} \quad \text{dan rumus ini menghasilkan} \quad K_f = e^{-\frac{\Delta G_{298}^0}{RT}} = \exp \left[-\frac{\Delta G_{298}^0}{RT} \right].$$

Di sini, kami perlu memberi poin penting mengenai reaksi keseimbangan, reaksi ini bersifat dinamis. Satu konsep yang salah tentang keseimbangan adalah proses berlangsung perlahan dalam satu arah, membentuk konsentrasi, dan berkoagulasi menjadi semacam puding semistabil. Pemikiran ini jauh dari benar; tanda panah ganda (\rightleftharpoons) menunjukkan proses dua arah yang sangat aktif dalam suatu reaksi yang tak pernah berhenti. Spektroskopi modern menunjukkan bahwa bahkan atom H dalam senyawa organik dapat bertukar dengan atom H lain. Jadi, banyak proses terus berlangsung pada senyawa yang tampaknya stabil dan jika terdapat sejenis reaksi tertentu, senyawa sering kali dapat mengubah kembali dirinya sendiri. Reaksi keseimbangan berlangsung dalam dua arah secara konstan meskipun salah satu arah mungkin lebih disukai. Tentu saja, temperatur dapat memengaruhi tingkat keseimbangan di kedua arah.

Contoh 1

Misalkan kita menempatkan 0,300 mol H₂ dan 0,100 mol D₂ dalam bejana 2,00 L pada 25°C.



$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p$, maka $\frac{+2929 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/}^\circ\text{K mol})(298,15^\circ\text{K})}$. Perhatikan bahwa hasil logaritmanya ternyata berupa angka murni setelah semua satuan dicoret sebagaimana mestinya; cara ini merupakan cara yang baik untuk memeriksa satuan. Nilai 1 mol untuk ΔG_{298}^0 didasarkan pada reaksi seimbang untuk 1 mol H₂. Dalam pemikiran kami mengenai kimia fisika yang esensial, kami memilih reaksi ini agar dapat mengilustrasikan beberapa poin penting sekaligus, tetapi jangan sampai kita malah tidak menangkap poin-poinnya. Reaksi ini adalah reaksi pertukaran H dan D. Pada reaksi ini, hanya tumbukan fase gas yang terjadi, yang berarti ada semacam mekanisme mikroskopik dalam operasi meskipun, seperti biasa, termodinamika tidak memberikan informasi tentang mekanisme. Kedua, nilai K_p adalah suatu konstanta, yang berarti ada hubungan tetap antarkonsentrasi. Ketiga, gas-gas berada dalam kontainer yang sama sehingga kita bisa langsung mengonversi tekanan menjadi konsentrasi. Keempat, perhatikan bahwa, seperti yang tertulis, nilai ΔG_{298}^0 negatif. Konsep utama ΔG_{298}^0 adalah nilai ini negatif untuk reaksi yang "cenderung" ke kanan, seperti yang ditulis berdasarkan nilai-nilai keadaan standar, tetapi bukan berarti reaksi ini akan berlangsung sampai sempurna. Nilai ΔG_{298}^0 positif berarti reaksi "cenderung" ke kiri, tetapi bukan berarti reaksi ini tidak akan berlangsung sama sekali. Umumnya, semua reaksi yang memiliki nilai ΔG_{298}^0 negatif akan berlangsung hingga tingkat tertentu, tetapi di sini kita berhadapan dengan kasus $\Delta G_{298}^0 = 0$, yaitu suatu kondisi keseimbangan.

Contoh ini juga memperkenalkan konsep "x" sebagai "koordinat reaksi molar, tingkat reaksi"; x adalah jumlah molar reaksi yang terjadi di sisi kiri dan menghasilkan mol produk di sisi kanan reaksi. Kita akan menggunakan konsep yang sama ketika kita menangani kinetika reaksi. Karena mengingat penekanan kami pada konsep keseimbangan sebagai proses dinamis, kami sebenarnya menangani masalah ini dengan cara yang sama dengan masalah kinetika, tetapi tanpa menyebutkan waktu. Mari kita memecahkan "x."

$$K_p = e^{1,1816} = 3,2596 = \frac{[P_{HD}^2]}{[P_{H_2}][P_{D_2}]} = \frac{\left[n_{HD} \left(\frac{RT}{V} \right) \right]^2}{\left[n_{H_2} \left(\frac{RT}{V} \right) \right] \left[n_{D_2} \left(\frac{RT}{V} \right) \right]} = \frac{(2x)^2}{(0,3-x)(0,1-x)}$$

Perhatikan bahwa tekanan cukup rendah sehingga hukum gas ideal akurat dan faktor-faktor $\left(\frac{RT}{V} \right)$ semua dicoret dalam rumus keseimbangan. Dengan mudah, kita dapat melihat bahwa $(3,2596)(0,03 - 0,4x + x^2) = 4x^2$, yang menghasilkan $0,2271x^2 + 0,400x - 0,030 = 0$ dan dapat diselesaikan dengan menggunakan rumus

kuadrat: $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. Rumus ini menghasilkan $x = \frac{-0,400 \pm \sqrt{(0,400)^2 - 4(0,2271)(-0,03)}}{2(0,2271)}$; akar positifnya adalah $x \approx 0,072$. Dengan demikian, kita mendapatkan bahwa pada keseimbangan: $[H_2] = 0,300 - x = 0,228$, $[D_2] = 0,100 - x = 0,028$, $[HD] = 2x = 0,144$. Menurut perhitungan ini, hampir semua D_2 telah bereaksi dan diubah menjadi HD dengan mencatat bahwa H_2 dapat memberikan dua atom H.

KETERGANTUNGAN SUHU KONSTANTA KESEIMBANGAN

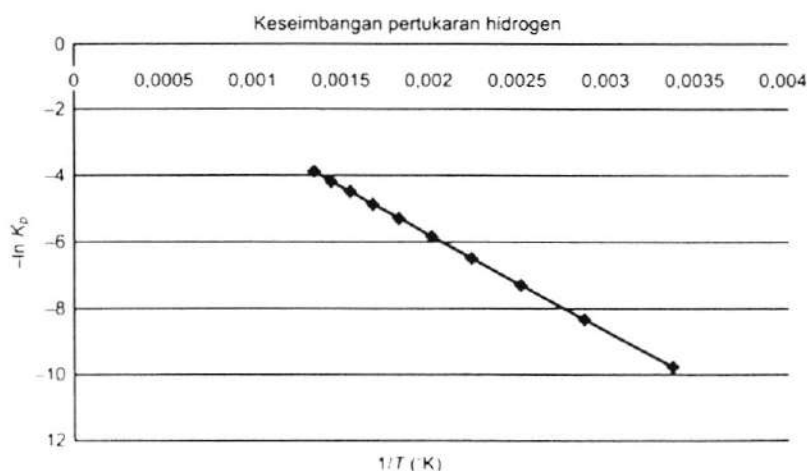
Keseimbangan kadang-kadang dapat digeser untuk meningkatkan hasil produk yang diinginkan. Persamaan kuncinya telah diberikan di atas, yang menunjukkan ketergantungan suhu melalui logaritma.

$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p$ dan dalam contoh ini kita memiliki rumus khusus: $-\ln K_p = \left(\frac{\Delta G_{298}^0}{R} \right) \left(\frac{1}{T(K)} \right)$ sehingga kita dapat menunjukkan plot $\ln(K_p)$ terhadap $(1/T)$ (Gambar 6.2). Kita akan menjumpai sejumlah plot semacam ini dengan sumbu-x menunjukkan temperatur timbal-balik maka kita perlu membahas grafik ini dengan seksama. Jika Anda memperhatikan, suhu terendah akan memberikan nilai koordinat-x terbesar sehingga sisi kanan grafik mengacu pada suhu terendah. Pada plot ini, ditunjukkan sumbu-y merupakan logaritma negatif K_p pada suhu tersebut sehingga nilai K_p memang berbanding terbalik dengan perubahan suhu dalam cara yang sangat linear. Kita mungkin perlu mencatat bahwa rumus ini sejalan dengan prinsip Boltzmann karena

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = \exp \left[-\frac{\Delta G_{298}^0}{RT} \right] = e^{-\left(\frac{E}{RT} \right)}$$

PERSAMAAN van't HOFF

Cara alternatif untuk mempelajari pengaruh suhu pada keseimbangan adalah hasil manipulasi lebih jauh oleh van't Hoff (1852–1911), seorang ahli kimia organik fisika dari Belanda dan pemenang Hadiah Nobel pertama tahun 1901 untuk penelitiannya di bidang larutan encer. Meskipun kami telah menunjukkan suatu metode di atas, yang mungkin memadai ketika ΔG_{298}^0 tersedia, kami memperlihatkan metode tambahan yang lebih rumit ini karena metode ini memberikan hasil grafis yang mirip dengan penyelesaian konstanta laju di Bab 7 dan 8, dan hanya bergantung pada ΔH_{rxn}^0 . Inti latihan ini adalah untuk menekankan kembali bahwa *keseimbangan bersifat dinamis* dan merupakan hasil pertukaran dinamis antara reaksi maju dan reaksi balik. Kita mengawali dengan persamaan yang sama seperti di atas, $\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow \ln K_p$



GAMBAR 6.2 Plot $-\ln(K_p)$ terhadap $(1/T)$ untuk $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ keseimbangan

$$= -(\Delta G_{298}^0/RT). \text{ Kemudian, turunan suhu adalah } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-(-\Delta G^0)}{RT^2} - \left(\frac{1}{RT}\right) \frac{d(\Delta G^0)}{dT} = \frac{+\Delta G^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G^0)}{dT}.$$

Tetapi $dG = -S dT + V dP$ sehingga pada P konstan dalam sebuah reaktor $\left(\frac{\partial G^0}{\partial T}\right)_P = -S^0$. Karena itu, pada 1 atm $\frac{d(\Delta G^0)}{dT} = -\Delta S^0$ sehingga $\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta G^0}{RT^2} - \frac{(-\Delta S^0)}{RT} = \frac{(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT^2} + \frac{\Delta S^0}{RT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} = \frac{d \ln K_p^0}{dT}$.

Persamaan ini $\left[\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}\right]$ hanya membutuhkan nilai ΔH^0 meskipun untuk beberapa kondisi awal, masih diperlukan suatu cara untuk mendapatkan K_p^0 . Persamaan ini dapat dikembangkan lebih lanjut untuk analisis grafis dengan mengintegrasikan turunannya sepanjang rentang suhu.

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0(T) dT}{(RT^2)} \cong \frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln \left[\frac{K_p^0(T_2)}{K_p^0(T_1)}\right].$$

Karena itu, $K_p^0(T_2) = \ln K_p^0(T_1) - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ meskipun persamaan ini mengasumsikan bahwa ΔH^0 konstan pada rentang suhu yang kecil.

Contoh 2

Salah satu reaksi keseimbangan yang paling signifikan dan paling banyak dipelajari di awal abad 20-an adalah sintesis amonia Haber; untuk reaksi ini, Fritz Haber dianugerahi Hadiah Nobel pada tahun 1918. Terlepas dari kenyataan bahwa atmosfer bumi mengandung lebih dari 70% nitrogen, penggunaan sumber N_2 melimpah ini sebagai sumber pupuk sulit dilakukan secara kimia karena N_2 sangat tak reaktif. Berkat sintesis Haber, sepertiga pasokan pangan dunia adalah hasil peningkatan agrikultural akibat penggunaan pupuk nitrogen, seperti NH_4NO_3 , yang dapat disintesis dari NH_3 dalam skala komersial. Haber mungkin dianggap sebagai salah satu penyumbang kebajikan terbesar bagi umat manusia, tetapi motivasi awal pengembangan proses ini karena Jerman membutuhkan cara untuk membuat nitrat untuk mesiu dalam Perang Dunia I. Pada awal tahun 1900-an, nitrat diproduksi dengan mengasamkan "guano" (kotoran burung yang kaya akan senyawa nitrogen), seperti yang ditemukan pada lapisan-lapisan seratus kaki (30 meter) di pulau-pulau lepas pantai Chili, untuk memperoleh asam nitrat dan kemudian nitrat. Namun, akibat berbagai blokade, Jerman tidak bisa mendapatkan guano. Karena itu, sintesis amonia merupakan proses strategis, yang memperpanjang Perang Dunia I, tetapi kemudian menjadi sangat menguntungkan bagi hasil pertanian. Pertimbangan lainnya adalah uang Hadiah Nobel itu sendiri berasal dari pendapatan paten asli yang diberikan kepada Alfred Nobel untuk penemuan tri-nitro-toluena (TNT) stabil; karena itu, pengubahan N_2 atmosfer menjadi nitrat memiliki arti besar bagi umat manusia, baik untuk perang maupun damai.

CRC Handbook edisi ke-90 mencantumkan nilai-nilai untuk NH_3 , yaitu $\Delta H_{f,298}^0 = -45,9$ kJ/mol dan $\Delta G_{298}^0 = -16,4$ kJ/mol. Karena itu, untuk keseimbangan $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, kita dapat menghitung $\Delta G_{298}^0 - RT \ln K_p^0 = 2(-16,4 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 = -32,8$ kJ sehingga kita dapat mengetahui nilai K_{298}^0 .

$$\ln K_{298}^0 = \frac{-32.000 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K})(298,15^\circ\text{K})} = 13,2321; \quad K_{298}^0 = 5,58 \times 10^5 = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

Sekarang, karena kita mungkin ingin memproduksi NH_3 , kita dapat bertanya berapa temperatur yang dapat menggeser keseimbangan sehingga tekanan produk NH_3 yang diinginkan menjadi dua kali lipat (dengan asumsi ΔH^0 tetap mendekati konstan).

$$\ln \left[\frac{K_p^0(T_2)}{K_p^0(298,15)} \right] = \ln \left(\frac{2}{1} \right) = \frac{-\Delta H_{298}^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298,15} \right].$$

Dengan demikian, $\frac{R \ln(2)}{-\Delta H_{298}^0} + \frac{1}{298,15} = \frac{1}{T_x}$ maka kita menemukan bahwa kita hanya memerlukan sedikit kenaikan, yaitu 11° . $\frac{(8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}) \ln(2)}{(-45,900 \text{ J/mol})} + (3,354016435 \times 10^{-3}) = \frac{1}{T_x} \Rightarrow T_x = 309,74^\circ\text{K}$.

Sebenarnya proses ini membutuhkan tabung reaksi yang mampu menahan tekanan yang sangat tinggi dan juga memerlukan katalis. Akhirnya, temperatur di atas 600°K diketahui bekerja paling baik, tetapi kita dapat melihat dari contoh yang terbatas ini bahwa peningkatan suhu akan menggeser keseimbangan ke arah lebih banyak NH_3 . Di sini, kita juga dapat melihat kasus pertama untuk menekankan bahwa kita perlu menangani suhu timbal-balik dengan seksama. Kami menganjurkan kita mengikutkan semua digit yang ada dalam perhitungan semacam ini dan, baru pada akhir perhitungan, kita membulatkannya sampai angka terakhir angka bermakna.

TEKANAN UAP CAIRAN

Konsep energi bebas Gibbs juga dapat digunakan dalam kasus-kasus yang ΔG -nya tidak tampak pada rumus akhir, tetapi ΔG diperlukan untuk menganalisis proses. Satu kasus yang penting adalah tekanan uap cairan. Ada suatu konsep yang aneh, tetapi penting, dalam aplikasi forensik, yaitu pada prinsipnya, semua padatan dan cairan memiliki sedikit tekanan uap. Dalam pengalaman sehari-hari, kita dapat mendekati suatu produk ke hidung kita dan mencium bau samar. Pada kasus-kasus tertentu, seperti granit berpelitir atau bebatuan lain, tekanan uap yang sangat kecil ini tidak tercium oleh deteksi bau manusia, tetapi kita mengetahui bahwa anjing dan hewan-hewan lain dapat mendeteksi bau dengan sensitivitas mungkin lebih dari 1000 kali hidung manusia. Namun, Anda tetap mengatakan granit tidak memiliki tekanan uap dan memang demikian keadaannya untuk padatan, tetapi pada suhu yang membuat padatan meleleh, seperti dalam lava, akan ada tekanan uap. Intinya adalah saat padatan berubah menjadi gas (sublimasi) atau cairan berubah menjadi gas (pendidihan, penguapan), atom/molekul gas secara harfiah akan "melompat meninggalkan" padatan atau cairan. Untuk mendukung diskusi ini, bayangkan ketika air mendidih, sejumlah molekul di permukaan cairan melompat keluar dari wadah. Namun, jika kita mendidihkan air untuk membuat teh, mematikan api, dan membiarkan air menjadi dingin, molekul-molekul gas yang tepat berada di atas permukaan cairan dapat "jatuh" ke dalam cairan karena gerakan acaknya memungkinkan sebagian molekul ini bergerak menuju cairan. Kami telah menjelaskan konsep bahwa perubahan fase dapat dianggap reversibel dalam diskusi kita tentang entropi saat kita mencatat bahwa $dS = dq_{rev}/T$ dan bahwa $\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap}/T_{mp}$. Di sini, kami memperluas konsep tersebut untuk menangani kondisi keseimbangan pada permukaan cairan yang mendidih atau pada permukaan padatan yang menyublim, seperti CO_2 (es kering).

Coba pikirkan kasus pendidihan yang paling umum. Pada equilibrium, $G_{liq} = G_{vap}$ maka $dG_{liq} = dG_{vap}$. Untuk proses pendidihan, variabel yang paling tepat digunakan adalah P dan T , dengan asumsi bahwa ada beberapa persamaan keadaan yang akan menghubungkan P , V , T , dan n . Dengan demikian, kita dapat menghubungkan diferensial umum G ke salah satu persamaan HUGA.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT = V dP - S dT \text{ sehingga kita dapat mencocokkan nilai } dG \text{ cair dan uap. } V_{liq} dP -$$

$S_{liq} dT = V_{vap} dP - S_{vap} dT$, yang menghasilkan $\frac{dP}{dT} = \frac{(S_{vap} - S_{liq})}{(V_{vap} - V_{liq})}$. Recall $(S_{vap} - S_{liq}) = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{bp}}$. Karena itu,

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{bp}(\Delta V_{vap})}$. Di sini, kita membuat pendekatan (yang baik) akibat $V_{liq} \ll V_{vap}$, seperti untuk air, saat

volume cairan kurang dari 19 mL/mol pada 100°C , sementara volume uap sekitar $(373,15/273,15) (22,414 \text{ mL/mol}) = 30620 \text{ mL/mol}$ dengan menggunakan hukum Charles. Karena itu, kita tiba pada rumus yang dikenal dengan persamaan Clapeyron, yang dapat digunakan untuk mempelajari transisi dalam leburan mineral, tetapi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{bp}} (\Delta V_{\text{vap}})} \cong \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{bp}} V_{\text{vap}}}$$

kan yang kita perlukan untuk cairan. Di sini, kita beristirahat sejenak untuk melihat tentang B. P. E. Clapeyron (1799–1864). Beliau adalah seorang insinyur Perancis yang memberi beberapa sumbangan pada termodinamika dan sebenarnya beliau adalah yang mengplot siklus Carnot sebagai diagram PV yang ditunjukkan dalam bab sebelumnya. Yang menarik, Carnot sendiri sebenarnya menggunakan konsep “kalorik” dalam penurunannya, tetapi Clapeyron menempatkan siklus Carnot ke dalam bentuk yang kita lihat dalam buku ini.

Persamaan Clapeyron diperluas ke bentuk yang lebih dapat digunakan oleh fisikawan Jerman R.G Clausius (1822–1888) yang memisahkan diferensial $\frac{dP}{dT}$ dan mengintegrasikan bentuk yang baru menggunakan hukum gas ideal untuk uap pada tekanan rendah (pendekatan yang sangat baik) untuk mendapatkan

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{bp}} \left(\frac{RT}{P} \right)}, \text{ yang dapat disusun-ulang menjadi } \left(\frac{dP}{P} \right) = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \text{ dan kemudian menjadi}$$

$$\ln P = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{dT}{T^2} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} d \left(\frac{1}{T} \right) \text{ karena } d \left(\frac{1}{T} \right) = d(T^{-1}) = -T^{-2} dT \text{ (memang suatu langkah cerdas!).}$$

Secara grafis, rumus ini menghasilkan plot yang mirip dengan kasus konstanta keseimbangan dependensi suhu yang ditunjukkan sebelumnya pada bagian keseimbangan. Kita melihat bahwa kita dapat mengplot logaritma tekanan terhadap temperatur Kelvin timbal balik dan mengetahui kita akan mendapatkan garis lurus dengan kemiringan (*slope*) negatif.

Rumus ini dapat diintegrasikan sebagai $\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \left(\frac{dT}{T^2} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$ maka persamaan kerja akhir kita adalah persamaan Clausius-Clapeyron yang sangat penting

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right].$$

Perhatikan bahwa persamaan yang disebut persamaan Clausius-Clapeyron ini memiliki lima variabel sehingga berapa soal dapat diformulasi untuk pertanyaan kuis; dari segi praktis, persamaan untuk menentukan ΔH_{vap} dari data P dan T sangat berguna jika kita mengetahui ΔH_{vap} .

Pada Tabel 6.1, kita melihat nilai suhu saat tekanan uap pada nilai tertentu. Nilai akhir pada 100 kPa adalah titik didih yang normal karena 1 atm = 101,325 kPa. Tabel ini menunjukkan cara terbaru menyajikan data jenis ini, yang mengungkapkan tekanan uap padatan pada suhu rendah, tetapi tabel semacam ini sering kali hanya memberikan dua titik data untuk P dan T dalam rentang suhu kamar. Lebih lanjut, penggunaan dua titik data hanya akan menghasilkan garis sempurna saat kita mengplot $\ln(P)$ terhadap $(1/T)$. Untuk menunjukkan bahwa pendekatan yang dibuat dalam menurunkan persamaan Clausius-Clapeyron memang bagus, tetapi tidak sempurna, pada Gambar 6.3, kami juga menunjukkan data gaya lama untuk tekanan uap air (H_2O) dalam mmHg dan 1 atm titik didih (lihat Tabel 6.2 [2])

$$\ln(P) = \ln(760) - \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \right) \left(\frac{1}{T(K)} \right) + \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \right) \left(\frac{1}{373,15} \right),$$

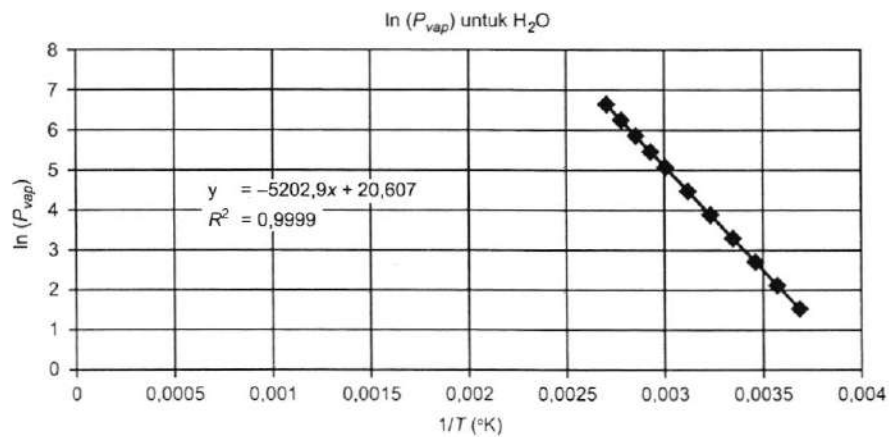
$$\ln(P) = \ln(760) - \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \right) \left(\frac{1}{T(K)} \right) + \left\{ \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \right) \left(\frac{1}{373,15} \right) + \ln(760) \right\},$$

TABEL 6.1
Tekanan Uap Beberapa Cairan pada Berbagai Suhu ($^{\circ}\text{C}$)

Tekanan Uap	CCl_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH	H_2O	C_6H_6
1 Pa	-79,4(s)	-73 _e	-42,8(s)	-60,7(s)	—
10 Pa	-70,8(s)	-56 _e	-26,7(s)	-42,2 (s)	—
100 Pa	-53,5(s)	-34 _e	-8(s)	-20,3 (s)	-40(s)
1 kPa	-24,4(s)	-7 _e	14,2(s)	7,0	-15,1(s)
10 kPa	15,8	29,2	55,9	45,8	20,0
100 kPa (1 bar)	76,2	78,0	117,5	99,6	79,7

Sumber: Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL 2009-2010, pp. 6-72. Dengan izin.

(s) = padatan, e = perkiraan yang diekstrapolasi.



GAMBAR 6.3 Plot $\ln(P_{\text{vap}})$ terhadap $(1/T(K))$ menggunakan tekanan dalam mmHg.

TABEL 6.2
Tekanan Uap Beberapa Cairan pada Berbagai mmHg

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	CCl_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH	H_2O	C_6H_6
0	32,9	12,7	3,5	4,6	25,3
10	56,0	24,2	6,4	9,2	45,2
20	91,0	44,5	11,8	17,5	75,6
30	142,3	78,5	20,1	31,8	120,2
40	214,8	133,7	34,2	55,3	183,6
50	314,4	219,9	56,3	92,5	271,4
60	447,4	350,2	88,3	149,4	390,1
70	621,1	541,1	137,9	233,7	547,4
80	843,3	812,9	202,3	355,1	753,6
90	1122,0	1187,0	292,7	525,8	1016,1
100	1463,0	1693,0	417,0	760,0	1344,3

Sumber: Maron, S.H. and Prutton, C.F., *Principles of Physical Chemistry*, The Macmillan Co., New York, 1958, p. 91. Dengan izin.

au

$$y = mx + b.$$

Tabel 6.2 tidak memberi kita informasi apa pun tentang tekanan uap lima cairan ini di bawah 0°C, tetapi memberi sudut pandang yang lebih terperinci tentang tekanan uap dalam rentang yang mudah disediakan di laboratorium, antara air es dan air mendidih. Data untuk air juga memberikan lebih banyak perincian, relatif terhadap tekanan uap air, yang mungkin diperlukan untuk hukum Dalton, saat suatu gas terkumpul di atas air dan juga memberi kita pemahaman mengenai hubungan antara uap air di udara dan suhu titik

lembun. Plot langsung nilai $\ln(P_{\text{vap}})$ terhadap $(1/T(K))$ menghasilkan kemiringan $-\left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\right) = -5202,9$ dan kita mendapatkan $\Delta H_{\text{vap}} = (5202,9)(8,314 \text{ J/mol}) = 43256,9 \text{ J/mol}$. Nilai yang diberikan di buku *CRC Handbook of Chemistry and Physics* edisi ke-90 adalah 43990 J/mol pada suhu 25°C. Buku panduan ini jelas menunjukkan bahwa nilai ΔH_{vap} tidak konstan, tetapi sedikit bervariasi terhadap suhu. Mari kita periksa nilai tersebut menggunakan dua

nilai dari Tabel 6.2.
$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = \left(\frac{+\Delta H_{\text{vap}}}{R} \right) \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right] \text{ atau } R \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = +\Delta H_{\text{vap}}$$

Perhatikan bahwa kita menggunakan perbedaan suhu dalam °C pada penyebut untuk mengingatkan kita bahwa nilai tersebut adalah perbedaan antara dua suhu dan yang terpenting bahwa ukuran 1°K sama persis dengan ukuran 1°C.

Kita melihat dari plot pada Gambar 6.3 bahwa garis kuadrat-terkecil (*least-square line*) menghasilkan nilai R^2 0,9999, yang menunjukkan garis yang mendekati sempurna. Kita perlu mengomentari kemiringan yang kita dapatkan, yaitu -5202,9 dari persamaan garis terbaik (*best line fit*). Pada persamaan Clausius-Clapeyron, rasio log tekanan akan mencoret satuan apa pun yang digunakan untuk menyatakan tekanan, tapi satuan menjadi membingungkan saat kita memisahkan tekanan dan memindahkan $\ln(760 \text{ mm})$ ke sisi kanan persamaan. Hal ini terjadi saat Anda seharusnya mencoret satuan di persamaan asal sebelum menempatkannya ke dalam bentuk linear. Selain itu, Anda selalu dapat menggunakan rasio tekanan dalam satuan apa pun terhadap tekanan standar dalam satuan yang sama. Pertanyaan tentang satuan muncul di sini karena kita menggunakan 760 mmHg/atm. Argumen logaritma harus berupa angka tanpa satuan.

Nilai ini berada dalam ketidakpastian nilai-nilai lain karena tekanan pada Tabel 6.1 hanya diberikan sampai tiga angka bermakna. Anda akan menemukan bahwa jika Anda memilih dua nilai tertentu untuk tekanan uap air dari Tabel 6.2, Anda mungkin akan mendapat angka-angka yang sedikit berbeda untuk tiap pasang tekanan uap, yang konsisten dengan nilai ΔH_{vap} yang dependen-suhu.

Kita perlu menghafalkan beberapa angka yang berkaitan dengan air karena air sangat penting bagi tubuh kita dan membentuk sekitar 70% permukaan bumi. Sebagai perkiraan kasar, $\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) \cong 44 \text{ kJ/mol} \approx 10,52 \text{ kkal/mol}$. Baru-baru ini, penulis bertemu dengan mahasiswa dari angkatan sebelumnya yang memenangkan

TABEL 6.3
Tekanan Uap I2 (rombik) Padat pada Temperatur °C untuk Tekanan yang Diketahui

P	1 Pa	10 Pa	100 Pa	1 kPa	10 kPa	100 kPa
T, °C	-12,8 _{padat}	9,3 _{padat}	35,9 _{padat}	68,7 _{padat}	108 _{padat}	184,0 _{cair}

Sumber: Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL 2009-2010, pp. 6-72. Dengan izin.

$$T_{\text{leleh, mp}} = 113,7^\circ\text{C} = 386,9^\circ\text{K}, \Delta H_{\text{leleh}} = 15,52 \text{ kJ/mol} = 3,709 \text{ kkal/mol}$$

$$T_{\text{dididih, bp}} = 184,4^\circ\text{C} = 457,6^\circ\text{K}, \Delta H_{\text{dididih}} = 41,57 \text{ kJ/mol} = 9,936 \text{ kkal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{sublimasi}} = \Delta H_{\text{leleh}} + \Delta H_{\text{dididih}} = 15,52 \text{ kJ/mol} + 41,57 \text{ kJ/mol} = 57,09 \text{ kJ/mol} = 13,64 \text{ kkal/mol}$$

taruhan makan malam *steak* dari bosnya ketika ia dengan benar mengutip sifat air dalam suatu diskusi proyek industri; nah, inilah manfaat pendidikan! Sifat air yang disebutkannya adalah ($\Delta H_{\text{vap}}/g$) untuk air dan kita melihat bahwa nilai ini sebagai perkiraan yang baik adalah

$$\left(\frac{43990 \text{ J/mol}}{18,01528 \text{ g/mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ kal}}{4,184 \text{ J}} \right) = 583,6 \approx 584 \text{ kal/g.}$$

Suatu fakta yang terkait dengan hal ini adalah nilai panas peleburan untuk melelehkan es per gram adalah

$$\left(\frac{6010 \text{ J/mol}}{18,01528 \text{ g/mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ kal}}{4,184 \text{ J}} \right) = 79,73 \approx 80 \text{ kal/g.}$$

Untuk memperoleh nilai dalam kalori/kilogram (suatu set campuran satuan), Anda hanya perlu mengalikan dengan 1000, dan kemudian mengalikan dengan 0,4536 kg/lb (453,6 g/lb) untuk mengoversi ke kalori/pound. Meskipun prosedur ini kelihatan mudah, para insinyur kimia selalu bermasalah dengan konversi satuan semacam ini dan tidak memiliki kemewahan mempunyai semua satuan SI. Beberapa tahun yang lalu, suatu proyek Mars Lander rusak karena sebagian program komputer dalam kaki, sementara bagian lain dalam meter. Kita perlu mengetahui satuan SI dan satuan-satuan lain, yang ada dalam kehidupan sehari-hari. Coba pikirkan satuan termal Inggris, yaitu btu.

1 btu \equiv energi panas yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu (sekitar) 1 lb air sebesar 1°F, sementara 1 kal \equiv energi panas yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu 1 gram air sebesar 1°C.

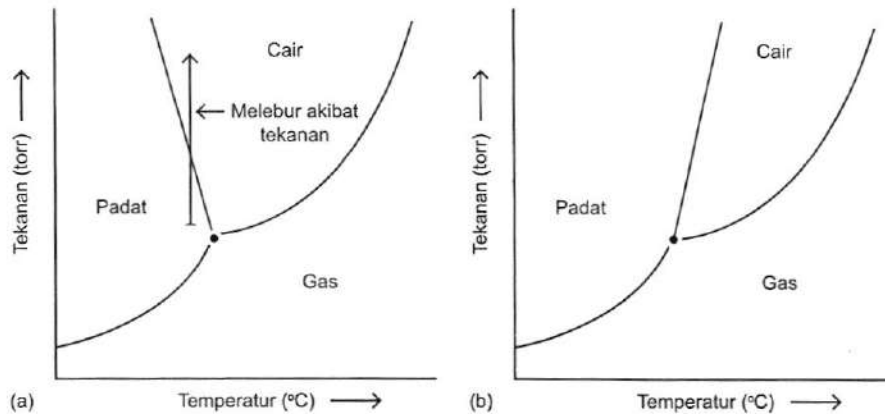
Dalam kalori, 1 btu adalah $(453,6 \text{ g}) \left(\frac{100^\circ\text{C}}{180^\circ\text{F}} \right) (1^\circ\text{F}) = 252 \text{ kal.}$

Secara lisan, "1 btu = 252" (kal), pasti mudah diingat. Dengan menggunakan alat pengingat lain (*a calorie is worth many jewels*, satu kalori bernilai banyak permata), kita juga dapat mengoversi btu ke joule:

$$1 \text{ btu} = 252 \text{ kal} = (252 \text{ kal})(4,184 \text{ J/kal}) = 1054,368 \text{ J.}$$

FASE KESEIMBANGAN

Salah satu kontribusi Gibbs yang paling abadi adalah studi fase. Studi ini sangat penting dalam teknik metalurgi yang banyak mempelajari diagram fase yang rumit dan formulasi alloy. Contoh-contoh lain ada dalam studi yang mempelajari delapan fase air yang sedikit berbeda, semua padat, tetapi tidak sama persis. Padatan lain telah dipelajari secara intensif, seperti alloy litium-aluminium untuk konstruksi pesawat dan perangkat elektronik keadaan padat yang dibentuk dari silikon terkotori. Di sini, kami perlu menyatakan bahwa meskipun fase gas hanya bisa berupa gas dan cairan dapat dengan mudah berubah menjadi campuran larutan homogen, fase padat sering mengandung lebih dari satu struktur kristal, yang struktur-strukturnya berubah seiring perubahan temperatur di bawah titik leburnya. Kita menyerahkan kasus alloy yang sulit ini pada mata kuliah tingkat lanjut dan di sini kita hanya ingin membahas gambaran umum diagram tiga fase keadaan: padat, cair, dan gas. Pada Gambar 6.4, kita melihat diagram fase umum dengan garis batas antara fase-fase dan di sebelah kiri kita melihat diagram yang tak biasa untuk air. Dilihat dari berbagai segi, air merupakan zat yang sangat tidak biasa. Untuk kebanyakan zat, berlaku diagram umum di sebelah kanan yang memiliki garis batas antara padatan dan cairan seperti "bersandar" ke arah sisi temperatur yang lebih tinggi dan kebanyakan zat biasanya mengikuti aturan ini. Banyak bahan bisa "dipres" dari cair menjadi padat pada suhu konstan tertentu dengan memberikan tekanan. Pada diagram fase untuk air, kita melihat situasi yang sangat tidak biasa yaitu pemberian tekanan pada es pada suhu di bawah titik leleh membuat padatan melebur menjadi cairan. Karena itu, gletser bisa "mengalir" seperti sungai karena massanya yang berat memberikan tekanan besar pada setiap hambatan di lintasan gletser, tekanan melebur es menjadi cairan, gletser melewati obyek, dan kemudian air membeku kembali.



GAMBAR 6.4 Skema ilustrasi diagram fase (a) air dibandingkan dengan (b) kebanyakan zat lain yang menunjukkan cara es meleleh di bawah tekanan. Skala diperbesar.

CARA KERJA SELUNCUR ES

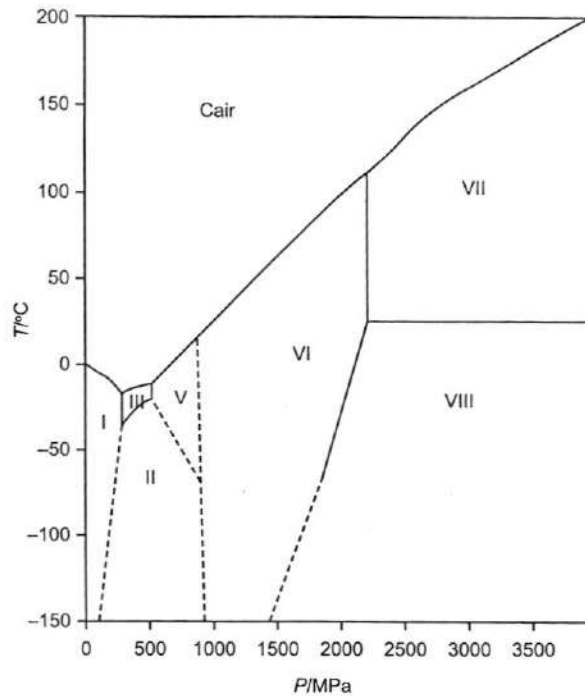
Meskipun seluncur es telah dilakukan di iklim dingin selama berabad-abad, kita bisa bertanya bagaimana cara kerjanya. Secara khusus, permukaan licin lain akan cepat tergores dan berbekas goresan jika kita mencoba meluncur dengan bilah yang berujung tajam dan memiliki permukaan dasar cekung. Kita mengetahui bahwa permukaan gelanggang es memang tergores, tetapi dapat ditutup kembali dengan mudah. Namun, pertanyaan kuncinya adalah bagaimana seorang peluncur dapat meluncur begitu mudah di permukaan? Pada Gambar 6.4, kita melihat bahwa pada suhu konstan, yaitu di bawah titik leleh, adanya peningkatan tekanan akan melelehkan es. Coba pikirkan seorang peluncur wanita mungil dengan berat hanya 80 lb (sekitar 36 kg). Mari kita asumsikan papan luncurnya memiliki lebar 1/8 inci (sekitar 3 mm) dan panjang 8 inci (sekitar 20 cm) sehingga menghasilkan luas permukaan 1 inci². Ketika ia meletakkan berat badannya pada satu kaki, tekanan ini adalah tekanan yang cukup besar, diukur dalam atmosfer. Ternyata, tekanan ini cukup untuk melelehkan es yang berada langsung di bawah bilah dan memberikan pelumasan untuk meluncur dengan mulus!

$$\frac{(80 \text{ lb})}{(8 \text{ in.}) \left(\frac{1}{8} \text{ in.} \right) (14,7 \text{ psi/atm})} \cong 5,44 \text{ atm} = 5,51 \text{ bar}$$

Skema pada Gambar 6.4 hanya kualitatif dan sudah ada studi yang lebih menyeluruh mengenai suhu optimum untuk gelanggang es, bentuk bilah seluncur berpermukaan-cekung, dan diagram fase yang lebih lengkap untuk air, dengan analisis akhir menyimpulkan papan peluncur memang dapat meluncur dan gletser memang dapat mengalir. Jadi, kita mungkin terlalu menyederhanakan peleburan akibat tekanan (*pressure-melting*), tetapi hal ini memang terjadi. Gambar 6.5 menunjukkan diagram fase yang lebih terperinci untuk es dan segmen garis pendek yang membatasi fase cair, air, Es I jelas memanjang ke bawah sampai setidaknya 200 MPa meskipun sumbu-sumbunya dalam posisi terbalik dibanding Gambar 6.4. Kita mengetahui bahwa 200 MPa setara dengan 2000 bar sehingga untuk semua tujuan praktis, peningkatan tekanan akan "melelehkan" Es I pada temperatur tertentu. Bagaimana hal ini dapat terjadi? Anda perlu mengingat bahwa air yang mengumpul dan menjadi padat terutama diikat oleh ikatan-H, yang lebih lemah daripada ikatan kovalen sehingga tekanan jelas dapat memutuskan paling tidak sebagian ikatan-H.

ATURAN FASE GIBBS

Aturan fase Gibbs sangat penting dalam kimia dan teknik metalurgi yang mempelajari banyak fase pada keadaan padat, tetapi materi ini jarang digunakan dalam kimia sintetik. Sebenarnya, tidak mudah mencari



GAMBAR 6.5 Diagram fase yang lebih lengkap untuk air dari *CRC Handbook* Edisi ke-90 (dengan izin). Pada diagram ini, temperatur (T) ada pada sumbu vertikal dan tekanan (P) pada sumbu horizontal. Daerah fokus kita adalah 0-300 MPa, yang menunjukkan suhu leleh menurun dengan meningkatnya tekanan. Karena $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ bar} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$. Karena itu, $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$ dan $200 \text{ MPa} = 2000 \text{ bar}$ sehingga tekanan 5 bar/inci² di bawah bilah seluncur es akan berada pada kemiringan negatif pada garis ini. Dengan jelas, kita dapat melihat bahwa Es I dan cairan air merupakan fase dominan hingga 200 MPa dan -20°C .

contoh sederhana dalam kimia. Meskipun demikian, topik ini termasuk daftar topik esensial kita dalam kimia fisika karena konsep dasar diagram fase dan keseimbangan fase sangat penting untuk dapat memahami sifat-sifat zat. Intinya adalah terdapat persamaan keadaan menyeluruh yang menghubungkan (P, V, T, n) pada sistem tertentu dan keterbatasan laboratorium membuat hampir semua variabel menjadi variabel tetap sehingga pertanyaannya adalah kefleksibelan apa yang masih tersisa dalam sistem pada keseimbangan. Aturan ini menyatakan bahwa jika terdapat " P " fase pada suatu sistem dengan " C " komponen, kondisi ini menghasilkan " F " derajat kebebasan untuk mengatur keseimbangan dan persamaannya adalah

$$F = C - P + 2$$

Jika terdapat C spesies kimia pada setiap fase dari P fase, akan diperlukan $P \times C$ fraksi mol untuk menentukan konsentrasi masing-masing fase. Pada persamaan ini, kita harus menambahkan nilai suhu dan tekanan sehingga jumlah variabel menjadi $PC + 2$, tetapi tidak semua variabel ini independen.

Pada setiap fase ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$), jumlah fraksi mol adalah 1 sehingga derajat kebebasan dikurangi satu pada setiap fase atau terdapat ($-P$) derajat kebebasan.

$$\chi^{\alpha}_1 + \chi^{\alpha}_2 + \chi^{\alpha}_3 + \dots + \chi^{\alpha}_C = 1$$

$$\chi^{\beta}_1 + \chi^{\beta}_2 + \chi^{\beta}_3 + \dots + \chi^{\beta}_C = 1$$

$$\chi^{\gamma}_1 + \chi^{\gamma}_2 + \chi^{\gamma}_3 + \dots + \chi^{\gamma}_C = 1$$

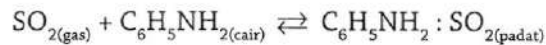
Kemudian, kita melihat bahwa potensial kimia masing-masing komponen sama dalam setiap fase P akibat keseimbangan implisit komponen C sehingga terdapat derajat kebebasan yang juga dikurangi satu yang menghubungkan potensial kimia dalam setiap fase untuk pengurangan $C(P - 1)$ derajat kebebasan.

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \mu_1^\delta = \dots = \mu_1^P \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \mu_2^\delta = \dots = \mu_2^P \\ \hline \mu_C^\alpha &= \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \mu_C^\delta = \dots = \mu_C^P \end{aligned}$$

Dengan demikian, kita dapat menghitung jumlah derajat kebebasan dalam sistem sebagai berikut

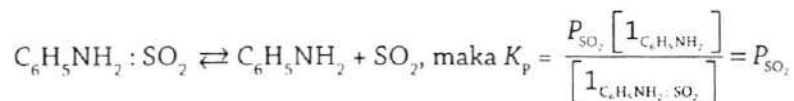
$$F = (PC) + 2 - P - C(P - 1) = C - P + 2$$

Salah satu percobaan laboratorium yang menggambarkan aturan fase Gibbs adalah keseimbangan antara SO_2 dan anilin.



SO_2 adalah gas beracun yang berbahaya bagi selaput lendir; anilin adalah cairan organik berwarna agak coklat yang kompleksnya berupa padatan berwarna oranye cerah. Dengan demikian, $P = 3$ dan $C = 2$ sehingga $F = 2 - 3 + 2 = 1$. Penulis telah melakukan percobaan ini berkali-kali. Labu reaksi harus ditutup rapat karena adanya gas SO_2 yang berbahaya. Dalam mempersiapkan keseimbangan, gas SO_2 digelembungkan menjadi 100 mL anilin dari tabung gas (*lecture bottle*) kecil dan padatan oranye akan mulai muncul. Hal ini harus dilakukan dalam lemari (*hood*) tertutup. Saat ketiga fase tampak dalam labu reaksi, labu ditutup dengan fitting untuk selang yang dihubungkan ke barometer dan labu ditempatkan ke dalam jaket pemanas. Labu reaksi keseimbangan juga harus memiliki fitting termometer sehingga temperatur dapat diukur. Jadi, hanya ada satu derajat kebebasan dan jika jaket pemanas menentukan temperatur keseimbangan, kita hanya perlu mencatat tekanan sistem sebagai derajat kebebasan yang tersisa untuk mengarakterisasi keseimbangan. Percobaan ini juga menggambarkan konvensi lain yang berkaitan dengan "aktivitas" zat murni. Dalam kasus padatan atau cairan murni, kita menggunakan konsep "aktivitas satuan" untuk zat murni karena kita dapat merenungkan apakah "konsentrasi" cairan atau padatan murni? Zat tidak terdapat dalam larutan sehingga terlepas dari jumlah padatan atau cairan yang ada, konsentrasinya "satu." Di sisi lain, tekanan fase gas dapat diukur dalam mol/liter untuk menghubungkannya dengan konsentrasi.

Setelah kompleks oranye terbentuk, kita dapat lebih mudah menuliskan keseimbangan sebagai disosiasi kompleks.



Karena $\Delta G_{\text{rn}}^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln P_{\text{SO}_2}$, plot log natural P_{SO_2} terhadap $\left(\frac{1}{T(K)} \right)$ harus linear dengan kemiringan $\frac{-\Delta G_{\text{rn}}^0}{R}$. Percobaan ini adalah percobaan yang penting, tetapi harus disiasati, karena SO_2 berbahaya dan menyebabkan masalah tambahan dalam hal pembuangan isi labu reaksi.

POIN TRIPLE IODINE

Salah satu teknik forensik tertua adalah analisis sidik jari. Teknik ini berdasarkan prinsip bahwa ujung jari yang relatif bersih mengeluarkan sejumlah kecil asam lemak dan sekresi ringan lain dari kulit jari. Pada kasus sidik jari berminyak dan baru pada permukaan yang bersih, kita cukup menggunakan bubuk karbon (*carbon black*) dengan sikat lembut lalu mengambil sidik jari dengan pita transparan pada bagian yang lengket. Kasus tersebut adalah kasus yang menguntungkan, tetapi forensik sering dihadapkan pada sidik yang membekas sebagian pada permukaan yang kasar, seperti kain atau permukaan keramik yang berpori. Pada kasus-kasus ini, penyempurnaan gambar sidik jari akan membantu pemecahan kasus kejahatan. Pemberian uap iodine

adalah teknik yang sangat tua, yaitu investigator bernapas melalui tabung berisi bahan pengering kalsium karbonat, untuk menghilangkan kelembaban dari napas, lalu udara napas yang kering mengalir melalui kristal iodine sebagai uap pada permukaan sidik jari. Uap iodine akan diserap ke dalam sidik jari dan tampak sebagai gambar ungu gelap. Teknik ini adalah teknik yang sangat tua, yang akhirnya ditinggalkan, karena gambar cenderung memudar setelah beberapa jam. Namun, perkembangan terbaru fotografi digital telah membuat teknik ini kembali aktif digunakan [3]. Khususnya, aspek pemudaran sebenarnya menguntungkan karena gambar iodine yang baru terbentuk pada permukaan yang kasar, seperti kain, hanya dapat dibaca sebagai noda corengan (*smudge*). Cara menyiasatinya adalah dengan membuat foto digital gambar asal, membiarkan hingga iodine memudar, dan membuat foto digital lain tanpa memindahkan sampel. Kemudian, pengurangan digital sederhana dari latar belakang gambar menyisakan hanya gambar iodine. Dengan demikian, pemberian iodine pada sidik jari telah mengalami pembaruan minat dan memiliki penggunaan untuk sidik pada permukaan kasar, termasuk kain yang bercorak.

Bagaimana cara kerja teknik sidik jari iodine? Prinsip dasarnya adalah iodine padat merupakan salah satu dari sedikit zat yang memiliki tekanan uap signifikan dari padatnya dan iodine menyublim langsung dari padat menjadi fase gas. Meskipun laboratorium organik banyak melakukan prosedur pemurnian senyawa volatil dengan sublimasi dalam pistol vakum pada tekanan sangat rendah, karbon dioksida dan iodine adalah dua dari sedikit zat yang menyublim dengan mudah pada tekanan dan suhu kamar. Dengan demikian, teknik penyapuan uap iodine pada permukaan merupakan prosedur "kering" tanpa cairan apa pun, tetapi sejumlah data untuk cairan tetap tersedia [4].

Sekarang, kita sampai pada tipe keseimbangan paling menarik pada diagram fase kualitatif Gambar 6.4, tempat ketiga batas fase keadaan bertemu pada titik yang disebut "titik tripel." Titik tripel adalah titik (P , T) pada diagram fase yang memiliki tiga keseimbangan simultan: padat-cair, padat-gas, dan cair-gas. Meskipun tampak seperti titik lebur (memang mirip), titik tripel sedikit berbeda. Titik tripel untuk air adalah $273,16^\circ\text{K}$, tetapi titik lelehnya lebih rendah $0,0098^\circ$, yang menghasilkan nilai standar $273,15^\circ\text{K}$. Mari kita menggunakan data dari Ref. [5], seperti yang ditunjukkan pada Tabel 6.3. Nilai-nilai ΔH_{fus}^0 dan ΔH_{vap}^0 diberikan sehingga kita dapat menambahkannya untuk memperoleh nilai nilai ΔH_{sub}^0 hipotetis untuk energi yang dibutuhkan oleh satu mol zat untuk berubah dari padat langsung menjadi uap, yaitu suatu proses sublimasi murni tanpa melalui fase cair. Kita semua mungkin pernah melihat "es kering" menyublim saat karbon dioksida padat berubah dari padat langsung menjadi gas dan proses di sini dapat disebut "iodine kering," yang merupakan alasan mengapa pengembangan sidik jari tanpa kekotoran dari cairan sangat bermanfaat. Untuk para investigator forensik di masa depan, kita harus memperhatikan bahwa iodine murni bersifat korosif dan beracun sehingga kita harus menghindari penghirupannya dan penggunaan bola karet (*squeeze bulb*) lebih baik daripada penggunaan mulut saat memberikan uap. Kita dapat menambahkan angka dengan menggunakan prinsip "setelah-dikurang-sebelum" termodinamika meskipun pengukuran nilai ΔH_{sub}^0 ini mungkin sulit. Dengan nilai ΔH_{sub}^0 , kita dapat menghitung suhu hipotetis yaitu suhu saat sublimasi total terjadi menggunakan persamaan Clausius-Clapeyron. Kami perlu memberi satu peringatan di sini yaitu terdapat angka untuk nilai $1/T$ pada perhitungan ini dan kita tidak boleh membulatkan perhitungan hingga akhir karena nilai resiprokal ini sangat kecil dan pembulatan yang terlalu cepat akan menyebabkan galat yang besar. Masalah lain dengan data pada Tabel 6.3 adalah suhu saat tekanan sangat rendah mungkin memiliki ketidakpastian lebih tinggi akibat kesulitan dalam pengukuran tekanan serendah ini, sementara tekanan uap tertinggi padatnya mungkin terkontaminasi oleh interferensi sedikit peleburan dalam percobaan; karena itu, kita memilih titik data pada $68,7^\circ\text{C}$ pada tekanan 1 kPa. Kemudian, kita dapat memecahkan suhu T_{sub} hipotetis.

$$\frac{(8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}) \ln \left(\frac{101.325 \text{ Pa}}{1000 \text{ Pa}} \right)}{(-57,090 \text{ J/mol})} + \left(\frac{1}{(68,7 + 273,15) \text{ K}} \right) = \left(\frac{1}{T_{\text{sub}}} \right), \text{ maka } T_{\text{sub}} = 443,913^\circ\text{K} \text{ yaitu angka}$$

hipotetis saat sublimasi sendiri akan menghasilkan tekanan 1,01325 bar (1 atm). Pada titik tripel, $P_{\text{padat}} = P_{\text{cair}}$ sehingga kita dapat menuliskan

TABEL 6.4
Beberapa Nilai Alfa dan Beta untuk Cairan pada Suhu dalam °C

Senyawa	Suhu (°C)	Alfa (10 ³ /°C)	Beta (10 ⁴ /MPa)	Densitas (g/mL)
H ₂ O	20	0,206	4,591	0,9982
CH ₃ OH	20	1,49	12,14	0,7915
CS ₂	20	1,12	9,38	1,2632
CH ₃ CH ₂ OH	20	1,40	11,19	0,7892
CCl ₄	20	1,14	10,50	1,5844 (pada 25°C)
C ₆ H ₆	25	1,14	9,66	0,8783
C ₈ H ₁₈	25	1,16	12,82	0,7028

$$\ln\left(\frac{P_{\text{tp}}}{101,325}\right) = \left(\frac{-41570 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}}\right) \left[\frac{1}{T_{\text{tp}}}\right] = \left(\frac{-57090 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}}\right) \left[\frac{1}{T_{\text{tp}}} - \frac{1}{443,913^\circ\text{K}}\right]$$

Setelah mencoret nilai R , persamaan ini dapat disusun-ulang untuk mengisolasi nilai T_{tp} .

$T_{\text{tp}} = \frac{(57.090 - 41.570)}{\left(\frac{57.090}{443,9}\right) - \left(\frac{41.570}{457,6}\right)} = 410,95^\circ\text{K}$. Kemudian, kita menggunakan persamaan cairan untuk perhitungan

$$\text{tekanan uap yaitu } \left(\frac{P_{\text{tp}}}{101,325}\right) = \left(\frac{-41.570}{8,314}\right) \left[\left(\frac{1}{410,9}\right) - \left(\frac{1}{457,6}\right)\right] = -1,2322778.$$

Rumus ini menghasilkan 29549,16 Pa untuk P_{tp} , yaitu sama dengan 221,6 mmHg. Dengan perhitungan, kita mendapatkan titik tripel adalah 411°K, 222 mmHg, 411°K, 0,2916 atm, atau 137,8°C, 0,2955 bar. Baik suhu maupun tekanan uap hasil perhitungan kita untuk titik tripel mungkin lebih tinggi daripada yang diduga, tetapi tekanan uap jelas konsisten dengan konsep bahwa tekanan uap yang cukup besar mudah diperoleh untuk perbaikan sidik jari pada suhu kamar. Untuk aplikasi dalam penelitian, kita perlu menggunakan presisi 64 bit sekitar 14 angka bermakna dalam program komputer untuk mendapatkan nilai yang lebih presisi karena adanya penggunaan nilai $1/T$ beberapa kali dan kita meragukan nilai perhitungan berada dalam 5% nilai eksperimental karena meskipun persamaan Clausius-Clapeyron akurat, kita harus membulatkan nilai resiprokal dengan hati-hati. *CRC Handbook* Edisi ke-90 tidak memberikan suhu titik tripel, tetapi perhitungan ini telah mengajar kita tentang titik tripel dan memberikan informasi mengenai tekanan uap sublimasi I_2 relatif terhadap penggunaan baru peningkatan sidik jari dengan uap iodine (lihat Gambar 6.6.)

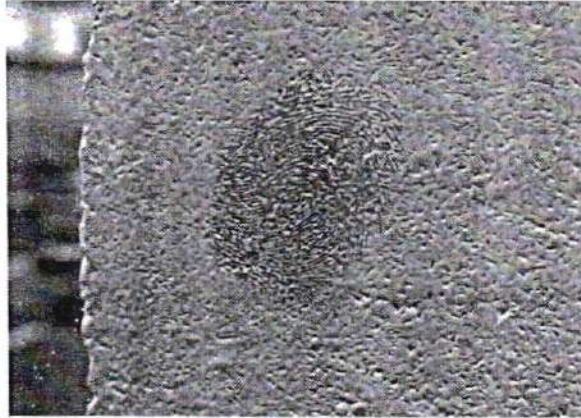
$(C_p - C_v)$ UNTUK CAIRAN DAN PADATAN

Sementara kita membicarakan padatan, cairan, dan gas, kita dapat membahas perbedaan dalam kapasitas panas untuk padatan dan cairan. Sekarang, kita perlu menggunakan beberapa informasi dari kumpulan persamaan HUGA. Bersama dengan itu, kita akan mengulangi kasus untuk gas ideal dan menunjukkan tempat penurunan berubah untuk kasus umum. Kita mulai dengan definisi C_p dan C_v .

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v, \text{ tetapi } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Ingat bahwa

$$\left[\left(dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV\right) \left(\frac{1}{dT}\right)\right] \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$



GAMBAR 6.6 Sidik jari yang diperkuat dengan iodine. (Foto disediakan atas kebaikan Forensics Source 2010.) Terima kasih untuk Eric Schellhorn, direktur pemasaran, dan Floyd Wilson yang mengembangkan sidik pada permukaan kasar sebelah luar sebagai demonstrasi untuk kasus yang sulit, seperti yang diminta. Pemeriksaan seksama mengungkapkan garis-garis sidik yang jelas dan sesuai untuk analisis komputer. Lihat Ref. [3] untuk contoh-contoh lain.

Kemudian,

$$(C_p - C_v) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right].$$

Ingat bahwa untuk gas ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ dan $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{R}{P} \right)_{n=1}$, yang menghasilkan $C_p - C_v = R$. Namun, kali ini kita menggunakan salah satu persamaan HUGA:

$$dU = T dS - P dV \text{ dan } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P.$$

$$(C_p - C_v) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P + P \right] = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right].$$

Rumus ini cukup mudah, tetapi sekarang kita membutuhkan persamaan lain dari kumpulan persamaan HUGA $dA = -SdT - PdV$ dan $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, maka $(C_p - C_v) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

Kita mengetahui bahwa kuantitas-kuantitas ini merupakan hal-hal yang dapat kita ukur di laboratorium, tetapi bukan rumus yang paling sesuai untuk penggunaan rutin. Karena itu, kita membutuhkan rumus umum diferensial volume (dan membuatnya sama dengan nol untuk hubungan yang baru): $dV = 0$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}.$$

Dengan mengalikannya dengan (V^2/V') , kita dapat menyederhanakan rumus ini ke dalam kuantitas yang mudah terukur dan kita mendapatkan

$$(C_p - C_v) = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{V^2}{V^2}\right)}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{TV\alpha^2}{\beta}; \alpha \equiv \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{V}; \beta \equiv \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{V}$$

$$(C_p - C_v) = \frac{TV\alpha^2}{\beta}$$

Persamaan umum ini paling berguna untuk cairan karena $(C_p - C_v)$ biasanya sangat kecil untuk padatan.

Contoh 3

Mari kita menghitung nilai $C_p - C_v$ untuk air pada suhu 20°C . Tantangan soal ini adalah menentukan jenis satuannya. Pertama, kita memerlukan volume molar air pada 20°C dengan menggunakan rapatatan (densitas) pada suhu 20°C yaitu $0,9982063 \text{ g/cm}^3$ dan bobot molekul $18,01528 \text{ g/mol}$, yang menghasilkan $(18,01528 \text{ g/mol} / 0,9982063 \text{ g/cm}^3) = 18,04765 \text{ cm}^3/\text{mol} = 18,04765 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. Gunakan nilai α dan β dari Tabel 6.4.

Perhatikan bahwa $1 \text{ cm}^3 = (0,01 \text{ m})^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ dan kita perlu mengingat bahwa $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$.

$$(C_p - C_v) = \frac{TV\alpha^2}{\beta} = \frac{(293,15^\circ\text{K})(18,04765 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol})(0,206 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C})^2}{(4,591 \times 10^{-4} / 10^6 \text{ Pa})}$$

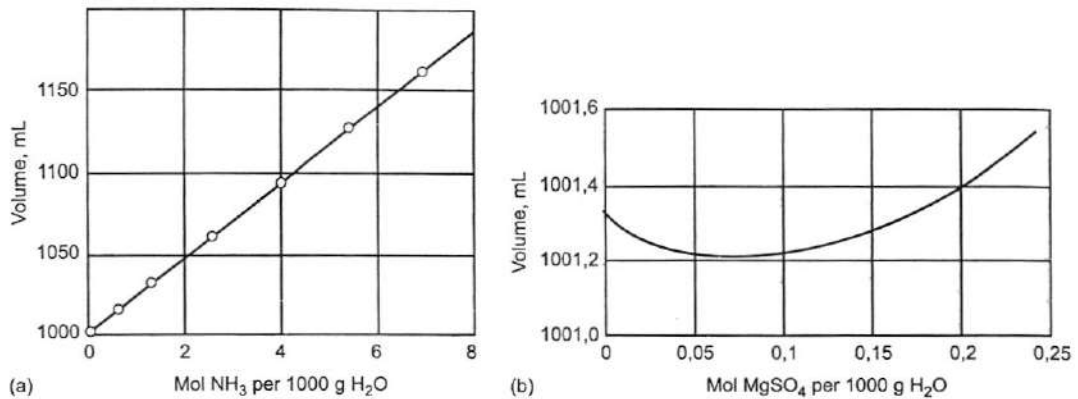
Perhatikan bahwa masalah umum dalam tabel data adalah pangkat 10 bergeser sehingga di sini $[10^3 (^\circ\text{C})^{-1}]$ berarti bahwa angka dalam tabel telah dikalikan dengan 1000 dan satuannya adalah derajat celsius resiprok. Demikian pula, $[10^4 (\text{MPa})^{-1}]$ berarti bahwa angka di dalam tabel telah dikalikan dengan 10^4 dan satuannya adalah megapascal resiprok. Kami juga membalik pascal resiprok menjadi m^2/N pada penyebut persamaan. Dengan demikian, kita mendapatkan bahwa

$$(C_p - C_v) = \frac{TV\alpha^2}{\beta} = 0,489032 \text{ Nm/mol}^\circ\text{K} = 0,489032 \text{ J/mol}^\circ\text{K} = 0,116882 \text{ kal/mol}^\circ\text{K}.$$

Meskipun nilai ini kecil dibandingkan dengan $R = 8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K} = 1,987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$, bukan berarti nilai ini kecil sehingga C_p dan C_v jelas berbeda untuk air cair. Kita mengerjakan soal ini sebagai latihan yang menunjukkan penggunaan dua persamaan HUGA dan penerapan satuan yang menarik. Topik ini merupakan salah satu topik yang biasanya diberikan dalam mata kuliah pascasarjana dalam bidang termodinamika, tetapi dalam pendekatan kami yang hanya mencakup beberapa topik, kami telah menunjukkan penerapan beberapa persamaan HUGA dan beberapa persamaan lain nanti. Pengetahuan persamaan HUGA dan bagaimana menggunakannya adalah kurang-lebih setengah dari keseluruhan termodinamika.

SISTEM TERBUKA: PERSAMAAN GIBBS-DUHEM UNTUK VOLUME MOLAL PARSIAL

Hubungan yang akan kami jelaskan adalah karya Pierre Duhem (1861–1916), seorang ahli fisika Perancis yang menerjemahkan karya Gibbs ke dalam bahasa Perancis dan beliau sendiri adalah seorang penulis produktif dalam studi termodinamika. Sejauh ini, aplikasi termodinamika (kecuali untuk sintesis amonia *on-stream* [skala produksi] yang dibahas di atas) digunakan untuk sistem tertutup, yaitu ketika kita dapat menutup "sistem" dengan suatu batasan dan memisahkannya dari "lingkungan." Sejumlah besar aplikasi sintetik dalam teknik kimia dilangsungkan dengan pemrosesan *on-stream* dan bukan dalam reaktor *batch* (kelompok kecil), yaitu suatu sistem yang memroses aliran kontinu reaktan dan produk mengalir dari sejenis wadah reaksi secara kontinu. Sementara kebanyakan sintesis laboratorium dilakukan dalam *batch*, terdapat juga fenomena statik, yang tergantung pada penambahan satu reagen dengan jumlah sembarang yang



GAMBAR 6.7 (a) Volume total larutan amonia-air. (B) Volume larutan MgSO₄ dalam air. (Dari Lewis, G.N. and Randall, M., *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York; Barrow, G.A., *Physical Chemistry*, 5th Edn., McGraw-Hill, New York, 1988. Dengan izin.)

kemudian memengaruhi reagen lain. Karena penekanan kami pada hal-hal yang esensial, kami (sekali lagi) membatasi pembahasan kami di sini pada penyelesaian biner. Kita harus berhenti sejenak untuk menghargai bahwa penyelesaian ini sangat homogen. Setelah pelarutan terjadi, larutan sejati pada dasarnya terbebas dari pengendapan zat terlarut karena gravitasi. Jika molekul seperti blok kayu, kita bisa membayangkan bahwa volume total larutan merupakan jumlah volume dua komponen, pelarut (solut) dan zat terlarut (solven). Pada Gambar 6.7a [6], kita melihat suatu kondisi saat molekul amonia terlarut dalam air. Dalam kasus ini, volume total adalah jumlah molekul air dan molekul amonia. Perhatikan bahwa dalam kasus ini baik molekul air maupun amonia bersifat netral sehingga efek volume relatif bebas interaksi listrik meskipun terdapat interaksi kimia dalam bentuk keseimbangan,

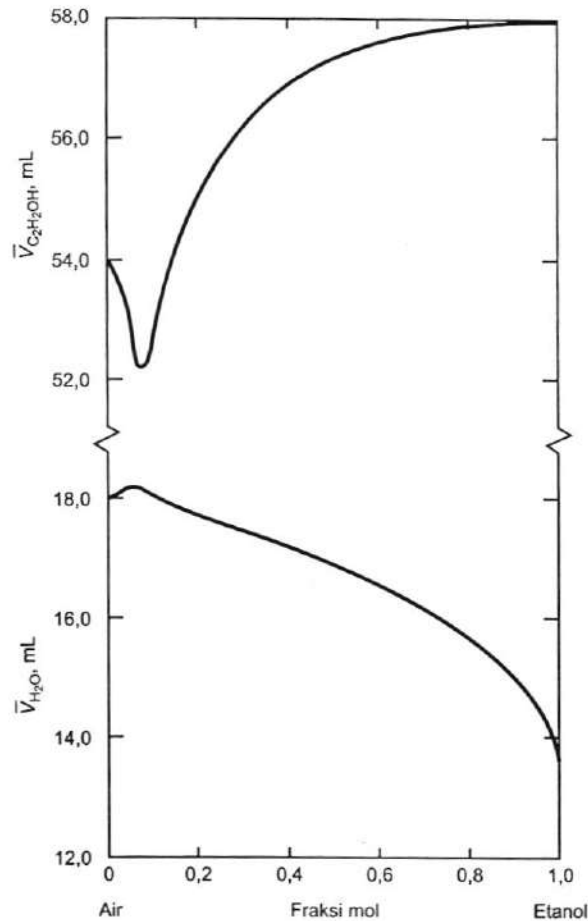


Dari mata kuliah kimia lain, kita mengetahui bahwa

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \cong 1,8 \times 10^{-5},$$

jadi, sebenarnya hanya ada sejumlah kecil ion bermuatan dalam larutan basa lemah ini. Molekul air dan amonia sama-sama bersifat polar, dan bahkan momen dipolnya pun berdekatan, yaitu $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \cong 1,85 \text{ D}$ dan $\mu_{\text{NH}_3} \cong 1,47 \text{ D}$, sehingga teori jumlah-blok berlaku dengan sempurna. Dipol 1 unit Debye ($1 d$) didefinisikan sebagai vektor listrik akibat pemisahan muatan $(+1)(-1)$ unit elektron dengan jarak 1 \AA . Jadi, $1 d = 10^{-18}$ statcoul cm atau 10^{-10} esu angstrom, satuan non-SI. Kita akan membahas momen dipol lebih mendalam pada bab berikutnya, tetapi Anda mungkin sudah pernah menjumpai momen dipol dalam kimia organik. Pada Gambar 6.7b [6], kita melihat situasi yang sedikit berbeda dan aneh saat MgSO₄ dilarutkan dalam air. Volume larutan "menyusut" pada larutan encer. Hal ini diyakini akibat daya tarik momen dipol air terhadap spesies bermuatan Mg²⁺ dan [SO₄]²⁻, yang menyebabkan terbentuknya kemasakan ion yang bersifat "menarik," setidaknya pada kulit solven utama (primary solvent shell). Pada akhirnya, volume akan meningkat saat lebih banyak MgSO₄ ditambahkan pada jumlah air yang tetap (1000 g H₂O).

Pada Gambar 6.8 [6], kita melihat situasi yang sangat menarik yaitu molekul etanol yang terlarut dalam air memiliki satu bagian molekul berupa alkana alifatik hidrofobik dan juga ujung -OH polar pada molekul. Dengan demikian, secara simultan etanol dapat mengusir molekul air dari bagian alifatik molekul dan, pada saat yang sama, ikut serta dalam interaksi ikatan-H dengan molekul air. Karena itu, kita melihat bahwa dalam suatu "sistem terbuka," yaitu saat solut dalam berbagai jumlah ditambahkan pada air dalam jumlah yang tetap, beberapa interaksi yang rumit dapat dan memang terjadi. Studi tentang efek-efek konsentrasi ini membentuk satu istilah yang cukup baru "molal (m)" yaitu saat konsentrasi mol solut terlarut dalam tepat 1000 g solven (sering kali air). Dalam praktik, kita biasanya ingin mengetahui berapa banyak solut yang



GAMBAR 6.8 Volume molal parsial air dan etanol. (Dari Lewis, G.N. dan Randall, M., *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York; Barrow, G.A., *Physical Chemistry*, 5th Edn, McGraw-Hill, New York, 1988. Dengan izin.)

terdapat dalam satu liter larutan, dan mengabaikan keseluruhan jumlah solven (air) yang besar sehingga konsentrasi molar (M) sangat diperlukan. Ketika kita sedang mempelajari interaksi solven, kita mengetahui bahwa volume total larutan dapat bervariasi bersama perubahan jumlah zat terlarut sehingga konsentrasi molal (m) relatif terhadap jumlah solven yang tetap (1000 g). $1 \text{ M} \equiv \text{mol solut dalam } 1 \text{ L larutan}$, tetapi $1 \text{ m} \equiv \text{mol solut dalam } 1000 \text{ g solven}$.

Mari kita cermati asumsi naif bahwa volume total larutan adalah jumlah volume solven dan solut. Berdasarkan apa yang kita harapkan dari penalaran umum penambahan blok kayu, kita menduga bahwa $V_{\text{tot}} = V_1 n_1 + V_2 n_2 = \left(\frac{\partial V_1}{\partial n_1} \right) n_1 + \left(\frac{\partial V_2}{\partial n_2} \right) n_2$. Hal ini berarti bahwa kita mengasumsikan bahwa $dV = \left(\frac{\partial V_1}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial V_2}{\partial n_2} \right) dn_2$, tetapi, $dV = V_1 dn_1 + n_1 dV_1 + V_2 dn_2 + n_2 dV_2$. Berdasarkan hubungan Gibbs-Duhem, rumus ini hanya bisa berlaku jika $n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0$. Meskipun contoh ini hanya sebuah contoh yang terbatas untuk efek volume pada sistem terbuka, konsep Gibbs-Duhem dapat diterapkan pada sifat-sifat lain, seperti potensial kimia. Apa artinya? Sebagai mahasiswa, penulis tidak mengerti teori ini, tetapi secara bertahap penulis mulai memahami teori ini dalam arti sebagai berikut:

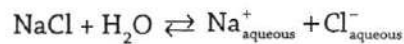
Jika Anda ingin percaya bahwa suatu sifat kimia hanyalah jumlah dari bagian-bagiannya, Anda harus membiarkan sifat tersebut menyesuaikan terhadap keberadaan komponen-komponen lain!

Hal yang tampak aneh ini, jika kita melihat dari pengalaman biasa, adalah akibat sifat mikroskopik dunia molekuler, sama seperti hukum Dalton untuk tekanan parsial perlu dilihat dari segi atom/molekul yang sangat kecil, yang dapat saling bertautan dan tampaknya menempati volume yang sama. Lagi pula, berapakah

molaritas (M) air jika kita memiliki 1 L air saja? Pada kebanyakan situasi laboratorium, konsentrasi solut ada dalam rentang 0,01 M atau lebih rendah sehingga kita cenderung mengabaikan solvenya. Namun, berdasarkan definisi molaritas (M), kita dapat menuliskan:

$$(1000 \text{ g H}_2\text{O/L}) / (18,01528 \text{ g/mol}) = 55,508 \text{ M}$$

Molaritas ini biasanya diabaikan ketika kita berhadapan dengan larutan air ion anorganik, tetapi jika Anda pikirkan, larutan garam sederhana pun melibatkan setidaknya satu kulit solven di sekitar setiap ion sebagai "ion berair," tetapi jumlah ini adalah jumlah air yang kecil sehingga masih menyisakan konsentrasi air yang besar yang sanggup melarutkan lebih banyak solut atau solut lain.



Contoh 4

Meskipun larutan amonia memiliki volume sesuai yang kita duga berdasarkan penalaran umum, mari kita melihat kasus berikutnya yang lebih rumit, yaitu NaCl yang dilarutkan dalam air. Dengan 1000 g air, kita dapat melarutkan berbagai jumlah NaCl dalam solven ini dan sekarang kita sudah mengetahui bahwa air bersifat cukup polar dengan momen dipol 1,8546 debye [5] sehingga ujung negatif (pasangan menyendiri O) molekul air akan tertarik ke ion Na^+ dan ujung positif dipol air (atom-H) akan tertarik ke ion Cl^- . Orde jangka-pendek (short range order) yang terinduksi pada ikatan-H lapisan kedua molekul air di sekitar ion terlarut mungkin akan memberi efek. Selain itu, mungkin akan ada sedikit tolakan jangka-panjang antarion dengan muatan yang sama, tetapi efek ini sangat kecil dalam larutan encer. Dengan demikian, kita menyadari bahwa ada efek listrik dalam larutan, seperti adanya ikatan-H dalam larutan berair. Misalkan pengukuran laboratorium seksama volume total 1000 g air dan berbagai mol (m) solut NaCl dapat dicocokkan ke dalam polinomial m NaCl [7]

$$V_{\text{tot}} = 1003,00 + 16,62m + 1,77m^3 + 0,12m^2.$$

maka "volume molal parsial" NaCl akan mudah dihitung dalam suku-suku konsentrasi molal:

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} = \left[\frac{\partial V_{\text{tot}}}{\partial m} \right] = \left[16,62 + \left(\frac{3}{2} \right) (1,77)m^2 + 2(0,12)m \right] (\text{mL/mol}).$$

Dengan demikian, kita dapat memperoleh diferensial konsentrasi NaCl sebagai:

$$d\bar{V}_{\text{NaCl}} = \left[\left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{3}{2} \right) (1,77)m^2 + 2(0,12) \right] dm,$$

tetapi bagaimana dengan volume molal parsial air yang dipengaruhi oleh ion yang bermuatan?

Persamaan Gibbs-Duhem memberi kita persamaan lain yang memungkinkan volume molal parsial air bervariasi seiring perubahan konsentrasi NaCl menggunakan $n_{\text{H}_2\text{O}} d\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaCl}} d\bar{V}_{\text{NaCl}} = 0$.

Kita dapat menggunakan densitas air pada suhu 25°C yaitu 0,9970480 g/cm³ dan bobot molekul 18,01528 g/mol untuk menghitung volume molar air pada suhu 25°C:

$$(18,01528 \text{ g/mol})(0,9970480 \text{ g/cm}^3) = 18,06862 \text{ cm}^3/\text{mol} = \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^0.$$

Kemudian, kita dapat mengintegrasikan persamaan Gibbs-Duhem untuk mendapatkan volume molal parsial air.

$$\int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} d\bar{V}_1 = \left(\frac{-1}{n_1} \right) \int_0^m n_2 d\bar{V}_2, \text{ maka } \int_{18,06862}^{\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}} d\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{-1}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \int_0^m m \left[\left(\frac{3}{4} \right) (1,77)m^2 + 2(0,12) \right] dm.$$

persamaan ini memang terlihat rumit, tetapi coba lakukan saja integral ini suku demi suku dan masukkan

angka-angkanya. $\bar{V}_{H_2O} - 18,06862 \text{ mL/mol} = \frac{\left(\left(\frac{3}{4} \right) (1,77) \left(\frac{2}{3} \right) m^{\frac{3}{2}} + 2(0,12)m^2 \left(\frac{1}{2} \right) \right)}{-\left(\frac{1000 \text{ g}}{18,01528 \text{ g/mol}} \right)} \Bigg|_0^m$, bagian ini adalah sisi

kanan persamaan yang akan dievaluasi antara limit 0 dan m untuk penanganan umum setiap konsentrasi molal NaCl. Jika kita memindahkan volume air murni ke sisi kanan dan secara seksama mengevaluasi rumus

ini pada batas atas m dan batas bawah 0, kita akan mendapatkan $\bar{V}_{H_2O} = 18,06862 - \left[\frac{\left(\frac{1,77}{2} \right) m^{\frac{3}{2}} + 0,12m^2}{55,50844} \right]$

dalam cm^3/mol). Perhatikan bahwa volume molal parsial air biasanya menyusut seiring meningkatnya molal NaCl.

Jika kita menggabungkan hasil-hasil ini dan membulatkannya ke jumlah angka bermakna yang lebih sedikit dengan mengingat batas angka bermakna pada polinomial asal, kita (akhirnya) akan mendapatkan:

$$\bar{V}_{H_2O} = 18,069 - 0,0159m^{\frac{3}{2}} - 0,00216m^2 \text{ dan } \bar{V}_{NaCl} = 16,62 + 2,66m^{\frac{1}{2}} + 0,24m^2.$$

Selain sebagai contoh perhitungan yang agak rumit, apa makna perhitungan ini? Pertama, perhitungan ini berarti bahwa interaksi elektrik dalam larutan menyebabkan perbedaan dengan perhitungan volume total molal-blok yang biasa pada larutan. Hal ini adalah peringatan bahwa pada skala molekuler, efek elektrik menjadi penting dalam cairan. Kedua, perhatikan bahwa volume molal parsial solut NaCl akan bertambah besar seiring meningkatnya "m" karena partikel bermuatan dibawa masuk ke dalam larutan. Di sisi lain, volume molal parsial air menurun seiring bertambah banyaknya ion bermuatan dalam larutan; molar air "menyusut" saat NaCl bertambah. Ketiga, kita dapat menghitung volume total larutan dengan menggunakan mol air dan mol NaCl, yaitu dengan mengalikan mol dengan rumus yang kita peroleh untuk nilai "m" tertentu. Penggunaan persamaan Gibbs-Duhem memungkinkan kita mempertahankan konsep naif kita bahwa cukup dengan mengalikan rumus volume molar dengan jumlah mol dan menembahkannya, kita dapat memperoleh volume total. Studi perilaku larutan semacam ini merupakan area riset yang luas sekarang ini meskipun pendekatan menggunakan simulasi komputer yang besar serta rumit dan bukan contoh yang relatif sederhana, seperti yang kami tunjukkan untuk larutan biner.

POTENSIAL KIMIA UNTUK SISTEM TERBUKA

Dalam sejarah, salah satu kontribusi utama J. W. Gibbs untuk perkembangan termodinamika adalah perluasan rumus $G = H - TS$ untuk sistem terbuka. Perluasan ini merupakan pemikiran penting untuk proses aliran-stream yang dijumpai insinyur kimia. Kami telah memperkenalkan konsep potensial kimia, $\mu_i = (G_i/n_i)$ dalam dua aplikasi sebelumnya dalam bab ini, pertama dalam penanganan spesies gas $\mu(T, P) = \mu^0 + RT \ln P$, dan sekali lagi pada pembahasan aturan fase Gibbs. Sejauh ini, penanganan tersebut hanya mengacu pada sistem tertutup dan μ_i hanya tampak seperti cara lain mengekspresikan nilai G_i per mol. Namun, pada sistem terbuka, kita dapat mengikutsertakan perubahan mol zat tertentu dalam perubahan G_i dalam ukuran molal parsial dengan menggunakan rumus umum.

$$dG = -S dT + V dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{2, \dots}} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{1, \dots}} dn_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_3} \right)_{T, P, n_{1, 2, \dots}} dn_3 + \dots$$

Rumus ini menunjukkan bahwa perubahan pada G tergantung pada jumlah mol masing-masing komponen yang berubah-ubah.

Dengan demikian, kita mendapatkan $dG = -S dT + V dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$ untuk rumus terbuka.

Rumus ini dapat memberikan efek yang berjangkauan jauh pada analisis proses *on-stream*, tetapi di sini kami hanya akan menunjukkan implikasinya dan menyerahkan penanganan lebih lanjut pada buku-buku teknik. Ingat bahwa

$$A \equiv U - TS = U + (PV - PV) - TS = H - TS - PV = G - PV$$

Dengan demikian, $dA = dG - P dV - V dP = \left[-S dT + V dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \right] - P dV - V dP$. Kemudian,

$dA = -S dT - P dV + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$. Dengan menggunakan $H = G + TS$, kita mendapatkan bahwa

$dH = T dS + V dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$ dan dengan menggunakan $U = H - PV$, kita mendapatkan $dG =$

$-S dT + V dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$. Pada masing-masing kasus, suku-suku $\left[\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \right]$ menyertai

variabel keadaan dalam suatu sistem terbuka. Rumus ini dapat diinterpretasi-ulang untuk memahami bahwa suku-suku ini merupakan bagian dari diferensial masing-masing variabel keadaan. Namun, hal yang sangat

menarik adalah $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$ pada setiap kasus! Kita juga dapat menuliskan kasus umum diferensial

total pada setiap kasus untuk H , U , G , dan A sebagai berikut:

$$dH = T dS + V dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad dU = T dS + P dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad \text{dan} \quad dA = -S dT - P dV + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

Dengan membandingkan diferensial total terhadap persamaan turunan dalam suku-suku $\sum_i \mu_i dn_i$, kita

mendapatkan bahwa $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$. Sekarang, persamaan dasar

untuk sistem terbuka dimodifikasi untuk memungkinkan perubahan mol spesies yang terlibat:

$$dH = T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dU = T dS + P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA = -S dT + P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Untuk menekankan konsep ini, kami katakan lagi bahwa pada setiap kasus kita memiliki $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

yang menunjukkan betapa pentingnya potensial kimia dalam analisis sistem terbuka dan signifikansi kontribusi Gibbs. Namun, kami menyerahkan aplikasi potensial kimia lebih lanjut pada buku-buku teknik. Kami membatasi penerapan "esensial" pada proses *batch* tertutup ukuran *bench* (ukuran laboratorium) yang digunakan ahli kimia.

Penjelasan ini mengakhiri kajian kami tentang semua hal yang berlabel nama Gibbs dan hal yang mencakup pengenalan konsep apa yang terjadi "dalam larutan". Penanganan yang lebih modern membutuhkan perhitungan kuantum yang mendalam [8] dan penggunaan termodinamika statistika, yang akan kami kenalkan di bab berikutnya. Namun, di tangan ilmuwan berbakat [9], metode automaton selular sederhana pun menghasilkan wawasan yang penting.

MODELAN CAIRAN

Meskipun tersedia karakterisasi air cair yang lebih baru [10] dari perhitungan mekanika kuantum intensif, kita dapat sekilas melihat pada aplikasi pendekatan automata selular yang sederhana, tetapi penting. Pada prinsipnya, kita harus menangani mekanika kuantum interior inti, struktur elektron, dan interaksi jangka panjang pada skala statistik yang merata-rakan seluruh kuantitas mol, tetapi terdapat beberapa penanganan yang lebih sederhana. Salah satu metode ini disebut dinamika molekular, yang menggunakan model "tinker toy" (mainan bongkar-rakit) kaku untuk molekul, dan dinamika klasik ($f = ma$) yang menggunakan pencipta angka pseudoacak untuk menggerakkan model molekular. Pendekatan ini telah berhasil menyimulasikan beberapa aspek reaksi biokimia yang rumit dan sangat banyak digunakan dalam simulasi biologis [11]. Metode yang lebih sederhana lagi disebut metode automata selular (CA, *cellular automata*), yang menggunakan kekisi tetangga sel yang ditempatkan pada permukaan torus besar (donat) untuk menyimulasikan daerah kuasi-finit (terbatas) cairan. Kemudian, metode ini menggunakan aturan probabilitas sederhana untuk membuat keputusan mengenai pergerakan molekular dengan pencipta angka pseudoacak sebagai pengarahnya. Ilmu yang membuat urutan angka yang benar-benar acak sendiri merupakan suatu masalah. Metode yang tampaknya sangat mudah (yang tidak benar-benar acak dan sebenarnya akhirnya berulang) adalah mengambil delapan digit bilangan bulat secara sembarang, mengkuadratkannya, dan mengambil digit tengah dari jawabannya (digit 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, dan 11). Kemudian, angka tersebut dibagi dengan 100.000.000 untuk mendapatkan nilai desimal antara 0 dan 1, untuk digunakan sebagai probabilitas, yaitu "0 = tidak" dan "1 = ya." Sebenarnya, ada bidang khusus dalam matematika untuk menciptakan urutan angka yang benar-benar acak. Anda melihat bahwa kelemahan utama dalam contoh sederhana yang kami berikan adalah wawasan tergantung pada angka "bibit" pertama yang kita gunakan dan jika kita memulai dua urutan dengan bit yang sama, kita akan mendapat urutan yang sama, padahal pendekatan yang digunakan acak.

Dalam model yang dikembangkan oleh Kier dan Chang [5,12–14], kekisi persegi dibungkuskan pada bentuk torus dan probabilitas dihitung hanya untuk dua parameter (Gambar 6.9). Pertama, ada "Penggabungan parameter," $J(A,B)$, yang mendefinisikan kecenderungan pergerakan spesies A menuju atau menjauhi spesies B ketika keduanya dipisahkan oleh sel kosong. $J > 1$ menyimulasikan tarikan dan $J < 1$ menyimulasikan tolakan. Untuk $J = 1$, A tidak bisa bergerak sama sekali. Kedua, ada Probabilitas Putus, P_{AB} , yang menentukan probabilitas spesies yang berada di sebelah spesies B akan putus dari B; probabilitas ini adalah ukuran "kelengketan" dua spesies. Jika $P_{AB} = 0$, spesies tidak akan terpisah, sementara jika $P_{AB} = 1$, tidak ada kecenderungan A tetap berada di sebelah B. Ketika spesies A, B, C, dan D berpotensi saling bersebelahan satu sama lain, "probabilitas kelengketan" diberikan oleh hasil kali probabilitas pasangan, yaitu P_{AB} , P_{AC} , dan P_{AD} . Jika A dikelilingi oleh empat spesies, A tidak dapat bergerak. Meskipun tampak sederhana dan arbitrer, aturan-aturan ini menggabungkan pengetahuan kimia yang diperoleh dari berbagai sumber lain dan sebenarnya merupakan hasil pemikiran yang seksama. Kier dan Chang [5] mengembangkan aturan gabungan untuk menyimulasikan molekul air, dan kekisi persegi dengan empat tetangga yang mungkin tampak seperti menggambarkan, dengan probabilitas, kemungkinan kekisi kuasi-berlian bergetar yang dapat dibentuk oleh keempat ikatan air dengan atom-atom tetangga menggunakan ikatan-H. Aturan gabungannya adalah

$$\log J = -1,5P_B + 0,6 \quad \text{dengan } T = 100P_B$$

Pendekatan cerdas yang terakhir, mereka mendefinisikan suhu sebagai analog energi yang terkait dengan probabilitas sambung/putus. Postulasi persamaan-persamaan ini membutuhkan kreativitas ilmiah, tetapi mereka melakukannya berdasarkan pengalaman dan penalaran fisika dalam cara analog. Apa hasilnya?

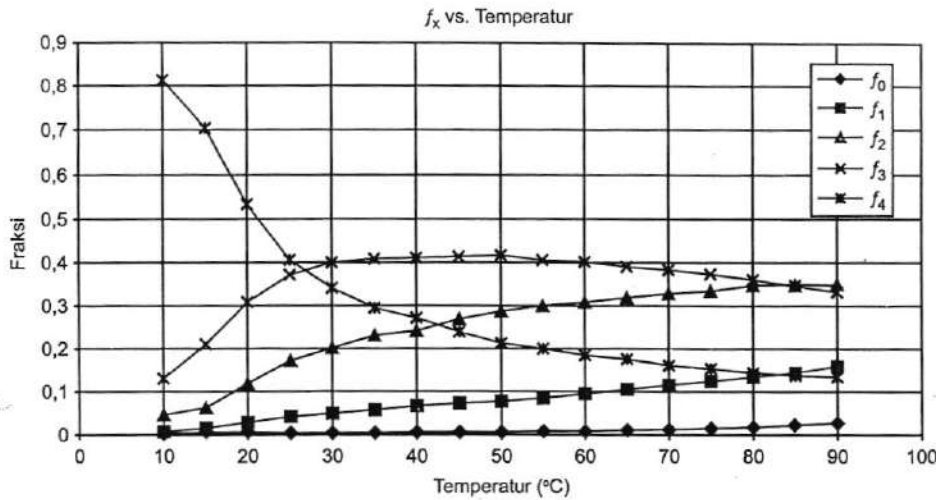


GAMBAR 6.9 Prof. Lemont Kier, anggota senior Center for the Study of Biological Complexity, Virginia Commonwealth University, berbicara di depan Hanover Master Gardener Association, yang didirikannya pada tahun 1988. Ahli kimia medisinal sangat menghormati dan tertarik terhadap senyawa alami dari tumbuhan. Profesor Kier telah menulis tujuh buku dan 278 jurnal ilmiah sampai saat ini dan adalah pionir dalam penggunaan teori orbital molekular dalam bidang kimia farmasi. (Lihat *Molecular Orbital Theory in Drug Research*, Academic Press, New York, 1971.)

Pada Gambar 6.10, kita melihat serangkaian hasil yang masuk akal untuk hal yang kita ketahui tentang air. Pada suhu rendah, molekul air beragregasi membentuk *cluster* (gumpalan) besar, kemungkinan untuk memadat menjadi massa padat pada 0°C , dan pada suhu yang lebih tinggi, ada sedikit molekul air yang tidak memiliki tetangga terdekat, untuk mengantisipasi keadaan gas uap. Nilai penelitian ini adalah untuk menentukan apakah model ini memberikan penggambaran yang baik untuk apa yang kita ketahui tentang air dan kita dapat menurunkan korelasi tertentu dari model sederhana ini. Pertama, pada dasarnya f_0 dan f_1 linear dalam temperatur sehingga tidak mengherankan keduanya berkorelasi dengan temperatur dengan kesesuaian yang baik:

$$T (^{\circ}\text{C}) = (-490,28)f_0 + (622,60)f_1 + 4,46; \quad R^2 = 0,996$$

Di sini, mereka hanya perlu mencocokkan data linear terhadap temperatur. Latar belakang Profesor Kier adalah penelitian farmakologi kimia yang salah satu strategi validnya adalah melihat pada sejumlah besar data biologis dan mencari korelasi serta tujuan utamanya adalah menemukan hubungan. Strategi ini lebih fenomenologis dibandingkan penurunan persamaan dari hukum Newton tentang mekanika dan tugas nomor satunya adalah menemukan hubungan melalui korelasi. Tugas ini mirip dengan analisis komponen utama pada metode kimia analitis tertentu. Namun, hubungan tersebut mungkin secara linear tidak independen dan percobaan lebih lanjut mungkin perlu dilakukan untuk menentukan konstanta fisika untuk persamaan yang menjelaskan korelasi-korelasi tersebut. Karya Jhon dkk. memberikan semacam kerangka teoretis [15] yang disebut teori struktur cairan yang signifikan. Makna terpenting dari hasil penelitian yang ditunjukkan di sini mungkin adalah bahwa beberapa sifat air terbukti memiliki korelasi kuat dengan jumlah fraksional berbagai *cluster*. Dengan demikian, hasil ini memberikan perkiraan kasar jumlah fraksional berbagai *cluster* dan dapat digunakan sebagai informasi untuk analisis termodinamika statistika yang lebih mendalam dalam suku-suku jumlah fraksional *cluster*, tetapi kita harus memahami bahwa *cluster* ini bukan spesies yang statis, tetapi lebih berupa struktur rata-rata.



AMBAR 6.10 Hasil penyimulasian populasi *cluster* (kelompok) molekul air dengan menggunakan model automata selular Kier-hang sebagai fungsi temperatur dengan aturan yang diberikan dalam teks. Seri f_4 yang mulai dari 81% untuk suhu rendah (10°C) ialah fraksi *cluster* molekul dengan empat tetangga, Seri f_3 adalah fraksi dengan tiga tetangga, Seri f_2 adalah fraksi dengan dua tetangga, Seri f_1 adalah fraksi dengan satu tetangga, dan akhirnya f_0 adalah fraksi molekul tanpa tetangga terdekat. (Digambar ulang iri data yang diberikan di Kier, L.B., *Chem. Biodivers*, 4, 2540, 2007. Dengan izin.)

Fenomena yang lebih kompleks adalah kapasitas panas air cair dan kapasitas ini dapat dicocokkan dengan umlah kecil tiga fraksi (Tabel 6.5) sebagai berikut:

$$C_p \text{ (kal/g)} = 1,0478 - 0,0488f_2 - 0,0620f_3 - 0,0446f_4; \quad R^2 = 0,995.$$

elanjutnya, Kier [12] menghubungkan tegangan permukaan cairan dengan f_1 sebagai interaksi pasangan ang kemungkinan besar penting untuk menjaga permukaan tetap utuh dalam dimensi yang lebih kecil ibandingkan massa curahnya dan mendapatkan

$$\sigma \text{ (dyne/cm)} = -93,72f_1 + 75,33; \quad R^2 = 0,996.$$

TABEL 6.5
Kapasitas Panas Air Hitungan dan Pengamatan dalam (kal/g) pada °C

C_p (Pengamatan)	C_p (Hitungan)
1,0013	1,0011
0,9999	1,0002
0,9988	0,9988
0,9983	0,9981
0,9980	0,9978
0,9980	0,9978
0,9980	0,9982
0,9983	0,9983
0,9985	0,9985

Kemudian, tekanan uap kemungkinan besar terkait dengan fraksi molekul yang tidak memiliki tetangga terdekat (seperti gas) dan mungkin terkait dengan fraksi dimer dan molekul bebas; Kier [12] menemukan

$$\log P \text{ (mmHg)} = -24,30f_0 + 15,64f_1; \quad R^2 = 0,997.$$

Sekali lagi, untuk kompresibilitas isothermal, mereka menemukan hubungan dalam suku-suku fraksi *cluster*.

$$\beta = \kappa = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T (10^{-6}/\text{bar}) = 79,60 - 43,61f_2 - 39,57f_3 - 30,32f_4; \quad R^2 = 0,991.$$

Konstanta dielektrik air juga dapat dicocokkan dengan

$$\epsilon = -178,88f_1 + 55,84; \quad R^2 = 0,994,$$

dan akhirnya viskositas air juga dapat dicocokkan dengan hanya menggunakan fraksi f_4 seperti dengan

$$\eta(\text{cP}) = 1,439f_4 + 0,202; \quad R^2 = 0,965.$$

Di satu sisi, kita melihat jelas bahwa koefisien korelasi yang sangat baik ini hanya menawarkan sedikit penafsiran dari segi konstanta fundamental, tetapi di sisi lain, jumlah beberapa korelasi ini menawarkan kredibilitas pada keseluruhan parameter CA yang digunakan di sini. Kita dapat melihat bahwa sifat-sifat tertentu sangat bergantung pada f_1 , yang menunjukkan ketergantungan pada dominasi struktur dimer, sementara tekanan uap memang sangat tergantung pada molekul yang tidak memiliki tetangga, yang adalah cara utama untuk menunjukkan gas. Terakhir sekali, kumpulan parameter-parameter yang dapat dicocokkan ini menjadi dasar yang teruji untuk mempelajari larutan berair. Penanganan air yang lain sudah tersedia [8, 15, 16], yang juga bergantung pada asumsi *cluster* terikat-hidrogen dengan ukuran lebih besar dan struktur 3D yang berhasil dalam memprediksi sifat-sifat; karena itu, konsep *cluster* molekular pada cairan mendapat dukungan dari riset lain. Seperti yang ditunjukkan oleh Kier [12], model ini memenuhi hipotesis Haggis [16] mengenai sifat-sifat air akibat jumlah fraksional *cluster* dalam berbagai ukuran. Kesimpulan untuk mahasiswa tingkat sarjana adalah model cairan yang relatif sederhana dapat memberi hasil yang berkorelasi dengan sifat-sifat fisik. Namun, sifat dinamis molekul dalam keadaan cair tidak menghasilkan rumus yang sederhana. Model dinamis dapat memberikan pemahaman yang lebih baik tentang sifat struktur cairan.

RINGKASAN

Dalam bab ini, kami telah menjelaskan keseimbangan kimia secara singkat dengan cara kuantitatif menggunakan konsep energi bebas Gibbs $G = H - TS$ dan konsep potensial kimia untuk sistem tertutup $\mu(T, P) = \mu_0 + RT \ln P$. Aspek terpenting dari bab ini mungkin adalah penurunan dan penggunaan persamaan Clausius-Clapeyron $\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$ yang diterapkan pada cairan mendidih dan titik tripel diagram fasa untuk iodin relatif terhadap peningkatan sidik jari. Kemudian, kita mengembangkan kasus umum $(C_p - C_v) = \frac{TV\alpha^2}{\beta}$ yang menunjukkan hasilnya kecil tetapi tidak nol dan kurang dari R untuk cairan. Sistem terbuka juga dibahas bahwa, dengan adanya materi lain, volume molal parsial materi saling menyesuaikan. Sistem terbuka juga memerlukan suku tambahan untuk potensial kimia $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$, tetapi kita hanya membahas sistem tertutup yang "esensial." Contoh penggunaan metode pemodelan Automata Selular (CA, Cellular Automata) yang menyimulasikan cairan juga diberikan untuk menunjukkan bahwa perilaku cairan masih merupakan area riset.

DAL-SOAL

- 1 Hitung mol H_2 , D_2 , dan HD untuk keseimbangan pada Contoh 1 pada suhu 0°C dan sekali lagi pada suhu 50°C dan prediksi apakah hasil HD akan meningkat atau menurun pada suhu yang lebih tinggi.
- 2 Hitung nilai ΔS_{vap} untuk etanol dengan menggunakan tekanan uap 24,2 mmHg pada suhu 10°C dan 541,1 mmHg pada 70°C . Laporkan nilai yang Anda temukan untuk ΔH_{vap} dan titik didih normal.
- 3 Hitung titik didih benzena menggunakan data dalam Tabel 6.2 dan tekanan uap pada 20°C .
- 4 Hitung ΔH_{vap}^0 untuk CCl_4 dengan menggunakan dua temperatur yang berjarak cukup dari Tabel 6.1 atau 6.2 lalu tentukan "titik didih normal" (pada tekanan 1 atm) CCl_4 .
- 5 Hitung tekanan pada satu bilah seluncur es dengan panjang 10 inci dan lebar 0,125 inci yang mendukung peluncur pria dewasa dengan berat 180 lb. Berikan jawaban dalam atm, bar, psi, dan pascal.
- 6 Hitung tekanan uap kristal I_2 menggunakan nilai ΔH_{sub}^0 akibat suhu 98°F dari napas investigator forensik.
- 7 Hitung $C_p - C_v$ untuk CS_2 pada suhu 20°C .
- 8 Misalkan Anda dipekerjakan oleh laboratorium yang telah menyintesis dan mematenkan deterjen cair baru yang disebut "Merek X" dan mereka ingin mengetahui volume molal parsialnya dalam air sehingga mereka dapat menghitung berapa banyak deterjen yang harus dicampur dalam air untuk mencapai volume botol tertentu pada konsentrasi deterjen tertentu. Dengan melakukan sejumlah pengukuran volume total, Anda mendapatkan titik-titik data yang berkaitan dengan mol deterjen dan Anda mencocokkan polinomial terhadap data tersebut dengan menggunakan program komputer. Atasan Anda ingin mengetahui rumus volume molal parsial sebagai fungsi "m" mol deterjen dari polinomial yang telah Anda cocokkan terhadap data volume total, yaitu $V_{\text{tot}} (\text{cm}^3) = 1002,83 + 12,4635m + 0,9834m^2$ dengan "m" adalah mol deterjen. Hitung $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ dan $\bar{V}_{\text{deterjen}}$ untuk larutan ini.
- 9 Turunkan persamaan $(C_p - C_v) = \frac{TV\alpha^2}{\beta}$. Jika soal ini keluar di ujian, berapa lama yang akan Anda butuhkan untuk melakukan penurunan ini: 5 menit, 3 menit? Latihan ini merupakan ulasan yang sangat bagus untuk manipulasi turunan parsial.
- 10 Jika nilai $\Delta H_{298}^0 = +17,06 \text{ kkal}$ dan $\Delta G_{298}^0 = +9,72 \text{ kkal}$ untuk keseimbangan $2\text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$, perkirakan suhu saat $K_p = 0,500$ dengan mengasumsikan bahwa nilai ΔH dan ΔG tetap konstan.

ENGUJIAN, PENILAIAN, DAN PEMBELAJARAN?

Di sini, kami memberikan ujian tengah semester sebenarnya yang lain dari mata kuliah kimia fisika musim panas intensif di VCU pada tahun 2008. Jika mahasiswa diberitahu bahwa mereka harus bisa melakukan penurunan seperti titik kritis van der Waals dan siklus Carnot, mereka akan memiliki kesempatan untuk mempelajarinya, tetapi mahasiswa kemungkinan besar tidak akan "mempelajari" penurunan semacam ini tanpa diingatkan sebelumnya. Mahasiswa dapat mempelajari informasi ensiklopedia yang sangat besar lainnya dalam kimia organik dan biokimia; karena itu, tidak ada alasan untuk tidak mengharapkan mereka mempelajari penurunan penting yang terdiri dari beberapa tahap. Dengan mempelajari penurunan rinci ini, tingkat keahlian matematika dalam kelas akan meningkat.

Kimia Fisika 303

Ujian tengah semester musim panas 2008

D. Shillady, Professor, VCU

Nilai)

(Kerjakan semua soal dalam 120 menit)

- 5) 1. Buktikan bahwa $\sum \left(\frac{q_{\text{rev}}}{T} \right) = 0$ untuk siklus Carnot; turunkan rumus efisiensi.

(Jawaban di Bab 4, seberapa cepat Anda dapat melakukan penurunan ini?)

- (10) 2. Hitung laju aliran curah laminar dalam galon/menit untuk darah dengan $\eta = 0,015$ poise melalui aorta dengan panjang 5 inci dan dimater dalam (1/4 inci) akibat perbedaan tekanan (120-60) mmHg. Kalikan dengan "faktor tugas" 0,05 untuk mengompensasi denyut.

$$[(V/t) = 1,3285 \text{ galon/min}]$$

- (15) 3. Tentukan P_c , V_c , dan T_c untuk gas van der Waals dan tunjukkan hukum keadaan bersesuaiannya.
(Jawaban di Bab 1, seberapa cepat Anda dapat melakukan penurunan ini?)

- (10) 4. Turunkan rumus untuk \bar{V} dan $\sqrt{\bar{V}^2}$ molekul gas dengan menggunakan prinsip Boltzmann.
(Jawaban di Bab 3, seberapa cepat Anda dapat melakukan penurunan ini?)

- (10) 5. Hitung nilai ΔH_{298}^0 untuk reaksi: $C_6H_6 + 3H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{12}$ jika diketahui data $\Delta H_{\text{comb}}^0(C_6H_6) = -782,3$ kkal/mol, $\Delta H_{\text{comb}}^0(C_6H_{12}) = -937,8$ kkal/mol, dan $\Delta H_{\text{comb}}^0(H_2) = -68,3$ kkal/mol.

$$(\Delta H_{298}^0 = -49,4 \text{ kkal, gunakan aturan penjumlahan Hess})$$

- (15) 6. Hitung suhu udara yang dikompresi secara adiabatik dalam mesin diesel satu-silinder dari 1035 cm³ pada suhu 25°C menjadi 35 cm³. Jika diketahui $C_v = (5/2)R$, hitung mol udara, Q , W , ΔU , dan ΔH untuk kompresi ini jika tekanan awal adalah 1 atm.

$$(T_2 = 1155^\circ\text{K}, P^2 = 114,61 \text{ atm}, \text{mol} = 0,0423, Q = 0, W = \Delta U = +180 \text{ kal}, \Delta H = +252 \text{ kal})$$

- (15) 7. Turunkan rumus untuk $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_r$ gas van der Waals dan gunakan rumus tersebut untuk menghitung ΔU untuk ekspansi isothermal 7 mol gas Ne dari 50 menjadi 500 L pada suhu konstan 25°C jika diketahui " a " = 0,21 L² atm/mol². (Petunjuk: Gunakan $dU = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$)

$$(\Delta U = n^2 a \int_{50 \text{ L}}^{500 \text{ L}} \frac{dV}{V^2} = n^2 a \left[\frac{-1}{V} \right]_{50 \text{ L}}^{500 \text{ L}} = +4,485 \text{ kal} = +18,3765 \text{ J, perhatikan tandanya})$$

- (5) 8. Tunjukkan bahwa $(C_p - C_v) = R$ untuk gas ideal.
(Jawaban di Bab 4, seberapa cepat Anda dapat mengerjakan soal ini?)

- (5) 9. Hitung \bar{V} untuk gas He dalam mph pada 25°C (He \Rightarrow 4,002602 g/mol).

$$\left(\bar{V} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8(8,314 \times 10^7 \text{ erg/K mol})(298^\circ\text{K})}{\pi(4,002602)}} \left[\frac{3600 \text{ s/h}}{1,6093 \times 10^5 \text{ cm/mil}} \right] = 2809,4 \text{ mph} \right)$$

KEPUSTAKAAN

Hill, T. L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1960, p. 186.

REFERENSI

1. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 2009-2010, pp. 6-72.
2. Maron, S. H. and Prutton, C.F., *Principles of Physical Chemistry*, The Macmillan Co., New York, 1958, p.91.
3. Petersen, S. L., S. L. Naccarato, and G. John, December 2007/January 2008, *Forensic Magazine*. See the article at <http://www.csigizmos.com/products/latentdevelopment/enhancinglatent.html>
4. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 2007, p. 9-48.
5. Kier, L. B. and C.-K. Cheng, A cellular automata model of water, *J. Chem. Inf. Compu. Sci.*, **34**, 647 (1994).
6. Lewis, G. N. and Randall, M.: Revised by Pitzer, K.S. and L. Brewer (1961), *Thermodynamics*, 2nd Edn., McGraw-Hill, New York, 1961.
7. Barrow, G. A., *Physical Chemistry*, 6th Edn., The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1996, p. 305.
8. Bukowski, R., K. Szalewicz, G. C. Groenenboom, and Ad van der Avoird, Predictions of the properties of water from first principles, *Science*, **315**, 1249 (2007).

1. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 2009-2010, p. 9-52.
2. Wall, F. T., *Chemical Thermodynamics*, 3rd Edn., W. H. Freeman and Co., San Francisco, CA, 1974, p. 463.
3. Goodman, J. M., *Chemical Applications of Molecular Modeling*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., 1998.
4. Kier, L. B., A cellular automata model of bulk water, *Chem. Biodivers.*, **4**, 2540 (2007).
5. Kier, L. B., C.-K. Cheng, and P. G. Seybold, Cellular automata models of aqueous solution systems, *Rev. Comput. Chem.*, **17**, 205 (2001).
6. Kier, L. B., P. G. Seybold, and C.-K. Cheng, *Modeling Chemical Systems Using Cellular Automata*, Springer Dordrecht, The Netherlands, 2005.
7. Jhon, M. S., J. Grosh, T. Ree, and H. Eyring, The significant-structure theory applied to water and heavy water, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1465 (1966).
8. Haggis, G. H., J. B. Hasted, and T. J. Buchanan, The dielectric properties of water in solutions, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1452 (1952).

7 Dasar Kinetika Kimia

PENDAHULUAN

Kita telah mengikuti tur cepat melalui materi yang kita anggap sebagai termodinamika esensial dan untuk mahasiswa yang hanya akan mengambil satu semester kimia fisika, kami harus memastikan kami telah memberikan dasar-dasar kinetika kimia. Jika kita melihat sekilas judul-judul bab di daftar isi, kita akan mengetahui bahwa kita dapat melanjutkan kinetik lebih jauh pada bab selanjutnya atau melompatinya untuk mempelajari spektroskopi dasar dan kemudian kembali lagi untuk mempelajari kinetik di semester kedua dengan penekanan pada tingkat molekular. Di sini, kami ingin memastikan bahwa kami meletakkan dasar matematika yang mantap untuk ketergantungan waktu reaksi kimia pada tingkat makroskopik. Sekali lagi, di sini kami memberikan materi yang kami anggap sebagai aspek esensial kinetika dan akan kembali dengan kinetika yang lebih lanjut pada semester kedua.

Konsep utama yang perlu kita kembangkan adalah "Tingkat Reaksi." *Tingkat reaksi berkaitan dengan perubahan kuantitas mol selama reaksi dan didasarkan pada 1 mol sehingga kita bisa mengaitkannya dengan koefisien apa pun yang ada dalam reaksi seimbang.* Pada skala makroskopik, seperti yang digunakan dalam kinetika, kita menghitung tingkat reaksi yang berkaitan dengan "mol masuk dan mol keluar." Jadi, meskipun terdapat mekanisme reaksi yang terperinci, tingkat reaksi adalah kuantitas mol yang berkaitan dengan selanjutan reaksi menghasilkan produk.



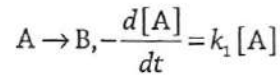
Misalkan "x" adalah tingkat reaksi. Kita tertarik pada laju keseluruhan reaksi, tetapi apa yang kita maksud dengan "laju"? Kita dapat mengukur laju berdasarkan pemunculan spesies C atau D atau kita dapat mengukur laju berdasarkan habisnya A atau B.

$$\text{Laju} = +\frac{d[C]}{dt} = +\left(\frac{1}{3}\right)\frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\left(\frac{1}{2}\right)\frac{d[B]}{dt}.$$

Ketika mengukur laju, kita bisa menggunakan berbagai teknik, tetapi harus teknik yang kuantitatif. Perhatikan bahwa kita dapat mengukur laju dari munculnya suatu produk atau hilangnya suatu reaktan relatif terhadap 1 mol tingkat reaksi. Laju dapat diukur berdasarkan jumlah kejadian per satuan waktu, yaitu pemunculan/hilangnya masing-masing molekul, atau dikonversi ke mol menggunakan bilangan Avogadro. Dari segi praktis, mahasiswa harus memperhatikan setiap variabel fisika yang berubah bersama waktu selama reaksi dan secara kuantitatif dapat dikaitkan dengan mol spesies yang bereaksi. Petunjuk lain untuk pengukuran laju adalah fakta bahwa kita menunjukkan laju sebagai turunan, yang berarti kita perlu menyelesaikan persamaan diferensial dengan mengintegrasikan persamaan laju.

REAKSI ORDE PERTAMA

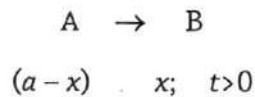
Jenis persamaan laju yang paling dasar adalah peluruhan orde pertama dan di sini kami akan memberikan perincian lengkap matematikanya. Ada beberapa reaksi spontan dalam kimia inti dan kimia organik. Karakteristik dasar setiap reaksi adalah makin banyak reaktan, makin banyak reaksi berlangsung, tetapi seiring jumlah reaktan menurun, reaksi akan lebih lambat. Karena itu, laju reaksi sebanding dengan konsentrasi reaktan.



Metode yang ingin kami ajarkan di sini adalah cara mengidentifikasi tingkat reaksi "x" relatif terhadap konsentrasi awal. Kenaikan B sesuai dengan peningkatan "x." Misalkan "a" adalah [A] pada saat $t = 0$, dan agar sederhana, misalkan $[B] = 0$ pada $t = 0$, maka k_1 memiliki satuan $(1/t)$ dan sekarang "x" adalah konsentrasi [B] untuk waktu lebih besar dari nol (nol adalah waktu Anda memulai jam Anda!).

$$\frac{+dx}{dt} = k_1(a-x) \quad \text{dan} \quad x = 0 \quad \text{at} \quad t = 0$$

Mungkin kita perlu menuliskan variabel-variabel pada reaksi kimia sebagai berikut:



Di sini, kita menggunakan konsep kunci bahwa jika terdapat "proporsionalitas," seperti $C \propto D$, kita dapat langsung menuliskan $C = kD$ menggunakan konsep dasar bahwa simbol proporsionalitas " \propto " dapat digantikan dengan " $=$ " dengan k disebut konstanta proporsionalitas. Dalam kinetika, konstanta proporsionalitas disebut konstanta laju. Di sini, kita menambahkan subskrip pada konstanta laju untuk mengindikasikan orde reaksi, yaitu k_1 untuk reaksi orde-pertama. Kita akan mencoba melakukan ini untuk orde-orde yang lebih tinggi, tetapi ternyata pada kasus-kasus yang rumit, kita dapat mengabaikan konvensi sederhana ini. Berikutnya, kita dapat menyusun-ulang persamaan kinetika untuk memisahkan variabel x dan t .

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt,$$

sehingga kita dapat mengintegrasikan rumus ini menjadi

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = \int k_1 dt.$$

Jika kita ingat lelucon pada bab tinjauan matematika $\int \frac{d(\text{cabin})}{\text{cabin}} = \ln(\text{cabin}) + C$, kita dapat mengintegrasikan persamaan laju dan menerapkan kondisi batas persamaan taktentu. Jika kita menggunakan $\text{cabin} = (a-x)$ lalu $d(\text{cabin}) = -dx$, jadi kita memerlukan tanda minus pada jawabannya. Kita mendapatkan

$$-\ln(a-x) = k_1 t + C$$

lalu pada $t = 0$, $x = 0$, sehingga kita memiliki $-\ln(a) = C$

Perhatikan kedua sisi persamaan tidak tentu yang memiliki konstanta integrasi, tetapi karena kita tidak mengetahui keduanya, kita menggabungkan konstanta-konstantanya menjadi satu nilai, C . Kemudian, kita mendapatkan $-\ln(a-x) = k_1 t - \ln(a)$ yang dapat disusun-ulang menjadi $\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k_1 t$ lalu kita mengambil anti ln dari keseluruhan persamaan untuk mendapatkan hasil akhir dalam bentuk yang familiar $\left(\frac{a}{a-x}\right) = e^{k_1 t}$.

Reaksi orde-pertama biasanya diperlakukan sebagai peluruhan konsentrasi asal (inversi persamaan) sehingga, akhirnya, kita mendapatkan

$$(a-x) = a e^{-k_1 t} \quad \text{atau} \quad a(t) = a_0 e^{-k_1 t}$$

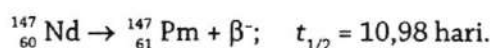
Meskipun rumus tersebut adalah penyelesaiannya, dalam kimia inti, kita sering mengacu pada "waktu-paruh" jumlah asal. Mari kita lihat bagaimana persamaan yang berlaku saat $(a-x) = a/2$, yang terjadi

ada waktu $t_{1/2} \cdot \left(\frac{a}{2}\right) = a e^{-k_1 t_{1/2}}$ sehingga dengan mencoret "a," kita mendapatkan $(1/2) = e^{-k_1 t_{1/2}}$ dan saat kita mengambil logaritma natural dari kebalikan seluruh rumus, kita menemukan bahwa $\ln(2) = k_1 t_{1/2} = 0,69314718$. Biasanya, nilai ini dibulatkan menjadi $(k_1)(t_{1/2}) = 0,693$ sehingga kita juga mendapatkan $k_1 = \frac{0,693}{t_{1/2}}$ serta $t_{1/2} = \frac{0,693}{k_1}$. Pembulatan menjadi 0,693 merupakan peninggalan dari masa-masa saat nilai ini cukup akurat untuk penggunaan dengan mistar geser, tetapi Anda bisa menggunakan nilai yang lebih akurat jika Anda mau.

PROMETIUM: SUATU PENGANTAR KIMIA INTI

Kami menganggap bahwa salah satu bagian "esensial" kimia fisik adalah sedikit pengertian mengenai kimia inti. Meskipun susunan berkala memberikan sebagai daftar unsur yang stabil, ada petunjuk bahwa terdapat ketidakaturan dengan tidak adanya unsur no. 43 (teknesium, Tc) dan unsur no. 61 (prometium, Pm). Mahasiswa masa kini juga tidak mengetahui adanya unsur tidak stabil di luar no. 92 (uranium, U). Karena reaksi inti tampaknya mengikuti urutan reaksi orde-pertama, kami menggunakan sedikit waktu untuk membahas beberapa mekanisme yang terjadi pada proses orde-pertama.

Pm sudah lama dicari, tetapi tidak ditemukan sampai kimia inti menjadi ilmu pengetahuan laboratorium dan kini sampel kecil dapat disiapkan. Karena beberapa alasan, Pm sulit dipahami. Meskipun Pm memiliki 4 isotop yang dikenal, tidak satu pun isotop ini bersifat stabil. Namun, Pm menggambarkan beberapa spek peluruhan inti walaupun semua prosesnya merupakan orde pertama. Isotop tersebut berkisar dari $^{28}_{61}\text{Pm}$ sampai $^{163}_{61}\text{Pm}$ dan tiga isotop yang paling stabil adalah $^{145}_{61}\text{Pm}$ ($t_{1/2} = 17,7$ tahun), $^{146}_{61}\text{Pm}$ ($t_{1/2} = 5,53$ tahun), dan $^{147}_{61}\text{Pm}$ ($t_{1/2} = 2,623$ tahun; data dari Ref. [1]). Kami menjelajahi topik ini karena kesederhanaan kinetika orde pertama, yang begitu khas untuk beberapa bentuk peluruhan inti, dan karena menurut sejarah, penelitian Keluarga Curie (Marie, Pierre, dan putri mereka, Irene) melintasi batas modern kimia dan fisika dan layak disebutkan dalam buku "kimia fisika." Namun, fisika inti dasar pun berada di luar cakupan buku ini, kecuali materi yang mengacu pada Ref [2], yang memberikan gambaran prinsip-prinsip utamanya. Semua isotop Pm memiliki waktu paruh yang cukup pendek sehingga setiap isotop yang terdapat di bumi primordial sudah lama meluruh, tetapi sejumlah kecil isotop masih ada akibat peluruhan salah satu isotop Nd, yang mengalami peluruhan beta (neutron meluruh menjadi proton dan melepaskan elektron sehingga nomor atom meningkat 1).

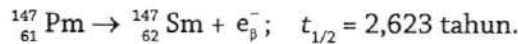
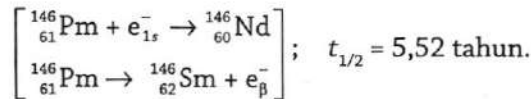
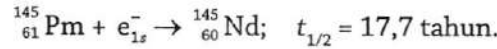
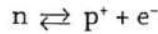


Di sini, poin utamanya adalah kasus Pm menunjukkan bahwa meskipun peluruhan inti biasanya dipikirkan sebagai penurunan menjadi nomor atom yang lebih rendah, beberapa reaksi (peluruhan beta, suatu bentuk emisi elektron) sebenarnya meningkatkan nomor atom spesies unsur. Perhatikan bahwa pada setiap kasus, kita dapat menggunakan kinetika orde-pertama untuk satu tahap tertentu.

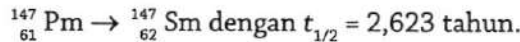
Pada tahun 1800-an, ada beberapa celah lain dalam susunan berkala yang diketahui, seperti pada prometium dan teknesium, tetapi meskipun bersifat radioaktif, Pm sangat jarang sehingga tidak terdeteksi hingga tahun 1944 di Oak Ridge National Laboratory oleh Jacob A. Marinsky, Lawrence E. Glendenin, dan Charles D. Coryell. Unsur radioaktif lain lebih banyak tersedia dalam kerak bumi dan mungkin Marie Curie tertarik mengisolasi unsur semacam ini karena keradioaktifannya dan bukan untuk menjelaskan unsur baru. Karena itu, penelitian Ibu Curie berlanjut jauh melebihi isolasi dua unsur baru. Penelitian ini membuka pengertian baru bahwa sejumlah unsur berat memiliki isotop radioaktif. Marie Curie dan suaminya Pierre melakukan pemisahan kimia (yang panjang) dua elemen baru (polonium dan radium) yang bersifat radioaktif dan Anda tidak dapat memisahkan signifikansi kimia dari signifikansi fisiknya. Karena pekerjaan Curie, kita sekarang tahu bahwa ada banyak isotop yang mungkin, terutama pada unsur-unsur berat. Tujuan bagian singkat ini adalah agar mahasiswa mengerti bahwa kimia inti alami terjadi sepanjang waktu. Reaksi

inti mungkin merupakan sumber panas di dalam inti Bumi, dan bintang-bintang membentuk unsur berat melalui reaksi fusi yang dimulai dengan hidrogen.

Mari kita membahas peluruhan Pm dengan dua mekanisme: (1) penangkapan elektron saat elektron $1s$ ditarik kedalam inti untuk membuat neutron dari salah satu proton dan (2) emisi beta saat sebuah elektron dilepaskan dan sebuah neutron meluruh menjadi proton. Neutron tidak stabil dan saat jauh dari inti, neutron memiliki waktu paruh 10,3 menit, tetapi yang menentukan apakah proton berubah menjadi neutron atau neutron berubah menjadi proton tergantung pada proton dan neutron lain pada inti tertentu.



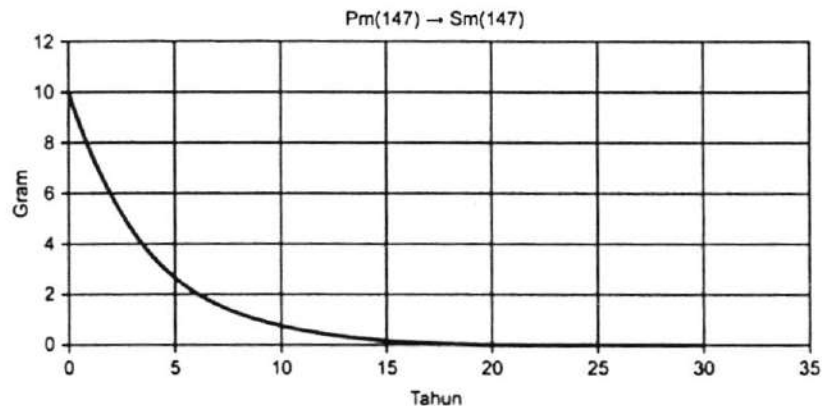
Dengan paparan yang sangat singkat ini terhadap kompleksitas kimia inti dan mungkin pemahaman yang lebih baik akan makna penelitian Curie, mari kita membahas kasus yang paling sederhana”



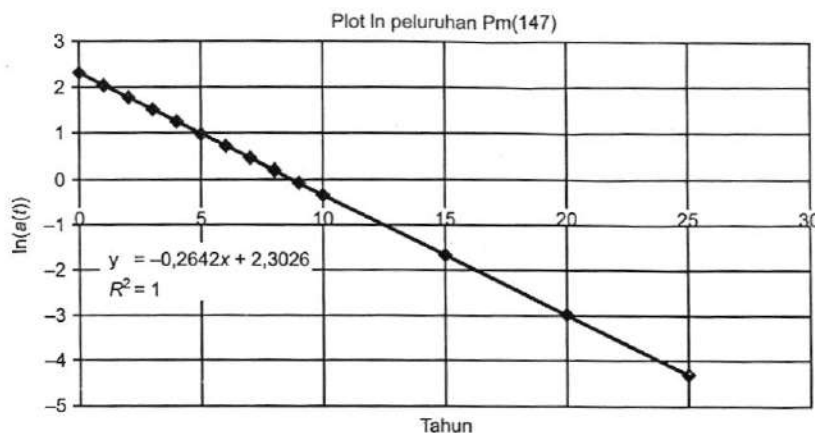
Dari 10 g sampel, berapa banyak yang akan tersisa setelah 5 tahun (Gambar 7.1)? Kita hanya perlu memasukkan data ini ke dalam persamaan,

$$a = (10\text{g})e^{-k_1(5\text{tahun})} = (10\text{g}) \exp \left[-\left(\frac{0,693}{2,623 \text{ tahun}} \right) (5 \text{ tahun}) \right] = 2,669 \text{ g}.$$

Dengan demikian, kita melihat bahwa persamaan kinetik orde-pertama jauh lebih sederhana daripada mekanisme peluruhan. Dari segi geologis, hal ini menunjukkan bahwa semua Pm di bumi primitif telah meluruh dengan cepat sepanjang umur bumi yang telah lebih dari 4 milyar tahun. Bahkan sebenarnya, umur bumi diperkirakan berdasarkan keberadaan dan ketiadaan isotop radioaktif dalam kerak bumi yang terkait dengan isotopnya meskipun jumlah asalnya harus diestimasi. Peluruhan inti adalah contoh utama kinetik orde-pertama dan, seperti pada kasus setiap masalah kinetik, peluruhan bergantung total pada jumlah materi yang dapat meluruh. Pada banyak kasus, waktu-paruhnya lebih jelas diketahui daripada pada kasus Pm, tetapi Pm meluruh begitu cepat sehingga sedikit Pm yang terbentuk membatasi presisinya.



GAMBAR 7.1 Peluruhan radioaktif ${}^{147}_{61}\text{Pm} \rightarrow {}^{147}_{62}\text{Sm}$ berdasarkan pada 10 g sampel awal.



AMBAR 7.2 Plot ln (nilai sampel Pm yang tersisa) terhadap waktu dalam tahun.

Jika jumlah (a, t) diketahui untuk sejumlah titik, k_1 dapat ditentukan dengan mengplot $\ln\left(\frac{a(t)}{a_0}\right) = -k_1 t$ atau $\ln [a(t)] = -k_1 t + \ln (a_0)$, dengan kemiringannya adalah $(-k_1)$. Di sini, nilai R^2 sama dengan 1 menunjukkan kesesuaian yang sempurna. Kemiringannya adalah $-0,2642$ dan kita mengetahui bahwa $k_1 = \frac{0,693}{t_{1/2}}$ sehingga dari plot kita mendapatkan bahwa $t_{1/2} = \frac{0,693}{0,3013} = 2,297$, yaitu nilai yang diberikan kepada kita. Dengan demikian, jika Anda mengetahui data dalam bentuk nilai $\{a(t), t\}$, Anda dapat menemukan nilai untuk k_1 dan untuk proses laju orde-pertama. Untuk orang-orang yang memperhatikan masalah satuan, kita melihat bahwa saat satuan konsentrasi $[x]$ dalam mol/L, $\frac{d[x]}{dt} = k_t [a - x]$ berarti bahwa k_t memiliki satuan waktu esiprok (Gambar 7.2).

BU CURIE DAN RADIOAKTIVITAS

Meskipun tidak pernah ditemukan di alam, Pm berhasil dibuat dalam reaktor nuklir modern. Namun, ada sejarah lain pada susunan berkala tahun 1800-an dan Marie Sklodowska adalah seorang wanita muda cerdas yang datang dari Warsaw untuk belajar di Paris dengan Henri Becquerel di Universitas Paris. Di tempat ini, ia bertemu dan menikah dengan Pierre Curie yang mempelajari magnetisme. Namun, saat mengisolasi uranium radioaktif dari bijih uranium, Marie yakin dia telah menemukan unsur lain dalam bijih, yang jauh lebih radioaktif daripada uranium. Pierre merasa tertarik dan bergabung dengan Marie dalam pemisahan dan isolasi polonium ($Z = 84$) dan kemudian unsur kedua, radium ($Z = 88$). Mahasiswa kimia fisika harus memperhatikan kombinasi kimia dan fisika dalam penemuan ini. Radium relatif mudah diisolasi, tetapi sifat-sifat polonium mirip dengan bismut, dan bismut juga ada dalam bijih uranium sehingga proses kristalisasi fraksional yang panjang dilakukan untuk memisahkan garam polonium dari garam bismut.

Awalnya, dunia pers terkagum-kagum pada wanita muda dan cantik dari Polandia ini, yang berbagi Hadiah Nobel tahun 1903 dalam bidang fisika dengan Henri Becquerel dan Pierre Curie dan ia membagi-bagi hadiah besarnya dengan para teman dan mahasiswa. Ia dan Pierre tidak menyadari efek radioaktivitas pada kesehatan mereka, dan pada tahun 1906, Pierre dengan kondisinya yang lemah berjalan di depan sebuah kereta kuda dan terbunuh. Pasangan Curie ini memiliki dua putri sebelum Pierre meninggal dan salah satu putrinya, Irene Joliot-Curie, juga mendapat Hadiah Nobel di bidang kimia pada tahun 1935 untuk penemuan bahwa aluminium menjadi radioaktif jika dibombardir dengan partikel alfa. Perhatikan bahwa peluruhan radium dapat menghasilkan partikel alfa yang energetik. Sebelum Hadiah Nobel kedua Marie pada tahun 1911, terjadi kontroversi di media mengenai kehidupan pribadinya dan hanya beberapa teman dekat yang tetap



GAMBAR 7.3 Marie (Skłodowska) Curie (1867–1934) adalah seorang ilmuwan Polandia-Perancis yang mendapatkan Hadiah Nobel dalam bidang Fisika pada tahun 1903 untuk penemuan radium dan polonium dan menerima Hadiah Nobel lain di bidang kimia pada tahun 1911 untuk isolasi dan karakterisasi radium. Dia adalah wanita pertama yang memenangkan Hadiah Nobel dan satu dari dua pemenang dalam dua bidang yang berbeda (Pauling memenangkan nobel kimia dan perdamaian). Dia juga memelopori penggunaan unit sinar-x portabel untuk menangani luka pada perang dunia pertama.

berada dipihaknya, tetapi ia tetap mendapat Hadiah Nobel tahun 1911 di bidang kimia ini. Keseluruhan cerita tentang karirnya dan hubungannya yang naik-turun dengan media Perancis diceritakan dengan terperinci dan seimbang di Ref. [3]. Pada Gambar 7.3, kita melihat beliau tanpa pelindung mata, yang mungkin karena permintaan untuk pengambilan foto (meskipun pelindung mata memang opsional [tidak wajib] hingga baru-baru ini). Namun, botol bilas tipe lama di tangannya adalah tipe botol yang digunakan dengan menempatkan mulut kita pada pipa inputnya untuk meniup air bilasan dan botol ini hampir tidak mungkin digunakan orang di laboratorium masa kini saat bekerja dengan hampir semua bahan kimia, apalagi dengan materi radioaktif. Dengan demikian, kemungkinan besar beliau bukan hanya terpapar dengan radiasi, tetapi juga menelan sejumlah kecil materi radioaktif. Sejumlah besar penemuan awal di bidang fisika dan kimia ini dianggap ajaib, tetapi kemudian terbukti berbahaya. Ada beberapa anekdot pribadi yang mengatakan bahwa beliau mempekerjakan perawat berbahasa Polandia untuk putri-putrinya agar mereka dapat mempelajari bahasa Polandia serta Perancis; dan catatan laboratorium (radioaktif)-nya, saat terakhir dipelajari, berisi pola pembuatan popok. Karena beliau adalah wanita pertama yang memenangkan Hadiah Nobel dan cantik, banyak orang mengagumi beliau sehingga mahasiswa akan menemukan banyak situs Internet dengan cerita sejarah beliau. Mungkin karena penemuan-penemuan ini dibuat di Perancis dan putri-putrinya melanjutkan riset dalam bidang radioaktivitas, Perancis memiliki sejarah panjang penggunaan tenaga nuklir untuk menghasilkan listrik dan merupakan salah satu negara di dunia yang memiliki ketergantungan paling tinggi pada pembentukan tenaga nuklir (>70%). Pada tahun 1995, Francois Mitterand, Presiden Perancis, meresmikan saat makam Marie dan Pierre dipindahkan ke Pantheon, yaitu makam warga Perancis yang paling berpengaruh.

ADIUM

Radium memiliki banyak isotop mulai dari $^{201}_{88}\text{Ra}$ sampai $^{234}_{88}\text{Ra}$, tetapi isotop yang memiliki waktu paruh paling panjang adalah $^{226}_{88}\text{Ra}$, dengan waktu paruh 1599 tahun dan meluruh dengan mengemisikan partikel α (He^{2+}) dengan energi 4,870 juta elektron volt (MeV).

Contoh 1

alam metode pemisahan kristalisasi fraksionalnya, Curie akhirnya memperoleh sekitar 0,1 g radiumorida. Dari 0,1 g sampel $^{226}_{88}\text{RaCl}_2$ yang diisolasi pada tahun 1911, berapa banyak sampel yang tersisa hari ini (2011)? Sebagai seorang ahli kimia, jika Anda berasumsi bahwa radium meluruh menjadi Rn dengan mengemisikan $^4_2\text{He}^{2+}$ untuk membentuk $^{222}_{86}\text{Rn}$, Rn akan hilang sebagai gas. Kemudian, Cl_2 yang awalnya terikat dengan kation radium dapat hilang sebagai gas bersama dengan radon, tetapi hal yang penting adalah radium hilang.

$$a(t) = a(0)e^{-\left(\frac{0,693}{1599 \text{ tahun}}\right)(2011-1911) \text{ tahun}} = (100 \text{ mg})(0,958) = 95,8 \text{ mg}.$$

Jadi, kita melihat bahwa, sebagai sumber partikel alfa dalam laboratorium, pasokan ini akan cukup konstan untuk waktu yang lama. Pertimbangan lainnya adalah radium berada pada kolom yang sama dengan Ca pada unsur berkala sehingga secara biologis, radium kemungkinan memiliki kimia yang sama dengan Ca dan terperangkap dalam jaringan tulang tempat radium akan bersifat radioaktif untuk waktu yang lama. Dengan demikian, selingan yang membahas peluruhan orde-pertama sebagai model yang penting untuk proses inti ini telah membuka kesempatan untuk membahas beberapa aspek kimia inti. Dengan mempertimbangkanumpang tindih fisika dan kimia dalam penelitian keluarga Curie (Marie, Pierre, dan Irene) dan informasi dalam domain populer mengenai kimia inti, kami berpikir bahwa pembahasan singkat ini sah masuk dalam bagian esensial kimia fisika.

CEPATAN PROSES ORDE KEDUA: $[A] = [B]$

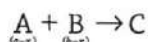
alam beberapa buku, kasus $[A] = [B]$ adalah satu-satunya kasus yang diberikan untuk proses laju orde-dua karena kasus ini mudah diturunkan, tetapi sebenarnya tidak terlalu umum dan berlaku hanya untuk kasus-kasus dengan reagen yang berdimerisasi atau kasus-kasus dengan konsentrasi yang disiapkan dengan kesamaan sehingga pada dasarnya $[A] = [B]$ mulai dari persiapan awal. Di bawah ini, kita akan melihat bahwa kasus yang umum, yaitu $[A] \neq [B]$, sebenarnya tidak terlalu sulit dan jauh lebih umum. Meskipun demikian, hari ini kita menurunkan kasus ini dan melihat bagaimana kita dapat menangani data ini secara grafis.

$A + A \rightarrow B$ dengan $[B] = x$ dan awalnya kita mempunyai $[A] = a$ dan $[B] = 0$ pada $t = 0$ sehingga kita dapat menuliskan $-\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(a-x) = k_2(a-x)^2$. Sekarang, kita dapat melihat mengapa laju ini orde dua karena jumlah eksponen suku-suku konsentrasi adalah dua. Sekali lagi, kita memisahkan variabel-variabelnya dan mengintegrasikan kedua sisi persamaan secara tersendiri, tetapi dengan konstanta pengintegralan gabungan.

$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int k_2 dt$ sehingga kita mendapatkan $\frac{1}{(a-x)} = k_2 t + C$. Dalam $t = 0$, $\frac{1}{a} = 0 + C$ sehingga kita dapat menuliskan $\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k_2 t$ atau $\frac{a - (a-x)}{a(a-x)} = k_2 t$ yang sama dengan $\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$. Perhatikan bahwa untuk kasus orde-kedua, kita melihat di sini bahwa $\frac{d[x]}{dt} = k_2[a-x]^2$ sehingga k_2 memiliki satuan (1/waktu konsentrasi) dan jika konsentrasi dalam (mol/L), satuan $k_2 = (\text{L/mol waktu})$. Nilai konstanta laju dapat diperoleh dengan mengplot $y = mx + b$ menggunakan $\left(\frac{1}{a-x}\right) = k_2 t + \left(\frac{1}{a}\right)$, kemiringannya = k_2 .

PROSES LAJU ORDE-KEDUA: $[A] \neq [B]$

Kasus ini adalah kasus yang lebih umum untuk proses laju orde-kedua dengan konsentrasi kedua spesies tidak sama. Dalam beberapa buku, kasus ini dihindari karena masalah pengintegralan persamaan laju, tetapi di sini kami menunjukkan teorema khusus [4] yang memungkinkan penyelesaian untuk masalah ini "berdasarkan inspeksi." Di sini, reaksinya adalah $A + B \rightarrow C$ dengan $[C] = x$, $[A] = (a - x)$, dan $[B] = (b - x)$ untuk $t > 0$, tetapi pada $t = 0$, kita awalnya memiliki $[A] = a$, $[B] = b$, dan $[C] = 0$. Kita dapat menyusun persamaan ini, seperti sebelumnya pada kasus orde-pertama, agar dapat tetap mengikuti konsentrasinya, yaitu



Karena itu, $+\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$ yang menghasilkan $\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k_2 dt$. Sekilas pandang, persamaan ini tampak seperti integral yang sulit di sisi kiri dan sebagian Anda mungkin akan membuka lagi buku kalkulus Anda untuk melihat "metode fraksi parsial" yang adalah cara yang panjang untuk membagi integral menjadi dua integral yang lebih sederhana, tetapi ada cara yang mudah!

Teorema:

Jika $p(x)$ dan $q(x)$ adalah polinomial pada variabel " x " tanpa faktor yang sama (coret semua faktor yang sama sebelumnya) dan jika derajat $p(x)$ lebih kecil daripada $q(x)$. Coba pikirkan kasus $q(x)$ yang memiliki faktor linear $(x - a)$, tidak berulang. Kemudian, misalkan $p(x)$, $q(x)$, $f(x)$, dan $g(x)$ semua kontinu, kita dapat menentukan koefisien fraksi parsial $c = c(a)$ untuk suku $c/(x - a)$.

Bukti: Misalkan $g(x) = (x - a)f(x)$ sehingga kita memiliki $f(x) = \frac{p(x)}{q(x)} = \frac{g(x)}{(x - a)} = \frac{c}{(x - a)} + h(x)$. Di sini, $h(x)$ adalah bagian yang tersisa dari $f(x)$ setelah kita memisahkan bagian $\frac{c}{(x - a)}$ dan c adalah angka yang kita cari. Kemudian, kita dapat menyusun-ulang $\frac{g(x)}{(x - a)} = \frac{c}{(x - a)} + h(x)$ menjadi $g(x) = c + (x - a)h(x)$. Sekarang, tentukan limitnya $x \rightarrow a$. $\lim_{x \rightarrow a} [(x - a)f(x)] = \lim_{x \rightarrow a} g(x) = \lim_{x \rightarrow a} [c + (x - a)h(x)] = g(a) = c$. Q.E.D.

Kami harap pembuktian kecil ini tidak membuat proses ini lebih misterius daripada keberadaannya dalam aplikasi sebenarnya. Intinya adalah kita mengetahui bahwa kita dapat memisahkan faktor $\frac{c}{(x - a)}$ dari suatu fungsi dengan $(x - a)$ pada penyebut dan menentukan koefisien " c " hanya dengan menetapkan $x = a$ di setiap tempat di sisa fungsi tersebut. Kita perlu contoh sederhana. Coba pikirkan

$$\frac{1}{(x-a)(x-b)} = \frac{c_1}{(x-a)} + \frac{c_2}{(x-b)} = \frac{1}{(x-a)(a-b)} + \frac{1}{(x-b)(b-a)} = \frac{(x-b) - (x-a)}{(x-a)(x-b)(a-b)}$$

Jadi, dengan menggunakan teorema di atas, kita telah menunjukkan bahwa $\frac{1}{(x-a)(x-b)} = \frac{1}{(x-a)(x-b)}$.

Anda akan melihat bahwa ketika kita menggunakan teorema ini, hal yang kita lakukan adalah mengeluarkan bagian $(x - a)$ penyebut dan mengganti $x = a$ dalam sisa persamaan lalu bergerak ke faktor berikutnya $(x - b)$ penyebut dan mengganti $x = b$ dalam sisa fungsi, termasuk bagian $(x - a)$. Dengan latihan beberapa contoh soal, prosedur ini bisa dilakukan di luar kepala dengan inspeksi dan bahkan bisa digunakan dalam beberapa bentuk lain reaksi kinetik [4], termasuk kasus orde ketiga yang jarang digunakan. Dengan demikian, kita dapat melanjutkan pemecahan kasus $A + B \rightarrow C$ yang tertera di atas.

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int \frac{dx}{(a-x)(b-a)} + \int \frac{dx}{(b-x)(a-b)} = \int k_2 dt, \text{ yang jauh lebih mudah diintegrasikan.}$$

ada $t = 0, x = 0$ sehingga kita dapat memecahkan nilai C , yaitu konstanta gabungan pengintegralan.

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-a)} + \int \frac{dx}{(b-x)(a-b)} = \frac{-\ln(a-x)}{(b-a)} + \frac{-\ln(b-x)}{(a-b)} = \frac{\ln \left[\frac{(a-x)}{(b-x)} \right]}{(a-b)} = k_2 t + C.$$

$\frac{\ln \left[\frac{(a)}{(b)} \right]}{(a-b)} = 0 + C$, sehingga kita mendapatkan $\frac{\ln \left[\frac{(a-x)}{(b-x)} \right]}{(a-b)} = k_2 t + \frac{\ln \left[\frac{(a)}{(b)} \right]}{(a-b)}$ atau disusun-ulang

menjadi $\frac{\ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]}{(a-b)} = k_2 t$. Rumus ini bukan bentuk yang paling umum karena baik koefisien A maupun

adalah 1, tetapi kita siap untuk mengerjakan contoh soal. Mahasiswa dapat mencari integral semacam ini di dalam tabel atau menggunakan program komputer untuk menyelesaikan soal semacam ini, tetapi di sini kami menawarkan cara yaitu menggunakan trik kalkulus sederhana yang berlaku juga untuk banyak kasus lain dan kita hanya perlu mengetahui $\int \frac{d(\text{cabin})}{\text{cabin}} = \ln(\text{cabin}) + C$ diikuti dengan aljabar.

Contoh 2

Data ini diberikan dalam jurnal oleh W. J. Svirbely dan J. F. Roth [5] untuk kinetika reaksi antara propionaldehida dan asam hidrosianat dalam larutan berair pada 25°C. Data ini adalah data yang sangat baik untuk mengajarkan kinetika orde-kedua karena konsentrasi kedua reaktan diberikan pada waktu yang berbeda sebagai berikut:

Waktu, menit	2,78	5,33	8,17	15,23	19,80	∞
[HCN]	0,0990	0,0906	0,0830	0,0706	0,0653	0,0424
[C ₃ H ₆ O]	0,0566	0,0482	0,0406	0,0282	0,0229	0,0000

Pertama, kita melihat bahwa pada $t = \infty$, masih ada sedikit HCN yang tersisa (0,0424 mol/L) dan tidak ada salahnya mengingatkan pembaca bahwa HCN sangat beracun. Mungkin Anda telah menjumpai jenis reaksi ini sebelumnya dan mengetahui bahwa propionaldehida adalah "reagen pembatas," tetapi di sini kita terutama perlu mengamati bahwa dalam sistem model kita $[A] \neq [B]$. Mari kita "mengatur ulang jam kita," sehingga waktu nol diukur dari waktu pertama kita mengetahui konsentrasi kedua reaktan, yaitu 2,78 menit. Latihan lain yang baik adalah memilih titik-titik data yang waktunya berjauhan untuk mendapatkan ambaran proses laju yang terbaik, yaitu pada 19,80 menit untuk mengurangi fluktuasi jangka pendek dalam data. Pertanyaan berikutnya adalah apakah proses ini benar-benar orde-kedua? Jawaban yang sederhana adalah saat dua spesies bereaksi, proses orde kedua adalah terkaan yang baik. Meskipun demikian, kita akan menguji asumsi ini dan jika konstanta laju (k_2) tidak konstan di seluruh rentang waktu dalam data, asumsi kita tidak benar. Di sini, kami hanya memberikan hal-hal yang esensial pada tipe kinetika yang paling umum, tetapi ada buku yang sangat baik dalam subyek ini yang ditulis oleh Moore dan Pearson [6]. Dengan demikian, kita mengasumsikan kinetika orde-kedua dan melihat apakah data sesuai dengan asumsi tersebut. Misalkan $[A] = a = [\text{HCN}]$ dan $[B] = b = [\text{Pr}]$ pada $t = 2,78$ menit. Karena itu, kita dapat menggunakan rumus yang kita urunkan di atas dan memasukkan nilai data yang sesuai dengan konsentrasi pada 19,80 menit.

$$\frac{\ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]}{(a-b)t} = k_2 = \frac{\ln \left[\frac{0,0566(0,0653)}{0,0990(0,0229)} \right]}{(0,0424 \text{ mol/L})(19,80 - 2,78 \text{ min})} = 0,677261 \text{ L/mol menit.}$$

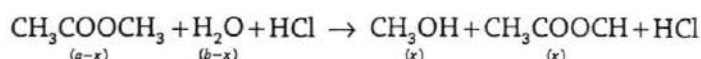
Perhatikan bahwa konsentrasi $[a - x]$ dan $[b - x]$ adalah nilai sebenarnya dalam tabel data, sementara nilai $[a]$ dan $[b]$ adalah nilai data pada 2,78 menit. Pada penyebut, perbedaan pada kedua konsentrasi selalu 0,0424 mol/L, tetapi waktu diukur mulai dari 2,78 menit; jadi, kita harus mengurangi waktu tersebut dari 19,80 menit. Sekarang, mari kita periksa apakah data mendukung konsep proses laju-kedua dengan menggunakan data pada 8,17 menit.

$$\frac{\ln \left[\frac{(0,0566)(0,0830)}{(0,0990)(0,0406)} \right]}{(0,0424 \text{ mol/L})(8,17 - 2,78 \text{ min})} = 0,682438 \text{ L/mol menit.}$$

Nilai ini cukup dekat dengan nilai sebelumnya untuk menyatakan bahwa proses ini orde-kedua dan kita biasanya menduga bahwa data sebelumnya kurang presisi dibandingkan data berikutnya karena reaksi berlangsung lebih cepat di awal sehingga menghasilkan data yang lebih tak pasti. Dengan demikian, kita dapat membulatkan dua nilai (atau bahkan menghitung rata-rata empat nilai yang mungkin dari data yang diberikan) dan melaporkan bahwa reaksi memang orde-kedua dengan konstanta laju $k_2 = 0,68 \text{ L/mol menit}$.

Contoh 3

Dalam beberapa kasus, reaksi mungkin tampak seperti orde-pertama meskipun kita mengetahui bahwa dua spesies yang terlibat. Laju ini disebut reaksi orde pertama semu dan dapat terjadi saat konsentrasi salah satu reaktan sangat berlebih. Coba pikirkan data dari Ref. [7] berikut (dengan izin). Labu reaksi disiapkan mengandung metil asetat dan 1 M HCl pada 25°C. Reaktan kedua yang biasanya tak disebutkan adalah air dalam larutan HCl, yang terdapat sebesar 55 M H₂O. Sebenarnya, HCl adalah katalis dan tidak dikonsumsi selama reaksi, tetapi membantu hidrolisis.



Kita pasti mengetahui bahwa reaksi "hidrolisis" melibatkan air dan bahkan sejumlah air digunakan selama reaksi. Namun, jika konsentrasi metil asetat kurang dari 1M, kehilangan 1 mol air dari konsentrasi 55 M kemungkinan besar tidak akan kentara dan lagi 1 mol air hanya sekitar 18 mL. Karena itu, berdasarkan mol dan volume, jumlah air pada larutan HCl 1 M tampak hampir selalu konstan. Konstanta laju seharusnya

$$+\frac{dx}{dt} = k_2 [\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOCH}_3] = k_2 [55][\text{CH}_3\text{COOCH}_3] = k'[\text{CH}_3\text{COOCH}_3],$$

tetapi karena konsentrasi air sangat sedikit berubah selama reaksi, kita cukup menyerap konsentrasi air ke dalam konsentrasi orde pertama semu efektif $k' = (k_2 [55])$. Coba pikirkan data berikut dengan seksama.

Waktu, detik	339	1242	2745	4546	∞
Volume, mL	26,34	27,80	29,70	31,81	39,81

Anda perlu memahami cara percobaan ini dikerjakan. Misalkan labu 2L diisi sekitar setengahnya dengan larutan HCl 1 M dan jam mulai diaktifkan saat sejumlah (tak diketahui) metil asetat ditambahkan pada larutan. Kemudian, pada waktu yang ditunjukkan oleh pembacaan jam, pipet dengan ukuran tak diketahui (tetapi memberikan volume kuantitatif yang sama untuk setiap alikuot) digunakan untuk mengambil alikuot yang dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer 250 yang mengandung sekitar 50 mL es dan air untuk "memadamkan" (yaitu memperlambat) reaksi hidrolisis pada temperatur yang lebih rendah. Kemudian, asam dalam labu dititrasi dengan NaOH 0,100 M yang dibakukan secara saksama hingga titik akhir merah jambu fenolftalein dan volume titrasi dicatat dalam tabel di atas. Titrasi akan mengandung ketidakpastian akibat "titik akhir yang dicapai perlahan-lahan," karena itu, kita perlu mengambil banyak titik titrasi, dengan harapan kita dapat mengurangi galat dengan merata-ratakannya. Biasanya, kita akan terbantu dengan mengambil lebih banyak titik daripada yang diberikan di sini. Pertama, kita mendapatkan "pegangan" pada laju reaksi ini dengan menggunakan titrasi asam dalam larutan ini sebagai fungsi waktu, tetapi HCl sudah 1 M sebelum

tambahan asam asetat dihasilkan melalui hidrolisis. Karena itu, volume titrasi pada tabel terutama titrasi HCl 1 M dengan jumlah asam asetat yang secara perlahan bertambah. Coba perhatikan titrasi akhir, yang biasanya dilakukan dengan menggunakan pipet yang sama untuk aliquot dari larutan reaksi beberapa hari setelah reaksi dimulai, mencapai nilai batas pada $t = \infty$. Bagaimana kita bisa mendapatkan konstanta laju yang kuantitatif, sekalipun konstanta tersebut adalah konstanta laju orde pertama semu dari data yang tidak jelas semacam ini? Dalam kasus ini dan banyak reaksi lain, kuncinya adalah mengabaikan banyak informasi yang tidak penting dan *berfokus pada "pegangan" data yang menghubungkan tingkat reaksi waktu*. Dalam kasus ini, "pegangan"-nya adalah "jumlah yang akan hilang" dalam reaksi. Atur ulang jam Anda menjadi $t = 0$ dengan data pada 339 detik maka "jumlah yang akan bereaksi" adalah

$$[(V_{\text{HAc}} + V_{\text{HCl}})_{t=\infty} - (V_{\text{HAc}} + V_{\text{HCl}})_{t=339 \text{ s}}] = a_0 = V_{\infty} - V_{339}$$

Kemudian, kita dapat menggunakan persamaan orde-pertama biasa $a(t) = a_0 e^{-kt}$ dan $\ln\left(\frac{a(t)}{a_0}\right) = -k't a(t) = V_{\infty} - V_{t=339}$ sehingga kita menuliskan $\left(\frac{-1}{t}\right) \ln\left[\frac{(V_{\infty} - V_{t=339})}{(V_{\infty} - V_{339})}\right] = k'$ dan kita dapat membuat tabel nilai k' :

$$\begin{aligned} \left(\frac{-1}{(1242 - 339) \text{ s}}\right) \ln\left[\frac{39,81 - 27,80}{39,81 - 26,34}\right] &= \left(\frac{-1}{903 \text{ s}}\right) \ln\left[\frac{(12,01)}{(13,47)}\right] = 1,270491 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \\ \left(\frac{-1}{(2745 - 339) \text{ s}}\right) \ln\left[\frac{39,81 - 29,70}{39,81 - 26,34}\right] &= \left(\frac{-1}{2406 \text{ s}}\right) \ln\left[\frac{(10,11)}{(13,47)}\right] = 1,192602 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \\ \left(\frac{-1}{(4546 - 339) \text{ s}}\right) \ln\left[\frac{39,81 - 31,81}{39,81 - 26,34}\right] &= \left(\frac{-1}{4207 \text{ s}}\right) \ln\left[\frac{(8,00)}{(13,47)}\right] = 1,238468 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

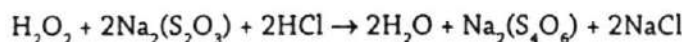
$$\text{Rata-rata } k' = 1,2325 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Kita melihat bahwa nilai k' hitungan berfluktuasi. Alasan utama untuk hal ini adalah karena titrasi dipengaruhi banyak ketidakpastian sebab meskipun berada dalam labu reaksi yang sedingin air es, reaksi tetap berlangsung. Idealnya, titik akhir titrasi harus warna merah jambon yang pertama terlihat pada titrasi, tetapi karena reaksi masih berlangsung pada temperatur rendah, warna merah jambu akan memudar saat lebih banyak asam asetat terbentuk dan titrator akan menambah lebih banyak basa dan basa ini akan memudar, dst sehingga titik akhir titrai dipengaruhi ketidakpastian yang cukup besar. Meskipun demikian, percobaan ini telah dilakukan oleh ratusan mahasiswa dan hasilnya sangat reproduibel (terulang) meskipun dengan ketidakpastian besar.

Waktu, s	1242	2745	4546
$(k'/s) \times 10^{-4}$	1,270491	1,192602	1,238468

Contoh 4

Sekarang, kita tiba pada penanganan reaksi orde-kedua yang lebih umum. Pada penanganan ini, koefisien reaksi seimbang tidak 1:1. Data ini adalah himpunan data yang dilaporkan pada Ref. [7] (dengan izin). Data ini adalah jenis data kuantitatif yang kita butuhkan untuk penelitian yang presisi dan kita pasti sudah familiar dengan penggunaan titrasi oksidasi-reduksi dalam analisis kuantitatif. Meskipun hanya $[(S_2O_3)^{2-}]$ yang perlu dilaporkan, kita mengasumsikan bahwa garam natrium digunakan untuk kelarutan dalam air.



Seperti biasa, agen pengoksidasi $[H_2O_2]$ tereduksi dan agen pereduksi $[(S_2O_3)^{2-}]$ teroksidasi. Bagian penting reaksi ini untuk studi kinetik adalah bahwa koefisien peroksida dan tiosulfat berada dalam rasio 1:2. Dengan demikian, reaksi termasuk tipe $A + 2B \rightarrow C$. Data diberikan sebagai berikut

Waktu, menit	16	36	43	52
$[(S_2O_3)^{2-}]$	0,01030	0,00518	0,00416	0,00313

Pada $t = 0$, $[H_2O_2] = 0,03680$ dan $[(S_2O_3)^{2-}] = 0,02040$ pada pH 5,0.

Kali ini, kita diberi konsentrasi awal dan konsentrasi antara hanya satu reaktan. Kita tidak mengetahui orde reaksi, tetapi kita akan menerka reaksi tersebut orde-kedua karena ada dua spesies yang bereaksi dan jika konstanta laju terbukti konstan, hal ini akan mengonfirmasi bahwa proses ini orde kedua. Misalkan $[H_2O_2] = a$ dan $[(S_2O_3)^{2-}] = b$, kita dapat menuliskan $\frac{+dx}{dt} = k_2(a-x)(b-2x)$ dan rumus ini menghasilkan persamaan integral sebagai berikut

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-2x)} = \int k_2 dt = \int \frac{dx}{(a-x)(b-2a)} + \int \frac{dx}{(b-2x)\left(a-\frac{b}{2}\right)}$$
 dengan menggunakan teorema di atas.

Kemudian, kita mendapatkan $\frac{-\ln(a-x)}{(b-2a)} + \frac{-\ln(b-2x)}{2\left(a-\frac{b}{2}\right)} = \frac{\ln\left[\frac{(a-x)}{(b-2x)}\right]}{(2a-b)} = k_2 t + C$ dan jika $x = 0$ pada saat $t = 0$,

kita mendapatkan $\frac{\ln\left[\frac{(a)}{(b)}\right]}{(2a-b)} = 0 + C$ sehingga kita mendapatkan $\frac{\ln\left[\frac{(a-x)}{(b-2x)}\right]}{(2a-b)} = k_2 t + \frac{\ln\left[\frac{a}{b}\right]}{(2a-b)}$ dan $\frac{\ln\left[\frac{b(a-x)}{a(b-2x)}\right]}{(2a-b)t} = k_2$.

Rumus ini dapat digeneralisasi untuk semua reaksi tipe $A + nB \rightarrow C$ dengan nilai "n" sebagai $\frac{\ln\left[\frac{b(a-x)}{a(b-nx)}\right]}{(na-b)t} = k_2$, tetapi di sini $n = 2$ sehingga kita dapat menggunakan data untuk proses laju orde-kedua,

Masalah ini menjadi lebih sulit daripada contoh soal sebelumnya karena kita perlu menggunakan penalaran kuantitatif untuk mendapatkan konsentrasi. Di sini, kita memiliki konsentrasi untuk "b" dan berdasarkan koefisien dalam persamaan seimbang, "a" akan muncul hanya dengan setengah kecepatan habisnya "b." Sekali lagi, kita memilih periode waktu yang terpanjang pada $t = 52$ menit untuk mendapat sudut pandang menyeluruh yang terbaik untuk proses ini. Pada $t = 52$ menit, konsentrasi $[H_2O_2]$ diberikan oleh

$$[H_2O_2] = 0,03680 - \{0,02040 - [(S_2O_3)^{2-}]\}/2$$

Persamaan ini adalah kunci untuk seluruh masalah. Sekarang, kita dapat mengisi nilai dalam tabel untuk $[H_2O_2]$.

Waktu, menit	16	36	43	52
$[H_2O_2]$	0,03175	0,02910	0,02868	0,028165

$$\frac{\ln\left[\frac{b(a-x)}{a(b-2x)}\right]}{(2a-b)t} = k_2 = \frac{\ln\left[\frac{(0,02040)(0,028165)}{(0,03680)(0,00313)}\right]}{[2(0,03680) - 0,02040 \text{ mol/L}](52 \text{ min})} = 0,580929 \text{ L/mol menit.}$$

Mari kita periksa persamaan ini dengan data pada 36 menit.

$$\frac{\ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-2x)} \right]}{(2a-b)t} = k_2 = \frac{\ln \left[\frac{(0,02040)(0,02910)}{(0,03680)(0,00518)} \right]}{[2(0,03680) - 0,02040 \text{ mol/L}](36 \text{ min})} = 0,593134 \text{ L/mol menit.}$$

Rata-rata dari kedua nilai ini adalah 0,587 L/mol menit dan sekali lagi, nilai dari periode waktu yang lebih panjang, yaitu 52 menit, mungkin seharusnya memiliki tingkat kepercayaan yang lebih tinggi, tetapi kedua nilai ini cukup dekat untuk mendukung penetapan proses laju orde-kedua.

Ada hal lain yang harus kita perhatikan dalam menetapkan orde persamaan laju. Meskipun kita telah berhati-hati dalam menghitung konstanta laju dengan menggunakan asumsi orde terhadap beberapa poin data dalam contoh di atas, secara umum kita perlu menguji asumsi ini terhadap rentang interval waktu yang lebar apakah persamaan laju tidak "benar-benar pas" dengan variabilitas pada konstanta laju hitungan. Perbandingan kuncinya adalah perbandingan rentang galat untuk model bergantian dalam menentukan orde "terbaik." Pada contoh di atas, kita memang melihat variasi pada nilai-nilai konstanta laju hitungan, tetapi pada beberapa kasus, variasi ini mungkin akibat galat percobaan. Contoh-contoh yang kami tunjukkan adalah penentuan orde yang cukup jelas, tetapi kami mengikutsertakan kasus orde pertama semu untuk menunjukkan bahwa reaksi orde-kedua dapat tampak seperti reaksi orde-pertama dan dalam kasus ini, penentuan orde juga dipersulit oleh masalah bahwa pemadaman reaksi (dengan es) dalam sampel tidak sempurna sehingga masalah ini menjadi masalah analitis tambahan dalam data.

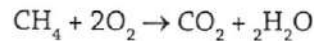
ENERGI AKTIVASI ARRHENIUS

Pada contoh soal sebelumnya, yaitu reaksi hidrolisis orde pertama semu, reaksi dicoba "dipadamkan" dengan menambahkan alikuoat sampel pada air es. Hal ini mengisyaratkan adanya efek temperatur pada laju reaksi. Percobaan paling sederhana untuk efek ini dilakukan oleh Svante A. Arrhenius (1859-1927), seorang fisikawan Swedia, yang memformulasi penjelasan pertama mengenai ketergantungan konstanta laju reaksi pada temperatur. Hampir semua buku kimia organik menunjukkan bahwa ada satu penghalang (*barrier*) energi potensial di sepanjang koordinat reaksi. Perhatikan bahwa "koordinat reaksi" adalah jarak di sepanjang lintasan distorsi geometris progresif spesies yang bereaksi yang mengakibatkan pembentukan produk. "Tingkat reaksi" adalah konsep mol kuantitatif, sementara "koordinat reaksi" adalah konsep geometris. Dengan sedikit pemikiran saja, kita akan menyadari bahwa pasti terdapat lebih dari satu koordinat reaksi karena hampir semua reaksi menghasilkan lebih dari satu molekul produk, tetapi setiap koordinat reaksi akan memiliki penghalang yang perlu diatasi sebelum ΔH_{rxn}^0 keseluruhan tercapai. Meskipun kita tidak mengetahui bagaimana Arrhenius mencapai kesimpulan ini, rumus ini menggabungkan aspek-aspek prinsip Boltzmann. Agar suatu molekul mencapai energi yang melampaui penghalang, akan terdapat probabilitas Boltzmann untuk mendapatkan energi tersebut.

$$k = A e^{\left(\frac{E^*}{RT}\right)}$$

Karena eksponennya adalah angka tanpa satuan, nilai A memiliki satuan konstanta laju k . Di sini, A adalah "konstanta Arrhenius" dan diyakini berkaitan dengan angka tumbukan biner Z_{11} yang kita jumpai pada teori kinetika gas. Dalam pengalaman penulis, beberapa perhitungan untuk reaksi molekul kecil dengan menggunakan tumbukan yang diperkuat dengan "faktor sterik" memang secara kualitatif cocok dengan percobaan untuk reaksi fase gas. Namun, A menjadi angka yang sangat besar saat dicocokkan terhadap data untuk reaksi dalam larutan. Meskipun demikian, kita dapat mengambil logaritma natural persamaan ini dan mendapat pengertian bagaimana konstanta laju berubah seiring perubahan temperatur dan hal ini menghasilkan nilai percobaan yang disebut "energi aktivasi, E^* ." Energi aktivasi berkaitan dengan jumlah energi yang dibutuhkan untuk melampaui penghalang pada koordinat reaksi. Karena kesederhanaannya dan

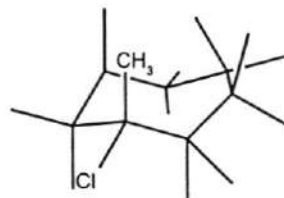
kemampuannya untuk mencocokkan data percobaan dengan hanya dua parameter (A, E^*), rumus Arrhenius sangat banyak digunakan dalam program komputer yang memodelkan reaksi fase gas yang ternyata jauh lebih rumit daripada yang kita pikirkan. Sebagai contoh, dibutuhkan lebih dari 100 reaksi dengan faktor Arrhenius untuk memodelkan perincian semua radikal bebas dan spesies antaranya dalam pembakaran sederhana nyala metana [8].



Perincian mekanisme yang kompleks seperti ini membutuhkan model sederhana yang dapat dicocokkan parameternya sehingga model Arrhenius masih digunakan untuk studi pembakaran bahan bakar jet dan berbagai bahan bakar mesin roket. Bab selanjutnya akan mengeksplorasi penanganan yang lebih terperinci, tetapi di sini kita dapat menggunakan persamaan ini dalam bentuk logaritma natural. Jika $K_{\text{rate}} = A e^{\left(\frac{E^*}{RT}\right)}$, kita mendapatkan $\ln(K(T)) = \ln A - \left[\frac{E^*}{R}\right]\left(\frac{1}{T}\right)$ dan rumus ini menghasilkan grafik lain dengan $(1/T)$ pada sumbu-x. Masalah lain dengan notasi adalah kita harus menggunakan K_{rate} untuk konstanta laju dengan tujuan membedakannya dengan konstanta Boltzmann " k " dan tentu saja kita akan menggunakan " K " untuk temperatur Kelvin; karena itu, penulis lebih menyukai $^{\circ}\text{K}$ untuk temperatur saat ketiga variasi ($k, K_{\text{rate}}, ^{\circ}\text{K}$) digunakan dalam persamaan yang sama.

Contoh 5

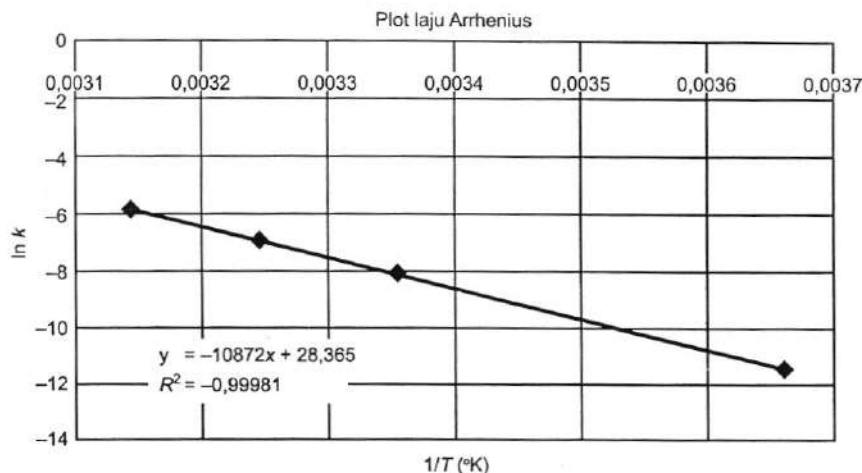
Di sini, kita akan mengerjakan sebuah contoh dari Ref. [7] dengan persamaan Arrhenius yang lebih sederhana dan contoh ini akan digunakan lagi nanti untuk membandingkan metode ini dengan metode yang lebih canggih. Data terdiri dari pengukuran solvolisis suatu alkil halida (1-kloro, 1-metil sikloheptana) dalam larutan etanol 80% untuk reaksi yang disebut penggantian SN_1 ion klorida. Dalam bab berikutnya, kita akan membahas reaksi ini secara lebih terperinci sebagai model suatu rintangan sterik pada reaksi substitusi karbokation, tetapi di sini kita hanya tertarik pada laju reaksi yang diukur pada berbagai suhu.



Temp, $^{\circ}\text{C}$	0	25	35	45
$K_{\text{rate}}, \text{s}^{-1}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$3,19 \times 10^{-4}$	$9,86 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-3}$
$1/T (^{\circ}\text{K})$	$3,660992 \times 10^{-3}$	$3,354016 \times 10^{-3}$	$3,245173 \times 10^{-3}$	$3,143172 \times 10^{-3}$
$\ln K_{\text{rate}}$	-11,45465	-8,050319	-6,921854	-5,836172

Jelas bahwa reaksi semakin cepat seiring dengan peningkatan temperatur maka pertanyaannya adalah apakah data ini sesuai dengan persamaan yang diajukan oleh Arrhenius. Karena itu, kita mengplot data terhadap $(1/T)$, sebagai $\ln(K_{\text{rate}}) = -\left(\frac{E^*}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln(A)$ pada bentuk $y = mx + b$ linear.

Garis suaian-terbaik menghasilkan nilai R^2 yang mengindikasikan suaian linear yang sangat baik. Variabel " x " pada grafik mengacu pada sumbu-x yang di sini adalah $1/T (^{\circ}\text{K})$ dan kemiringannya memiliki nilai -10872 . Dengan menggunakan $m = -\left(\frac{E^*}{R}\right)$, kita dapat menghitung energi aktivasi menurut Arrhenius, yaitu $-\left(\frac{E^*}{R}\right) = -10,872$ dan kita harus mengenali bahwa $(1/T)$ mencoret satuan temperatur pada R .



SAMBAR 7.4 Plot ln (Krate) terhadap [1/T (°K)] untuk solvolisis alkil klorida.

$$(10.872)R = E^* = (10872)(8,314 \text{ J/mol}) = 90,3898 \text{ kJ/mol} = 21,604 \text{ kkal/mol.}$$

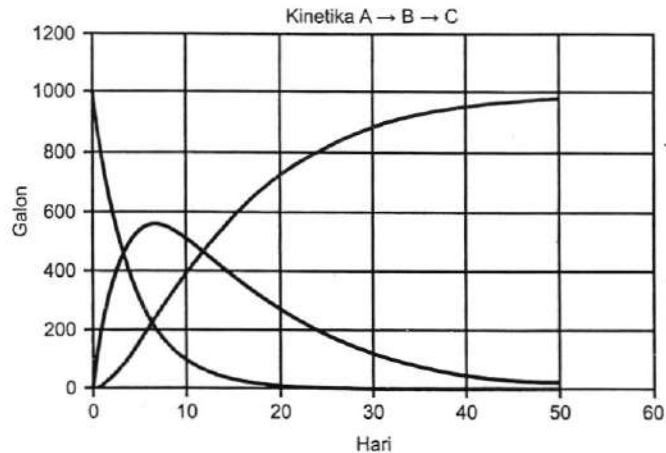
Selanjutnya, kita bisa bertanya berapa nilai parameter A yang diprediksi plot Arrhenius. Karena “ y ” pada garis suaiian-terbaik mengacu pada $\ln (K_{rate})$, suku “ b ” adalah benar-benar $\ln (A) = 28,365$ sehingga kita dapat memperoleh A dengan mengambil anti ln-nya untuk mendapatkan $A = \exp (28,365)/s = 2,08335 \times 10^{12}$, yang adalah angka yang sangat besar. Pada persamaan laju, laju aktualnya dapat mencapai $2,08335 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} (\text{L/mol})$. Perhitungan kasar dengan konsentrasi aktual menghasilkan angka yang sedikit lebih tinggi daripada angka tumbukan biner Z_{11} KMTG, yang biasanya $(10^{28}/\text{cm}^3 \text{ s})$ pada fase gas, akibat kebutuhan geometri dalam mekanisme reaksi. Namun demikian, dalam fase gas reaktan harus bertemu satu sama lain dalam cairan yang banyak.

Namun, di sini kita sedang berhadapan dengan reaksi dalam keadaan cair. Pada keadaan ini, molekul-molekul lebih berdekatan daripada fase gas. Sayangnya, kebanyakan cairan tidak memiliki deskripsi yang presisi sehingga perbandingan sulit dilakukan. Yang lebih penting, persyaratan sterik untuk reaksi larutan dapat sangat bervariasi. Karena itu, A tampaknya paling baik dijelaskan sebagai “berkaitan” dengan jumlah tumbukan efektif reaktan. Kita dapat mengatakan bahwa untuk reaksi fase gas, yang tergantung pada kecepatan termal untuk jumlah tumbukan, kita dapat menduga $A \propto \sqrt{T}$ karena $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$, tetapi nilai A Arrhenius bukan fungsi temperatur, nilai ini hanya konstanta yang besar.

Plot data pada Gambar 7.4 menghasilkan nilai untuk E^* yang adalah tipikal angka untuk reaksi organik yang sering kali memiliki energi aktivasi sekitar 20 kkal/mol. Pertanyaan “apa efek peningkatan temperatur 10°C pada laju reaksi tipikal” mungkin dapat berguna secara umum dan kita dapat menggunakan reaksi ini untuk memberi jawaban pada perubahan dari 25°C ke 35°C.

$$\frac{k_{308}}{k_{298}} = \frac{A e^{\frac{E^*}{R(308)}}}{A e^{\frac{E^*}{R(298)}}} = e^{\left(\frac{E^*}{R}\right)\left[\frac{308,15-298,15}{(298,15)(308,15)}\right]} = e^{\left(\frac{20000 \text{ kkal/mol}}{1,987 \text{ kal/mol}^\circ}\right)\left[\frac{10^\circ}{(298,15)(308,15)^2}\right]} = e^{1,0955574} \cong 2,99085.$$

Jadi, sebagai aturan praktis, reaksi dengan energi aktivasi (E^*) sekitar 20 kkal/mol atau 83,68 kJ/mol akan lebih cepat 3 kali lipat dengan peningkatan 10°C. Bahkan, kita melihat dari data ini bahwa kita memiliki nilai untuk laju pada 25°C dan 35°C yang memberikan rasio 3,09. Perhatikan bahwa dalam perhitungan ini nilai A tidak penting karena dicoret dalam rasio dan, karena alasan ini, rumus Arrhenius tetap berguna meskipun nilai A tidak diketahui.



GAMBAR 7.5 Isi tangki A, B, dan C dalam contoh $A \rightarrow B \rightarrow C$.

REAKSI ORDE-PERTAMA BERTURUTAN $A \rightarrow B \rightarrow C$ KLASIK

Contoh berikutnya adalah masalah klasik baik dalam kimia inti maupun teknik kimia. (Omong-omong, ada mahasiswa yang mengeluh bahwa ia tidak akan pernah melihat masalah ini dalam “kehidupan sebenarnya.” Keesokan harinya, ia duduk dalam seminar saat seorang mahasiswa lain mempresentasikan hasil riset PhD-nya dan menunjukkan rangkaian puncak NMR yang dependen-waktu. Dalam data tersebut, suatu puncak (A) menurun membentuk puncak kedua (B) dan puncak tersebut mencapai maksimum, tetapi kemudian menurun membentuk puncak terakhir (C). Calon PhD ini kemudian melanjutkan dengan menggunakan penyelesaian ini untuk menganalisis kinetika data ini!) Konsep ini sangat jelas untuk proses inti karena peluruhan inti mengikuti transformasi tahap-demi-tahap berturut-turut dari satu isotop ke isotop lain. Meskipun reaksi ini sering melewati banyak tahap, kami telah menekankan bahwa semua reaksi ini adalah proses orde-pertama spontan. Contoh ini dapat diadaptasi dengan mudah untuk tahap-tahap peluruhan inti berturut-turut dengan mengganti kata “atom” dengan “galon” dalam penjelasan berikut. Mahasiswa teknik kemungkinan besar akan merasa contoh ini lebih familiar jika kita menggunakan analogi cairan mengalir; karena itu, mari kita membayangkan tiga tangki besar untuk cairan, tangki A, tangki B, dan tangki C, ditempatkan di bukit, dengan tangki A pada posisi paling tinggi dan tangki C paling rendah (Gambar 7.5). Ketiga tangki dapat menampung hingga 1100 galon larutan, tetapi pipa yang menghubungkan tangki A dan B dapat mengosongkan tangki A dengan $t_{1/2}$ 3 hari, sementara pipa yang menghubungkan tangki B dan C lebih kecil dan dapat mengosongkan tangki B dengan $t_{1/2}$ 8 hari. Untuk memberi batasan, asumsikan tepat 1000 galon air disimpan di tangki A pada waktu $t = 0$ dan katup antara tangki A dan B tertutup dengan tangki B dan C kosong. Mari kita andaikan tangki A hanya untuk penyimpanan air, sementara tangki B digunakan untuk menambahkan NH_4NO_3 pada air untuk membuat pupuk cair dan tangki C hanya tangki penyimpanan untuk mengalirkan pupuk cair dengan lambat dari katup terakhir pada tangki C ke sistem irigasi. Mari kita asumsikan larutan NH_4NO_3 encer dan abaikan setiap perubahan volume air. Pertanyaannya adalah jika kedua katup ($A \rightarrow B$) dan ($B \rightarrow C$) dibuka pada saat yang sama ($t = 0$) dan saluran keluar C tertutup, kapan volume dalam tangki B maksimum? Hanya untuk melengkapi, berapa volume maksimum B pada saat itu?

Kita misalkan N_0 adalah jumlah awal air dalam tangki, yaitu 1000 galon, tetapi dapat berupa angka lain dalam situasi lain, N_A adalah jumlah larutan (galon) dalam tangki A pada suatu waktu lain, dan begitu pula makna untuk N_B dan N_C . Kita dapat menghemat upaya karena kita mengetahui bahwa tangki A akan dikosongkan dengan proses orde-pertama dengan $t_{1/2} = 3$ hari sehingga kita dapat langsung menuliskan $N_A = N_0 e^{-\lambda t}$.

Tahap berikutnya adalah bagian yang lebih sulit karena begitu air mulai mengalir ke tangki B dari tangki A, sebagian air akan mulai mengalir ke dalam tangki C meskipun pada laju yang lebih lambat. Karena itu, kita menuliskan

$$\frac{dN_B}{dt} = k_a N_A - k_b N_B = +k_a N_0 e^{-k_a t} - k_b N_B$$

Di sini, kita menggunakan k_a dan k_b untuk dua konstanta laju orde-pertama dan kita menekankan bahwa air masuk ke tangki B dengan tanda "+" dan air/larutan meninggalkan tangki B dengan tanda "-" Coba ambil waktu sebentar untuk memahami apa yang terjadi di sini karena tahap berikutnya lebih sulit lagi dan kami ingin memastikan bahwa Anda mendapatkan seluruh gambaran bahwa air masuk ke dalam tangki B dari tangki A, tetapi langsung mulai mengalir ke dalam tangki C. Berikutnya, kita tiba pada materi yang biasanya materi satu bab dalam buku teks persamaan diferensial. Ambil dua suku yang melibatkan N_B dan kalikan seluruh persamaan dengan "faktor pengintegralan" eksponensial. Tuliskan operasinya dan kemudian kami akan menjelaskannya.

$$\left[\frac{dN_B}{dt} + k_b N_B = k_a N_0 e^{-k_a t} \right] e^{k_b t} \Rightarrow e^{k_b t} \left(\frac{dN_B}{dt} \right) + k_b e^{k_b t} N_B = \frac{d}{dt} \left(e^{k_b t} N_B \right) = k_a N_0 e^{(k_b - k_a)t}$$

Trik ini benar-benar trik matematika yang menakjubkan karena kita pasti melihat bahwa kedua suku pada N_B akan menjadi bagian turunan suatu hasil kali jika saja faktor $e^{k_b t}$ ada. Jadi, mengapa kita tidak mengalikan saja seluruh persamaan dengan faktor tersebut? Sekarang, kita dapat mengintegrasikan kedua sisi persamaan:

$$\int d(e^{k_b t} N_B) = \int k_a N_0 e^{(k_b - k_a)t} dt \Rightarrow e^{k_b t} N_B = (k_a N_0) \frac{e^{(k_b - k_a)t}}{(k_b - k_a)} + C, \text{ tetapi } N_B = 0 \text{ pada } t = 0 \text{ sehingga kita mendapatkan } C = \frac{-k_a N_0}{(k_b - k_a)} \text{ dan } e^{k_b t} N_B = \frac{k_a N_0 e^{(k_b - k_a)t}}{(k_b - k_a)} - \frac{k_a N_0}{(k_b - k_a)}$$

Kemudian, dengan mengumpulkan faktor-faktor yang sama, kita mendapatkan $e^{k_b t} N_B = \frac{k_a N_0 e^{(k_b - k_a)t}}{(k_b - k_a)} - \frac{k_a N_0}{(k_b - k_a)} = \frac{k_a N_0}{(k_b - k_a)} [e^{(k_b - k_a)t} - 1]$ dan setelah kita membagi kedua sisi dengan $e^{k_b t}$, akhirnya kita mendapatkan

$$N_B = \frac{k_a N_0}{(k_b - k_a)} [e^{-k_a t} - e^{-k_b t}]$$

Persamaan di atas memberi kita rumus untuk N_B pada setiap waktu $t > 0$. Kapan isi tangki B mencapai maksimum? Kita perlu menetapkan $\left(\frac{dN_B}{dt} \right) = 0$ dan menentukan $t_{\max N_B}$. Dengan demikian, $\left(\frac{dN_B}{dt} \right) = \left[\frac{k_a N_0}{(k_b - k_a)} \right] (-k_a e^{-k_a t} + k_b e^{-k_b t}) = 0$. Karena itu, $k_a e^{-k_a t} = k_b e^{-k_b t}$. Sekarang, ambil logaritma natural seluruh persamaan. Karena itu, $\ln k_a - k_a t = \ln k_b - k_b t$ atau $\ln \left(\frac{k_a}{k_b} \right) = (k_a - k_b) t$. Dengan demikian, $t_{\max N_B} = \frac{\ln \left(\frac{k_a}{k_b} \right)}{(k_a - k_b)}$.

Sekarang, tentukan $t_{\max N_B}$ dengan menggunakan nilai-nilai numerik,

$$t_{\max N_B} = \frac{\ln \left(\frac{k_a}{k_b} \right)}{(k_a - k_b)} = \frac{\ln \left(\frac{0,693}{\frac{3 \text{ hari}}{0,693}} \right)}{\left(\frac{0,693}{3 \text{ hari}} \right) - \left(\frac{0,693}{8 \text{ hari}} \right)} = \frac{\ln \left(\frac{8}{3} \right)}{0,693 \left(\frac{8-3}{24 \text{ hari}} \right)} = 6,7936 \text{ hari}$$

Dengan informasi ini, kita dapat menentukan berapa banyak air/larutan dalam tangki B pada waktu tersebut.

$$N_B = \frac{k_a N_0}{(k_b - k_a)} [e^{-k_a t} - e^{-k_b t}] = \frac{\left(\frac{0,693}{3 \text{ hari}}\right)(1000 \text{ gal})}{\left(\frac{0,693}{8 \text{ hari}}\right) - \left(\frac{0,693}{3 \text{ hari}}\right)} \left[e^{-\left(\frac{0,693}{3}\right)(6,7936)} - e^{-\left(\frac{0,693}{8}\right)(6,7936)} \right],$$

maka N_B (maks) = (-1600 galon)(-0,346975) = 555,16 galon. Kita juga dapat menghitung isi tangki A dan tangki C pada waktu ini, dengan mengasumsikan katup keluaran tangki C tertutup.

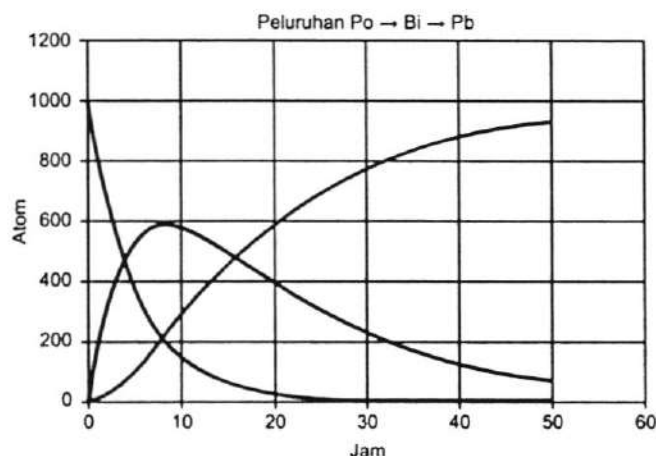
$N_A = (1000 \text{ gal}) e^{-\left(\frac{0,693}{3}\right)(6,7936 \text{ hari})} = 208,19 \text{ galon}$. Jadi, dengan mengasumsikan isi awal tetap 1000 galon (penguapan diabaikan), kita dapat menghitung volume dalam tangki C sebagai sisa larutan yang tidak berada dalam tangki A atau tangki B. Volume dalam tangki C = (1000 - 208,19 - 555,16) = 236,65 galon pada $t = 6,7936$ hari. Kita juga menyadari bahwa pada akhirnya semua larutan akan ada di dalam tangki C, dengan tangki A dan B benar-benar kosong. Jika masalah ini adalah masalah peluruhan inti, kita akan memiliki begitu sedikit atom individu dengan mengawali dari angka seperti 1000 atom sehingga kita nantinya harus membulatkan nilai N_A , N_B , dan N_C menjadi nilai bilangan bulat, tetapi jika kuantitas mol terlibat dalam reaksi kimia, kita mungkin harus menggunakan lebih banyak angka bermakna pada nilai waktu paruh, dan bukan hanya 0,693. Meskipun demikian, kita telah menyelesaikan masalah ini dan Anda dapat menilai sendiri apakah lebih banyak atau lebih sedikit angka bermakna menjamin untuk suatu kasus tertentu. Perhatikan bahwa kita telah menyelesaikan contoh soal numeris untuk kasus dengan $k_a > k_b$ dan nilai maksimum sementara dalam tangki B akan terjadi pada situasi tersebut. Jika $k_a < k_b$, penumpukan sementara dalam tangki B tidak akan terjadi.

Ringkasan Tangki Air A \rightarrow B \rightarrow C:

$$N_0 = 1000 \text{ galon}; \quad t_{1/2}(A) = 3 \text{ hari}; \quad t_{1/2}(B) = 8 \text{ hari}; \quad t_{\max N_B} = 6,7936 \text{ hari}$$

$$N_A = 208,19 \text{ galon pada } t_{\max N_B}; \quad N_B = 555,16 \text{ galon pada } t_{\max N_B}; \quad N_C = 236,65 \text{ galon pada } t_{\max N_B}$$

Sekarang, setelah kita memiliki sedikit pemahaman cara kerja skema peluruhan, kita dapat melihat ke belakang dan memahami sebagian kesulitan yang dialami Marie Curie dalam mengisolasi polonium radioaktif (dinamai sesuai dengan tanah-airnya Polandia). Dengan menggunakan data modern dari Ref. [1], kita mendapatkan $t_{1/2} = 3,53$ jam untuk penangkapan elektron ${}^{204}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{204}_{83}\text{Bi}$ yang diikuti oleh penangkapan



GAMBAR 7.6 Plot peluruhan berturut-turut ${}^{204}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{204}_{83}\text{Bi}$ dengan $t_{1/2} = 3,53$ jam diikuti dengan ${}^{204}_{83}\text{Bi} \rightarrow {}^{204}_{82}\text{Pb}$ dengan $t_{1/2} = 11,2$ jam yang diawali dengan 1000 atom ${}^{204}_{84}\text{Po}$. Terima kasih untuk Prof. Steven Yates dari University of Kentucky yang telah menyarankan contoh soal ini.

elektron lain ${}_{83}^{204}\text{Bi} \rightarrow {}_{82}^{204}\text{Pb}$ dengan $t_{1/2} = 11,2$ jam untuk membentuk ${}_{82}^{204}\text{Pb}$ stabil. Meskipun isotop lain terlibat, skema ini menunjukkan kesulitan dalam mengisolasi Po dari Bi sementara proses peluruhan berlangsung. Perhatikan bahwa skala waktu pada Gambar 7.6 adalah dalam jam.

Mengingat banyaknya aplikasi masalah jenis ini, seperti peluruhan inti dan berbagai bentuk spektroskopi dependen-waktu (NMR, UV-VIS, dll.), penyelesaian di atas dilengkapi dengan perincian yang memadai agar dapat digunakan dalam banyak situasi dan tentu saja merupakan salah satu aspek "esensial" kinetika dasar dalam kimia fisika.

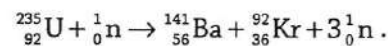
MEMBELAH ATOM

Setelah penelitian Marie Curie dan putrinya Irene menyebabkan terbentuknya bidang riset baru, yaitu radioaktivitas unsur, peneliti lain melakukan percobaan yang serupa untuk mulai memahami struktur internal inti dan periode peningkatan riset ini terjadi pada tahun 1930-an. Pada tahun 1938, di Kaiser Wilhelm Institute Berlin dan Niels Bohr Institute Stockholm, terjadi sebuah drama yang mengawali datangnya era atom. Lise Meitner adalah seorang wanita Austria mungil dan pemalu yang berteman dengan seorang pemuda Jerman menawan bernama Otto Hahn saat mereka bertemu di kampus. Pada mulanya, Meitner bekerja untuk Hahn, tetapi kemudian Hahn bekerja untuk Meitner (Gambar 7.7). Meitner lebih ahli dalam teori, tetapi Hahn adalah ahli kimia yang sangat baik dan mereka bekerja sama mencoba membuat unsur baru dengan mengarahkan berkas neutron lambat pada uranium, dengan harapan mereka dapat membuat isotop baru, tetapi uranium selalu menghilang dan sejumlah barium muncul pada target berkas.



GAMBAR 7.7 Lise Meitner (1878-1968) adalah seorang fisikawan Austria yang pertama menjelaskan pembelahan inti uranium sebagai "fisi" dan Otto Hahn (1879-1968) yang dianugerahi Hadiah Nobel pada tahun 1944 di bidang kimia untuk analisis fragmen unsur fisi uranium. Hahn tidak datang pada acara pemberian Nobel karena saat itu dia adalah tawanan perang di barak Inggris. Beberapa waktu kemudian, peran kunci Meitner diakui dalam interpretasi data Hahn saat Amerika Serikat menganugerahi Meitner Fermi Award bersama dengan Hahn dan asistennya Fritz Strassmann. Dilihat dari penampilan Meitner yang masih muda, foto ini mungkin diambil di Kaiser Wilhelm Institute di Berlin pada tahun 1913. Perincian diberikan oleh David Bodanis dalam novel sejarah "E = mc²."

Ketika Jerman mencaplok Austria pada tahun 1938, Meitner yang sebelumnya warga negara Austria menjadi warga negara Jerman. Karena itu, ia tidak bisa tetap di Kaiser Wilhelm Institute karena orang tuanya adalah orang Yahudi (meskipun dia dibaptis sebagai seorang Kristen pada tahun 1908). Akibatnya, dia pergi ke Niels Bohr Institute di Stockholm meskipun dia tidak bisa berbahasa Swedia. Dia terus berkorespondensi dengan Hahn tentang percobaan mereka dan Hahn tampaknya mengakui bahwa dia tidak mengerti apa yang terjadi pada uranium. Kejadian ini dan semua drama manusia ini diceritakan oleh David Bodanis [9] dalam novel sejarah " $E = mc^2$." Saat sedang berjalan di atas salju pada malam natal tahun 1938, di Swedia, Lisa Meitner dan keponakannya Robert Frisch menjumlah massa atom unsur sisa yang ditemukan Hahn dan mendapat kesimpulan mengejutkan bahwa sekitar 1/4 massa proton hilang dan mungkin diubah menjadi 200 MeV energi dalam bentuk debris partikel yang melayang-layang. Hahn telah membelah atom, tetapi Meitner menginterpretasi eksperimennya. Hahn segera memublikasikan hasil ini dengan mengabaikan kontribusi Meitner dan Hahn mendapat Hadiah Nobel di bidang Fisika pada tahun 1944. Kelalaian melihat jurnal Meitner yang terbit tidak lama setelahnya, diterbitkan di *Nature* (Februari 11, 1939) menggunakan model "Tetes Cairan" inti Bohr, sedikit diperbaiki saat Amerika Serikat menganugrahi Meitner Hadiah Fermi AS pada tahun 1966 bersama dengan Hahn dan asistennya Fritz Strassmann. Meitner dan keponakannya memberi nama "fisi" untuk menjelaskan pembelahan inti uranium dan sekarang Meitner dikenal sebagai "Ibu Fisi." Meitner menolak bergabung dengan Proyek Manhattan karena ia tidak mau bekerja dengan bom. Sejak saat itu, skema kinetika yang kita gambarkan dengan $A \rightarrow B \rightarrow C$ diperluas ke banyak kasus peluruhan orde-pertama berturut-turut oleh isotop radioaktif. Banyak unsur berat lain sebenarnya bersifat radioaktif, tetapi dengan waktu-paruh panjang dan dalam banyak kasus, unsur-unsur ini akhirnya meluruh menjadi sejumlah isotop stabil Pb. Jika ditinjau kembali, percobaan yang diamati Hahn mungkin hanya sejumlah kecil reaksi nuklir:



Karena Kr adalah gas, hanya Ba yang muncul dalam analisis padatan pada target U. Kita perlu mencatat bahwa reaksi ini menghasilkan neutron lebih banyak daripada yang diperlukan untuk memulai reaksi sehingga reaksi berantai sangat mungkin terjadi dengan keberadaan ${}_{92}^{235}\text{U}$ yang berlebih.

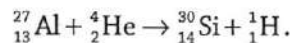
Pada akhir 1950-an dan awal 1960-an, banyak program sains tingkat sarjana di Amerika Serikat menyertakan mata kuliah "radiokimia." Penulis mengambil mata kuliah ini yang termasuk serangkaian percobaan laboratorium dengan menggunakan penghitung radioaktivitas dan percobaan kimia seksama dengan isotop radioaktif. Saat ini, mata kuliah ini jarang ada dalam kurikulum kimia akibat bahaya radioaktivitas. Namun, penulis percaya bahwa kimia fisik mungkin merupakan kesempatan terakhir bagi beberapa jurusan sains tingkat sarjana untuk mendapatkan sedikit pemahaman tentang kimia inti yang tetap penting di zaman sekarang. Meskipun tanpa kerja laboratorium yang mungkin berbahaya, di sini kami setidaknya dapat menyertakan contoh-contoh yang dapat dikerjakan dengan kertas dan pensil. Dalam buku kimia umum yang sangat baik oleh G. Sasin dan R. Sasin [10] (dicetak ulang sebagai paket mata kuliah bersampul-lunak oleh penulis [11]), ada bab yang sangat singkat tentang "kimia inti." Materi ini sangat diminati pada tahun 1950-an. Meskipun Irene Joliot-Curie (putri Marie Curie) memenangkan Hadiah Nobel pada tahun 1935 (di bidang kimia) untuk pembuatan radioaktif aluminium melalui penembakan dengan partikel alfa, minat publik memuncak setelah Perang Dunia II. Buku oleh Sasin dan Sasin singkat dan jelas; karena itu, kami memasukkan beberapa materi mereka untuk memberi gambaran bahwa cara yang diimpikan para ahli alkimia untuk mengubah satu unsur menjadi unsur lain dapat dilakukan dengan fasilitas modern dalam reaktor nuklir dan akselerator partikel.

Dalam contoh reaksi inti berikut, kita akan berfokus pada konservasi partikel meskipun kita mengetahui dari rumus Einstein $E = mc^2$ bahwa sejumlah kecil massa dapat dikonversi menjadi energi dalam jumlah yang sangat besar dan kita akan menggunakan bilangan bulat untuk jumlah partikel. Dengan cara ini, kita harus menyeimbangkan superskrip serta subskrip isotop. Perhatikan bahwa pada fisi ${}_{92}^{235}\text{U}$, jumlah (proton + neutron) pada superskrip adalah 236 pada kedua sisi reaksi dan jumlah proton pada subskrip adalah 92 pada

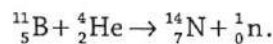
kedua sisi reaksi. Reaksi-reaksi berikut adalah beberapa reaksi inti yang diberikan di buku Sasin dan Sasin [10,11] (dengan izin):

A. Bombardir partikel α .

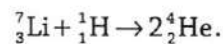
1. Emisi proton, yaitu proses yang umum untuk banyak unsur dari C ke K



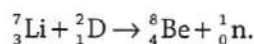
2. Emisi neutron



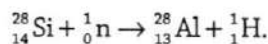
B. Bombardir proton



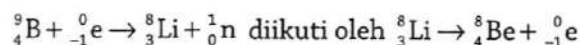
C. Bombardir deuteron



D. Bombardir neutron



E. Bombardir elektron



Kita bisa melihat bahwa partikel- α adalah inti He sebagai dikation He^{2+} . Ketika elektron dilepaskan dari reaksi inti, elektron ini disebut "partikel- β " dan dapat diserap atau diemisikan. Pada beberapa unsur berat, elektron 1s terkadang dapat ditangkap ke dalam inti dan bergabung dengan proton membentuk neutron tambahan pada inti yang mereduksi jumlah proton dan mengubah nomor atom unsur (Z) menjadi $(Z - 1)$ sebagai berikut ${}_{-1}^0\text{e} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_0^1\text{n}$. Karena itu, untuk tujuan kimia, kita dapat menganggap neutron sebagai kombinasi elektron dan proton. Meskipun hal ini kontroversial di masa lalu, kini diketahui bahwa neutron bersifat tidak stabil di luar inti dan meluruh menjadi elektron dan proton sebagai berikut ${}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{-1}^0\text{e} + {}_1^1\text{H}$ dengan $t_{1/2} = 10,3$ menit.

Tentu saja, kita belum menyeimbangkan energi dengan analisis semacam ini dan pada reaksi inti sebenarnya, sinar gamma sering kali diemisikan (terutama pada bombardir neutron) untuk menyeimbangkan energi dan energi partikel emisi cepat adalah bagian keseimbangan energi. Akhirnya, seperti disimpulkan Lise Meitner, hasil penjumlahan massa mungkin tidak tepat dan massa yang hilang telah dikonversi menjadi energi dalam jumlah yang sangat besar yang sering kali ada dalam bilangan "juta elektron volt" atau MeV. Jumlah massa yang hilang biasanya cukup kecil sehingga kita dapat menghitung partikel sebagai bilangan bulat dalam "keseimbangan partikel" sederhana kita. Saat ini, fisika inti adalah ilmu yang sudah matang meskipun masih ada beberapa partikel subatomik yang perlu dideteksi secara eksperimental. Walaupun demikian, Lise Meitner adalah "Ibu Fisi" dan penemuan keluarga Curie (Marie, Pierre, dan Irene) menghasilkan kimia inti modern. Mahasiswa yang tanggap pasti melihat hubungan antara fisika dan kimia dalam penemuan-penemuan ini.

SOAL-SOAL

- 7.1 Isotop tak-stabil yang dapat terbentuk pada jatuhnya (*fallout*) dari ledakan nuklir adalah ${}_{38}^{90}\text{Sr}$, yang memiliki waktu paruh 29,1 tahun dan memiliki sifat kimia mirip dengan Ca sehingga saat jatuh pada tumbuhan (rumput), isotop ini dapat termakan oleh herbivora (sapi) dan masuk ke rantai makanan manusia melalui susu. Karena isotop ini bersifat radioaktif dan anak-anak membutuhkan nutrisi dan

Ca dalam susu, $^{90}_{38}\text{Sr}$ dianggap bahaya kesehatan durasi panjang dari jatuhnya nuklir dan merupakan salah satu alasan utama untuk larangan internasional akan pengujian senjata nuklir di atas permukaan tanah. Hitung berapa banyak sisa 1 g sampel $^{90}_{38}\text{Sr}$ setelah 50 tahun.

- 7.2 Jika tangki 500 galon memiliki katup yang dapat mengalirkan dari 500 menjadi 250 galon dalam 2 jam, berapa galon yang dapat dialirkan dari tangki yang sama dalam 1 jam jika tangki berisi 300 galon?
- 7.3 Dengan menggunakan data dari Contoh 2, tentukan waktu saat konsentrasi propionaldehid tepat 0,020 M.
- 7.4 Dengan menggunakan data dari Contoh 3, tentukan waktu saat volume titrasi alikuot 35,00 mL menggunakan pipet dan konsentrasi NaOH yang sama.
- 7.5 Dengan menggunakan data dari Contoh 4, tentukan waktu saat konsentrasi ion tiosulfat 0,0035.
- 7.6 Orang terkadang mengatakan bahwa laju banyak reaksi organik menjadi dua kali lipat hanya dengan peningkatan 10°C . Dengan berasumsi bahwa hal ini benar, gunakan ketergantungan laju reaksi Arrhenius pada temperatur untuk menentukan nilai perkiraan E^* yang akan menyebabkan laju reaksi organik menjadi dua kali lipat saat dipanaskan dari 25°C menjadi 35°C .
- 7.7 Coba pikirkan peluruhan neutron bebas $^1_0\text{n} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^1_1\text{H}$ dengan $t_{1/2} = 10,3$ menit. Berapa lama waktu yang dibutuhkan 1% 1 mol neutron bebas untuk meluruh?
- 7.8 Untuk memastikan bahwa Anda memahami tahap-tahap matematikanya, coba ulangi penurunan rumus untuk N_B pada urutan reaksi $A \rightarrow B \rightarrow C$ dan hitung waktu saat jumlah atom $^{204}_{83}\text{Bi}$ maksimal jika $^{204}_{84}\text{Po} = 1000$ atom pada $t = 0$, waktu-paruh $^{204}_{84}\text{Po}$ 3,53 jam, dan waktu paruh $^{204}_{83}\text{Bi}$ 11,2 jam.
- 7.9 Prediksikan produk reaksi inti berikut hanya berdasarkan satuan massa *bilangan bulat*, abaikan kesetimbangan energi, $\Delta E = (\Delta m)c^2$, dan emisi sinar gamma. Beberapa kemungkinannya adalah ^1_0n , ^1_1p , $^4_2\alpha = ^4_2\text{He}^+$, dan $^0_{-1}\text{e} = ^0_{-1}\beta$.
- (a) $^{24}_{12}\text{Mg} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{24}_{11}\text{Na} + ?$ (b) $^{14}_7\text{N} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ?$
 (c) $^9_4\text{Be} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{12}_6\text{C} + ?$ (d) $^{27}_{13}\text{Al} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{30}_{15}\text{P} + ?$
 (e) $^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{11}_5\text{B} + ?$ (f) $^{31}_{15}\text{P} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{28}_{13}\text{Al} + ?$
 (g) $^{24}_{11}\text{Na} \rightarrow ^{24}_{12}\text{Mg} + ?$

REFERENSI

- Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2009-2010*, 90th Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, p. 11-155.
- Anonymous physicist, <http://universe-review.ca/F14-nucleus.htm#shell>
- Fromen, N., Marie and Pierre Curie and the discovery of polonium and radium, Nobelprize.org, The official web site of the Nobel Prize, http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/articles/curie/
- Shillady, D. D., A theorem to simplify the derivation of certain rate equations, *J. Chem. Educ.*, **49**, 347 (1972).
- Svirbely, S. J. and J. F. Roth, Carbonyl reactions. I. The kinetics of cyanohydrin formation in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3106 (1953).
- Moore, J. W. and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 3rd Edn., John Wiley and Sons, New York, 1981.
- Daniels, F. and R. A. Alberty, *Physical Chemistry*, 3rd Edn., John Wiley and Sons, New York, 1967, pp. 371-372.
- Markatou, P., L. Pfefferle, and M. D. Smooke, A computational study of methane-air combustion over heated catalytic and non-catalytic surfaces, *Comb. and Flame*, **93**, 185 (1993).
- Bodanis, D., $E = mc^2$, Berkley Books, New York, 2000, Chap. 9.
- Sasin, G. and R. Sasin, *Theory and Problems in General Chemistry*, Drexel Institute of Technology, 1952. Private Communication from R. Sasin, Emeritus Dean, Franklin and Marshall College.
- Shillady, D., R. Sasin, and M. Hobbs, Chemistry in the news (coursepack for CHEM 112 at Virginia Commonwealth University) 1998. Available from UpTown Copying Service, Richmond Va.

8 Beberapa Mekanisme dan Kinetika Lain

PENDAHULUAN

Pada Bab 7, kami mencoba untuk membentuk suatu dasar yang tepat untuk mempelajari laju reaksi menggunakan pengukuran kuantitatif. Materi kinetika seharusnya diajarkan satu semester penuh, dan buku klasik yang berjudul Kinetika dan Mekanisme [1] diperkenalkan oleh Frost dan Pearson yang diperbaharui di edisi ketiga oleh Moore dan Pearson. Di sini, kita dengan mudah melampaui reaksi orde pertama atau kedua, dan langsung menuju ke reaksi bertingkat yang lebih rumit. Tema utama bab ini adalah penggunaan 'pendekatan keadaan-tunak (steady-state approximation),' yang menggunakan suatu metode pensil dan kertas untuk mempelajari reaksi, yang meliputi jenis peralihan sementara dalam keseluruhan reaksi. Saat ini, reaksi kompleks dipelajari menggunakan pemodelan komputer, tetapi metode penentuan keadaan tunak dengan pensil dan kertas masih menjadi metode edukasi berharga dalam menjelaskan prinsip-prinsip keadaan transisi menengah (konsep Eyring), reaksi berantai, dan kinetika enzim. Salah satu tujuan dari bab ini adalah belajar bagaimana menghadapi reaksi sesuai dengan konsep keadaan transisi Eyring untuk melaporkan perubahan entropi serta perubahan energi dalam keadaan transisi. Tujuan lainnya adalah menilai betapa rumitnya reaksi berantai dengan mempelajari melalui skema penyelesaian untuk reaksi antara H_2 dan Br_2 . Akhirnya, kasus kinetika enzim yang penting dapat diselesaikan dengan cara menurunkan persamaan Michaelis-Menten baik dengan dan tanpa inhibitor kompetitif. Beberapa masalah tergantung pada beberapa bentuk konsep dari keadaan tunak. Daftar aplikasi singkat yang dimasukkan disini dipilih sebagai topik "penting" yang dibutuhkan oleh mahasiswa ilmu kesehatan, ilmu forensik, dan kimia. Wawancara informal pada mahasiswa terhadap mata kuliah ini yang sekarang berada dibidang industri atau pascasarjana telah membantu untuk membuat daftar singkat selama bertahun-tahun. Penulis selalu bertanya pada lulusan dari program ini, "Apakah Anda menggunakan topik yang kita pelajari ini di bidang ilmu kimia fisik?" dan daftar topik telah mengalami penyesuaian beberapa kali. Dengan demikian, topik yang dijelaskan di sini merupakan hasil dari proses seleksi.

DARI KONSEP ARRHENIUS KE KEADAAN TRANSISI EYRING

Sebelum penemuan mesin fotokopi, para ilmuwan mendistribusikan hasil penelitian mereka melalui artikel jurnal seperti yang mereka lakukan saat ini. Namun tidak ada cara yang mudah untuk menyalin sebuah artikel, jadi ketika sebuah artikel terbit, penulis harus memesan ratusan atau bahkan lebih "cetakan ulang" untuk dikirimkan kepada pihak yang berkepentingan atas permintaan tertulis. Bahkan ada kartu pos khusus yang dikeluarkan oleh departemen yang digunakan oleh suatu fakultas untuk meminta cetakan ulang. Cetakan ulang tersebut biasanya dijilid dengan sampul yang sangat bagus. Sebagai seorang mahasiswa pascasarjana yang mengerjakan tugas inventori, penulis menemukan banyak kotak dan kotak dengan sampul yang bagus dicetak ulang sejak dari 15 tahun masa jabatan Prof. Henry Eyring di Universitas Princeton sebelum ia pindah tugas ke Universitas Utah. Nama Henry Eyring hampir bisa ditemukan di lebih dari 685 publikasi, dan kebanyakan bukunya membahas secara luas berbagai topik ilmu kimia fisik tetapi dia lebih dikenal dengan karyanya tentang teori kecepatan mutlak. Kita juga harus tahu bahwa dia memberikan kuliah dengan sangat antusias dan penuh animasi, menghibur serta penuh wawasan (Gambar 8.1).

Dalam buku ini juga, kita dapat melihat kejeniusan Eyring dalam menginterpretasi ulang rumus Arrhenius. Menurut teori Eyring, hampir setiap reaksi terdapat kunci "keadaan transisi." Daripada hanya menggunakan "tingkat reaksi" dalam mol untuk menyelesaikan reaksi secara keseluruhan, perlakuan Eyring



Henry Eyring

20 Februari 1901 – 26 Desember 1981

GAMBAR 8.1 Henry Eyring mengembangkan teori keadaan transisi kinetik. Prof Eyring menerbitkan lebih dari 680 makalah penelitian dan juga seorang dosen yang antusias. Mungkin, kontribusinya yang paling penting dalam ilmu kimia fisik adalah perumusan konsep "keadaan transisi" dalam reaksi kimia. (Sumber dari Universitas Utah, dapat dilihat juga di <http://www.nap.edu/html/biomems/heyring.html>).

juga menggambarkan tentang beberapa distorsi molekul pada koordinat internal gabungan "kompleks aktif" yang kemudian mengarah pada disosiasi untuk pembentukan produk. Untuk itu dibutuhkan kejeniusan Eyring dalam menjelaskan secara matematis untuk memodifikasi konsep Arrhenius dalam menggambarkan proses keadaan-transisi. Pada kondisi ini, kita tidak dapat menggunakan alasan sama yang digunakan Eyring tapi kita harus tetap berusaha menyampaikan proses cermat tersebut dengan cara yang sama. Secara skematis, kita memiliki

$$K_{rate} = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \text{ dari Arrhenius}$$

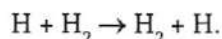


dan kita harus menggunakan simbol " \ddagger " untuk menunjukkan kompleks aktif. Eyring menemukan simbol baru ini dalam ilmu kimia untuk menunjukkan senyawa antara, yang merupakan kunci langkah penentuan laju suatu reaksi. Dengan demikian, peluruhan dari kompleks aktif pada dasarnya merupakan proses orde pertama yang penting walau tidak dijelaskan bagaimana hal tersebut bisa terjadi.

Mari kita pertimbangkan dengan cermat tanda " \rightleftharpoons " pada proses ini. Ini berarti bahwa sering kali, kompleks aktif dapat dibentuk tapi kemudian kembali membentuk bahan awal atau kadang-kadang berlanjut membentuk produk. Hal ini mengarah pada konsep yang disebut "pendekatan keadaan-tunak" yang merupakan kunci pokok pada beberapa contoh yang diberikan. Prinsipnya adalah bahwa reaktan (mungkin dibantu oleh molekul pelarut) menyatu atau mendekat satu sama lain pada jarak yang cukup untuk membentuk kompleks aktif tetapi mungkin menjadi suatu penghambat yang tidak stabil dalam proses. Seperti kesetimbangan yang benar-benar dinamis, proses berlangsung secara cepat di kedua arah ketika konsentrasi keadaan-tunak diatur pada kompleks aktif. Berikut ini adalah pernyataan mengenai ide kondisi tunak:

$$[AB]^\ddagger \ll 1 \text{ tapi } [AB]^\ddagger \neq 0, \text{ dan karena nilainya begitu kecil maka } \frac{d}{dt} [AB]^\ddagger \cong 0 \text{ atau } [AB]^\ddagger \cong \text{konstan.}$$

Teori keadaan-transisi Eyring dikembangkan pada tahun 1930-an dan dijabarkan di setiap kemampuan komputasi pada waktu itu. Sekarang kita dapat menggunakan program komputer modern untuk mempelajari pengaturan ulang reaktan yang terdapat di sepanjang "koordinat reaksi," yang berbeda dari "tingkat reaksi" seperti yang digunakan dalam Bab 7. Perhitungan awal oleh Eyring, Gershinowitz, dan Sun [2] serta oleh Hirschfelder, Eyring, dan Topley [3] mengeksplorasi reaksi yang paling sederhana.



Hasil serta yang lainnya kemudian ditinjau kembali pada tahun 1976 oleh D.G. Truhlar [4] yang juga meneliti reaksi tersebut menggunakan program komputer yang lebih modern hanya untuk mengetahui bahwa pekerjaan awal yang dilakukan Eyring dkk., mengutamakan sifat kualitatifnya. Meski begitu, Eyring memiliki pemahaman tentang konsep dasar tetapi bukan dalam artian untuk melakukan perhitungan yang akurat.

"Koordinat reaksi" sering berupa penataan ulang yang berliku dari atom menjadi bentuk likuan dari kompleks aktif, tetapi jalur untuk membentuk suatu kompleks tersebut dapat "dilalui" menggunakan simulasi komputer. Jalur tersebut dapat ditampilkan untuk reaksi seperti pada H_3 yang disebutkan di atas atau penataan ulang dari



Reaksi ini bisa memiliki "reaksi koordinat" yang relatif sederhana sesuai dengan (H_3) atau pada beberapa busur yang relatif sederhana dari satu atom H dalam sumbu relatif terhadap gugus linear yang cocok seperti (OCN^-). Namun demikian, secara umum, reaksi molekul poliatomik besar dapat melibatkan banyak penyesuaian simultan pada koordinat atom untuk mencapai suatu bentuk keadaan-transisi. Kita memilih untuk menerapkan analisis Eyring pada data solvolisis yang sebelumnya telah kita olah dengan menggunakan metode Arrhenius. Hal tersebut akan menuntun kita untuk membuat suatu perbandingan antara hasil Arrhenius dengan hasil Eyring dan kami ingin menerapkan metode tersebut untuk reaksi kimia organik yang khas. Kami ingin menggabungkan prinsip kimia fisik ke dalam kimia organik.

Biasanya, dibutuhkan peningkatan energi untuk mengatur ulang atom ke dalam bentuk kompleks aktif, dan khususnya, bentuk tersebut memerlukan perubahan entropi untuk keluar dari molekul reaktan terpisah ke berbagai bentuk (sementara) yang diinginkan sebagai kompleks aktif. Dengan demikian, langkah pertama Eyring yang berani adalah mengusulkan bahwa energi aktivasi Arrhenius adalah ΔG^\ddagger . Jadi dapat diketahui bahwa kita harus menggunakan $E^* = U = H - PV$ tapi Eyring mengusulkan $E^* = \Delta G^\ddagger$

$$E^* \Rightarrow \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Modifikasi pertama yang dibuat Eyring adalah menulis ulang persamaan Arrhenius dalam ΔG^\ddagger sebagai,

$$k = (f) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = (f) e^{-\left[\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right]} = \left[(f) e^{-\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} \right] e^{-\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} = A e^{-\left(\frac{E^*}{RT}\right)},$$

Jadi, Eyring menyiratkan

$$\left[(f) e^{-\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} \right] = A.$$

Karena eksponensial tidak memiliki satuan, " f " memiliki satuan dari kebalikan waktu.

Seperti yang akan kita lihat, bahwa nilai tersebut memberikan informasi lebih tentang kompleks aktif serta memenuhi kebutuhan untuk menafsirkan makna dari nilai Arrhenius A . Nilai dan makna dari faktor baru f adalah beberapa fungsi yang belum-ditentukan dengan satuan kebalikan waktu sebagai kesesuaian konstanta laju orde-pertama. Selain itu, nilai E^* dan ΔH^\ddagger yang biasa tidak begitu berbeda, sehingga gambaran umum energi aktivasinya tetap sama.

Langkah selanjutnya adalah langkah jenius yang berani pada bagian Eyring, komentar di sini hanya bisa berspekulasi tentang bagaimana ia mampu mendapatkan rumus akhir. Ia menanggapi pertanyaan tentang

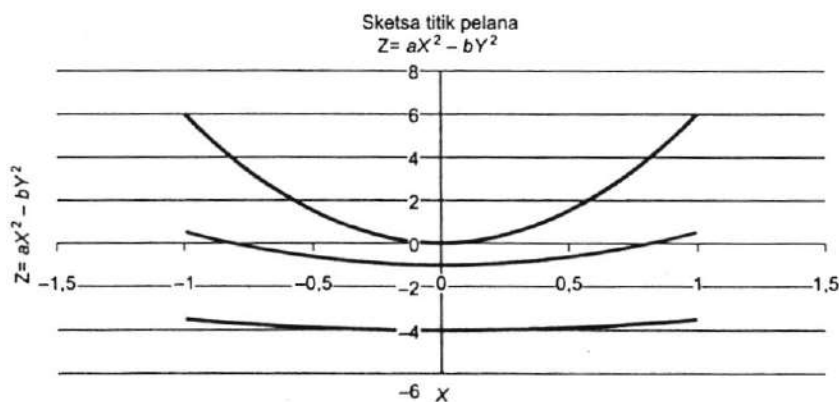
bagaimana kompleks aktif berubah menjadi produk. Kita akan mempelajari getaran molekul dalam bab berikutnya, tetapi kita dapat membayangkan bahwa kompleks aktif adalah sekelompok atom dengan pita karet sebagai pengikat. Dalam proses yang mengakibatkan terbentuknya molekul produk, Eyring menganggap bahwa ikatan terlemah pada kompleks aktif akan pecah dan membentuk produk. Terdapat kontroversi di sini. Model keadaan-transisi Eyring mengasumsikan bahwa keadaan transisi terjadi sebentar tetapi dalam waktu yang terbatas sebagai satu satuan (unit). Dalam perhitungan yang lebih rinci menunjukkan bahwa jalur reaksi biasanya bergerak melalui sekelompok molekul yang memiliki paling tidak satu getaran tidak stabil dengan frekuensi getaran imajiner dikarenakan "titik pelana (saddle point)" pada permukaan energi. Bukti eksperimental lain menunjukkan bahwa laju reaksi terkuantisasi dalam langkah-langkah yang sesuai dengan bagian positif dari titik pelana dengan potensi kebalikan membentuk "jalur melewati gunung," sehingga hal itu memungkinkan bahwa frekuensi getaran Eyring mengacu pada energi terkuantisasi dari potensi positif umum pada titik pelana dan bukan bagian frekuensi imajiner dari titik pelana di permukaan energi (Gambar 8.2).

Ingat kembali bahwa energi rata-rata pada percobaan Boltzmann terhadap gas menyebabkan energi kinetik rata-rata pada $(3/2) RT$ tiap mol atau, $(3/2) k_B T$ tiap molekul, menyiratkan energi tiap derajat kebebasan $(1/2) k_B T$ pada setiap molekul. Kemudian, pertimbangkan getaran osilator harmonik sebagai model untuk getaran molekul. Hal yang tidak biasa tentang osilator adalah bahwa ketika koordinat getaran melewati batas nilai minimum, getaran tersebut memiliki energi kinetik dan tidak ada energi potensial, tetapi saat berada di batas lain (titik balik) maka getaran tersebut akan berhenti sejenak tanpa energi kinetik dan semua energi potensial sebelum membalikkan arah. Dengan demikian, getaran memiliki karakteristik energi kinetik dan energi potensial, dan hal ini akan dijelaskan dalam bab berikutnya bahwa energi sebanding dengan $(2/2)k_B T$ karena kedua bentuk energi tersebut ada. Jadi, Eyring menggunakan energi getaran sebagai $E_{\text{vib}} = hv = 2k_B T / 2 = k_B T$, yang setara dengan

$$v = k_B T / h,$$

yang memiliki satuan kebalikan waktu.

Sekarang, apakah Anda siap untuk langkah yang cerdas? Dalam pikiran Anda renungkan gagasan bahwa bagaimanapun suatu kejadian yang "sering" terjadi yang dapat dideskripsikan sebagai suatu "frekuensi,"



GAMBAR 8.2 Sketsa sederhana dari potensi titik pelana pada sumbu X-Z. Pada sumbu Y-Z jika dilihat "dari samping," berbentuk parabola terbalik. Jika dilihat dalam sumbu kertas, yang paling rendah dan dangkal, parabola berada di latar depan dan jika Anda melanjutkan sampai ke titik (0, 0, 0), parabola positif menjadi lebih sempit. Rumus untuk permukaan ini adalah $Z = aX^2 - bY^2$. Koordinat reaksi Eyring akan berlanjut sampai di puncak energi aktivasi pada sumbu Y-Z tapi masih berada dalam potensi getaran parabola pada sumbu X-Z. Diasumsikan potensi parabola positif mengarah ke tingkat getaran (Bab 12), frekuensi parabola positif yang tegak lurus terhadap koordinat reaksi adalah kondisi "penjaga pintu" untuk memungkinkan kondisi berada di bagian atas titik pelana. Dengan demikian, frekuensi getaran terlibat tetapi analogi dari kata "sering (frequently)" dan "frekuensi" adalah secara matematika dan semantik. Saat kita mengganti $hv = kT$, maka hanya energi yang terspesifikasi dan tidak ada informasi langsung mengenai bentuk getaran kunci diperlukan.

demikian, metode Eyring menggunakan faktor frekuensi untuk kejadian dari peristiwa reaksi:

$$f = \nu = \frac{k_B T}{h}$$

yang mengarah pada persamaan gabungan untuk konstanta kecepatan Eyring sebagai

$$K_{rate} = \left[\left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right)} \right] e^{\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} \right)}$$

kerang kita dapat menerapkan persamaan Eyring untuk konstanta laju pada reaksi solvolisis yang kita pertimbangkan. Setidaknya ada dua cara yang sedikit berbeda untuk memecahkan masalah dari nilai-nilai H^\ddagger dan ΔS^\ddagger . Kami menganggap bahwa nilai ΔH^\ddagger akan mendekati nilai E^* Arrhenius tetapi kita mungkin tidak tahu bagaimana mengekspektasi nilai ΔS^\ddagger , meskipun mungkin bernilai negatif karena jenis reaktan terpisah digabungkan untuk membentuk sebuah keadaan transisi yang lebih teratur. Dengan demikian, sistem ini dapat diselesaikan sebagai masalah dengan dua persamaan dalam dua variabel jika kita menggunakan dua nilai dari konstanta laju eksperimental. Mari kita coba metode sederhana dulu dengan menggunakan metode substitusi.

CONTOH

Diketahui $K = 3,19 \times 10^{-4}$ /s pada 25°C dan $K = 2,92 \times 10^{-3}$ /s pada 45°C , kita pilih titik data yang cukup jauh untuk menghindari ketidakteraturan kecil dalam titik yang belum berjarak dekat dan menghindari data di temperatur 0°C karena kita ingin menggunakan salah satu persamaan untuk mendapatkan hasil pada suhu 25°C . Kita kemudian mengatur ulang logaritma natural dari persamaan tersebut, sehingga kita dapat memasukkannya ke dalam dua persamaan dalam dua variabel yang tidak diketahui:

$$R \ln \left[\frac{K_{rate} h}{k_B T} \right] = \Delta S^\ddagger - \frac{\Delta H^\ddagger}{T}$$

Jadi, kami dapatkan untuk dua suhu:

$$\begin{aligned} (8,314) \ln \left[\frac{(3,19 \times 10^{-4})(6,6260693 \times 10^{-34})}{(1,3806505 \times 10^{-23})(298,15)} \right] &= -311,8406407 = \Delta S^\ddagger - \frac{\Delta H^\ddagger}{298,15} \\ (8,314) \ln \left[\frac{(2,92 \times 10^{-3})(6,6260693 \times 10^{-34})}{(1,3806505 \times 10^{-23})(318,15)} \right] &= -293,9720128 = \Delta S^\ddagger - \frac{\Delta H^\ddagger}{318,15} \quad (-1) \end{aligned}$$

$$-17,8686279 = \Delta H^\ddagger \left(\frac{1}{318,15} - \frac{1}{298,15} \right)$$

Kita kurangi persamaan kedua dari persamaan pertama untuk menghilangkan ΔS^\ddagger sementara dan mendapatkan nilai ΔH^\ddagger .

Jadi, kita mendapatkan bahwa

$$\Delta H^\ddagger = \frac{-17,8686279}{\left(\frac{1}{318,15} - \frac{1}{298,15} \right)} = 84,74770588 \text{ kJ/mol} = 20,25518783 \text{ kkal/mol}$$

Catatan Matematika: Kesalahan mahasiswa yang umum dapat terjadi pada titik ini jika perbedaan dari resiprok dibulatkan, dikurangi, dan kemudian hasil akhir resiprok dibulatkan lagi menjadi:

$$\frac{1}{\left(\frac{1}{308,15}\right) - \left(\frac{1}{298,15}\right)} \cong \frac{1}{(3,25 \times 10^{-3}) - (3,35 \times 10^{-3})} \cong \frac{1}{-0,10 \times 10^{-3}} \cong -10,000$$

vs.

$$\frac{1}{\left(\frac{1}{308,15}\right) - \left(\frac{1}{298,15}\right)} = \frac{(308,15)(298,15)}{-10} = -9187,49225$$

yang lebih mudah dan lebih akurat.

Ingat kembali bahwa nilai E^* dari konsep Arrhenius sesuai dengan:

$$E^* = 90,390 \text{ kJ/mol} = 21,604 \text{ kkal/mol.}$$

Selanjutnya, kita sampai pada langkah pertanyaan dengan metode substitusi ini. Suhu berapa yang seharusnya kita gunakan untuk menghitung ΔS^\ddagger ? Kita memilih 25°C hanya karena angka itu adalah standar untuk nilai-nilai lainnya.

Lalu pada suhu 25°C kita mendapatkan bahwa $\Delta S^\ddagger = -27,59544238 \text{ J/deg} = -6,59546902 \text{ kal/deg}$.

Kami menunjukkan sepuluh angka signifikan karena angka-angkanya sangat bervariasi sesuai dengan kekuatan nilai sepuluh dan kami ingin berhati-hati dalam mendapatkan nilai ΔS^\ddagger , yang merupakan angka yang kecil. Ini juga merupakan salah satu perhitungan rumit yang memisahkan unit ketika Anda menggunakan logaritma natural, sehingga Anda perlu memastikan bahwa satuan Anda sudah benar sebelum Anda mengatur ulang persamaan logaritma. Sekarang mari kita periksa nilai ΔS^\ddagger pada suhu 45°C :

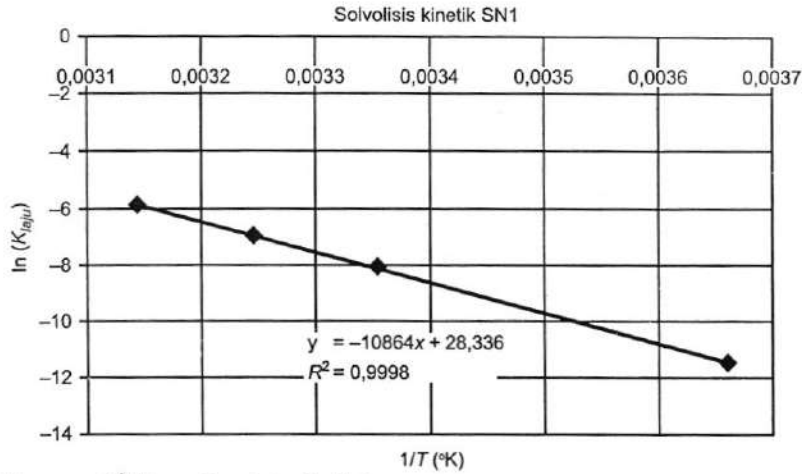
$$-293,9720128 = \Delta S^\ddagger - \frac{84.747,70588}{318,15} = \Delta S^\ddagger - 266,3765704$$

sehingga kita mendapatkan bahwa $\Delta S^\ddagger = -19,00862351 \text{ J/deg} = -4,54317006 \text{ kal/deg}$.

Sementara itu, sangat mudah untuk menemukan nilai ΔS^\ddagger yang sama pada kedua suhu sebagai hasil pemecahan dua persamaan dalam dua variabel yang tidak diketahui, Anda mungkin mengira bahwa jika Anda tidak menyimpan semuanya pada delapan atau sepuluh angka penting Anda pada kalkulator, Anda mungkin mendapatkan jawaban yang berbeda pada suhu yang berbeda. Anda mungkin akan merasa kecewa bahwa Kita telah menggunakan semua angka signifikan untuk konstanta fisika dan ini adalah waktunya Anda harus teliti. Bisa dikatakan bahwa, hal utama adalah nilai ΔS^\ddagger negatif. Ini berarti bahwa dalam reaksi ini, perubahan entropi mungkin disebabkan oleh beberapa macam pelarut yang berada di sekitar lokasi kation yang tetap. Mari kita berpikir sejenak tentang hal itu. Cincin siklopentana tidak datar atau dalam bentuk kursi, sehingga kehadiran gugus metil tambahan dapat dengan mudah mencegah pengaruh oleh pelarut pada substituen kloro dari satu sisi. Satu-satunya cara yang masuk akal dari munculnya SN_1 dari Cl^- dapat didorong untuk meninggalkan cincin dengan beberapa pengaturan yang cukup dari molekul pelarut, sehingga nilai ΔS^\ddagger negatif berasal dari pengaturan lokal pelarut yang berada didekat ion klorida. Pada dasarnya, semua reaksi memiliki nilai ΔS^\ddagger negatif dalam model Eyring yang disebabkan oleh kebutuhan geometri yang cukup spesifik pada kompleks aktif.

METODE ANALISIS GRAFIS UNTUK ΔH^\ddagger DAN ΔS^\ddagger

Metode di atas berguna untuk memperkirakan parameter Eyring yang hanya menggunakan dua titik data dalam suatu percobaan (petunjuk), tetapi untuk penelitian, kita ingin menggunakan semua data yang tersedia. Pada Gambar 8.3, kita melakukan plot logaritma natural dari konstanta laju vs $[1/T(\text{K})]$ dan



GAMBAR 8.3 Plot ln (K) versus (1/T) untuk reaksi solvolisis.

mendapatkan kesesuaian yang sangat baik sebagai garis lurus seperti yang kita lakukan pada plot Arrhenius tetapi di sini kita akan menganalisis data dengan cara yang berbeda (dalam plot yang sama).

Di sini, kita dapat mengembangkan beberapa hubungan yang berguna dengan menggunakan kemiringan grafik dan fakta bahwa $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$. Mari kita mulai dalam mendefinisikan konstanta kecepatan Eyring:

$$K_{\text{laju}} = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \left(e^{+\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right) \left(e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \right) = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

sehingga menjadi

$$\ln K_{\text{laju}} = \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right)$$

Untuk membandingkan dengan kemiringan grafik, kita membutuhkan

$$\frac{d \ln(K_{\text{laju}})}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \left(\frac{k_B}{h} \right) \frac{dT}{d \left(\frac{1}{T} \right)} + 0 - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right)$$

Disamping itu, kita juga memerlukan

$$\frac{dT}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{d}{d \left(\frac{1}{T} \right)} (T) = \frac{d}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{T} \right)} \right] = \frac{d}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \left(\frac{1}{T} \right)^{-1} = (-1) \left(\frac{1}{T} \right)^{-2} = -T^2$$

Sehingga

$$\frac{d \ln(K_{\text{laju}})}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \left(\frac{-T^2}{T} \right) + 0 - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right)$$

Dan

$$\left\{ \left[\frac{d \ln(K_{\text{laju}})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right] + T \right\} = (-R) = \Delta H^\ddagger$$

Selanjutnya, kita lihat bahwa

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \left(\frac{K_{\text{laju}} h}{k_B T} \right) = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad \text{dan} \quad \Delta S^\ddagger = \frac{-(\Delta G^\ddagger - \Delta H^\ddagger)}{T} = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T}$$

Oleh karena itu,

$$\Delta S^\ddagger = \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{T} \right) - \left(\frac{\Delta G^\ddagger}{T} \right) \quad \text{dan} \quad \frac{\Delta G^\ddagger}{T} = -R \ln \left(\frac{K_{\text{laju}} h}{k_B T} \right)$$

Jadi akhirnya kita memiliki,

$$\Delta S^\ddagger(T) = R \left[\ln \left(\frac{K_{\text{laju}} h}{k_B T} \right) - \frac{\left(\frac{d \ln(K_{\text{laju}})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)}{T} - 1 \right] = R \left[\ln \left(\frac{K_{\text{laju}} h}{k_B T} \right) - \left(\frac{\text{kemiringan}}{T} \right) - 1 \right],$$

$$\Delta H^\ddagger(T) = (-R) \left[\left[\frac{d \ln(K_{\text{laju}})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right] + T \right] = (-R)[(\text{kemiringan}) + T],$$

dan

$$\Delta G^\ddagger(T) = -RT \ln \left(\frac{K_{\text{laju}} h}{k_B T} \right)$$

Sekarang, kita tahu bahwa ketiga nilai aktivasi tergantung pada suhu. Mari kita evaluasi ketiganya dan membandingkannya dengan nilai dua titik yang diperoleh di atas. Dari grafik, kita mendapatkan kemiringan dari $\frac{d \ln(K_{\text{laju}})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -10.864 = \text{kemiringan}$ sehingga kita dapat memasukkan angka ini ke dalam rumus. Kemiringan juga dapat diperoleh dari dua nilai kecepatan yang diketahui jika aritmatika yang teliti digunakan untuk $\frac{\Delta \ln K}{\Delta(1/T)}$, seperti di sini

$$\frac{\ln(9,86 \times 10^{-4}) - \ln(3,19 \times 10^{-4})}{\left(\frac{1}{308,15}\right) - \left(\frac{1}{298,15}\right)} = \ln \left(\frac{9,86 \times 10^{-4}}{3,19 \times 10^{-4}} \right) \left[\frac{(308,15)(298,15)}{-10} \right] = -10.367,77,$$

tetapi lebih baik menggunakan kemiringan dari grafik yang disesuaikan untuk beberapa titik seperti yang ditunjukkan di atas (-10.864) atau menggunakan dua kecepatan suhunya berjauhan. Di sini, kemiringan dari dua-titik terbaik akan menjadi lebih lengkap dari data yang membentang pada 0°C sampai 45°C, dan kita akan mendapatkan kemiringan dari dua titik tersebut sebagai berikut.

$$\frac{\ln(2,92 \times 10^{-3}) - \ln(1,06 \times 10^{-5})}{\left(\frac{1}{318,15}\right) - \left(\frac{1}{273,15}\right)} = \ln\left(\frac{2,93 \times 10^{-3}}{1,06 \times 10^{-5}}\right) \left[\frac{(318,15)(273,15)}{-45}\right] = -10.856,85.$$

Di sini, kita akan menggunakan kemiringan grafik (-10.864) karena kemiringan ini berasal dari kesesuaian kuadrat terkecil:

$$\Delta H^\ddagger = (25^\circ\text{C}) = (-R)[(\text{kemiringan}) + T] = (-8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K})[-10.864 + 298,15]$$

sehingga kita mendapatkan

$$\Delta H^\ddagger = +87,844 \text{ kJ/mol} = +20,995 \text{ kkal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger(T) = R \left[\ln\left(\frac{K_{\text{laju}} h}{k_B T}\right) - \left(\frac{\text{kemiringan}}{T}\right) - 1 \right]$$

$$\Delta S^\ddagger(25^\circ\text{C}) = (8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}) \left\{ \ln\left[\frac{(3,19 \times 10^{-4})(6,6260693 \times 10^{-34})}{(1,3806505 \times 10^{-23})(298,15)}\right] - \left(\frac{-10,864}{298,15}\right) - 1 \right\},$$

$$\Delta S^\ddagger(25^\circ\text{C}) = -17,208822 \text{ J/deg mol} = -4,1130072 \text{ kal/deg mol}$$

Kita dapat menghitung ΔG^\ddagger dalam dua cara. Pertama

$$\Delta G^\ddagger(25^\circ\text{C}) = -(8,314 \text{ /mol}^\circ\text{K})(298,15^\circ\text{K}) \ln \left[\frac{(3,19 \times 10^{-4})(6,6260693 \times 10^{-34})}{(1,3806505 \times 10^{-23})(298,15)} \right],$$

atau

$$\Delta G^\ddagger(25^\circ\text{C}) = +92,975 \text{ kJ/mol.}$$

Dan akhirnya, $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger = +87,844 - (298,15)(-17,208822) = +92,975 \text{ kJ/mol}$.

Sementara itu dengan luasa kita mendapatkan jawaban yang sama untuk ΔG^\ddagger dalam dua cara yang berbeda dan itu berdasarkan pada perhitungan ΔH^\ddagger dan ΔS^\ddagger , peluang kesalahan dalam perhitungan ini banyak terjadi. Dengan asumsi Anda mungkin akan menguji persamaan (petunjuk), itu akan lebih baik jika langsung "praktik" dalam melakukan perhitungan ini beberapa kali ketika Anda beristirahat dengan kepala yang segar.

RINGKASAN HASIL METODE GRAFIS PADA SUHU 25°C

$$\Delta H^\ddagger(25^\circ\text{C}) = +87,844 \text{ kJ/mol} = +20,995 \text{ kkal/mol},$$

$$\Delta S^\ddagger(25^\circ\text{C}) = -17,208822 \text{ J/}^\circ\text{mol} = -4,1130072 \text{ kal/}^\circ\text{mol}, \text{ dan}$$

$$\Delta G^\ddagger(25^\circ\text{C}) = +92,975 \text{ kJ/mol} = +22,222 \text{ kkal/mol}$$

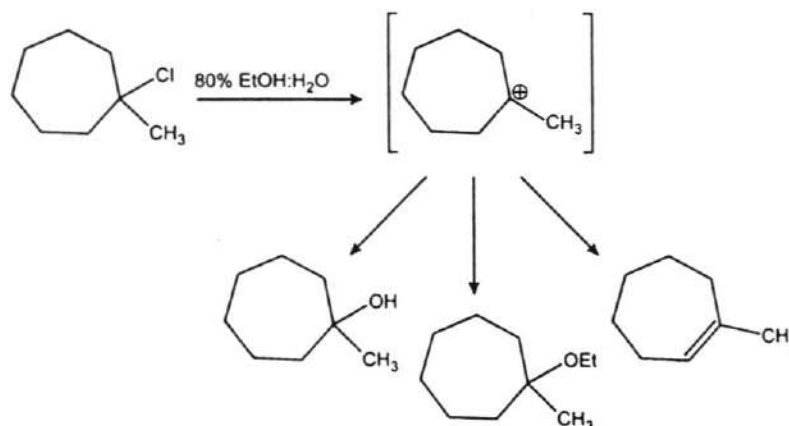
Salah satu kesimpulan dari studi bentuk sederhana teori kecepatan reaksi absolut Eyring ini adalah bahwa kita dapat memperoleh ΔH^\ddagger dan ΔS^\ddagger menggunakan dua persamaan dengan dua variabel yang tidak diketahui pada rentang suhu terbatas. Namun, rumus analisis yang lebih umum menunjukkan bahwa nilai-nilai tersebut sangat bergantung pada suhu. Mengingat banyak cara yang menyebabkan kesalahan dalam perhitungan ini, mungkin terjadi pada orang yang menggunakan persamaan ini untuk penelitian bahwa konstanta yang tepat dapat disimpan dalam sebuah program komputer sederhana dalam BASIC atau JAVA dan semua yang dibutuhkan untuk dimasukkan ke program sebagai masukan data adalah suhu yang diinginkan dan kemiringan dari plot $\ln(K)$.

PERTIMBANGAN LANJUT PADA SOLVOLISIS SN1

Masalah dari Brown dan Borkowski [5] yang telah kita bahas di atas memiliki banyak hal-hal yang mungkin bisa dipelajari lebih lanjut. Pada tahap ini, kami hanya ingin membuat dua komentar. Pertama, kami ingin memperluas pemahaman Anda tentang penghalang aktivasi. Dalam buku teks pengenalan dan bahkan beberapa buku teks kimia organik, energi aktivasi biasanya disajikan dalam bentuk Arrhenius dengan hambatan energi tunggal dan pelepasan eksotermal dari ΔH_{rxn} .

Pada Gambar 8.4, kami menunjukkan setidaknya tiga kemungkinan reaksi sebagai akibat dari pembentukan awal (langkah penentu kecepatan) dari karbokation SN1. Intinya adalah bahwa mahasiswa baru sering berbicara tentang hasil reaksi "itu" seolah-olah hanya ada satu produk. Khususnya, dalam kimia organik dan umumnya pada tingkat lebih rendah, sering ada beberapa produk yang jauh dari kompleks aktif. Namun demikian, akan lebih baik penghalang energi aktivasi yang sama juga berlaku pada kompleks keadaan-transisi awal. Harus dipahami bahwa dalam kimia organik, hasil dari produk yang diinginkan biasanya kurang dari 100% karena adanya "reaksi samping." Di sini, pelarut etanol 80% dan air 20%, mungkin dapat membantu kelarutan prekursor alifatik, jadi kami berharap produk utama akan menjadi hasil dari molekul air polar yang bereaksi dengan karbokation tetapi terdapat banyak etanol, jadi kita harus memperkirakan pembentukan beberapa produk etil eter juga. Kemudian, kemungkinan produk ketiga didapat melalui eliminasi H dari kation untuk membentuk ikatan rangkap internal. Hal ini mengingatkan kita bahwa meskipun tahap penentu-laju/kecepatan keseluruhan adalah pembentukan kation, terdapat beberapa jalur reaksi yang dapat dipilih untuk kation dalam suatu pelarut campuran. Sekarang kita tahu tentang pentingnya ΔS^\ddagger , kita harus memiliki gagasan yang lebih canggih terhadap apa yang terjadi pada skala molekul. Dalam pekerjaan selanjutnya, Eyring memperpanjang rincian skema sederhana yang telah kita tunjukkan di sini untuk memperbanyak cara dan perlakuan yang rinci pada tingkat energi dari keadaan transisi, tetapi di sini kita hanya menunjukkan konsep utamanya.

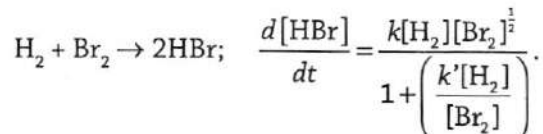
Poin kedua adalah bahwa terdapat ketergantungan waktu sekunder yang dibentuk dari banyak jalur kinetik. Hal ini menghasilkan konsep yang sangat berguna dari "langkah penentu-kecepatan" dan langkah paling lambat berada dalam urutan rumit dari banyak langkah yang mengontrol seluruh kecepatan secara berurutan. Meskipun kami hanya menunjukkan beberapa contoh rinci di Bab 7, kabar baiknya adalah kita biasanya hanya perlu memeriksa kinetika waktu tunda yang paling lama dari penghambat dalam urutan yang rumit dan kemudian langkah yang biasanya dapat dilakukan dengan menggunakan analisis orde pertama atau kedua. Dalam kasus di atas, tidak ada yang terjadi sampai karbokation terbentuk dan apa yang terjadi kemudian berlangsung cepat sehingga analisis tingkat-transisi Eyring sesuai secara keseluruhan.



GAMBAR 8.4. Reaksi samping pada solvolisis. (Gambar Prof. Suzanne Ruder, Universitas Commonwealth Virginia).

REAKSI BERANTAI DAN KEADAAN TUNAK

Sejauh ini dan pada Bab 7, kita telah mempertimbangkan untuk melewati analisis laju reaksi yang diukur dengan "tingkat reaksi" berdasarkan tingkat pembalikan mol, tetapi ternyata terdapat banyak reaksi yang mengikuti dengan tingkat persamaan yang lebih rumit. Masalah klasik yang lebih rumit dari ini, pertama kali dicetuskan oleh Bodenstein dan Lind [6] dan kemudian oleh Christiansen [7], Herzfeld [8], dan Polanyi [9]. Data percobaan pertama untuk reaksi hidrogen dan bromin secara lengkap akurat pada suatu persamaan, yang jauh dari apa yang mungkin diharapkan:



Nilai k' adalah 0,10, dan laju konstan secara keseluruhan disesuaikan pada plot Arrhenius dengan nilai E^* 175 kJ/mol. Misteri ini kemudian berhasil dipecahkan oleh Herzfeld dan oleh Polanyi sebagai akibat serangkaian reaksi antara. Sementara keseluruhan reaksi ini sebagian besar disebabkan H_2 dan Br_2 yang mudah dipisahkan untuk membebaskan jenis atom radikal bebas, yang sekarang diketahui bahwa banyak reaksi serupa yang dapat diselesaikan dengan cara pendekatan matematika yang sama yang disebut "pendekatan keadaan-tunak":

1. Secara spesifik, tuliskan reaksi antara yang ditentukan dengan konstanta lajunya dan tentukan label identifikasi pada masing-masing reaksi.
2. Identifikasi transien, senyawa dengan waktu hidup singkat, biasanya radikal bebas.
3. Tuliskan persamaan untuk menciptakan dan memusnahkan jenis transien dan aturlah turunan waktu ke angka nol untuk mendekati gagasan yang konsentrasi jenis transien mampu mencapai beberapa nilai tunak, nilainya harus konstan sehingga turunan waktu bernilai nol.
4. Gunakan persamaan keadaan-tunak untuk menghilangkan jenis transien
5. Tunjukkan "aljabar pintar" untuk mengkonsolidasikan dan menyederhanakan persamaan keadaan-tunak yang berkaitan dengan konsentrasi reaktan dan produk. Pada beberapa kasus, satu atau lebih persamaan keadaan-tunak mungkin tidak mengarah ke manapun, yang mungkin berarti Anda menyatakan bahwa reaksi tersebut tidak ada atau menulis deskripsi yang tidak lengkap dari penciptaan dan pemusnahan transien itu.
6. Substitusi konsentrasi keadaan-tunak ke reaksi tingkat dasar baik untuk menghilangkan reaktan atau untuk menampilkan produk.

Sebelum kami menunjukkan contoh prosedur ini, mungkin bisa dikatakan bahwa pendekatan dalam bentuk "pensil-dan-kertas" sangat baik untuk menguji mekanisme yang ditetapkan. Bahkan saat ini, dengan peralatan spektroskopi yang canggih dan program komputer kimia kuantum terbaru, seseorang harus mencoba menguji mekanisme masalah penelitian dengan metode pensil-kertas dan metode tunak; ini sangat berguna.

CONTOH KONDISI-TUNAK NO. 1: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$

Sekarang kita siap untuk menyelesaikan persamaan laju Bodenstein-Lind dengan metode keadaan-tunak. Kita tulis masing-masing langkah dengan angka romawi untuk manipulasi yang lebih baik:

- (I) $\text{Br}_2 \xrightarrow{k_1} 2\text{Br}\bullet$
- (II) $\text{Br}\bullet + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HBr} + \text{H}\bullet$
- (III) $\text{H}\bullet + \text{Br}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HBr} + \text{Br}\bullet$
- (IV) $\text{H}\bullet + \text{HBr} \xrightarrow{k_4} \text{H}_2 + \text{Br}\bullet$
- (V) $\text{Br}\bullet + \text{Br}\bullet \xrightarrow{k_5} \text{Br}_2$

(Menambah persamaan)

$$0 \cong \frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_5[\text{Br}\cdot]^2$$

$$0 \cong \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

$$0 \cong k_1[\text{Br}_2] - k_5[\text{Br}\cdot]^2$$

Contoh ini sangat baik untuk proses mengajar karena prosedur ini menggambarkan metode tetapi memiliki penyelesaian mudah karena substitusi yang tidak disengaja/kebetulan. Jadi, mensubstitusi persamaan keadaan-tunak untuk $[\text{H}\cdot]$ ke dalam persamaan $[\text{Br}\cdot]$ dan perhatikan pembatalan akibat $k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] = k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$. Jadi kita menemukan $0 \cong k_1[\text{Br}_2] - k_5[\text{Br}\cdot]^2$, yang dapat diselesaikan untuk

$$[\text{Br}\cdot]_{ss} \cong \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_5}\right)} [\text{Br}_2]$$

Sekarang substitusikan persamaan $[\text{Br}\cdot]_{ss}$ ke persamaan $[\text{H}\cdot]$ untuk menemukan

$$k_2[\text{H}_2] \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} = (k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]) [\text{H}\cdot]_{ss}$$

dan kita bisa memecahkan $[\text{H}\cdot]_{ss}$ sebagai berikut:

$$[\text{H}\cdot]_{ss} = \frac{\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} k_2[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{(k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}])}$$

Sekarang kita siap untuk menulis persamaan laju secara keseluruhan sebagai gambaran HBr, dan kita mengganti konsentrasi keadaan-tunak yang telah kita temukan.

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot]_{ss}[\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot]_{ss}[\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot]_{ss}[\text{HBr}]$$

(Langkah berikutnya sangat menakjubkan!)

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \left(k_2[\text{H}_2] \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} \right) + \left[\frac{\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} k_2[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} (k_3[\text{Br}_2] - k_4[\text{HBr}])}{(k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}])} \right]$$

Masukkan persamaan ini sebagai penyebut umum dan istilah pembilang sebagai k_4 dihapus:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2k_3 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]}{(k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}])}$$

Sekarang lakukan pembagian pada pembilang dan penyebut dengan $(k_3[\text{Br}_2])$, dan kita peroleh rumus Bodenstein-Lind:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{\left[1 + \left(\frac{k_4}{k_3}\right) \left(\frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}\right)\right]}$$

Walaupun ini merupakan penjelasan yang menakjubkan tentang persamaan laju Bodenstein-Lind, ini bukanlah suatu metode yang terbatas untuk satu reaksi. Ada banyak reaksi kompleks lainnya, yang dapat diselesaikan dengan metode ini.

CONTOH KONDISI-TUNAK NO. 2: PERENKAHAN DENGAN SUHU TINGGI (THERMAL CRACKING) PADA ASETALDEHIDA [10]

Contoh berikut ini tidak cukup sempurna karena memberikan penyelesaian yang sisa radikal belum ditemukan. Namun, yang ditampilkan di sini merupakan contoh dari apa yang diharapkan dalam penelitian. Anggaplah kita ingin memahami dekomposisi termal asetaldehida. Rice dan Herzfeld [10] mempelajari "perengkahan" termal hidrokarbon sebagai bagian dari studi penting yang berhubungan dengan pengolahan minyak bumi. Berikut kami sajikan perengkahan termal asetaldehida. Perhatikan skema berikut untuk reaksi dekomposisi termal [11]:



- (I) $\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\cdot + \cdot\text{CHO} \quad E^* = 76,0 \text{ kkal/mol}$
- (II) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_2} \text{CH}_4 + \cdot\text{CH}_2\text{CHO} \quad E^* = 10,0 \text{ kkal/mol}$
- (III) $\cdot\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{k_3} \text{CO} + \cdot\text{CH}_3 \quad E^* = 18,0 \text{ kkal/mol}$
- (IV) $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3 \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3\text{CH}_3 \quad E^* = 0 \text{ kkal/mol}$

$$0 \cong \frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_2\text{CHO}] - k_4 [\cdot\text{CH}_3]^2$$

$$0 \cong \frac{d[\cdot\text{CH}_2\text{CHO}]}{dt} = k_2 [\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\cdot\text{CH}_2\text{CHO}]$$

$$0 \cong \frac{d[\cdot\text{CHO}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

Jenis keadaan-tunak ketiga ($\cdot\text{CHO}$) ternyata konstan dan hanya bergantung pada jumlah asetaldehid, sehingga ini menjadi jalan buntu selama proses substitusi keadaan-tunak berjalan. Mungkin terdapat beberapa langkah lain untuk membentuk H_2CO tapi di sini $\cdot\text{CHO}$ tidak berkontribusi pada pembentukan CH_4 . Namun, dari persamaan kedua kita menemukan bahwa

$$[\cdot\text{CH}_2\text{CHO}]_{\text{st}} = \left(\frac{k_2}{k_3}\right) [\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

Kemudian dari persamaan keadaan-tunak pertama, kita harus mensubstitusi persamaan $[\cdot\text{CH}_2\text{CHO}]_{\text{st}}$:

$$k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + \left(\frac{k_3 k_2}{k_3}\right) [\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4 [\cdot\text{CH}_3]^2 \cong 0$$

dan persamaan yang ditengah dihapus sehingga menjadi

$$[\bullet\text{CH}_3]_{ss} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{1}{2}}$$

untuk konsentrasi keadaan-tunak dari radikal metil. Seperti biasa kita harus memilih sesuatu yang dapat kita ukur untuk mengetahui "tingkat reaksi" jadi, kita memilih pembentukan metana, CH_4 . Lajunya adalah

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\bullet\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}},$$

dengan harapan ketergantungan yang tak terduga pada konsentrasi asetaldehida dengan kekuatan $(3/2)$. Makalah asli oleh Rice dan Herzfeld memberikan nilai perkiraan E^* untuk berbagai reaksi dalam keseluruhan skema (tentu saja dalam kkal, karena teks tersebut ditulis pada tahun 1934). Kita bisa memperkirakan keseluruhan energi aktivasi dari bentuk tingkat akhir dengan menggabungkan bentuk Arrhenius dari beberapa konstanta laju:

$$k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{[10,0 - (76,0+0)] \text{ kJ/mol}}{RT}} = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\left(\frac{-66,000 \text{ kJ}}{RT}\right)} = A' e^{\left(\frac{-66,000 \text{ kJ}}{RT}\right)}$$

Jadi, meskipun kita tidak memberikan nilai dari konstanta A, kita dapat memperkirakan energi E^* . Ada banyak hal lainnya seperti mekanisme radikal bebas dalam peroksisasi termal hidrokarbon dan telah digunakan dalam merancang operasi penyulingan minyak bumi selama bertahun-tahun.

CONTOH KONDISI-TUNAK NO. 3: MEKANISME LINDEMANN

Penggunaan penting dari konsep keadaan-tunak adalah penerapan pada reaksi unimolekuler nominal yang memiliki energi aktivasi yang tinggi. Hal ini pertama dirumuskan oleh Frederick A. Lindemann (1886–1957), seorang ahli fisika Inggris. Beberapa contohnya adalah isomerisasi, seperti $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ atau penguraian, seperti $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl}$. Untuk mempermudah, mari kita lihat isomerisasi unimolekuler, seperti apa yang tampak pada $A \rightarrow B$ dalam fase gas. Setelah ditetapkan bahwa ini adalah reaksi fase gas, kita harus mengingat apa yang kita pelajari tentang teori kinetik gas dan juga hukum Dalton tentang tekanan parsial. Berdasarkan hukum Dalton, anggaplah bahwa mungkin ada gas lain, M, tetapi pada akhir diskusi ini kita akan bebas mengganti $M = A$. Kemudian, kita memiliki aktivasi akibat proses tabrakan.

Ingat bahwa $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ tapi itu hanya kecepatan rata-rata. Distribusi Boltzmann menjelaskan bahwa ada beberapa molekul dengan kecepatan yang jauh lebih tinggi. Tabrakan dengan molekul lain yang energinya lebih tinggi dapat mentransfer energi ke molekul A dan meningkatkan energinya akibat energi aktivasi untuk bereaksi membentuk A^* .

$A + M \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A^* + M$ dan kemudian $A^* \xrightarrow{k_2} B$ tetapi kita dapat mempertimbangkan A^* sebagai transien keadaan-tunak menengah, sehingga

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \cong 0.$$

Kita dapat mencari $[A^*]$ dengan rumus $[A^*] = \frac{k_1[M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]}$ dan kemudian $\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_2 k_1 [M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]}$ laju.

Sekarang anggaplah bahwa $[M] \rightarrow \infty$ yang berarti bahwa ada beberapa gas lain yang muncul pada konsentrasi jauh lebih besar dari $[A]$. Dalam hal ini, kita tahu bahwa $\frac{d[B]}{dt} \rightarrow \left(\frac{k_2 k_1}{k_2}\right) [A] = k_1[A]$, yang sebelumnya

merupakan apa yang kita pikirkan. Hal ini bisa terjadi apakah M merupakan beberapa gas lainnya dalam selimpahan yang besar atau apakah $M = A$ pada konsentrasi (tekanan) tinggi dari A itu sendiri. Sekarang anggaplah bahwa seluruh sistem berada pada tekanan rendah. Lalu kita memiliki $\frac{d[B]}{dt} = \left\{ \frac{k_2 k_1 [M]}{k_2 + k_{-1} [M]} \right\} [A] =$

$[A]$ sebagai penyelesaian umum, tapi bagaimana jika tidak ada $[M]$ dan hanya ada tabrakan gas lain ketika $[M] = [A]$? Dengan demikian, pada tekanan yang relatif rendah dan hanya ada A maka kita memiliki:

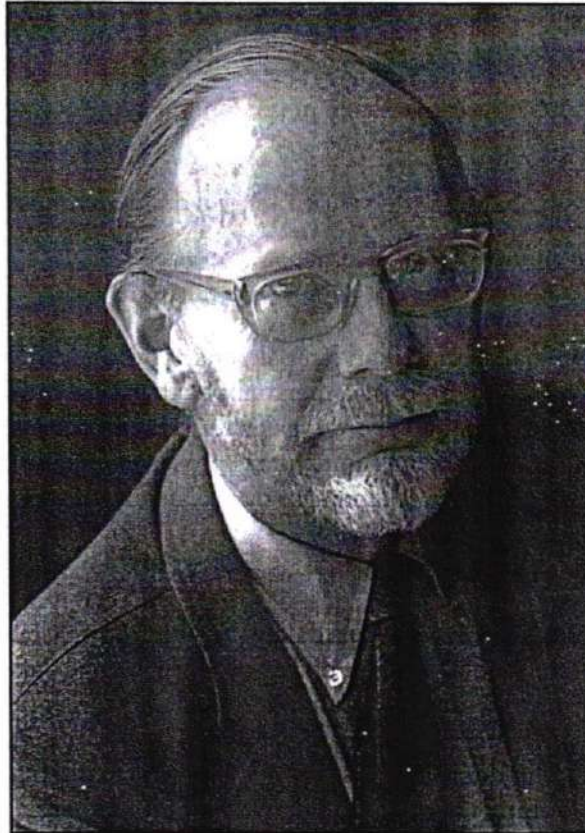
$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1} [A]} \approx k_1 [A]^2.$$

asumsikan $k_{-1} \ll k_2$. Dengan demikian, reaksi akan tampak seperti orde pertama pada tekanan tinggi dan orde kedua pada tekanan rendah. Kita juga tahu bahwa menambahkan gas inert seperti He atau Ar (tidak benar-benar inert) dapat digunakan untuk mengubah orde reaksi tergantung pada tekanan gas inert. Penyelesaian secara matematika pada keadaan-tunak sangat mudah tapi proses pemikiran masalah ini harus dipecahkan dengan hati-hati terutama dalam membaca tekanan gas dan nilai-nilai numerik dari konstanta laju individu.

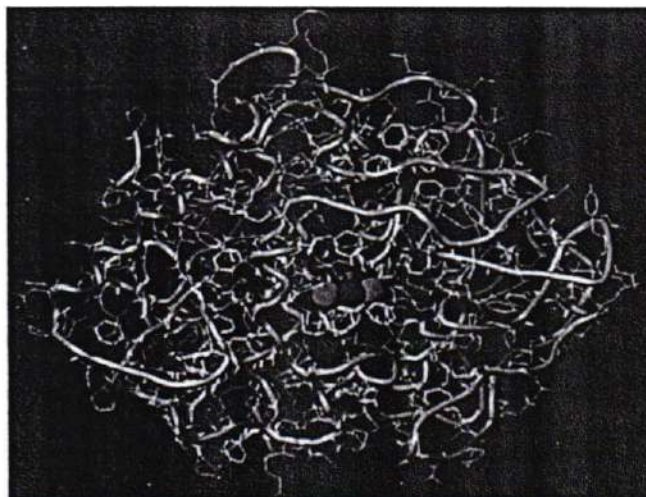
KINETIKA ENZIM

Meskipun enzimologi merupakan bidang khusus dalam biokimia/kimia farmasi, semua ilmu kesehatan harus menyertakan ilmu dasar enzimologi dalam daftar topik "penting" dalam kimia fisika. Enzim sangat istimewa dalam banyak hal. Pertama, enzim biasanya merupakan polipeptida linier besar dengan urutan spesifik "residu" asam amino yang memiliki kemampuan menakjubkan *untuk larut dalam larutan untaian tunggal menjadi bentuk bulat/globuler* dengan "sisi aktif" yang khusus dan tetap larut dalam air. Ingat kembali percobaan yang dilakukan di laboratorium dalam mata kuliah kimia organik, berapa banyak reaksi organik yang terjadi di dalam air? Kemudian pertimbangkan lagi bahwa tubuh manusia berisi sekitar 70% air dan planet bumi ditutupi sekitar 70% oleh air. Air adalah senyawa pelarut polar dan banyak senyawa organik sukar larut dalam air. *Kita harus merenungkan bagaimana alam dapat melakukan reaksi organik yang rumit dalam media air. Jawabannya adalah bahwa enzim merupakan bahan organik yang sedikit mengapung yang dapat membentuk reaksi organik yang sangat spesifik (sering stereospesifik) walau di media air.* Situasi ini berlangsung dengan menutupi/membungkus suatu pengaturan katalitik khusus pada rantai samping di dalam polipeptida dengan pelindung hidrofobik, sebuah konsep yang dirumuskan oleh Prof. Walter Kauzmann seperti pada Gambar 8.5. Sebuah analogi mentah yang membentuk tetes minyak dalam air dan tetes minyak mengandung sisi aktif khusus di bagian dalamnya. Pertimbangkan bahwa enzim harus menggabungkan bahannya di dalam air, maka enzim tersebut berubah menjadi sangat efisien dan biasanya laju balik untuk reaksi enzimatik ribuan kali lebih cepat daripada reaksi yang terjadi jika reaktan direfluks dalam tabung kimia organik. Pada akhirnya, enzim dapat melakukan reaksi organik dalam satu tahap dan akan membutuhkan lebih banyak langkah jika menggunakan teknik sintesis organik. Salah satu alasan dari spesifisitas dan efisiensi enzim yang berhasil adalah kantung sisi aktif secara hati-hati mengikat molekul "substrat" ke dalam konformasi dari kompleks aktif untuk reaksi tersebut. Reaksi enzimatik oksidasi-reduksi biasanya memiliki atom logam pada sisi aktifnya, meskipun tidak semua enzim memiliki atom logam. Faktanya bahwa Tembaga dapat memiliki +1 atau +2 dan perbedaan kecil pada energi Cu sebagai $(Ar)3d^9 4s^2$ atau Cu sebagai $(Ar)4s^1 3d^{10}$ menjadikannya ideal untuk reaksi oksidasi-reduksi. Sisi aktif Cu-O-Cu pada katekol oksidase sangat khusus dalam bidang elektrokimia serta memiliki beberapa spesifisitas geometrik (Gambar 8.6).

Contoh sebelumnya telah memperkenalkan konsep yang sangat berguna dari "keadaan tunak" dan berlaku juga di sini. Selain itu, reaksi maju dan mundur yang cepat dalam sebuah kesetimbangan masih berlaku untuk reaksi enzim dalam artian bahwa molekul substrat dapat memasuki sisi aktif tetapi langsung habis sebelum reaksi terjadi. Karena enzim sangat efisien, bagian dalam-luar pada kesetimbangan dapat mendukung setidaknya sedikit reaksi, tetapi kemungkinan butuh suatu percobaan.



GAMBAR 8.5 Prof. Walter J. Kauzmann (1916–2009) adalah seorang ahli kimia fisika Amerika yang meneliti tentang “spanned termodinamika” (paradoks Kauzmann tentang cairan yang sangat dingin), kimia kuantum (1957 teks), dan biokimia (efek hidrofobik dalam enzim). Dia adalah Ketua Departemen Kimia di Universitas Princeton dari tahun 1964–1968 dan Ketua Departemen Biokimia dari tahun 1980–1981. Ia mungkin sangat dikenal karena karyanya pada bidang termodinamika dan aktivitas optik pada protein; (Atas izin dari Departemen Kimia Universitas Princeton).



GAMBAR 8.6 Gambaran *o*-difenol oksidase yang rantai polipeptida nya ditampilkan sebagai untaian yang banyak. Sisi aktif dari enzim terlindungi, tapi dapat diakses di pusat dengan bagian Cu–O–Cu ditampilkan sebagai bola yang besar. (Dari Brookhaven Protein Data Bank sebagai 2P3X.pdb. Ucapan terima kasih kepada Prof. Glen E. Kellogg dari Universitas Commonwealth Virginia, Medical College of Virginia.)

TABEL 8.1
Data Khas untuk "Enzim-X"

S, mM/L	Rate, V, mM/s	1/[S], L/mol	(1/V), s/mM
0,5	0,0064	2000,0	155,56
1,0	0,0136	1000,0	73,33
2,0	0,0212	500,0	47,22
5,0	0,0391	200,0	25,56
6,5 ^a	0,0450 ^a	153,85 ^a	22,22 ^a
10,0	0,0546	100,0	18,33
15,0	0,0628	66,7	15,93
20,0	0,0679	50,0	14,72
25,0	0,0714	40,0	14,00
35,0	0,0759	28,57	13,17
50,0	0,0797	20,0	12,55
100,0 ^a	0,0900 ^a	10,0 ^a	11,11 ^a

^a Poin ditambahkan dengan perhitungan untuk menunjukkan batas V_{max} dan $K_M = 0,0065$ mM

Enzim sangat sulit untuk diisolasi dan dimurnikan tetapi enzim biasanya sangat efisien karena seseorang dapat membeli beberapa miligram enzim murni dari perusahaan biokimia dengan beberapa ratus dolar per miligram tapi kemudian hanya menggunakan beberapa mikrogram untuk percobaan tertentu. Harus diketahui bahwa hanya sejumlah kecil enzim yang diperlukan untuk menjalankan reaksi. Hal ini mengakibatkan adanya tipe berbeda dari penyimpanan bahan laboratorium yang membutuhkan lemari es dan bahkan di ruangan gerak yang besar, yang didinginkan untuk mengisolasi enzim dan melakukan penelitian studi reaksi.

Kita telah meninggalkan diskusi ini setelah adanya deskripsi teori tingkat-transisi Eyring karena terdapat banyak kesamaan. Perbedaan utamanya adalah biasanya sisi aktif enzim memiliki dua atribut geometris utama. Pertama, adanya analogi "gembok dan kunci", yang menyimpulkan bahwa biasanya jalan masuk ke sisi aktif adalah stereospesifik terhadap molekul substrat tertentu atau kelas molekul. Dapat kita lihat dalam Gambar 8.6 katekol oksidase dalam fenol yang tersubstitusi. Banyak yang telah membuat konsep gembok-dan-kunci dalam penelitian farmasi karena konsep tersebut adalah bagaimana substrat secara spesifik dicapai dan banyak molekul obat dirancang dengan bentuk khusus dan dengan sisi ion bermuatan di daerah tertentu. Namun, untuk memasukkan kunci ke gembok hanya merupakan langkah pertama, sangat diperlukan untuk memutar kunci. Dengan demikian, fitur geometris kedua dari sisi aktif sering mendorong konformasi molekul substrat untuk mengasumsikan geometri pada keadaan transisi. Tidak ada reaksi enzim yang bisa menjadi stereospesifik maupun efisien. Kita tahu bahwa dengan katekol oksidase, meskipun spesifisitasnya lebih rendah dibandingkan dengan beberapa enzim lain tapi enzim itu diatur untuk mengoksidasi suatu *o*-difenol. Enzim khusus ini diisolasi dari buah anggur, tetapi katekol oksidase umumnya terdapat pada buah-buahan dan sayuran. Ini nampak seperti bagian dari mekanisme perlindungan yang setiap kali muncul cedera fisik dari apel, pisang, atau kentang, katekol dilepaskan dan enzim mengubahnya menjadi benzoquinon, yang merupakan antiseptik terhadap infeksi bakteri dan jamur. Kemudian, benzoquinon akan bereaksi lebih lanjut dengan oksigen untuk menghasilkan bintik-bintik hitam. Di satu sisi, tanaman ini dapat melindungi dirinya sendiri, tetapi di sisi lain sebagian besar orang menganggap bahwa buah yang menghitam itu telah rusak, sehingga ada dua strategi yang digunakan untuk mencegah buah menghitam: mendinginkannya dengan tujuan untuk memperlambat reaksi dan mengemasnya dalam kondisi udara nitrogen untuk menjauhkan oksigen dari produk tersebut.

PERSAMAAN MICHAELIS-MENTEN DASAR

Perlakuan terhadap kinetika enzim diuraikan oleh Leonor Michaelis (1875–1940), ahli biokimia dan ahli fisika asal Jerman, dan Maud Menten (1879–1960), seorang ahli biokimia dan ahli fisika dari Kanada, dan saat ini disebut persamaan Michaelis-Menten [12].

Model untuk reaksinya adalah $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} (E \cdot S) \xrightarrow{k_2} P + E$ (E = enzim, S = substrat, dan P = produk), tetapi pertimbangan khusus ditujukan kepada konsentrasi enzim bebas $[E_{\text{bebas}}]$ dibandingkan dengan jumlah total enzim dalam larutan $[E_{\text{tot}}]$, sehingga kita memiliki $[E_{\text{bebas}}] = [E_{\text{tot}}] - (E \cdot S)$. Kami lanjutkan ke tahap kecepatan, yang rentan terhadap analisis keadaan-tunak:

$$\frac{d[E \cdot S]}{dt} = k_1 [E_{\text{bebas}}][S] - k_{-1}[E \cdot S] - k_2[E \cdot S] \cong 0,$$

Pembentukan keseimbangan/hilangnya senyawa ($E \cdot S$).

Jadi, $k_1([E_{\text{tot}}] - [E \cdot S])[S] = [E \cdot S](k_{-1} + k_2)$ dan juga $k_1[E_{\text{tot}}][S] = [E \cdot S](k_{-1} + k_2) + k_1[S]$

Sekarang kita dapat memecahkan suatu konsentrasi keadaan-tunak:

$$[E \cdot S]_{\text{ss}} = \frac{k_1 [E_{\text{tot}}][S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

$$\text{Rate} = \frac{d[P]}{dt} = V = k_2 [E \cdot S]_{\text{ss}} = \frac{k_2 k_1 [E_{\text{tot}}][S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

Persamaan ini dapat disederhanakan dengan membagi pembilang dan penyebut dengan k_1 untuk memperoleh suatu konstanta gabungan baru:

$$\frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \equiv K_M$$

$$V = \frac{k_2 k_1 [E_{\text{tot}}][S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]} = \frac{k_2 [E_{\text{tot}}][S]}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) + [S]} = \frac{k_2 [E_{\text{tot}}][S]}{K_M + [S]} = \frac{V_{\text{max}} [S]}{K_M + [S]} = V$$

Selanjutnya, kita memiliki langkah cermat dari persamaan terbalik $\frac{1}{V} = \left(\frac{K_M}{V_{\text{max}}}\right)\left(\frac{1}{[S]}\right) + \left(\frac{1}{V_{\text{max}}}\right)$. Bentuk kebalikan dari seluruh persamaan kemudian ditempatkan ke dalam bentuk $y = mx + b$ agar sesuai dengan garis lurus. Tanpa bentuk terbalik dari persamaan, Anda dapat melihat bahwa ketika $[S]$ rendah maka laju akan meningkat pesat dengan adanya substrat tetapi ketika $[S]$ meningkat dalam penyebut serta pembilang, laju tersebut akan mencapai kestabilan di puncak pada beberapa nilai yang kita sebut V_{max} . Puncak ini dapat dicapai dengan menambahkan substrat dalam jumlah yang sangat besar:

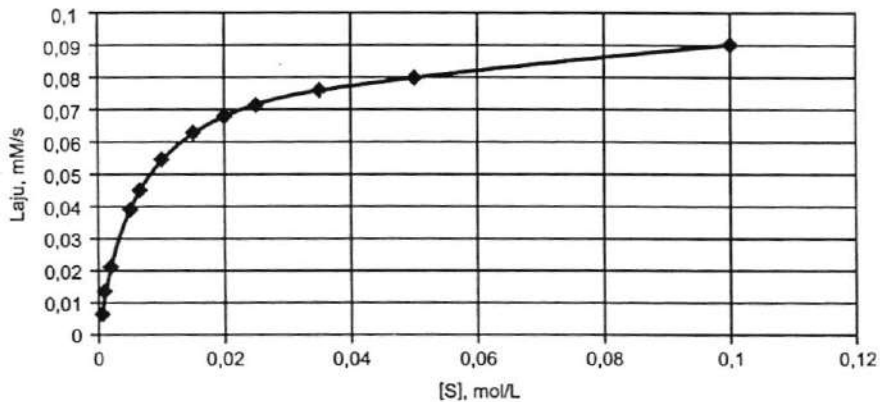
$$V_{\text{max}} = \lim_{[S] \rightarrow \infty} V = k_2 [E_{\text{tot}}]$$

Kita dapat menggunakan ini untuk menentukan makna bagi K_M . Pertimbangkan laju/kecepatan saat V memiliki nilai $(V_{\text{max}}/2)$. $\frac{1}{(V_{\text{max}}/2)} = \frac{2}{V_{\text{max}}} = \left(\frac{K_M}{V_{\text{max}}}\right)\left(\frac{1}{[S_{1/2}]}\right) + \left(\frac{1}{V_{\text{max}}}\right)$ atau $2 = \left(\frac{K_M}{[S_{1/2}]}\right) + 1$ dengan mencoret V_{max} .

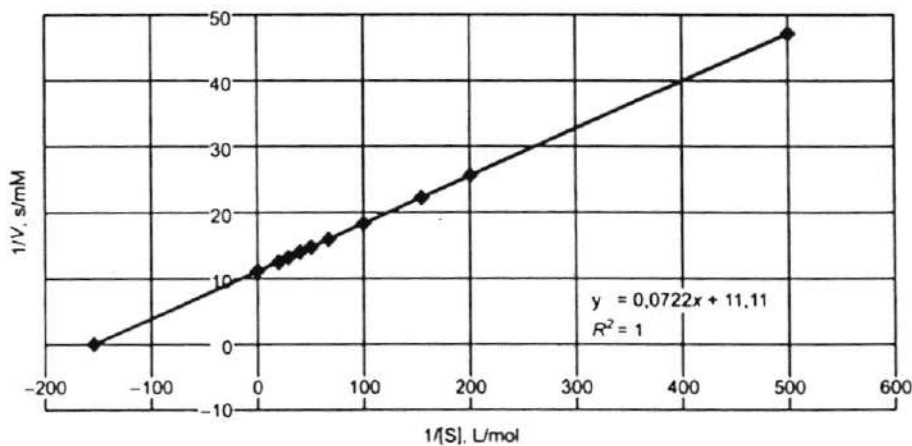
Dengan demikian, kita dapat mengatakan bahwa pada akhirnya $K_M = [S_{1/2}]$, yang merupakan konsentrasi substrat saat $V = V_{\text{max}}/2$. Dengan kata lain, " K_M merupakan konsentrasi substrat ketika kecepatan memiliki nilai setengah dari kecepatan maksimum."

CONTOH: HIPOTESIS ENZIM

Mari kita pertimbangkan data sintetis untuk "Enzim-X" yang menyerupai data aktual untuk pankreatik karboksipeptidase [13,14] (catatan bahwa nama enzim berakhiran "-ase"). Kami menggunakan data sintetis, sehingga kita dapat menyisipkan kunci utama ke dalam plot Excel. Harus jelas bahwa pada konsentrasi substrat yang rendah, laju akan meningkat pesat ketika substrat ditambahkan secara berlebih. Namun demikian, terlepas dari efisiensi enzim, ternyata hanya sejumlah kecil yang terdapat dalam larutan. Dengan demikian, kecepatan mendekati batas lebih dan lebih banyak substrat yang tersaturasi pada sisi aktif enzim dalam larutan dan akhirnya mencapai batas/titik jenuh, V_{max} seperti ditunjukkan pada Gambar 8.7. Poin khusus telah dimasukkan ke dalam data sehingga Anda dapat melihat batas kecepatan pada nilai 0,090 mM/s dan melihat bahwa setengah dari laju tersebut memiliki nilai sebesar 0,045 mM/s, konsentrasi substrat adalah 0,0065 mM yang merupakan nilai K_M . Nilai K_M tidak mudah terlihat pada plot pertama tetapi ketika kita menunjukkan plot resiprok ganda di Gambar 8.8, kita mendapatkan nilai K_M yang lebih tepat dalam dua cara. Sebenarnya ada dua intersep dalam plot resiprok ganda, yang tampaknya merupakan inovasi dari Lineweaver dan Burk [15] pada tahun 1934. Kita dapat menggunakan kolom ketiga dan keempat dari Tabel 8.1 untuk membuat suatu plot untuk data "Enzim-X" kita seperti pada Gambar 8.8.



GAMBAR 8.7 Data khas untuk kinetika enzim, mirip dengan data untuk pankreatik karboksipeptidase (lihat referensi [13].) yang menggunakan nilai sintetis untuk menunjukkan $V_{max} = 0,090$ mM/s dan $6,50$ mM K_M di $[S] = 0,045$ mM.



GAMBAR 8.8 Plot resiprok ganda untuk data Enzim-X yang mirip dengan pankreatik karboksipeptidase (lihat Ref. [13]). Titik $x = 0$ dan $y = 0$ telah dimasukkan ke dalam data untuk menunjukkan intersep $(0, 1/V_{max})$ dan $(-1/K_M, 0)$. Kemiringan $= (K_M/V_{max}) = 0,0722$ mol/s dan y -intersep $= 1/11,11$ s/mM $= (1/V_{max})$, sehingga $V_{max} = 0,090$ mM/s dan $K_M = 6,5$ mM.

Kami telah menambahkan dua titik hitungan setelah garis terbaik sesuai dengan data, sehingga intersepsi x dan y muncul sebagai titik pada grafik yang menggunakan persamaan Michaelis-Menten:

$$\frac{1}{V} = \left(\frac{K_M}{V_{\max}} \right) \left(\frac{1}{[S]} \right) + \left(\frac{1}{V_{\max}} \right),$$

sehingga, dari grafik kita dapat melihat bahwa

$$\left(\frac{K_M}{V_{\max}} \right) = 0,0722$$

dan

$$\left(\frac{1}{V_{\max}} \right) = 11,11,$$

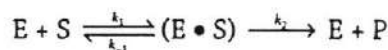
sehingga $K_M = (0,0722)/(11,11) = 0,00649865 \cong 0,0065 \text{ mM}$ dan $V_{\max} = 1/11,11 = 0,090009 \cong 0,090 \text{ mM/s}$. Jadi, dengan plot Lineweaver-Burk, kita lihat bahwa ketika $y = 0$, kita memiliki $x = -153,85 = -1/K_M$, yang mana pemeriksaan nilai K_M sebesar $0,0065 \text{ mM}$. Kemudian, ketika $x = 0$, $y = 1/V_{\max}$ dan $V_{\max} = 0,090 \text{ mM/s}$.

Dengan demikian, kita tahu bahwa kinetika enzim menggunakan pendekatan keadaan-tunak dan plot resiprok-ganda untuk memberikan pendekatan yang kuat dalam mempelajari reaksi dan K_M adalah konsep berguna yang menjelaskan apakah konsentrasi substrat akan memberikan nilai satu setengah dari laju maksimum.

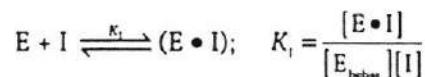
MICHAELIS-MENTEN DENGAN INHIBITOR KOMPETITIF

Sebenarnya, ada beberapa kasus lain dari reaksi enzim, tetapi untuk menjaga daftar kita mengenai kimia fisik "penting", kita hanya akan membicarakan kasus penting tentang inhibitor kompetitif pada substrat normal karena inhibitor ini merupakan jantung dari banyak penelitian farmasi. Pada tingkat yang paling sederhana, seseorang dapat menggunakan konsep "gembok-dan-kunci" untuk membayangkan bahwa terdapat molekul lain yang sedikit berbeda dari molekul substrat alami. Misalkan suatu substrat alami memiliki gugus metil yang berada di tempat tertentu. Mungkin ada molekul sejenis yang sama tapi tanpa gugus metil dan mungkin dapat sesuai dengan rongga sisi aktif yang sama tetapi tidak terjadi reaksi yang sama. Molekul lain mungkin sama dengan substrat alami tetapi memiliki ion amonium sebagai pengganti gugus metil alami. Gugus amonium mungkin akan cocok berada di ruang yang sama seperti gugus metil tapi muatan pada ion amonium sangat mungkin mengubah sifat kimia dari sisi aktif. Kemungkinan lain masih ada tetapi intinya adalah bahwa terdapat molekul lain yang dapat bersaing dengan substrat alami tetapi tidak melakukan reaksi kimia yang sama.

Konsep dari sisi aktif dalam enzim yang mengapung, bergerak, larut dalam air dapat diperluas untuk "reseptor" biologi yang sesuai pada membran sel dan analisis yang sama dapat diterapkan kepada kompetitor substrat alami. Artinya Anda harus memiliki prosedur analisis untuk inhibitor kompetitif. Pertimbangkan persamaan Michaelis-Menten dengan inhibitor "I":



dan



$$[E_{\text{bebas}}] = [E_{\text{tot}}] - [E \cdot S] - [E \cdot I] = [E_{\text{tot}}] - [E \cdot S] - K_i [E_{\text{bebas}}][I],$$

jadi kami mengatur ulang untuk mendapatkan $[E_{\text{bebas}}]$:

$$[E_{\text{bebas}}] = \frac{([E_{\text{bebas}}] - [E \cdot S])}{(1 + K_1[I])}$$

sekarang kita lanjutkan dengan turunan Michaelis-Menten untuk pendekatan umum keadaan-tunak:

$$\frac{d[E \cdot S]}{dt} = k_1[E_{\text{bebas}}][S] - k_{-1}[E \cdot S] - k_2[E \cdot S] \cong 0$$

Masukkan rumus $[E_{\text{bebas}}]$ ke keadaan tunak, sehingga

$$\frac{k_1[S]([E_{\text{tot}}] - [E \cdot S])}{(1 + K_1[I])} = (k_{-1} + k_2)[E \cdot S]$$

Namun, kita juga harus mengisolasi $[E \cdot S]$ dan Anda harus mengikuti langkah ini dengan menggunakan pensil dan kertas:

$$\frac{k_1[S][E_{\text{tot}}]}{(1 + K_1[I])} = \frac{[E \cdot S]k_1[S]}{(1 + K_1[I])} + (k_{-1} + k_2)[E \cdot S] = [E \cdot S] \left\{ \frac{k_1[S] + (1 + K_1[I]) + (k_{-1} + k_2)}{(1 + K_1[I])} \right\}$$

Mapus penyebut $(1 + K_1[I])$ pada kedua sisi persamaan dan kita akan memperoleh

$$[E \cdot S]_{ss} = \frac{k_1[S][E_{\text{tot}}]}{(1 + K_1[I])(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

seperti sebelumnya $V = k_2[E \cdot S]_{ss}$ dan $V_{\text{max}} = k_2[E_{\text{tot}}]$, dan nilai-nilai ini akan diukur menggunakan persamaan Michaelis-Menten tanpa I. Dengan demikian, kita memiliki

$$V = \frac{k_1 k_2 [S][E_{\text{tot}}]}{(1 + K_1[I])(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

sekarang gunakan $k_1 = \frac{1}{(1/k_1)}$ dan kita lihat $K_M = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1}$ terbentuk.

$$V = \frac{k_2[S][E_{\text{tot}}]}{(1 + K_1[I])K_M + [S]} = \frac{V_{\text{max}}[S]}{(1 + K_1[I])K_M + [S]}$$

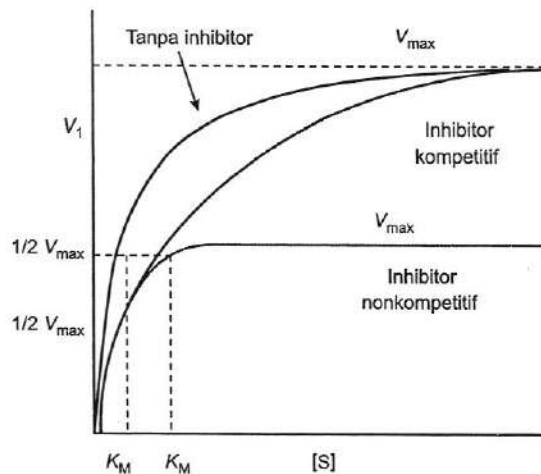
Jadi,

$$\left(\frac{1}{V} \right) = \left\{ \frac{(1 + K_1[I])K_M}{V_{\text{max}}} \right\} \left(\frac{1}{[S]} \right) + \left(\frac{1}{V_{\text{max}}} \right)$$

Ini seperti persamaan Michaelis-Menten dengan kemiringan yang dimodifikasi tapi dengan intersep y yang sama.

Perhatikan bahwa ketika $\left(\frac{1}{[S]} \right)$, kita memiliki intersep y yang sama sebelumnya, $\left(\frac{1}{V} \right) = \left(\frac{1}{V_{\text{max}}} \right)$.

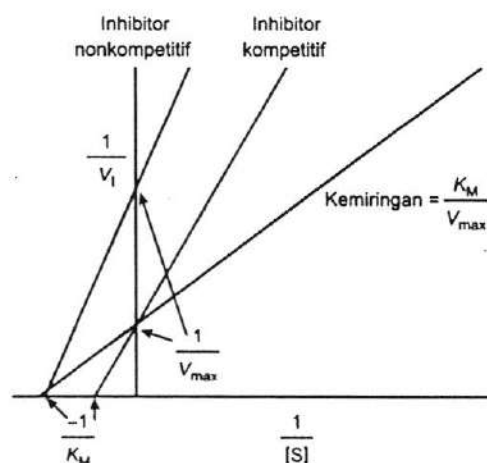
Meskipun demikian, ketika nilai $(1/V) = 0$, intersep x berubah jika $K_1[I] > 0$. Oleh karena itu, seseorang dapat menambahkan molekul inhibitor yang dicurigai ke dalam larutan enzim dan melakukan pengukuran laju



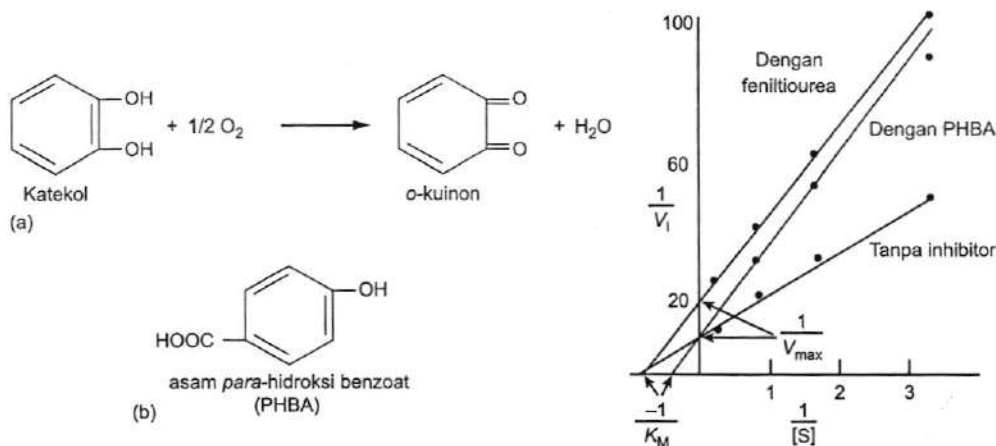
GAMBAR 8.9 Jenis penghambatan dalam konsentrasi substrat. (Dari Kimball, J., Enzyme kinetics, <http://users.ren.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/EnzymeKinetics.html>, dengan izin.)

dan melakukan analisis Michaelis-Menten. Jika kemiringan garis Lineweaver-Burk mengalami perubahan, itu merupakan bukti hambatan kompetitif oleh spesies "I" karena $\left\{ \frac{(1 + K_I [I]) K_M}{V_{max}} \right\} = \text{kemiringan}$.

Sebuah contoh yang sangat bagus tentang efek penghambatan ditampilkan di Internet [16] pada halaman <http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/EnzymeKinetics.html> dengan data *o*-difenol oksidase yang diperlihatkan pada Gambar 8.9–8.11. Enzim ini dibuat dari cairan supernatan apel yang homogen. Enzim ini bertanggung jawab terhadap fakta bahwa apel dapat berubah warna menjadi cokelat saat kulitnya dikupas. Plot Lineweaver-Burk dapat diperoleh menggunakan spektrometer untuk mengukur reaksi dalam bentuk peningkatan densitas optik pada 540 nm terhadap waktu. Perangkat data yang sama dapat diperoleh dari asam para-hidroksibenzoat yang terbukti menjadi inhibitor dan perangkat data ketiga dapat diperoleh dari pengaruh feniltiourea yang berperan sebagai inhibitor nonkompetitif. Ada banyak penjelasan berguna lainnya dari kinetika enzim di Internet. Fungsi kami disini adalah memberikan turunan aljabar yang jarang diberikan.



GAMBAR 8.10 Plot inhibisi Lineweaver-Burk.



GAMBAR 8.11 Studi *o*-difenol oksidase dengan substrat katekol termasuk inhibitor kompetitif (PHBA) dan inhibitor nonkompetitif (feniltiourea). (Dari Kimball, J., Enzyme kinetics, <http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/EnzymeKinetics.html>. dengan izin.)

RINGKASAN MICHAELIS-MENTEN

Enzim sangat efisien pada laju reaksi tinggi saat konsentrasi substrat rendah tetapi enzim juga dapat menjadi jenuh ketika konsentrasi substratnya tinggi [16]. Inhibisi kompetitif menghasilkan pemblokiran sisi enzim yang terbatas, maka bagian tersebut akan memerlukan konsentrasi substrat yang lebih tinggi untuk mencapai V_{max} dan juga K_M lebih tinggi dengan adanya inhibitor kompetitif. Inhibitor non-kompetitif dapat mengikat enzim di beberapa tempat lain daripada secara langsung di sisi aktif tapi masih menyebabkan hilangnya efisiensi oleh enzim. Analisa inhibitor non-kompetitif memerlukan pengetahuan yang lebih mengenai mekanisme pelekatan yang sebenarnya dan kurang bisa dipertanggung jawabkan terhadap perlakuan aljabar sederhana. Jenis inhibitor ketiga adalah "substrat bunuh diri" yang memasuki sisi aktif dan bereaksi secara kimia dengan bagian dalam sisi aktif. Mekanisme ini telah digunakan dalam beberapa penelitian medis tentang efek pemblokiran enzim yang sedang dipelajari. Dalam kasus enzim bunuh diri, hewan inang bisa mati atau kadang-kadang mencapai keadaan dorman, sementara enzim baru dibiosintesis dan hewan akan pulih kembali ketika enzim yang baru tersedia.

KESIMPULAN KINETIKA

Meskipun kita masih memaksakan diri untuk membatasi perlakuan terhadap apa yang kita yakini merupakan hal yang penting untuk bidang kimia fisik, kita telah menambahkan contoh lebih lanjut untuk perlakuan kinetika reaksi pada Bab 7, meliputi beberapa tahapan aspek mekanisme multistep dan memperkenalkan pendekatan keadaan-tunak. Konsep keadaan-tunak kemudian diperluas ke konsep keadaan-transisi Eyring dan digunakan lagi untuk langkah penting dalam perlakuan persamaan Michaelis-Menten pada kinetika enzim. Ini telah menjadi perjalanan cepat dari beberapa aljabar rumit tapi pengalaman kami, mahasiswa yang "belajar" turunan memiliki apresiasi/kemampuan konsep yang lebih mendalam. Obrolan dengan mahasiswa dari kelas sebelumnya mengungkapkan bahwa turunan Michaelis-Menten menjadi aspek yang paling berguna dari bab ini.

TUGAS

- 8.1 Gunakan data pada Contoh 5 dari Bab 7 pada 0°C dan 45°C untuk menghitung nilai Arrhenius "A" dan nilai E*.
- 8.2 Gunakan jawaban Anda dari masalah di atas 8.1 untuk menghitung suhu saat laju reaksi akan naik dua kali lipat pada suhu 0°C.

- 8.3** Gunakan data pada Contoh 5 dari Bab 7 dengan metode “dua poin” pada halaman 159 untuk menghitung ΔH^\ddagger dan ΔS^\ddagger pada suhu 35°C dengan menggunakan data dari suhu 35°C sampai 45°C . Hal ini mungkin metode pilihan dalam situasi tes, sehingga Anda perlu berlatih “metode dua-titik.” ini. Metode ini kurang dapat diandalkan saat poin tersebut berdekatan.
- 8.4** Gunakan data dalam Soal 8.1 dengan “metode grafik” yang terdapat pada halaman 162-163 untuk menghitung ΔH^\ddagger dan ΔS^\ddagger pada suhu 35°C bukannya 25°C .
- 8.5** Turunkan kembali hukum tingkat Bodenstein-Lind untuk reaksi $\text{H}_2 + \text{Br}_2$ dan tinjau apa yang diajarkan dalam kimia organik tentang reaktivitas radikal bebas. Carilah energi disosiasi $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$ dalam buku pegangan kimia karet dan bandingkan dengan energi disosiasi $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$.
- 8.6** Data tabel di bawah ini adalah untuk reaksi *o*-difenol oksidase dengan katekol, gambarkan plot Lineweaver-Burk dan cari kemiringan grafik dan gunakan nilai intersep y ($1/V_{\max}$) untuk mendapatkan nilai K_M . Bandingkan nilai tersebut menjadi resiprok intersep x dengan $(1/V) = 0$. Gambarkan grafik Anda bersama dengan perhitungan Anda. Kita akan membutuhkan tiga angka signifikan untuk membandingkan data dalam masalah berikutnya untuk melihat bagaimana efek inhibitorynya.

[S]	4,8 mM	1,2 mM	0,6 mM	0,3 mM
1/[S]	0,21	0,83	1,67	3,33
$\Delta\text{OD}_{540} (V_t)$	0,081	0,048	0,035	0,020
$1/V_t$	12,3	20,8	28,6	50,0

Nilai untuk $(1/V_t)$ telah dibulatkan sampai tiga angka signifikan untuk disesuaikan dengan nilai-nilai V_t , yang hanya memberikan dua angka signifikan. Namun demikian, Prof Kimball membahas $(1/V_t)$ lebih lanjut hanya pada dua angka signifikan. Dalam hal lain, data biologis seringkali lebih tersebar dibandingkan data fisik tetapi beberapa data $(1/S)$ dibulatkan menjadi tiga angka signifikan, jadi kita menggunakan tiga angka signifikan pada $(1/V_t)$. Bila menggunakan data biologis, Anda harus menggunakan paling tidak kuadrat yang sesuai.

- 8.7** Tabel data di bawah ini untuk reaksi *o*-difenol oksidase dengan katekol dibantu adanya asam parahidroksi benzoat (inhibitor kompetitif), gambarkan plot Lineweaver-Burk dan cari kemiringan grafik dan gunakan nilai intersep y ($1/V_{\max}$) untuk mendapatkan nilai K_M yang dimodifikasi. Hitung nilai K_M dari kemiringan dan bandingkan nilai tersebut dengan resiprok intersep x dengan $(1/V) = 0$. Bandingkan nilai K_M baru dengan K_M dari soal. Gambarkan grafik Anda bersama dengan perhitungan Anda.

[S]	4,8 mM	1,2 mM	0,6 mM	0,3 mM
1/[S]	0,21	0,83	1,67	3,33
$\Delta\text{OD}_{540} (V_t)$	0,060	0,032	0,019	0,011
$1/V_t$	16,7	31,3	52,6	90,9

PENGUJIAN, PENILAIAN, DAN PEMBELAJARAN?

Selanjutnya, kami menyajikan ujian akhir dari kuliah musim panas tahun 2008 di CHEM 303. Batas waktunya adalah 3 jam yaitu 110 menit. Untuk pengujian standardisasi ACS dan siswa tahu bahwa kelas pada tes ini akan menjadi kelas akhir mereka jika skor lebih tinggi daripada nilai rata-rata mereka, yang termasuk skor akhir.

Nilai fisika 303
(Nilai)

Ujian tengah semester musim panas 2008
(Kerjakan semua soal)

Profesor D. Shillady

- 20) 1. Dengan menggunakan $\eta_{\text{visc}} = \left(\frac{1}{2}\right) n^* m \bar{v} \lambda = 2,08 \times 10^{-4} \text{ g/cm s}$ pada 25°C dan 1 atm untuk O_2 , hitunglah σ , λ , Z_{11} , dan Z_{11} (berat atom O = 15,9994 g/mol, $\sigma = 3,57 \text{ \AA}$, $\lambda = 716 \text{ \AA}$, $Z_{11} = 7,63 \times 10^{28}$)
- 20) 2. Tunjukkan bahwa $\sum \left(\frac{q_{\text{rev}}}{T}\right) = 0$ untuk siklus Carnot, yang berasal rumus efisiensi Carnot.
- 20) 3. Hitung suhu udara tekan adiabatik yang terdapat dalam mesin diesel satu silinder dari 1040 cm^3 pada 25°C dan 1 atm dengan 40 cm^3 . Mengingat $C_v = (5/2) R$ maka hitung nilai Q , mol udara, W , ΔU , dan ΔH untuk kompresi ini.
($Q = 0$, $n = 0,0425$, $T = 1097^\circ\text{K}$, $W = \Delta U = 168,8 \text{ kal}$, $\Delta H = 236,3 \text{ kal}$, $P = 95,71 \text{ atm}$)
- 20) 4. Turunkan persamaan untuk \bar{v} , $\sqrt{\bar{v}^2}$, $\sqrt[3]{\bar{v}^3}$ dari suatu gas menggunakan prinsip Boltzmann.
- 20) 5. Diketahui titik didih normal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ adalah $78,45^\circ\text{C}$ dan tekanan uap adalah $78,5 \text{ mmHg}$ pada 30°C , hitung ΔH_{vap} untuk $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ dan hitung tekanan uap pada suhu 70°C
($\Delta H_{\text{vap}} = 9924 \text{ kal/mol}$, $P = 535,7 \text{ mmHg}$ pada 70°C)
- 20) 6. Cari nilai P_c , V_c dan T_c untuk gas van der Waals dan tunjukkan hubungan keterkaitan.
- 20) 7. Turunkan persamaan $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ untuk gas van der Waals dan gunakan untuk menghitung ΔU kompresi isothermal dari 10 mol gas Ne $500\text{--}50 \text{ L}$ pada 25°C
($"a" = 0,21 \text{ L}^2 \text{ atm/mol}^2$; menggunakan $dU = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$) ($\Delta U = -9,15 \text{ kal}$, perhatikan tanda)
- 20) 8. Jika $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ dengan $t_{1/2}(A) = 3 \text{ jam}$ dan $t_{1/2}(B) = 8 \text{ jam}$, hitung waktu ketika [B] memiliki nilai maksimum, diketahui $[A] = 100$ dan $[B] = [C] = 0$ pada $t = 0$. (Jawaban: 6,794 jam)
- 10) $^{198}_{79}\text{Au}$ adalah radioaktif dengan $t_{1/2} = 2,70 \text{ hari}$. Berapa lama waktu yang dibutuhkan untuk 69% dari 250 g meluruh?

(Jawaban: 4,563 hari)

- 20) 10. Turunkan rumus untuk ΔS_{mix} dari cairan biner, dengan asumsi $\Delta H_{\text{mix}} = 0$. Tunjukkan bahwa ΔG_{mix} memiliki nilai minimum dan ΔS_{mix} maksimum jika fraksi mol 0,5.
- 20) 11. Pertimbangkan data untuk reaksi: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - [\text{H}^+] = 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

Waktu (menit)	16	36	43	52	$T = 0$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,0368$
$[(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]$	0,01030	0,00518	0,00416	0,00313	dan $[(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}] = 0,0204$

Berapa lama waktu yang dibutuhkan sampai $[(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}] = 0,0030$?

(Jawaban: 53,3 menit)

KEPUSTAKAAN

Houston, P. L., *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, McGraw Hill, Boston, A. M., 2001
Lesk, AM, *Introduction to Protein Architecture*, Oxford University Press, London, 2000.

REFERENSI

- Moore, J. W. and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 3rd Edn., John Wiley and Sons, New York, 1981.
- Eyring, H., H. Gershinowitz, and C. E. Sun, Potential energy surface for linear H_3 (and why the axes are not at 90°), *J. Chem. Phys.*, **3**, 786 (1935).

3. Hirschfelder, J., H. Eyring, and B. Topley, Reactions involving hydrogen molecules and atoms, *J. Chem. Phys.*, **4**, 170 (1935).
4. Truhlah, D. G. and R. E. Wyatt, History of H_3 Kinetics, *Ann. Phys. Chem.*, **27**, 1 (1976).
5. Brown, H. C. and M. Borkowski, The effect of ring size on the rate of solvolysis of the 1-Chloro-1-methylcycloalkanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1894 (1952).
6. Bodenstein, M. and S. C. Lind., Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen, *Z. Phys. Chem.*, **57**, 168 (1906).
7. Christiansen, J. A., On the reaction between hydrogen and bromine, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.*, **1**, 14 (1919).
8. Herzfeld, K. F., Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen, *Ann. Phys.*, **59**, 635 (1919).
9. Polanyi, M., Causes of forces of adsorption. *Z. Electrochem.*, **26**, 49 (1920).
10. Rice, F. O. and K. F. Herzfeld, The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radical. VI. The mechanism of some chain reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 284 (1934).
11. Castellan, G. W., *Physical Chemistry*, 3rd Edn., Addison-Wesley Publishing Co., Reading MA, 1983, p. 844, problem 32.32.
12. Michaelis, L. and M. L. Menten, *Biochemische Zeitschrift*, **49**, 333 (1913).
13. Lumry, R., E. L. Smith, and R. R. Glantz, Kinetics of carboxypeptidase action. I. Effect of various extrinsic factors on kinetic parameter, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4330 (1951).
14. Tinoco, I., K. Sauer, and J. C. Wang, *Physical Chemistry, Principles and Applications in Biological Sciences*, 3rd Edn., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1995, p. 429.
15. Lineweaver, H. and D. Burk, The determination of enzyme dissociation constants, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 658 (1934).
16. Kimbal, J., Enzyme kinetics, <http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/EnzymeKinetics.html> Ucapan terima kasih khusus kepada Prof. John Kimball dari Harvard atas kontribusi data dan grafik yang berhubungan dengan reaksi o-difenol oksidase (katekol oksidase) dengan katekol. Untuk lebih lengkapnya terdapat di laman Kimball's Biology Pages, <http://biology-pages.info>

9 Spektroskopi Dasar

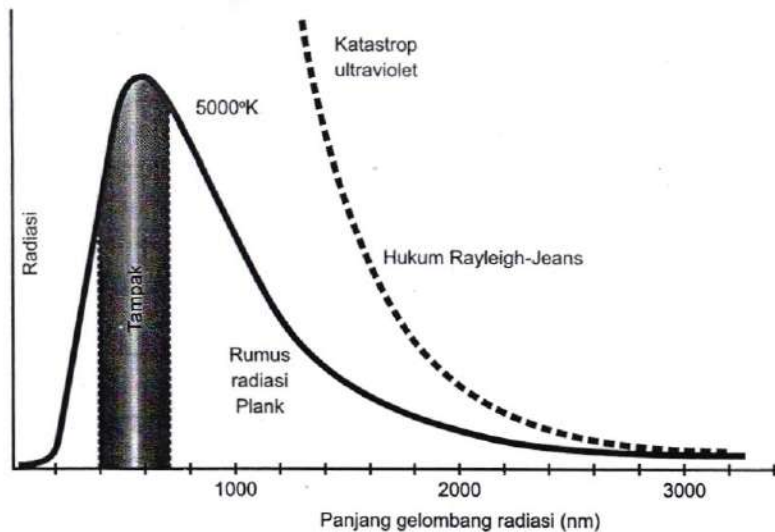
PENDAHULUAN

Suatu konsep penting dari ilmu kimia fisika pada abad kedua puluh satu yaitu spektroskopi yang merupakan ilmu yang merangkai perkembangan ilmu astronomi, fisika, dan inovasi teknis dalam bidang instrumentasi seperti yang sekarang diterapkan pada ilmu kimia. Meskipun kita fokus pada aplikasi kimia, kita secara singkat dapat menyebutkan sejarah terbaru fisika karena konsep utamanya adalah *kuantisasi energi*. Kuantisasi energi adalah sebuah konsep revolusioner yang sebagian besar diterapkan pada awal abad kedua puluh untuk menemukan, membuktikan, dan menggambarkan tetapi sekarang menjadi tulang punggung/dasar dari spektroskopi. *Spektroskopi mengukur berbagai bentuk energi cahaya yang hanya diserap atau dipancarkan pada panjang gelombang tertentu*. Hal ini dikarenakan oleh konsep dasar bahwa pada tingkat atom dan molekul, energi terjadi dalam “potongan kuantum” yang begitu kecil yang ada di kehidupan sehari-hari, kita berpikir bahwa energi bersifat kontinu tetapi ternyata tidak. Analogi yang kami usulkan kepada mahasiswa yaitu perbedaan antara selai kacang halus dan selai kacang berpotongan besar, karena jika anda memeriksa selai kacang halus dengan lensa sederhana, maka anda dapat melihat potongan kecil. Dengan demikian, halus atau tebal merupakan ukuran pada selai kacang, begitu pula energi.

Dalam bab ini, kita akan berusaha untuk memberikan gambaran tentang beberapa bentuk spektroskopi untuk mengatur bentuk penjelasan secara lebih rinci di Bab 10. Oleh sebab itu, kita harus meringkas sejarah perkembangannya sehingga dapat berfokus pada kasus penting tentang spektrum Hidrogen dan model Bohr dari tingkat terkuantisasi dalam atom H. Kita akan meninjau kembali rincian penemuan kimia dan fisika di awal abad kedua puluh pada Bab 10. Karena bab ini menjadi akhir perkuliahan satu semester, kita akan mendalami model Bohr untuk penggunaan sinar-x dan menunjukkan bahwa kita memerlukan metode yang lebih modern. Kami melakukan ini untuk memperkenalkan beberapa teknik spektroskopis dalam model matematika sederhana dan untuk menumbuhkan ketertarikan pada semester kedua ilmu kimia fisik dengan pertanyaan “Jika energi terkuantisasi, apa artinya?”

PENEMUAN PLANCK

Bapak kuantisasi dalam hal ini Max Planck yang menerima Hadiah Nobel pada tahun 1918 untuk karyanya tentang radiasi benda hitam di tahun 1901. Namun, terdapat keanehan pada konsep baru terkait energi sebelum Planck dalam karya lain. Misalnya, sejarawan sains dapat menelusuri kembali di tahun 1814 ketika ahli optik Jerman Josef von Fraunhofer mengamati masing-masing garis spektrum bintang dan matahari. Kemudian Gustav Kirchhoff, seorang fisikawan Jerman, membuat karyanya terkenal dengan Robert Bunsen mengenai pengamatan garis-garis gelap (dan terang) pada spektrum matahari, dan karya ini dikembangkan lebih lanjut oleh beberapa astronom amatir, terutama oleh William Huggins (1824–1910) yang menjual bisnis jual beli sutra dan mendirikan sebuah observatorium pribadi di luar kota London. Dengan demikian, bahkan di akhir tahun 1800-an, penelitian ilmiah masih dilakukan secara individu dengan biaya/tenaga pemikiran mereka sendiri seperti dalam pembahasan kita pada Sir Robert Boyle pada tahun 1600-an. Pada akhir tahun 1800-an, sebuah terobosan dalam ilmu astronomi yang menggabungkan spektroskop (prisma) pada teleskop dan memisahkan gambar bintang dan matahari dalam garis/gambar terpisah dengan warna yang berbeda. Sejalan dengan perkembangan ilmu pengetahuan, sangat mungkin untuk mengukur panjang gelombang dari berbagai warna cahaya. Pengukuran oleh Huggins dan kemudian oleh H.C. Vogel (1841–1907) yang selanjutnya dipelajari oleh Johann Balmer (1825–1898), yang menerbitkan suatu analisis dari

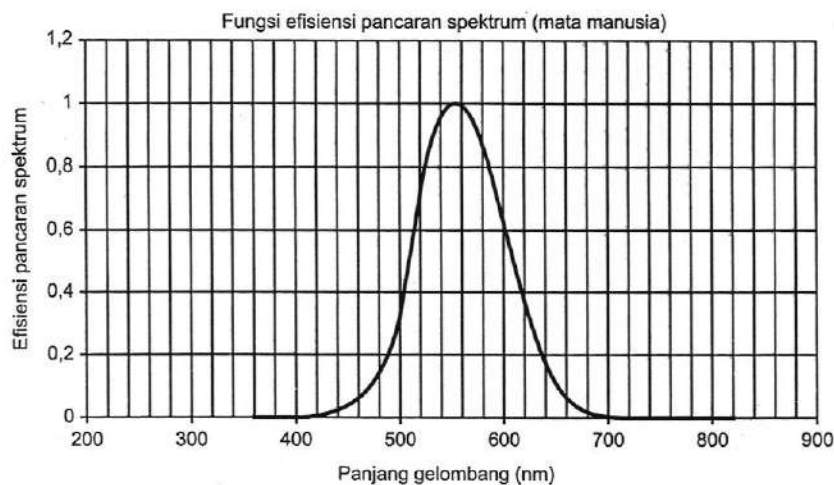


GAMBAR 9.2 Kurva benda hitam dalam representasi panjang gelombang menunjukkan kegagalan hukum Rayleigh-Jeans pada panjang gelombang pendek dan sangat sesuai pada panjang gelombang yang panjang. Persamaan Planck sangat tepat untuk data eksperimen (Dari Nave, C.R., Blackbody radiation, Universitas Negeri Georgia <http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbase/mod6.html> atas izinnnya. Lihat juga bagian lain dari situs Hyper-Physics.)

Teori elektromagnetik Maxwell memprediksi bahwa energi suatu gelombang cahaya sebanding dengan jumlah kuadrat dari komponen medan ($E^2 + B^2$). Namun demikian, pada tahun 1901, Max Planck memecahkan misteri dalam menyesuaikan bentuk spektrum dari suatu benda panas, yang disebut sebagai kurva radiasi benda hitam, dengan mengasumsikan bahwa energi cahaya berbentuk potongan kuantum. Dalam penemuannya, dia mengasumsikan energi suatu cahaya sebanding dengan frekuensi dan dia telah menyesuaikan parameter empiris " h " menjadi $\epsilon = hv$. Pada awalnya, penemuan Planck tidak diterima, tetapi pada tahun 1905, Albert Einstein menafsirkan eksperimen lain, yang disebut efek fotolistrik, yang menggunakan rumus $\epsilon = hv$. Pada efek fotolistrik, cahaya digunakan untuk melepaskan sebuah elektron dari permukaan logam (dalam ruang hampa) dan tegangan berlawanan digunakan untuk "menghentikan" gerakan elektron sehingga "tegangan listrik berhenti (stopping voltage)" merupakan ukuran energi dari elektron yang dilepaskan. Ketika data tegangan listrik berhenti dari percobaan ini diplot terhadap frekuensi dari cahaya tereksitasi, maka grafiknya berbentuk garis lurus dan kemiringannya memiliki nilai Planck yang sama, yang telah diasumsikan sesuai dengan kurva radiasi benda hitam. Tidak hanya itu, rumus Planck juga sesuai dengan kurva radiasi benda hitam pada dasar yang tepat. Ada sebuah teori berlawanan dari kubu Inggris Rayleigh dan Jeans yang hanya menyesuaikan kurva eksperimen pada panjang gelombang yang panjang (Gambar 9.2). Kegagalan percobaan Rayleigh-Jeans pada panjang gelombang pendek disebut "Katastrop Ultraviolet" tapi meskipun Planck memecahkan masalah tersebut, solusinya tidak bisa segera diterima karena parameter empiris " h ." Dengan demikian, butuh waktu lebih dari lima tahun bagi komunitas ilmiah untuk mencerna gagasan bahwa energi berbentuk potongan kuantum tetapi dua percobaan tersebut menempatkan konsep kuantisasi pada dasar yang kuat. Konstanta proporsionalitas modern disebut juga Konstan Planck " h ," dan nilai $h = 6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J s} = 6,6260693 \times 10^{-27} \text{ erg s}$. M. Planck dan A. Einstein menerima Hadiah Nobel secara terpisah untuk karya mereka.

GELOMBANG RADIO

Saat ini, stasiun radio amplitudo modulation (AM) di Amerika Serikat hanya dibatasi pada pemancar 50.000 W. Watt adalah satuan daya: $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$. Radio kuno berteknologi AM menggunakan gelombang pembawa pada frekuensi konstan tetapi dengan amplitudo gelombang yang bervariasi. Stasiun terbaru berteknologi FM (*frequency modulation*) mempertahankan amplitudo konstan tetapi frekuensinya bervariasi pada rentang yang sempit.



GAMBAR 9.3 Respons rata-rata dari mata manusia dalam istilah “tampak”. Perlu dipahami bahwa sinar laser merah yang terlihat pada alat register barcode tunai memiliki panjang gelombang 633 nm sementara suatu “cahaya hitam” lampu Hg memiliki intensitas lebih pada 365 nm. Sensitivitas maksimum pada 555 nm (hijau) berguna jika kelangsungan hidup bergantung pada ketajaman penglihatan di dalam rimba atau hutan. (Dari Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Edisi ke-90, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009 Dengan izin Sumber data: (a) Dasar fotometri fisik, Publikasi CIE 18.2, 1983; (b) Pengamat kolorimetrik standar CIE, ISO/CIE No. 10527, 1991; (c) Kaye, G.W.C. dan Laby, T.H., *Kaye and Laby Tables of Physical Constants*, Edisi ke-16, Longman Group Ltd, Harlow, Essex, 1995)

Frekuensi AM umumnya dalam rentang kilohertz (kHz) sementara frekuensi FM berada dalam kisaran (MHz) megahertz, dengan $1 \text{ Hz} = 1 \text{ siklus/s}$. Maka, suatu gelombang stasiun AM memancarkan frekuensi 1.140 kHz (WRVA, Richmond, USA) yang menggunakan frekuensi gelombang pembawa $1,140 \times 10^6 \text{ siklus/s}$ sehingga kita dapat menghitung panjang gelombang:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}}{1,140 \times 10^6 \text{ s}^{-1}} = 26,2976 \text{ m.}$$

Itu merupakan panjang gelombang yang panjang tetapi masih berbentuk cahaya. Mengapa kita tidak bisa melihat puncak pemancar radio di malam hari jika gelombang tersebut memancarkan energi dari bola lampu 50.000 W? Jawabannya adalah bahwa mata manusia hanya peka terhadap kisaran panjang gelombang sempit yang berada diantara 3600 \AA (ungu tua) dan 8200 \AA (merah) atau di kisaran $3,6 \times 10^{-5} \text{ cm}$ hingga $8,2 \times 10^{-5} \text{ cm}$, karena 1 \AA sama dengan $1 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Rentang skala kecerahan yang dapat dilihat oleh rata-rata mata manusia sebenarnya lebih kecil dan rata-rata kurva efisiensi pancaran spektrum ditampilkan pada Gambar 9.3. Sensitivitas maksimumnya sekitar 555 nm (hijau). Sensitivitas visual terhadap warna hijau di hutan atau lingkungan rimba mungkin menjadi atribut untuk bertahan hidup. Hal lain yang perlu diingat adalah energi dari gelombang elektromagnetik sebanding dengan frekuensi menurut penemuan Planck $\epsilon = h\nu$, sehingga cahaya biru memiliki energi yang lebih besar dari cahaya merah. Karena $\epsilon = \lambda\nu$, panjang gelombang yang lebih pendek memiliki frekuensi lebih tinggi dan sebaliknya. Dalam spektroskopi, sangat umum untuk merujuk pada energi tinggi dari skala frekuensi sebagai “batas biru (blue edge)” sedangkan skala dengan energi rendah adalah “batas merah (red edge).” Sejarah lisan dirangkum di sini tapi kami akan memberikan rincian secara matematika dalam Bab 10.

RUMUS BILANGAN BULAT BALMER

Pembahasan kita tentang spektrum atom dan molekul benar-benar dimulai dari karya seorang ahli matematika Swiss Johann Balmer (1825–1898), pada tahun 1885, ketika ia berhasil menyesuaikan rumus untuk panjang gelombang yang tersedia pada spektrum H[2]. Poin utama dari rumus Balmer bahwa rumus tersebut melibatkan bilangan bulat kecil, renungkan untuk beberapa saat, bilangan bulat. Ada beberapa

demonstrasi luar biasa dari penggunaan prisma untuk memisahkan panjang gelombang suatu cahaya dan contoh garis H di internet (<http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/absorption.html>) dan Anda dapat melihat warna garis serta fakta bahwa garis-garis tersebut berada pada panjang gelombang tertentu. Pada saat itu, panjang gelombang yang paling akurat untuk spektrum H digunakan oleh A. J. Angström (1814-1874), seorang ahli fisika Swedia yang menamakan satuan panjang gelombang dengan namanya ($1,0 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$). Balmer adalah seorang ahli matematika yang menghabiskan sebagian besar karirnya untuk mengajar di sebuah sekolah khusus anak perempuan, namun pada usianya ke-enam puluh di tahun 1885, ia berhasil menyesuaikan panjang gelombang dari spektrum H dengan rumus sebagai berikut:

$$\lambda = \frac{hm^2}{m^2 - n^2},$$

dan dia memberi simbol "h" sebagai "konstanta hidrogen" tetapi "m" dan "n" sebagai bilangan bulat (simbol Balmer's "h" tidak sama dengan simbol Planck "h"). Dengan menggunakan $n = 2$ dan $m = 3, 4, 5, 6, \dots$, Balmer menyesuaikan garis spektrum H dan bahkan memprediksi panjang gelombang dari garis baru dengan $m = 7$ yang kemudian diamati pada 397 nm oleh Angström. Kemudian seri garis lainnya, tidak dalam bagian tampak pada spektrum elektromagnetik, yang ditemukan jika $n = 3, 4, \dots$. Selain itu, kita harus menghargai prestasi intelektual dari para ilmuwan muda dan peran astronomi amatir dalam pengembangan ilmu fisika dan kimia, kita tinggalkan studi lebih lanjut tentang sejarah tersebut untuk menarik perhatian mahasiswa pada referensi [1]. Sebaliknya, kami telah mengusulkan diskusi ini untuk menekankan fungsi bilangan bulat dalam rumus Balmer.

Perkembangan yang signifikan pada karya Balmer terjadi pada tahun 1888 ketika fisikawan Swedia Johannes Rydberg (1854-1919) mengembangkan rumus serupa menggunakan resiprok panjang gelombang.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad n_1 < n_2$$

Rumus ini hanya berlaku untuk atom/ion dengan satu elektron seperti H, He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , dan lain-lainnya, dan Z adalah jumlah proton dalam inti. Meskipun konstanta "c" telah distandarisasi, nilai R adalah angka terukur yang paling akurat dalam ilmu fisika yang memiliki ketidakpastian relatif hanya $6,6 \times 10^{-12}$ pada CRC Handbook Edisi 90. Nilai modern dari konstanta Rydberg "R" adalah $109.737,31568527 \text{ cm}^{-1}$ dan pengukuran awal dapat diperoleh paling tidak 109737 cm^{-1} sebelum Bohr menemukan rumusnya pada tahun 1913. Lihat kembali teori Rydberg, sangat jelas bahwa nilai spesifik konstantanya tergantung pada pilihan unit ($1/\lambda$) dan kita akan melihat bahwa unit ini masih digunakan dalam spektroskopi infra merah. Penggunaan kuadrat resiprok bilangan bulat merupakan pengembangan dari rumus Balmer.

Dalam bab berikutnya, kita akan membahas peristiwa fisika antara tahun 1885 dan 1913, yang penuh gejolak keajaiban penemuan, tapi kita ingin fokus pada spektrum atom H. Meskipun karya Planck pada tahun 1901, dan interpretasi efek fotolistrik oleh Einstein pada tahun 1905 sangat penting untuk keseluruhan pengembangan ilmu spektroskopi modern, terobosan berikutnya untuk memahami spektrum atom H muncul pada tahun 1913 dengan model teoritis Niels H Bohr (1885-1962), seorang fisikawan Denmark yang menerima Hadiah Nobel untuk karyanya pada tahun 1922 (Gambar 9.4). Bohr adalah pemilik teori "pensil-dan-kertas" yang berhasil menciptakan penemuan besar dalam menyatakan kuantisasi momentum sudut. Ingatlah bahwa karya awal Planck pada tahun 1901, telah menyatakan bahwa energi berbentuk potongan berukuran kecil dengan $\epsilon = h\nu$, yang merupakan konsep yang menggemparkan dunia dan beberapa orang benar-benar percaya. Namun, percobaan Planck menyebabkan model spektrum luas memancar dari benda panas dengan penyesuaian pada poin data teoritisnya ke data eksperimen yang benar-benar "tepat" dan sulit untuk diabaikan. Kita tidak tahu bagaimana Bohr menemukan gagasan tentang momentum sudut terkuantisasi tetapi kita dapat memahami bahwa momentum disisipkan di beberapa rumus energi. Kita dapat melihat bahwa jika momentum terkuantisasi, maka energi juga akan terkuantisasi dengan baik. Meskipun ini merupakan fakta yang masuk akal, fakta tersebut mengakibatkan seorang jenius Bohr memperluas momentum sudut sebagai $mvr = n\hbar$:



GAMBAR 9.4 Niels Henrik David Bohr (1885–1962) adalah seorang ahli fisika Denmark yang menyatukan data spektrum dari atom (terutama H) dengan teori energi terkuantisasi pada tahun 1913 dan untuk itu ia dianugerahi Penghargaan Nobel dalam Fisika pada tahun 1922. Ia menerima gelar doktor pada tahun 1911 dari Universitas Copenhagen dan kemudian mempelajari lebih lanjut di bawah bimbingan Ernest Rutherford di Manchester Inggris yang mempelajari sifat struktur atom. Ia berhipotesis bahwa pelindung multielektron sangat berguna dalam mengorganisir konsep kimia. Bohr menjadi profesor fisika di Universitas Copenhagen tahun 1916. Pada tahun 1920, ia diangkat menjadi direktur di Institut Fisika Teoritis di Universitas Kopenhagen. Dia diangkat menjadi Sejawat Komunitas Ratu London pada tahun 1926 dan menerima Medali Copley Komunitas Ratu pada tahun 1938. Dia melarikan diri dari Denmark selama Perang Dunia II dan membantu ilmuwan dalam proyek Manhattan di Los Alamos Amerika Serikat, tetapi ia kembali ke Copenhagen setelah perang dan mempromosikan penggunaan energi atom yang aman.

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

dan momentum $p = mv$.

Dengan demikian, jika energi terkuantisasi (Planck 1901), momentum akan lebih penting daripada energi, karena energi dapat dinyatakan dalam bentuk momentum. Penemuan energi terkuantisasi dan fakta bahwa energi dapat dinyatakan dalam momentum menyiratkan bahwa momentum mungkin terkuantisasi juga. Kemudian momentum sudut dalam sistem rotasi juga harus terkuantisasi dan hanya ada sebagai potongan spesifik, menurut hipotesis Bohr. Pada tahun 1913, hanya beberapa orang yang benar-benar percaya bahwa energi berbentuk "potongan" tetapi kombinasi dari spektrum benda hitam Planck pada tahun 1901 dan penjelasan Einstein tahun 1901 tentang efek fotolistrik telah meyakinkan beberapa ilmuwan bahwa kuantisasi baik energi dan momentum memang ada. Sedangkan Planck telah menggunakan " h " sebagai konstanta banding untuk energi terkuantisasi, Bohr memilih " \hbar " (h -bar) sebagai unit dasar dari momentum sudut dalam sistem rotasi dan $\hbar = \text{Planck} \left(\frac{h}{2\pi} \right)$. Sekarang kita akan menunjukkan derivasi Bohr yang sangat brilian tetapi derivasi itu adalah satu dari percobaan yang dapat kita olah dengan aljabar yang benar tanpa mendapatkan jawaban yang benar kecuali Anda mengerjakan jalur tertentu.

Di sini, kita sampai pada masalah lain yang akan berhubungan dengan unit listrik, sebuah bidang yang telah berkembang dari waktu ke waktu di berbagai laboratorium dan lebih dari beberapa ratus tahun menghasilkan lima sistem yang berbeda [3]. Unit SI modern telah mencoba untuk menyatukan situasi ini

tapi pada biaya untuk memperkenalkan gangguan baru dalam bentuk faktor $4\pi\epsilon_0$ yang muncul di seluruh persamaan. Agar mempermudah dalam menjelaskan derivasi ini, kita akan menggunakan sistem unit yang berkembang maju dengan energi dalam satuan "elektron volt" yang digunakan oleh sebagian besar fisikawan dan fisikawan nuklir. Mari kita memulai dengan hipotesis Bohr dan mengembangkan formula sebelum kita menganalisis makna dari hasil. Bohr mengasumsikan bahwa elektron dalam atom H akan bergerak dalam orbital melingkar (datar) disekeliling ion positif (Ze^+) pada salah satu "orbital yang diizinkan" yang ditentukan oleh kuantisasi momentum. Untuk atom H, $Z = 1$, tetapi derivasi dapat diterapkan pada ion He^+ dengan $Z = 2$, ion Li^{2+} dengan $Z = 3$, Ne^{9+} dengan $Z = 10$, atau bahkan U^{91+} dengan $Z = 92$, untuk setiap sistem yang hanya memiliki satu elektron pada orbit disekitar inti positif. Model ini tidak diterapkan untuk elektron yang lebih dari satu. Interaksi listrik merupakan hasil dari muatan e^- pada elektron dan muatan positif Ze^+ pada inti positif. Perhatikan bahwa pada waktu Bohr bekerja dengan teorinya, rumus Rydberg yang dikutip sangat terkenal oleh para ilmuwan yang memberikan ketelitian yang sangat tepat untuk pengukuran garis spektrum dari atom atau ion yang hanya memiliki satu elektron. Ada pelajaran yang dapat diambil disini tentang bagaimana peran ahli teori dalam penggunaan beberapa bukti eksperimental fragmentasi untuk mengkoreksi teori pensil-dan-kertas tetapi kita harus mengakui bahwa tidak ada orang lain yang paham tentang penjelasan mengapa/bagaimana rumus Rydberg bekerja atau prinsip-prinsip fisika di balik itu.

1. $mvr = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) = n\hbar$ untuk $n=1, 2, 3, \dots$ dan seterusnya, kuantisasi momentum sudut dari elektron ($mvr = n\hbar$).
2. $\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$, rumus ini menyeimbangkan gaya sentripetal pada elektron dengan gaya tarik elektrostatik. Sebenarnya, daya tarik elektrostatik elektron oleh ion positif terus-menerus menarik (mempercepat) jalur elektron ke dalam kurva seperti batu yang diikat ke tali yang ditarik melingkar.

Tahap yang penting ada di sini, saat Bohr memecahkan kecepatan dalam istilah kecepatan bukannya menggunakan akar kuadrat untuk menemukan nilai "v." Dengan demikian, Bohr menggunakan langkah aljabar yang tidak biasa sehingga ia bisa menyisipkan kuantisasi dari momentum sudut:

$$v = \frac{Ze^2}{mvr} = \frac{Ze^2}{n\hbar}$$

3. $E_{tot} = T + V = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}$, Total energi adalah jumlah dari bagian kinetik (T) dan potensial (V).
4. Dari rumus nomor 2, kita mendapatkan

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{r} = m \left(\frac{Ze^2}{n\hbar} \right)^2 = \frac{mZ^2e^4}{n^2\hbar^2} = \frac{Ze^2}{r}$$

Sehingga

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{mZe^2} = \left(\frac{n^2}{Z} \right) \left(\frac{\hbar^2}{me^2} \right) = r(n, Z).$$

$$5. E_{tot} = \frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2}{n\hbar} \right)^2 - \frac{Ze^2}{\left(\frac{n^2}{Z} \right) \left(\frac{\hbar^2}{me^2} \right)} = \left(\frac{mZ^2e^4}{n^2\hbar^2} \right) \left[\frac{1}{2} - 1 \right] = - \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \left(\frac{me^2}{2\hbar^2} \right) = E(n, Z)$$

Perhatikan bahwa kita sekarang tidak hanya memiliki rumus untuk energi terkuantisasi $E(n, Z)$, tetapi juga rumus untuk radius setiap orbit terkuantisasi. Sangat menarik untuk menyelidiki rumus untuk mendapatkan unit yang bermakna untuk energi dan radius. Pada poin ini, kita perlu bergelut dengan beberapa unit non-SI. Pertama, definisi dari "elektron volt" adalah energi yang diperoleh elektron ketika dipercepat melalui potensi 1 V.

1 V = 1 J/C (1 Volt = 1 joule per coulomb)

1 C = I A s (1 Coulomb = 1 Ampere detik)

1 F = 96.485,3383 C \cong 96,485 C = 1 mol elektron = 1 Faraday = 1 F

1 F adalah jumlah A yang akan melapisi perangkat listrik 1 g atom $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$

1 muatan elektron = $(96.485,3383 \text{ C}/6,0221415 \times 10^{23}) \cong 1,60217653 \times 10^{-19} \text{ C} \cong 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

1 eV = $1(\text{J/C})(1,60217653 \times 10^{-19} \text{ C}) = 1,60217653 \times 10^{-19} \text{ J} = 1,60217653 \times 10^{-12} \text{ erg} \cong 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

Massa suatu elektron = $m_e = 9,1093826 \times 10^{-31} \text{ kg} = 9,1093826 \times 10^{-28} \text{ g} \cong 9,11 \times 10^{-28} \text{ g}$

Massa suatu proton = $m_p = 1,67262171 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1,67262171 \times 10^{-24} \text{ g} \cong 1,67 \times 10^{-24} \text{ g}$

1 mol elektron volt = $(6,0221415 \times 10^{23}/\text{mol})(1,60217653 \times 10^{-19} \text{ J}) = 96,485 \text{ kJ/mol} = 23,061 \text{ kkal/mol}$

Pada tahun 1930-an, elektrokimia menjadi bagian utama dari ilmu kimia fisik dan pengukuran laboratorium yang terkait dengan eksperimen yang mudah dilakukan kembali. Jadi penyepuhan 1 mol logam perak dari larutan AgNO_3 menjadi cara mudah untuk mengukur coulomb dengan ammeter untuk pengukuran saat ini dan mengukur waktu detik. Konstanta Faraday memerlukan definisi lebih lanjut dari ampere dan lain-lain, tetapi konstanta tersebut dapat diperoleh melalui pengukuran dan perhitungan dari penyepuhan perak dengan listrik. Saat ini, nilai-nilai modern semua dikuasai kuadrat terkecil untuk semua konstanta yang diketahui dengan data eksperimen terbaik kecuali, seperti yang disebutkan di atas, nilai "c" saat ini tetap dan tidak dipengaruhi pada pengukuran lebih lanjut. Nilai "c" adalah hal penting pada sebagian besar dari semua konstanta lainnya.

Unit ini akan membahas lebih lanjut baik SI atau penggunaan unit SI lainnya yang diterima tetapi kita perlu nilai tambahan dari sistem unit elektrostatis. Dalam sistem itu, muatan diukur dalam "statcoulombs" yang terkait dengan sistem cgs dan hukum Coulomb dapat ditulis sebagai gaya diantara dua muatan partikel yang dipisahkan oleh suatu jarak.

$$\text{Gaya} = ma = \frac{qq}{r^2}$$

sehingga muatan

$$q \propto \sqrt{mar^2} \sim \sqrt{\frac{(\text{g cm})(\text{cm}^2)}{\text{s}^2}} \sim \frac{\text{g}^{1/2} \text{cm}^{3/2}}{\text{s}} \sim \text{statcoulomb}$$

Nilai konversi dari statcoulombs ke coulomb adalah $3,335641 \times 10^{-10}$, sehingga kita dapat mengubah coulomb elektrokimia menjadi statcoulombs dalam satuan cgs.

$$q_e = \frac{(1,60217653 \times 10^{-19} \text{ C})}{(3,335641 \times 10^{-10})} = 4,803204 \times 10^{-10} \text{ statcoulomb}$$

Mari kita memperkuat nilai-nilai pokok untuk membuat rumus yang mudah diingat.

$$a_0 = \left(\frac{\hbar^2}{me^2} \right) = \frac{(6,6260693 \times 10^{-27} \text{ erg s})^2}{4\pi^2 (9,1093826 \times 10^{-28} \text{ g})(4,803204 \times 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{cm}^{3/2}/\text{s})^2} = 0,5291772 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\left(\frac{me^4}{2\hbar^2} \right) = \frac{4\pi^2 (9,1093826 \times 10^{-28} \text{ g})(4,803204 \times 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{cm}^{3/2}/\text{s})^4}{2(6,6260693 \times 10^{-27} \text{ erg s})^2 (1,60217653 \times 10^{-12} \text{ erg/eV})} = 13,6057 \text{ eV}$$

Pada langkah kedua, kita telah menggunakan bentuk konversi erg ke eV sebagai penyebut. Karena $1 \text{ eV} = 1,60217653 \times 10^{-19} \text{ J}$, maka kita hanya mengalikan dengan $1,0 \times 10^{-7}$ untuk menjadikan konstan ke satuan erg.

Meskipun kita telah menyelidiki beberapa unit konversi, kita hanya perlu satu rumus lagi untuk memahami spektroskopi. Rumus berikutnya jelas merupakan rumus yang sangat berguna dalam spektroskopi. Jika Anda menghadiri seminar penelitian dan pembicara menyebutkan energi dalam satuan kilokalori/mol, maka dia mungkin seorang ahli kimia generasi lama, jika pembicara menyebutkan energi dalam kilojoule/

mol, mungkin dia seorang ahli kimia muda, tetapi jika pembicara adalah seorang fisikawan maka Anda akan mungkin mendengar semua nilai energi dalam elektron volt. Dengan demikian, meskipun *CRC Handbook* dan buku lain berusaha menggunakan satuan SI, rekomendasi kami adalah gunakan energi dalam elektron volt. Selanjutnya dalam analisis sinar-x pada bab ini satuan biasanya dalam kiloelektron volt (ribuan elektron volt), sehingga sebagian besar dari komunitas ilmiah menggunakan elektron volt.

Peringatan kepada para mahasiswa, kita telah memilih elektron volt sebagai unit energi yang paling berguna terkait eksperimen spektroskopi pada teori dan mahasiswa dapat membayangkan unit fisik. Namun, konstanta fisik harus dievaluasi kembali setiap tiga tahun atau menjadikan makalah penelitian terdahulu sebagai topik untuk menuju nilai-nilai konstanta. Sekitar tahun 1960, ahli kimia kuantum membahas masalah ini dan belum memilih unit lain di mana $c = \hbar = m_e = q_e = 1$ untuk menyederhanakan persamaan teoritis dalam "unit atom," sehingga persamaan tersebut dikemukakan sepenuhnya dalam satuan matematika dasar. Dalam unit-unit ini (yang digunakan oleh program komputer kimia kuantum), seseorang hanya perlu mengetahui nilai terbaru dari unit energi yang disebut Hartree dan nilai terbaru dari jari-jari Bohr (a_0) untuk mengkonversi hasil komputer kembali ke hasil laboratorium. Saat ini (2010), 1 Hartree = 27,2113845 eV dan $a_0 = 0,52917720859 \times 10^{-8}$ cm. Kami tidak akan menggunakan unit ini sampai Bab 17 tetapi Anda dapat melihat bahwa rumus Bohr menyederhanakan lebih lanjut pada unit-unit ini :

$$E(n,Z) = -\left(\frac{Z}{n}\right)^2 \left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right) = -\left(\frac{Z}{n}\right)^2 (0,5 \text{ hartree}); \quad r(n,Z) = \left(\frac{n^2}{Z}\right) \left(\frac{\hbar^2}{me^2}\right) = \left(\frac{n^2}{Z}\right) a_0.$$

RUMUS YANG SANGAT BERGUNA

Di sini, kita menyajikan rumus yang sangat sederhana tetapi sangat kuat. Rumus ini sangat berguna saat Anda berada di sebuah seminar penelitian atau kuliah dan mengerjakan aritmatika mental di tempat tersebut dan memberikan komentar yang sangat cerdas seperti "Ya, Profesor, tetapi panjang gelombang untuk transisi tersebut seharusnya" Ingat lagi bahwa Planck menyadari bahwa energi gelombang cahaya sebanding dengan frekuensi gelombang dan mengevaluasi konstanta secara proporsional menjadi "h." Seperti yang disebutkan di atas, jumlah yang sama terjadi pada kemiringan dari data pada efek fotolistrik yang dianalisa oleh A. Einstein pada tahun 1905. Nilai terbarunya adalah $6,6260693 \times 10^{-27}$ erg s. Asumsikan bahwa terdapat dua tingkat energi dalam sistem molekul sedemikian rupa sehingga perbedaan diantara dua tingkat tersebut merupakan kuantum dengan energi $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. Situasi ini sangat sering terjadi dalam spektroskopi sehingga kita dapat mengembangkan rumus pintas yang sangat berguna jika kita mengasumsi nilai λ dalam angstrom ($1,0 \times 10^{-8}$ cm) dan kita selalu menginginkan nilai energi dalam elektron volt. Sehingga kita mendapatkan

$$\Delta E \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda(\text{\AA})} = \frac{(6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J s})(2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s})(10^{10} \text{ \AA/m})}{(1,60217653 \times 10^{-19} \text{ J/eV})(\lambda(\text{\AA}))}$$

atau

$$\Delta E \text{ (eV)} = \frac{12398,41906}{\lambda(\text{\AA})}$$

dan lebih umum berguna sebagai

$$\Delta E \text{ (eV)} \cong \frac{12.398}{\lambda(\text{\AA})}$$

Hal ini pertama kali menjadi perhatian kita selama bertahun-tahun[4] dan telah terbukti sangat berguna untuk memperkirakan dengan cepat panjang gelombang atau energi dalam elektron volt dengan melakukan aritmatika mental sambil menyeruput kopi di sebuah seminar.

RINGKASAN AWAL ATOM BOHR

$$r(n,Z) = \left(\frac{n^2}{Z}\right)(0,5291772 \text{ \AA}); \quad \Delta E \text{ (eV)} \cong \frac{12.398}{\lambda(\text{\AA})}; \quad E(n,Z) = -\left(\frac{Z}{n}\right)^2 (13,6057 \text{ eV})$$

Ketiga rumus ini dapat digunakan untuk beberapa aplikasi yang menjadi pengantar kita dalam ilmu spektroskopi. Aplikasi yang paling jelas adalah untuk membandingkan rumus energi pada panjang gelombang eksperimental dari spektrum atom H ($Z = 1$):

$$\Delta E \text{ (eV)} = E_2 - E_1 = (-1) \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right] (13,6057 \text{ eV}) = \frac{hc}{\lambda}$$

Rumus ini memiliki tipe penyebut yang sama seperti rumus Balmer dan ketika angka lainnya dibandingkan, diketahui bahwa persamaan Bohr pada dasarnya sama dengan persamaan Balmer. Hanya ditemukan sedikit perbedaan disebabkan oleh fakta bahwa inti dalam model Bohr tetap berada di pusat atom sementara spektrum nyata meliputi fakta bahwa elektron dan proton keduanya berorbit disekitar pusat-massa (titik keseimbangan naik-turun) dari dua partikel. Itu benar-benar sangat dekat dengan posisi proton karena ukurannya jauh lebih besar daripada elektron. Ketika perbaikan ini dilakukan pada rumus Bohr, penyesuaian spektrum eksperimental pada dasarnya tepat.

Salah satu unit lain, yang bisa kita temukan dalam spektroskopi, terutama dalam spektroskopi inframerah, adalah "bilangan gelombang." Pada dasarnya, bilangan gelombang hanya resiprok panjang gelombang:

$$c = \lambda \nu$$

maka

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

dan

$$\bar{\nu} \equiv \left(\frac{1}{\lambda}\right) = \left(\frac{\nu}{c}\right)$$

Unit ini mungkin muncul karena cara dari beberapa percobaan awal dilakukan untuk mengukur panjang gelombang dan penting dalam derivasi rumus Rydberg tetapi sekarang digunakan pada spektroskopi inframerah. Secara khusus, kombinasi rumus Balmer-Rydberg dalam bilangan gelombang adalah

$$\bar{\nu}_H = -109.737,31568525 \left(\frac{1}{\text{cm}}\right) \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right]; \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Kami menunjukkan nilai modern yang awalnya diketahui hanya sekitar enam angka signifikan. Namun, melalui karya Johannes Rydberg (1854–1919), seorang ahli fisika Swedia, angka ini mungkin merupakan konstanta yang sangat kecil dalam spektroskopi. Karena H adalah unsur umum dalam ruang dan banyak data spektroskopi awal berasal dari pengukuran astronomi, Rydberg dijadikan satuan energi. Pada tahun 1913, Bohr membandingkan persamaan teoretis untuk bereksperimen menggunakan nilai Rydberg:

$$E(n,Z) = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2}$$

Untuk $Z = 1$, maka

$$E_2 - E_n = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right] = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

dan kemudian

$$\frac{(E_2 - E_n)}{hc} = \frac{me^4}{2n^2 \hbar^2 (hc)} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] = \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$$

Kita bisa melihat bahwa konstanta faktor Bohr harus sesuai dengan nilai eksperimental Rydberg. Kami telah menjelaskan bahwa perlu koreksi kecil pada nilai "m" karena koreksi kecil pusat-massa harus diterapkan (elektron dan proton sebenarnya berotasi di pusat massa yang berada sangat dekat dengan posisi proton yang lebih besar).

$$\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2 (hc)} = \frac{me^4 (4\pi^2)}{2h^3 c} = \frac{(4\pi^2)(9,1093826 \times 10^{-28} \text{ g})(4,803204 \times 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} / \text{s})^4}{2(6,6260693 \times 10^{-27} \text{ erg/s})^3 (2,99792458 \times 10^{10} \text{ cm/s})} = R_H$$

Dengan demikian, kita menghitung nilai $R_H = 109.737,2794 \left(\frac{1}{\text{cm}} \right)$ dan kita tahu bahwa dengan menggunakan nilai modern dari konstanta tanpa koreksi pusat-massa untuk nilai "m", maka kita mendapatkan enam angka signifikan dengan nilai eksperimental. Ini adalah keberhasilan besar bagi Bohr dan kesesuaian menakjubkan dengan konstanta Rydberg yang menciptakan kepercayaan terhadap gagasan bahwa momentum sudut itu terkuantisasi.

Mengikuti keberhasilan teori Bohr, mari kita perhatikan beberapa keterbatasan model atom Bohr. Pertama, hanya ada orbital melingkar datar dan Anda mungkin telah melihat orbital dalam buku kimia organik yang memiliki bentuk 3D yang berbeda karena penelitian yang lebih lanjut sejak tahun 1913. Namun, karena nilai $\Delta E \text{ (eV)} = E_2 - E_1$ adalah benar, setidaknya untuk transisi ($n \rightarrow n + 1$), model Bohr menjadi sebuah terobosan dalam memahami tingkat energi atom. Perhatikan juga bahwa orbital datar tidak memberikan penjelasan bagaimana atom bergabung menjadi molekul.

Dilema filosofis kedua pada model Bohr adalah bahwa elektron dalam orbital memiliki momentum sudut, sehingga dengan kata lain elektron harus bergerak dan bahkan kita menghitung rumus untuk kecepatan elektron. Namun, dalam teori pemancar radio, sinyal yang dipancarkan disebabkan oleh elektron yang bergerak bolak-balik dalam beberapa jenis antena. Dengan demikian, diketahui bahwa elektron yang bergerak memancarkan energi, jadi mengapa/bagaimana mungkin elektron dapat menemukan orbital yang stabil yang tidak memancarkan energi? Hari ini, kita akan berkata bahwa antena radio memancar karena eksitasi elektronik dapat menyebabkan elektron pada logam mengubah tingkat energi dengan cepat, tetapi tingkat energi yang tidak tereksitasi stabil dan tidak memancar. Pertanyaan semacam ini diajukan untuk model Bohr tetapi sampai tahun 1926 tidak ada model yang lebih baik. Tidak ada kesepakatan yang lebih akurat pada eksperimen kecuali untuk spektrum ion unsur ringan seperti He^+ , Li^{2+} , dan ion dengan satu-elektron dari unsur ringan lainnya.

SIGNIFIKANSI DARI BILANGAN KUANTUM BOHR n

Sekarang, mahasiswa di kelas ini akan diberi penjelasan tentang bentuk tabel periodik yang menggabungkan banyak penemuan sejak tahun 1913. Namun, pada awal abad kedua puluh, tabel periodik disusun berdasarkan berat atom dengan sedikit pengaturan, berbeda dengan yang kita nikmati hari ini. Pada saat itu, gas mulia diyakini benar-benar inert tetapi nomor atom nya memungkinkan Bohr mendalilkan suatu "model kulit elektron" dari atom yang lebih berat daripada H dengan tingkat hunian 2, 8, 8, 18, 18, ... berdasarkan pada besarnya nomor atom gas mulia dan perbedaan di antara nomor atom tersebut. Misalnya, Ne ($Z = 10$) memiliki 8 elektron lebih banyak dibanding He ($Z = 2$) dan Ar ($Z = 18$) memiliki 8 elektron lebih banyak dibanding Ne. Kemudian Kr ($Z = 36$) memiliki 18 elektron lebih banyak dibanding Ar, dan seterusnya. Orbit Bohr ditandai dengan kulit K, L, M, N, Teorinya, model Bohr hanya memiliki satu bilangan kuantum, "n" Kemudian, Arnold Sommerfeld (1868–1951) mendalilkan orbital elips, untuk memperkenalkan aturan tambahan tentang momentum sudut ke dalam model kulit. Sommerfeld memperkenalkan bilangan kuantum-l, bilangan-

an kuantum- m , dan bahkan bilangan kuantum keempat spin berdasarkan perkembangan selanjutnya. Untuk saat ini, kita akan mendorong model Bohr pada perbedaan besar model Bohr dengan hanya menggunakan bilangan kuantum- n . Terlepas dari beberapa deskripsi terbaru tentang atom sejak tahun 1913, model Bohr bertahan pada beberapa terminologi yang terkait dengan kulit K, L, dan M bagian dalam seperti yang kita akan segera lihat, karena sinar-x berasal dari transisi antara kulit. Meskipun model Bohr sedikit menjelaskan ikatan kimia dalam molekul, model Bohr tetap merupakan konsep yang berhubungan dengan atom. Bahkan saat ini, lambang dari *International Atomic Energy Agency* (IAEA) masih menggambarkan atom dengan orbit elips Bohr-Sommerfeld sebagai representasi dari orbital atom.

SKRINING ORBITAL

Pertimbangkan keterbatasan yang telah kita sebutkan bahwa model Bohr hanya berlaku pada atom/ion dengan satu elektron. Harap dipahami bahwa ketika ada lebih dari satu elektron, tolakan antara elektron dapat mengubah situasi energi. Namun, sangat mungkin untuk menyesuaikan model pada lebih dari satu elektron, dengan asumsi kita mengerti bahwa kita mengabaikan ranah akurasi tinggi dan hanya mengikuti tren model. Kemungkinan, setiap mahasiswa telah melakukan uji nyala natrium di laboratorium kimia dasar. Dalam model yang lebih mengagumkan, nyala kuning terbentuk karena transisi dari orbital 4p yang turun kembali ke orbital 3s, dan garis kuning "D" yang kuat pada 589 nm yang sebenarnya merupakan dua baris yang terpisah (doublet) yang terbentuk karena dua tingkat spin dari orbital 4p. Model Bohr tidak memiliki satupun dari rincian ini, tetapi jika kita mengasumsikan bahwa orbital 4p memiliki energi yang hampir sama dengan orbital 4s (kulit yang sama dalam model Bohr), kita dapat memperlakukan nilai Z sebagai parameter dan menyesuaikan model untuk sistem muatan "inti ion" (Z_{eff}) dengan elektron terluar pada orbital 4s (dengan asumsi elektron terluar itu memiliki energi yang sama dengan orbital 4p, tidak benar-benar sama tapi dekat). Ingat $589 \text{ nm} = 5890 \text{ \AA}$. Dengan demikian,

$$\Delta E = E_4 - E_3 = (-Z_{\text{eff}}^2) \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{3^2} \right] (13,6057 \text{ eV}) = Z_{\text{eff}}^2 (0,661388 \text{ eV}) = \frac{12,398}{5890} = 2,104923 \text{ eV}.$$

Kita dapat memecahkan nilai untuk Z_{eff} . Dengan demikian, $Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{2,104923 \text{ eV}}{0,661388 \text{ eV}}} \cong +1,784$; apa artinya ini?

Muatan inti efektif mungkin diharapkan menjadi +1 dengan asumsi bahwa bagian terdalam 10 elektron "menutupi" (10/11) dari muatan inti Na. Namun, muatan inti efektif lebih besar dari +1 dengan jumlah yang cukup. Hal ini dapat digambarkan sebagai "skrining sempurna" dari muatan inti dengan 10 elektron pertama (inti Ne). Kita dapat melihat dari rumus untuk radius Bohr bahwa jari-jari meningkat dengan kuadrat bilangan kuantum " n ," kemudian, kalau orbit dari kulit $n = 2$ menjadi lebih besar dari kulit $n = 1$, kemampuan kedua orbit yang terletak diantara elektron luar dan muatan inti nuklir berkurang sehingga elektron terluar lebih mengalami muatan inti yang tidak terlindung. Jadi, model Bohr ini dapat memberikan penjelasan kualitatif mengenai konsep skrining elektron. Kami menekankan bahwa hasil ini muncul dari ketepatan pada akurasi enam angka signifikan dari pengukuran spektroskopik tetapi dapat memberikan suatu konsep yang berharga.

EMISI SINAR-X

Berikut ini adalah cara lain bahwa model sederhana Bohr dapat digunakan untuk memberikan ide-ide kualitatif tentang struktur elektron yang sebenarnya bersifat semikuantitatif. Sinar-x ditemukan oleh W.C. Roentgen (1845-1923), seorang ahli fisika Jerman yang melakukan percobaan pertamanya pada tahun 1895 dan dianugerahi Nobel pertama dalam Bidang Fisika pada tahun 1901. Suatu proses yang disebut spektroskopi emisi Auger sinar-x terjadi karena penggunaan berkas elektron untuk mengeluarkan elektron dari orbital terdalam pada atom dan elektron terluar dari atom yang sebelumnya netral "jatuh" dari rangkaian tahap untuk mengisi kembali orbital yang paling rendah. Ketika peristiwa ini terjadi, radiasi elektromagnetik mengeluarkan pancaran nyala kuning yang terjadi karena elektron terluar Na. Proses ini dipelajari oleh

Pierre Victor Auger (1899–1993), ahli fisika Perancis yang menemukan bahwa elektron dipancarkan (dan disebar) seperti sinar-x. Karena tingkat $n = 1$ merupakan tingkat terendah, perbedaan energi antara tingkat $n = 2$ dan $n = 1$ cukup besar untuk menghasilkan radiasi yang dipancarkan di kisaran sinar-x. Sinar-x dari transisi ($n = 2 \rightarrow n = 1$) disebut sebagai K_{α} dan transisi dari ($n = 3 \rightarrow n = 1$) disebut K_{β} .

Bealih ke elemen yang lebih berat, jumlah elektron akan meningkat tetapi peningkatan muatan inti menarik orbital terdalam mendekati ke nukleus sebagai penurunan radius Bohr. Menurut model Bohr dengan kerangka/kulit sirkular, perluasan untuk beberapa elektron menuju kulit K, L, M, N, ... yang meliputi 2, 8, 8, 18, 18, ... pada masing-masing elektron. Intinya adalah bahwa untuk elemen diluar Cd ($Z = 48$), kulit L serta kulit terdalam K tertarik erat, sehingga sinar-x dapat dengan mudah diamati dari elektron yang jatuh ke dalam sebagian kulit L yang kosong dari kulit M dan N. Model Bohr mendukung pembenaran susunan 2, 8, 8, 18, ... yang hanya menggunakan satu bilangan kuantum Bohr " n " dari nomor atom gas mulia dan kita dapat menggunakan susunan 2, 8, 8 untuk kulit terdalam. Anda juga dapat melihat bahwa untuk nilai besar pada Z , kulit terdalam L mungkin dapat kosong sebagian dan elektron bisa berpindah dari kulit M dan N. Dengan demikian, transisi dari ($n = 3 \rightarrow n = 2$) disebut L_{α} dan dari ($n = 4 \rightarrow n = 2$) disebut L_{β} . Meskipun, transisi K_{α} masih bisa didapatkan untuk $Z > 48$, tetapi dibutuhkan berkas energi elektron yang lebih tinggi, sehingga diketahui bahwa pengurangan eksitasi berkas energi untuk 20.000 V atau bahkan hanya 10.000 V membenarkan penggunaan sistem dispersif yang sama dan detektor untuk L_{α} pada $Z > 48$ seperti untuk transisi K_{α} dari unsur dengan $Z < 49$.

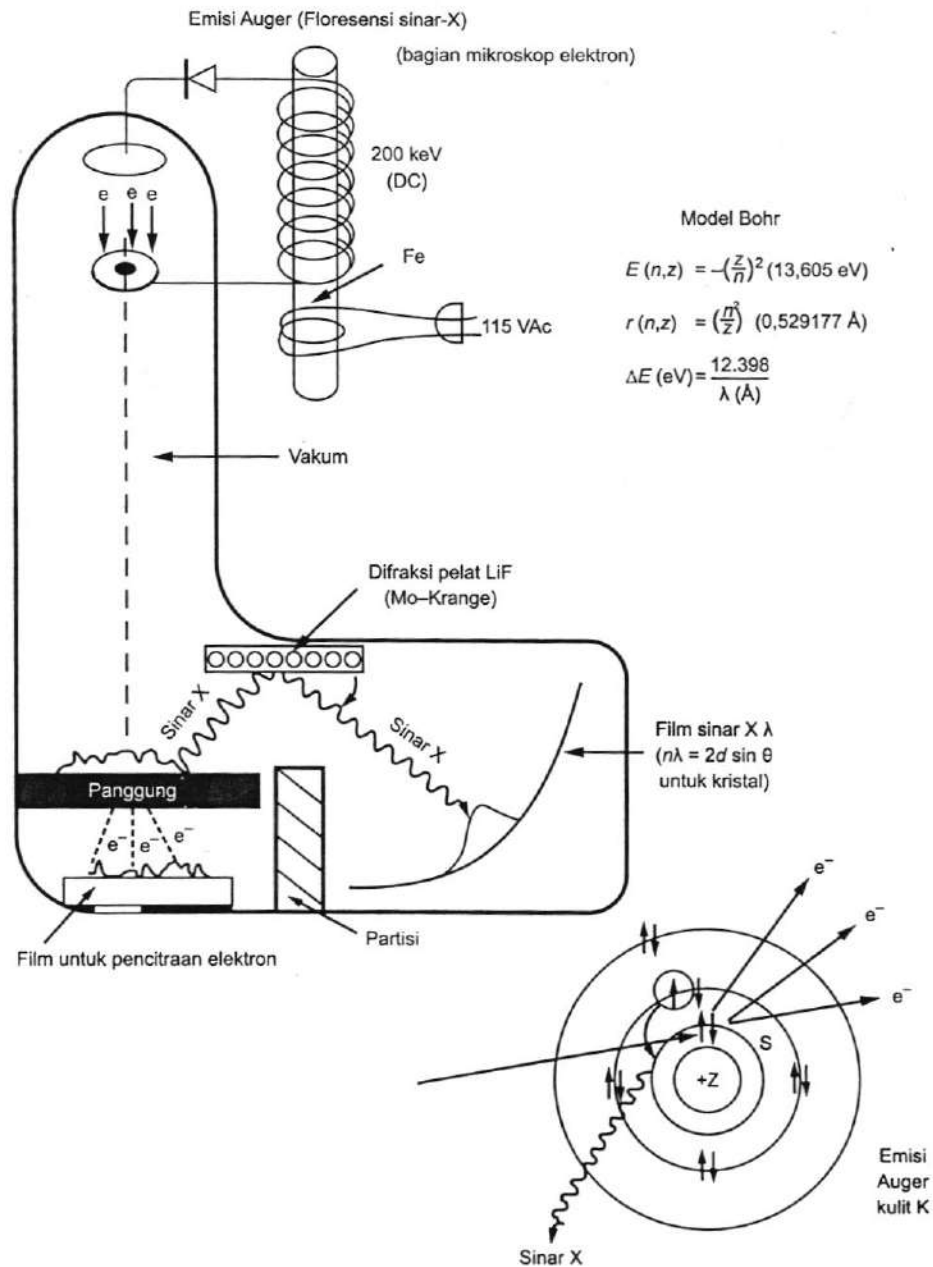
Kami menekankan panjang gelombang sinar-x untuk membuat hubungan pada teori Bohr yang berasal dari data panjang gelombang. Namun, data fluoresensi sinar-x (XRF) yang paling modern dilaporkan dalam satuan energi kiloelektron volt dari detektor di bawah potensi tegangan tinggi (Gambar 9.5). Tentu saja, kita tahu $\lambda (\text{\AA}) = \frac{12.398}{\Delta E(\text{eV})}$ akan memberikan kita suatu konversi akurat antara elektron volt dan panjang gelombang dalam angstrom, sehingga kita bisa mengonversi dari satu representasi ke yang lainnya. Namun, tabel data sinar-x, terakhir dilaporkan sebagai panjang gelombang dalam *CRC Handbook* edisi 1976. Pertimbangan lain yang terbaru adalah bahwa dalam rangka menjaga kisaran sinar-x dalam suatu tatanan difraksi tertentu dan detektor yang membatasi panjang gelombang M_{α} dan M_{β} yang lebih panjang, sinar-x dapat digunakan untuk elemen yang lebih berat. Namun, transisi $M_{\alpha,\beta}$ kurang bisa ditetapkan dalam bilangan bulat. Kita akan paham bahwa transisi $L_{\alpha,\beta}$ adalah subjek untuk skrining non-integer dari muatan inti sehingga transisi $M_{\alpha,\beta}$ diidentifikasi dan dikatalog sebagai data empiris dan kita tidak akan mencoba suatu analisis skrining internal dari kulit M disini. Perangkat lunak yang menyertai spektrometer sinar-x spesifik akan meliputi energi dalam satuan kilo elektron volt, karakteristik unsur-unsur dalam rentang detektor dan lempeng difraksi menggunakan instrumen.

Sinar-x penting dalam ilmu kedokteran selama beberapa dekade, dan mesin x-ray biasanya menggunakan target Cu dan sinar-x dari panjang gelombang garis K_{α} . Sinar-x K_{α} dari Cu hampir optimal untuk jaringan biologis, karena panjang gelombangnya dari 1,541 Å (Tabel 9.1) mendekati rata-rata panjang ikatan organik. Pertimbangkan panjang ikatan antara atom karbon dalam molekul biologis seperti 1,54 Å, tunggal; 1,39 Å, ganda; dan 1,31 Å, rangkap tiga. Jika panjang gelombang sinar-x jauh lebih besar daripada jarak antara atom, material akan tampak buram dengan gelombang elektromagnetik. Jika panjang gelombangnya jauh lebih kecil dari jarak antara atom, gelombang elektromagnetik akan melewati materi. Dengan demikian, panjang gelombang yang diperlukan berkisar sekitar 1,5 Å untuk menghasilkan gambar semitransparan dari paparan material terhadap sinar-x. Untuk Cu, kita memiliki perkiraan kualitatif untuk panjang gelombang dari

$$\Delta E = E_1 - E_2 = (29)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right] (13,6058 \text{ eV}) = 8.581,85835 \text{ eV}$$

dan

$$\lambda_{K_{\alpha}} = \frac{12.398}{8581,8 \text{ eV}} = 1,445 \text{ \AA}.$$



Gambar 9.5 Gambaran skema mikroskop elektron yang dilengkapi XFC

Jadi kita tahu bahwa emisi sinar-x K_{α} dengan target Cu dapat dihitung dari model sederhana Bohr tetapi terdapat kesalahan sekitar 6,2% dibandingkan dengan nilai percobaan sebesar 1,541 Å; tidak persis enam angka akurat dari nilai Rydberg tetapi mendekati. Ingatlah, kita telah mengubah tanda perbedaan energi untuk sebuah emisi. Jawabannya cukup dekat dengan nilai eksperimen yang kita yakini bahwa model sederhana kita telah memegang prinsip utama dari fenomena tersebut. Untuk penggunaan lebih lanjut, mari kita bertanya apakah muatan inti efektif yang akan menghasilkan panjang gelombang yang benar:

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{12.398 \text{ eV } \text{Å}}{(1,541 \text{ Å})(0,75)(13.6057 \text{ eV})}} = 28,0791$$

bukan muatan inti luar dari 29.

Tabel 9.1
Sinar-X- Auger/Panjang Gelombang Fluoresensi dari Elemen Terpilih

Elemen	λ (nm)	Elemen	λ (nm)	Elemen	λ (nm)	Elemen	λ (nm)
3 Li	K_{α} 22,8	28 Ni	K_{α} 0,1658	53 I	L_{α} 0,3149	78 Pt	L_{α} 0,1313
4 Be	K_{α} 11,4	29 Cu	K_{α} 0,1541	54 Xe	L_{α} 0,3016	79 Au	L_{α} 0,1276
5 B	K_{α} 6,76	30 Zn	K_{α} 0,1435	55 Cs	L_{α} 0,2892	80 Hg	L_{α} 0,1241
6 C	K_{α} 4,47	31 Ga	K_{α} 0,1340	56 Ba	L_{α} 0,2776	81 Tl	L_{α} 0,1207
7 N	K_{α} 3,16	32 Ge	K_{α} 0,1254	57 La	L_{α} 0,2666	82 Pb	L_{α} 0,1175
8 O	K_{α} 2,362	33 As	K_{α} 0,1176	58 Ce	L_{α} 0,2562	83 Bi	L_{α} 0,1144
9 F	K_{α} 1,832	34 Se	K_{α} 0,1105	59 Pr	L_{α} 0,2463	84 Po	L_{α} 0,1114
10 Ne	K_{α} 1,445	35 Br	K_{α} 0,1040	60 Nd	L_{α} 0,2370	85 At	L_{α} 0,1085
11 Na	K_{α} 1,191	36 Kr	K_{α} 0,09081	61 Pm	L_{α} 0,2282	86 Rn	L_{α} 0,1057
12 Mg	K_{α} 0,989	37 Rb	K_{α} 0,09256	62 Sm	L_{α} 0,2200	87 Fr	L_{α} 0,1030
13 Al	K_{α} 0,834	38 Sr	K_{α} 0,08753	63 Eu	L_{α} 0,2121	88 Ra	L_{α} 0,1005
14 Si	K_{α} 0,7125	39 Y	K_{α} 0,08288	64 Gd	L_{α} 0,2047	89 Ac	L_{α} 0,0980
15 P	K_{α} 0,6157	40 Zr	K_{α} 0,07859	65 Tb	L_{α} 0,1977	90 Th	L_{α} 0,0956
16 S	K_{α} 0,5372	41 Nb	K_{α} 0,07462	66 Dy	L_{α} 0,1909	91 Pa	L_{α} 0,0933
17 Cl	K_{α} 0,7428	42 Mo	K_{α} 0,07093	67 Ho	L_{α} 0,1845	92 U	L_{α} 0,0911
18 Ar	K_{α} 0,4192	43 Tc	K_{α} 0,06750	68 Er	L_{α} 0,1784	93 Np	L_{α} 0,0889
19 K	K_{α} 0,3741	44 Ru	K_{α} 0,06431	69 Tm	L_{α} 0,1727	94 Pu	L_{α} 0,0868
20 Ca	K_{α} 0,3358	45 Rh	K_{α} 0,06133	70 Yb	L_{α} 0,1672	95 Am	L_{α} 0,0847*
21 Sc	K_{α} 0,3031	46 Pd	K_{α} 0,05854	71 Lu	L_{α} 0,1620	96 Cm	L_{α} 0,0828*
22 Ti	K_{α} 0,2749	47 Ag	K_{α} 0,05594	72 Hf	L_{α} 0,1570	97 Bk	L_{α} 0,0809*
23 V	K_{α} 0,2504	48 Cd	K_{α} 0,05350	73 Ta	L_{α} 0,1522	98 Cf	L_{α} 0,0791*
24 Cr	K_{α} 0,2290	49 In	L_{α} 0,3772	74 W	L_{α} 0,1476	99 Es	L_{α} 0,0773*
25 Mn	K_{α} 0,2102	50 Sn	L_{α} 0,3600	75 Re	L_{α} 0,1433	100 Fm	L_{α} 0,0756*
26 Fe	K_{α} 0,1936	51 Sb	L_{α} 0,3439	76 Os	L_{α} 0,1391	101 Md	L_{α} 0,0740*
27 Co	K_{α} 0,1789	52 Te	L_{α} 0,3289	77 Ir	L_{α} 0,1351	102 No	L_{α} 0,0724*

Sumber: Weast, R.C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Edisi 53, CRC Press, Cleveland, OH, 1971, hlm E-131, http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence.

* Nilai-nilai dibulatkan menjadi empat angka signifikan

Itu cukup mengungkapkan dan menunjukkan bahwa kulit $n = 1$ tidak benar-benar kosong. Penggunaan informasi modern tentang spin elektron dan gagasan bahwa orbital dapat berisi dua elektron dengan spin yang berlawanan, ini menunjukkan bahwa masih terdapat satu elektron di orbital $n = 1$ dan hanya satu yang hilang. Teori Bohr menyatakan bahwa penempatan orbit harusnya 2, 8, 8, 18,... kecuali bahwa tabel periodik menyiratkan penempatan tersebut, sehingga orbital $n = 1$ harus memiliki dua elektron dan data K_{α} menyiratkan masih ada satu elektron di orbital $n = 1$.

Saat ini, sebagian besar monitor komputer dan layar TV merupakan layar datar dengan beberapa varian tetapi beberapa waktu yang lalu, layar TV dan monitor komputer semua berbentuk tabung dan berkas elektron bergerak melintasi layar dan merangsang fosfor di bagian dalam sebuah "tabung sinar katoda" yang terlindungi. Itu berarti bahwa Anda menerima berkas elektron yang mengenai bagian dalam sebuah tabung kaca dengan energi 20.000 V atau lebih. Bagaimana dengan sinar-x K_{α} dari layar sinar katoda? Meskipun elemen terberat (Z tertinggi) dalam kaca (SiO_2) adalah Si ($Z = 14$), fosfor hijau mula-mula membentuk senyawa ZnO , sehingga terbentuk Zn ($Z = 30$). Kemudian, tabung TV berwarna memiliki garam lantanida

dalam berbagai warna seperti Eu_2O_3 untuk warna merah dan kemudian membentuk beberapa Eu ($Z = 63$). Sementara pengaruh dari berkas elektron dengan atom Si hanya menghasilkan "sinar-x yang lemah" unsur-unsur yang lebih berat dapat menghasilkan sinar-x dengan panjang gelombang yang pendek yang mampu memecah ikatan dalam senyawa biologis. Oleh karena itu, ada persoalan keamanan pada tabung sinar katoda, terutama untuk perkembangan anak-anak yang duduk dekat dengan tabung gambar. Sekarang, gambar layar datar tidak hanya lebih nyaman tetapi juga telah menghilangkan bahaya sinar-x yang dihasilkan dari penggunaan tabung sinar katoda.

Penulis ini sudah cukup tua untuk membeli sepatu baru pada saat ketika supermarket memiliki "fluoroscopes," yang merupakan mesin sinar-x waktu-nyata (*real-time*) dengan celah masuk untuk kaki Anda, dan Anda bisa "menunjukkan jempol Anda" di layar seperti TV kecil bahwa sepatu yang cukup besar dengan menggerakkan jari-jari kaki anda untuk menunjukkan bahwa ada ruang dalam sepatu baru. Sekarang baru diketahui bahwa paparan yang besar dari sinar-x dapat menyebabkan kemandulan, sehingga sekarang penggunaan fluoroscopes telah berlalu. Untungnya, sepatu cenderung bertahan setahun atau lebih sehingga paparan anak-anak dengan sinar-x jarang terjadi. Teknisi radiologi modern bekerja di balik dinding kaca dan memakai tanda pengenal untuk memantau tingkat paparan di setiap hari tertentu.

PENGUNAAN SINAR-X AUGER DALAM ANALISIS/FORENSIK

Salah satu perkembangan ilmu forensik yang paling menarik baru-baru ini adalah analisis logam campuran, diterapkan untuk peluru dan selubung luar yang terbuat dari logam campuran. Telah diketahui bahwa dengan sensitivitas instrumentasi modern sangat mungkin untuk menganalisis logam campuran dalam sampel forensik untuk mencocokkan peluru ke selongsongnya karena sedikit variasi dalam komposisi logamnya. Berbagai teknik yang tersedia untuk analisis logam campuran seperti berbagai bentuk spektrum emisi optik dan spektroskopi massa, tetapi untuk melanjutkan survei kami tentang penggunaan persamaan Bohr, kami ingin membahas tentang XRF [5]. Proses Auger keseluruhan dari pengarah berkas elektron berenergi tinggi bertujuan untuk mengeluarkan elektron terdalam dari atom yang menghasilkan sebaran "elektron Auger" serta emisi sinar-x yang disebabkan oleh elektron terluar "jatuh" ke dalam orbit yang lebih dalam. Kami telah menunjukkan sebelumnya, bahwa logam target tertentu (Cu) dapat dipilih untuk menghasilkan suatu unsur penting dari sinar-x K_α yang digunakan dalam pencitraan medis meskipun model Bohr terlalu sederhana dan kesalahan hasilnya sekitar 6,2%. Ini menandakan bahwa berbagai elemen memiliki panjang gelombang K_α dan L_α tertentu yang dapat digunakan untuk analisis unsur dalam pemahaman kita bahwa model tersebut tidak termasuk efek dari tolak-menolak antar elektron. Skema kita pada Gambar 9.5 memang sederhana tetapi menunjukkan beberapa fitur yang harus menjadi bagian dari pendidikan sains untuk mahasiswa. Diagram tersebut menunjukkan bagaimana berkas elektron dapat berakselerasi ke kecepatan tinggi untuk membentuk apa yang disebut "mikroskop elektron" untuk membentuk sebuah gambar pada film atau pada layar fluoresensi oleh adanya transmisi dari berkas elektron yang dipercepat melalui potensi 75.000 V atau bahkan lebih tinggi. Berkas elektron dapat difokuskan menggunakan lensa elektrostatis (tidak ditampilkan pada skema) dan pengembangan mikroskop elektron telah mencapai tingkat kecanggihan yang tinggi untuk memvisualisasikan bakteri dan virus dalam sampel biologi.

SEM merupakan singkatan dari "mikroskop pengamatan elektron (*scanning electron microscope*)" yang dapat menggunakan x-y scan untuk membentuk tampilan piksel akibat perubahan intensitas yang ditransmisikan dari suatu berkas sinar. Namun, dalam beberapa tahun terakhir disadari bahwa perangkat yang sama dapat digunakan dengan tegangan yang lebih rendah dari berkas elektron yang biasanya sebesar 20.000 V. Tegangan yang lebih rendah masih cukup untuk menghasilkan sinar-x K_α untuk unsur sampai $Z = 48$ (Cd) tetapi monokromator difraksi LiF dan detektor yang sama dapat digunakan untuk mengukur L_α dan L_β XRF (fluoresensi sinar-x) karena untuk unsur dengan $Z > 48$, kulit L jauh lebih besar energinya. Kita juga dapat menggunakan rumus Bohr untuk memperkirakan panjang gelombang L_α :

$$\Delta E_{L_\alpha} = E_2 - E_3 = (Z^2) \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right] (13,6057 \text{ eV}) = Z^2 \left[\frac{5}{36} \right] (13,6057 \text{ eV}) = Z^2 (1,88968) \text{ eV}$$

Kita dapat menggunakan panjang gelombang eksperimental dari transisi L_{α} untuk menyelidiki bagian dalam elemen yang lebih berat. Kita lihat di atas bahwa kita bisa menggunakan nilai bilangan bulat Z dari inti untuk panjang gelombang K_{α} dari transisi $(n = 2) \rightarrow (n = 1)$ atom Bohr dan memperoleh hasil yang sesuai.

Namun, dalam kasus muatan inti efektif Z_{eff} untuk elektron terluar yang tereksitasi dalam uji nyala natrium, kita menemukan nilai yang bukan bilangan bulat karena pemeriksaan yang tidak lengkap dari muatan inti oleh kulit elektron antara kulit atom ($n = 3, n = 4$) dan apa yang kita sebut sebagai inti neon dari bagian terdalam atom Na. Terkait dengan energi L_{α} , transisi berada dari tingkat $(n = 3) \rightarrow (n = 2)$ sehingga kulit K berada diantara kulit L dan inti terluar. Selanjutnya, kulit L mungkin masih ditempati dengan satu tempat yang kosong sehingga inti Ne mungkin tetap utuh.

Untuk unsur yang lebih berat dari Cd, kami memperkirakan bahwa jari-jari Bohr ($n = 1$) cukup kecil sehingga pemeriksaan (penyembunyian) muatan inti kulit K semestinya mendekati 2 untuk elektron di kulit K. Namun, delapan elektron berikutnya yang ada di kulit L mungkin sebagian besar masih berada disana dengan kemungkinan hanya satu atau dua tempat kosong. Dengan demikian, muatan inti efektif untuk unsur yang lebih besar harus mendekati $Z_{\text{eff}} = Z - 8$. Pertimbangan saat $Z = 49$. Dari Tabel 9.1, kita melihat bahwa panjang gelombang dari transisi L_{α} adalah $0,3772 \text{ nm} = 3,772 \text{ \AA}$. Dari rumus di atas untuk energi transisi L_{α} , kita dapat mencari nilai Z_{eff} untuk muatan yang dilihat dari elektron yang masuk ke kulit L sebagai

$$\Delta E_{L_{\alpha}} = E_2 - E_3 = \frac{12.398 \text{ eV \AA}}{3,772 \text{ \AA}} = Z_{\text{eff}}^2 (1,88968) \text{ eV}$$

Dengan demikian, untuk In ($Z = 49$), kita mendapat

$$Z_{\text{eff}} \cong \sqrt{\frac{12.398 \text{ eV \AA}}{(3,772 \text{ \AA})(1,88968 \text{ eV})}} = 41,7057$$

Hal ini dapat diartikan sebagai pengisian efektivitas pada muatan inti tanpa penutup 49 yang tidak diselimuti oleh kulit K dan muatan tersebut pada kulit L. Dengan demikian, $(49 - 41,7057) = 7,2943$ sehingga rumus yang tepat untuk atom Bohr satu-elektron sekarang bergabung dengan tolak-menolak elektron-elektron internal dan gagasannya bahwa jari-jari kulit menjadi besar, elektron menjadi lebih menyebar dan tidak bisa sepenuhnya menyelimuti muatan inti pada perbandingan 1:1. Efek yang sama hampir terlihat di tabel periodik untuk transisi L_{α} dengan nomor atom 49 (In) ke data Pu ($Z = 94$) seperti yang terlihat pada unsur tertentu di Tabel 9.2. Hasil ini juga menunjukkan bahwa elektron mengeluarkan energi sinar-x yang

TABEL 9.2
Pemeriksaan Inti di Kulit K dan Sebagian Kulit L
pada Unsur Tertentu

Elemen	Z	L_{α} (eV)	λL_{α} (\AA)	Z_{eff}	KL_{screen}
Sn	50	3,444	3,600	42,6904	7,3096
Cs	55	4,286	2,892	47,6302	7,3698
Nd	60	5,230	2,370	52,6147	7,3853
Tb	65	6,2728	1,977	57,6074	7,3926
Yb	70	7,4140	1,672	62,6417	7,3538
Re	75	8,6150	1,433	67,6641	7,3359
Hg	80	9,987	1,241	72,7103	7,2897
Rn	86	11,724	1,057	78,7851	7,3149
Th	90	12,966	0,956	82,8424	7,1576
Pu	94	14,279	0,868	86,9404	7,0560

tidak jatuh ke dalam kulit L yang kosong dan mungkin merupakan fungsi dari seberapa keras atom dihantam dengan elektron yang masuk, karena jumlah muatan efektif ini menunjukkan bahwa ada beberapa elektron lain di kulit L. Dengan asumsi jumlah elektron adalah bilangan bulat, muatan efektif yang bukan bilangan bulat menandakan bahwa sebagai pergerakan elektron, mereka tidak bisa berada dimanapun. Jadi, bahkan jika elektron bergerak sangat cepat, baik kulit K dan apa yang ada pada kulit L tidak bisa sepenuhnya menutupi jumlah bilangan bulat dari muatan inti. Pertimbangan ini berguna untuk meningkatkan ketertarikan kita tentang apa yang terjadi di dalam atom. Secara historis, terdapat kemungkinan sejauh seseorang dapat mendorong model Bohr tanpa melibatkan elektron-elektron yang tolak-menolak dan deskripsi yang lebih baik tentang orbital tetapi ini sangat menarik untuk dipelajari bahwa transisi bilangan K dan L-Auger berfungsi hampir seperti model Bohr satu-elektron ketika model tersebut disesuaikan untuk muatan inti efektif.

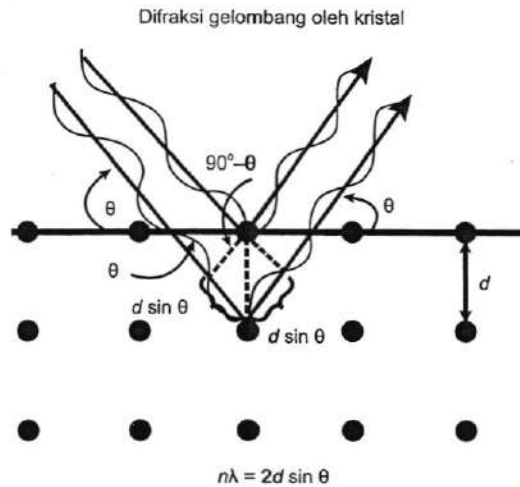
Meskipun daftar singkat kita menunjukkan bahwa nilai rata-rata pemeriksaan mungkin 7,3, penelitian yang dilakukan oleh Moseley diawal 1913 mengarah pada nilai 7,4 [6]. Moseley adalah seorang ahli kimia Inggris brilian yang tewas dengan tragis di Perang Dunia I dalam Pertempuran Gallipoli pada usia 27 tahun. Beberapa penulis mengatakan bahwa model kulit atom Bohr tidak dipercayai/dianggap hingga adanya hasil karya Moseley, perhatikan tanggal terkini dari penemuannya.

FLUORESENSI SINAR-X

Meskipun proses Auger mengarah pada emisi sinar-x, terdapat variasi pada teknik yang menawarkan sensitivitas dan generalitas lebih. Secara keseluruhan, teknik emisi sinar-x tidak sensitif seperti beberapa metode analisis lain tapi menawarkan persiapan sampel sederhana dan pencitraan simultan dari sampel yang sangat kecil dan analisis unsur. Suatu aplikasi yang menggabungkan keunggulan ini adalah kemampuan untuk memeriksa komposisi unsur dari perangkat doping mikroelektronik. Sampel forensik seperti tembakan atau peluru menawarkan jumlah sampel yang berlimpah, sehingga rasio unsur dalam sinyal yang kuat merupakan informasi yang diinginkan. Contoh-contoh ini dapat menggunakan emisi Auger pada berkas sinar SEM atau mengurangi tegangan untuk mengukur transisi L_{α} . Dengan metode SEM standar, elektron Auger yang tersebar membutuhkan hubungan mendasar ke sampel pada beberapa kasus untuk pengeluaran elektron sekunder yang tersebar tetapi sinar-x cenderung dihasilkan di ruang yang berjarak dekat dengan sampel. Beberapa sinar-x dapat dihubungkan menggunakan celah atau lubang yang menghadap ke kotak kristal-kisi seperti plat LiF untuk menghasilkan difraksi sinar-x menjadi semacam "pelangi sinar-x." Penyebaran spektrum selanjutnya dapat dideteksi menggunakan lapisan hitam fotografi atau dengan detektor elektronik modern. Salah satu detektor yang dapat digunakan adalah blok kecil Si murni dengan daerah inti Li dalam N_2 cair dan di bawah potensial tegangan. Ketika sinar-x menghantam Li pada detektor, reaksi dari ionisasi elektron menghasilkan "hitungan-getaran." Inti Li adalah elektroda aktif dan Si menyediakan kulit yang tidak terkonduksi di sekitar Li. Suhu rendah diperlukan untuk menghasilkan "ionisasi termal gelap" rendah hingga sinar-x berenergi mengenai detektor dan menyebabkan sinyal besar karena elektron yang terionisasi. Detektor dapat bergerak terus pada jalur panjang gelombang atau sejumlah detektor dapat digunakan pada posisi tetap, sesuai dengan panjang gelombang yang berbeda. Mahasiswa bertanya mengapa perangkat yang digunakan untuk spektrum pada Gambar 9.9 membutuhkan N_2 dalam bentuk cair. Jawabannya adalah bahwa detektor membutuhkan suhu rendah ($77^{\circ}K$) untuk mengurangi sinyal termal palsu. Sebuah deskripsi yang sangat baik dari deteksi sinar-x disajikan dalam Referensi [7].

DIFRAKSI SINAR-X

Pada poin ini, kita perlu menjelaskan aspek penting pada hampir semua bentuk spektroskopi, yang membutuhkan pemisahan sinar spektrum pelangi ke masing-masing komponen. Untuk spektrum optik pada kisaran sinar tampak atau bahkan inframerah, dapat menggunakan irisan (prisma) dari bahan yang transparan seperti kaca, kuarsa, atau bahkan kalium bromida. Indeks bias yang berbeda untuk warna yang berbeda akan menyebarkan (memisahkan) warna pelangi dari seberkas cahaya. Ada metode penyebaran

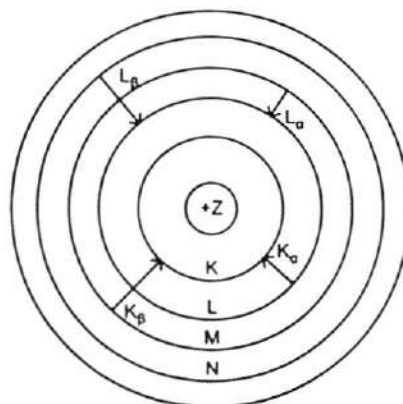


GAMBAR 9.6 Mekanisme difraksi Bragg dari suatu gelombang elektromagnetik oleh kisi-kisi kristal.

cahaya lainnya. Cahaya bisa di “difraksi” dari kisi-kisi garis berlekuk pada permukaan yang memantul (kisi-kisi) sehingga cahaya dipantul secara berbeda dari puncak-puncak dan lekukan. Lalu, bidang listrik dari cahaya dihentikan kecuali pada sudut refleksi tertentu berdasarkan hukum dasar difraksi yang kita perlihatkan pada Gambar 9.6. Fenomena ini juga dapat digunakan untuk memisahkan cahaya dari fitur kisi kristal biasa jika kita memiliki kristal yang cukup kuat untuk menahan energi sinar-x. Disini tersirat bahwa zat ionik dengan gaya kisi-kisi elektrostatis yang kuat. Jadi, kisi LiF dapat bertindak sebagai perangkat difraksi. Gambar 9.6 menunjukkan bahwa bidang gelombang listrik akan cenderung mengimbangi tempat hamburan yang berdekatan, kecuali pada sudut tertentu yang didefinisikan oleh sudut hamburan Bragg yang ditemukan pada tahun 1913 oleh William Lawrence Bragg (anak laki-laki, 1890–1971) dan William Henry Bragg (ayah, 1862–1942), tim ayah-anak ini memperoleh Penghargaan Nobel di bidang Fisika untuk percobaannya pada tahun 1915.

$$n\lambda = 2d \sin (\theta); \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Penguatan utama dari gelombang akan terjadi untuk sudut $n = 1$, tetapi intensitas dari sudut orde kedua ($n = 2$) dapat menjadi besar dan sering kali seseorang harus menggunakan penyaring atau bahkan monokromator kedua yang berurutan untuk memurnikan panjang gelombang orde pertama. Dalam kasus sinar-x, seseorang dapat menggunakan kisi-kisi LiF murni untuk menghamburkan sumber sinar-x [7]. Dalam skema yang sangat sederhana di Gambar 9.5, kita melihat penyebaran sederhana pita K_{α} sinar-x dari berbagai elemen. Mikroskop elektron yang tepat dengan tambahan XRF lebih rumit daripada Gambar 9.5, tetapi mahasiswa harus tahu tentang prinsip-prinsip dasar berdasarkan skema pada Gambar 9.7 dan terus



GAMBAR 9.7 Orbital Bohr di kulit K, L, M, dan N menunjukkan sinar-x Auger/transisi fluoresensi.



GAMBAR 9.8 Ron Jenkins (1932–2002) merupakan ilmuwan asal Inggris yang tinggal di Amerika Serikat. Dia menulis empat buku tentang penggunaan analisis spektroskopi sinar-x dan mempublikasikan 230 artikel ilmiah dan 11 bab buku. Dia mengajarkan topik ini di konferensi sinar-x Denver selama 30 tahun. Dia adalah penerima Penghargaan Jenkins Ron pertama yang diberikan setiap dua tahun oleh penyelenggara konferensi sinar-x Denver dan dia adalah direktur eksekutif dari Pusat Internasional untuk Data Difraksi. Dia menerbitkan *X-ray Spectrometry – An International Journal* dan dia adalah satu-satunya orang yang telah menerima Penghargaan Birks untuk spektrofotometri sinar-x dan Penghargaan Barrett untuk difraksi sinar-x. (Dengan izin dari Pusat Internasional untuk data Difraksi.)

dikembangkan oleh Dr. Ron Jenkins (Gambar 9.8) dan lainnya. Singkatnya, skema tersebut menunjukkan prinsip penggunaan rasio putaran pada transformator untuk menciptakan tegangan yang lebih tinggi karena Anda memerlukan arus bolak-balik untuk meningkatkan tegangan dengan menggunakan transformator. Kita juga menjelaskan penggunaan dioda sederhana untuk memungkinkan terjadinya rektifikasi setengah-gelombang pada tegangan tinggi arus bolak-balik untuk menciptakan getaran pada saat adanya berkas sinar secara langsung. Itu hanya ditujukan pada skema pendidikan, pada perangkat yang tepat, akan menimbulkan rektifikasi gelombang penuh dengan kapasitor secara paralel untuk meredamkan gelombang arus, langsung ke tingkat lebih tinggi sehingga memungkinkan berkas elektron kontinu untuk mendekati sifat optik mikroskop yang menggunakan cahaya tampak. Ide dari mikroskop elektron adalah dengan menggunakan berkas sinar elektron pada tempat munculnya berkas sinar. Dengan demikian, mikroskop elektron menggunakan lensa elektrostatis yang sangat canggih untuk menstimulasikan lensa optik sehingga diagramnya sangat kasar tetapi menekankan proses Auger dan penyebaran sinar-x K_{α} atau L_{α} ke berbagai range karakteristik pita pada berbagai unsur.

Mari kita mengembangkan rumus dari model Bohr, yang menunjukkan cara untuk menghitung K_{α} untuk setiap unsur. Kita tahu transisi K_{α} adalah dari $n = 2$ ke $n = 1$, jadi kita akan memiliki bilangan kuantum yang sama untuk panjang gelombang K_{α} pada semua unsur (dalam model sederhana), hanya Z yang berubah.

$$\Delta E = (Z^2) \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) (13,607 \text{ eV}) = \frac{12398}{\lambda_{K_{\alpha}}} = Z^2 \left(\frac{3}{4} \right) (13,6057)$$

Jadi kami mengatur ulang untuk $\lambda_{K_{\alpha}}$ sebagai

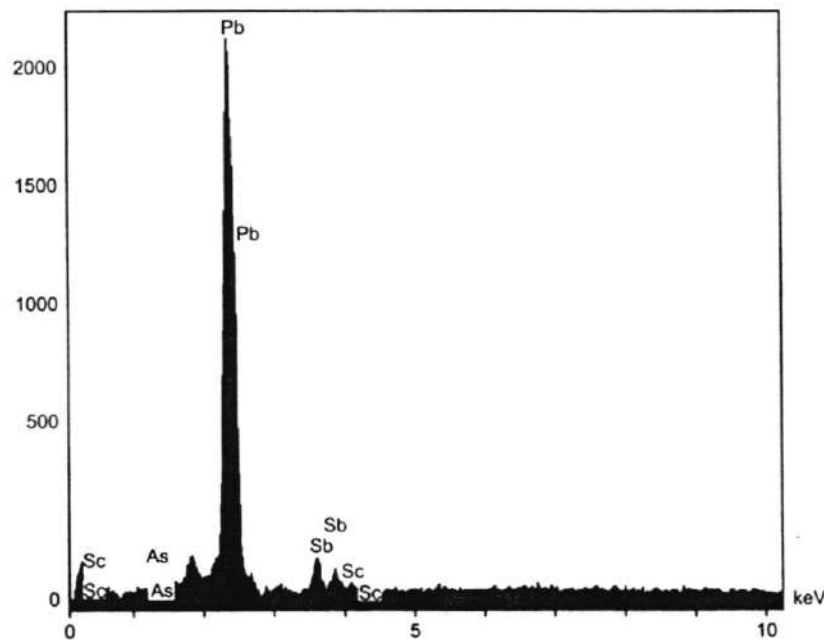
$$\lambda_{K_{\alpha}} (\text{\AA}) = \left(\frac{12.398}{13,607} \right) \left(\frac{4}{3Z^2} \right) = \frac{1214,981}{Z^2}$$

dan kita lihat panjang gelombang tersebut berbanding terbalik dengan kuadrat nomor atom dari unsur. Jadi, jika kita mau menghitung panjang gelombang dari panjang gelombang K_{α} untuk Kadmium, kita akan mencari

Cd, $Z = 48$, sehingga panjang gelombang akan diperkirakan sebesar $0,527335 \text{ \AA}$ pada sinar-x. Namun, kami tahu model Bohr memiliki kesalahan sebesar $6,2\%$ karena Cu dan Cd yang memiliki nomor atom yang lebih besar. Nilai eksperimen untuk panjang gelombang fluoresensi K_{α} dari Cd adalah $0,5357 \text{ \AA}$ dengan kesalahan hanya $1,6\%$, jadi kita lihat model sederhana Bohr kita cocok untuk unsur-unsur yang lebih berat. Untuk menghilangkan kesalahan ini, Anda disarankan melakukan percobaan fluoresensi Auger pada sampel yang diketahui dan membuat tabel atau grafik koreksi. Jika kita hanya ingin menghitung tegangan K_{α} , kita dapat menggunakan rumus yang mengurangi waktu konstan Z^2 .

$$\Delta E = (Z^2) \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) (13,6057 \text{ eV}) = Z^2 (10,204275 \text{ eV}).$$

Menurut pendapat penulis ini, mahasiswa harus mempelajari prinsip-prinsip dasar instrumentasi tetapi kita memerlukan suatu penerapan sebagai motivasi jadi spektrum aktual pada Gambar 9.9 sebagai keluaran untuk memperoleh sampel sisa tembakan. Hal ini membuktikan bahwa pengotor berlimpah, tetapi tidak murni dan beberapa elemen lain juga ada. Mungkin fitur yang paling menarik dari pemeriksaan adalah bahwa terdapat dua puncak pada timah, M_{α} ($2,343 \text{ keV}$, $5,076 \text{ \AA}$) dan M_{β} ($2,442 \text{ keV}$, $5,299 \text{ \AA}$) yang energinya memancar bila elektron pertama dan kedua jatuh ke dalam orbital $n = 3$ yang kosong sebagian. Puncak yang kurang intens pada energi yang lebih tinggi adalah transisi M_{β} . Perhatikan bahwa seluruh spektrum jatuh dengan kisaran ($0-10 \text{ keV}$), sehingga transisi K dan L tidak dilaporkan namun transisi M berada dalam parameter instrumen. Deteksi puncak kecil untuk elemen lain diperlakukan dengan bantuan sebuah program software yang menyertai instrumen. Untuk aplikasi forensik, jumlah relatif dari pengotor dapat bervariasi dari sampel ke sampel dan mungkin cocok untuk beberapa tembakan yang tidak berapi dalam selongsong yang diperoleh dari pelaku kejahatan. Dengan demikian, sampel spektrum XRF ini menggambarkan transisi $M_{\alpha, \beta}$ untuk logam berat bagi pemeriksaan forensik bersama dengan ilustrasi unsur utama pengotor.



GAMBAR 9.9 XRF dari jumlah tembakan pengotor diukur di Universitas Commonwealth Virginia menggunakan mikroskop elektron Kevex Quantex ISI-130 SEM-EDX dengan tambahan XRF dan sinar eksitasi 20 keV . Sumbu y dalam hitungan karena intensitas diukur dengan alat hitung getaran internal dan sumbu x ditampilkan langsung dalam satuan kiloelektron volt yang dilaporkan dengan perangkat lunak yang terkait pada instrumen. Spektrum dijalankan oleh James Spivey di VCU. Spektrum XRF dari tembakan pengotor menunjukkan itu merupakan pengotor tetapi mengandung logam lainnya. Catat bahwa racunnya adalah As dan Pb. Terima kasih pada Rhonda Straud dari Laboratorium Penelitian Naval untuk interpretasi spektrum dan penugasan puncak diantara As dan Pb pada $1,740 \text{ keV}$ dikarenakan garis K dari Si.

SPEKTROSKOPI SERAPAN ELETRON/SPEKTROFOTOMETRI

Salah satu aplikasi yang paling berguna dari spektroskopi dalam ilmu forensik dan berbagai analisis biokimia adalah spektrofotometri kolorimetri. Kami telah menyelesaikan penerapan dari persamaan sederhana Bohr tetapi jika ini adalah akhir dari satu semester Anda di kimia fisik, kita perlu membahas spektroskopi dari eksitasi elektronik molekul. Analisis yang relatif sederhana tergantung pada absorbansi "warna" pada panjang gelombang tertentu dalam kisaran 700–200 nm. Kisaran ini disebut daerah ultraviolet-tampak (ultraviolet-visible range) (UV-Vis). Kebanyakan spektrometer UV-Vis tidak dapat merekam spektrum di bawah 210 nm karena penyerapan pelarut dan/atau penyerapan oksigen pada 180 nm. Sampel gas pada sel gas khusus dapat dipelajari dengan mengalirkan gas N_2 pada spektrometer untuk menggantikan O_2 dan mencapai 175 nm atau dengan mengevakuasi seluruh instrumen untuk mencapai 130 nm. Wadah sampel kuvet juga akan membatasi rentang panjang gelombang. Kuvet kaca atau plastik buram di bawah panjang gelombang 380 nm, sementara kuvet kaca kuarsa yang lebih mahal akan mengirimkan sinar sampai ke panjang gelombang 220 nm. Di bawah 200 nm, lensa CaF_2 khusus sangat diperlukan, jadi dalam kenyataan prakteknya rentang spektrum secara efektif berhenti pada panjang gelombang sekitar 380 nm untuk spektrofotometer panjang gelombang tunggal atau 220 nm menggunakan kuvet kuarsa yang lebih mahal.

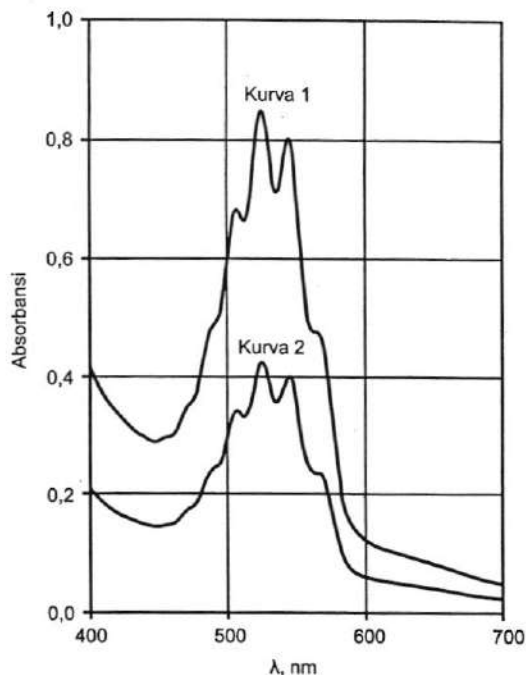
Ada juga reagen dengan warna pada panjang gelombang sinar tampak yang lebih panjang seperti juga sifat kimianya. Larutan $KMnO_4$ mengirimkan warna ungu kuat (karena absorbansi kuning) dan senyawanya adalah oksidator kuat. Dengan demikian, $KMnO_4$ digunakan untuk berbagai analisis spektrofotometri. Kita di sini memperkenalkan analisis spektrometri karena penggunaan umum dalam berbagai analisis tetapi terutama karena spektrometri menggambarkan konsep *absorbansi elektron*. Ada juga kelompok senyawa organik tertentu yang cenderung menyerap cahaya dalam rentang warna yang spesifik; yang disebut dengan *kromofor*. Dalam senyawa organik, kromofor cenderung memiliki ikatan rangkap dengan elektron terdelokalisasi. Beberapa senyawa anorganik juga memiliki bentuk kromofor, sering dalam rentang spektrum sinar tampak. Model Bohr akan menyatakan bahwa transisi $KMnO_4$ berada dalam kulit $n = 3$ dari Mn tetapi kita mulai untuk mengetahui keterbatasan model Bohr disini. Dengan mengikuti sejarah perkembangan spektroskopi dan hanya menggunakan matematika sederhana pada model Bohr, kita tidak dapat mengharapkan penjelasan spektroskopi elektron modern untuk molekul tersebut. Di sini, kita ingin menyebutkan teknik penting ini yang sederhana dalam penggunaannya dan memiliki aplikasi luas dalam memahami spektroskopi.

Spektrofotometri biasanya dilakukan pada panjang gelombang tunggal, optimal, yang ditetapkan selama kalibrasi dengan larutan yang konsentrasinya diketahui. Prosedur tersebut menggunakan kuvet kaca sederhana 1 cm yang diisi larutan untuk mengukur konsentrasi yang tidak diketahui. $KMnO_4$ adalah zat oksidator kuat, sehingga sejumlah besar skema dapat digunakan untuk mengukur konsentrasinya dengan mengikuti beberapa reaksi pengujian. Pencarian dalam internet tentang penggunaan $KMnO_4$ dalam berbagai pengujian/tes pasti menemukan banyak aplikasi dari reagen yang sangat berguna ini.

Dalam rangka mendefinisikan jenis absorbansi yang kita bicarakan, kita perlu menegaskan hukum Lambert-Beer:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon_{\lambda}(C)l} = \exp\{-\epsilon_{\lambda}[C \text{ mol/L}] [\text{panjang garis edar (cm)}]\}; \quad A \equiv \epsilon_{\lambda}[C](l).$$

IUPAC merekomendasikan istilah untuk $\epsilon(\lambda)$ adalah "koefisien serapan molar" dan mahasiswa harus menuliskannya dengan "p"; A sebagai "absorbansi" yang diganti dengan "b", "T" adalah rasio/perbandingan "transmisi cahaya yang melewati sampel yang dibandingkan dengan kontrol, bukan energi kinetik T" dan absorbansi "A" adalah logaritma (menetapkan dasar) dari T sebagai $A = -\ln T = \epsilon_{\lambda}[C]l$. Di sini, "[C]" adalah konsentrasi dalam mol/liter, "l" adalah panjang tempat sampel dalam cm, dan ϵ_{λ} adalah "koefisien serapan molar" pada panjang gelombang tertentu λ . Intensitas "I" adalah jumlah cahaya yang ditransmisikan melalui sel, pelarut, dan sampel sementara "I₀" adalah sinyal "kosong" dari intensitas cahaya yang diukur hanya untuk sel dan pelarut. Ini adalah rumus sederhana yang dimanfaatkan dalam sebagian besar forensik/analisis "tes warna," sering kali pada panjang gelombang tunggal dipilih pada sensitivitas maksimum.



GAMBAR 9.10 Spektrum visibel dari larutan KMnO_4 . Panjang gelombang yang biasanya dipilih untuk sensitivitas dan stabilitas maksimum yaitu 525 nm. Koefisien absorpsi molar larutan KMnO_4 adalah $\epsilon_{525} = 2455/\text{M cm}$ [8]. Ingat, ini adalah absorbansi warna hijau-kuning-oranye terang dan cahaya yang ditransmisikan adalah sisa merah + biru = warna ungu dari sumber cahaya putih apa pun yang berada di belakang sampel. Sampel menyerap cahaya tetapi mata manusia "melihat" cahaya yang ditransmisikan atau dipantulkan. (Spektrum dikontribusi oleh James Holler dari Universitas Kentucky.)

Contoh

Kita dapat menggunakan skala absorbansi pada spektrum ditandai "kurva 1" pada Gambar 9.10 untuk menetapkan konsentrasi larutan KMnO_4 . Kita memperkirakan puncak nm 525 adalah pada $A = 0,85$, dan kita asumsikan jalur 1 cm sehingga kita dapat menerangkan $[C]$ sebagai

$$A = \epsilon_{525} [C] (l) = \left(\frac{2455}{\text{M cm}} \right) [C] (1 \text{ cm}) \cong 0,85 .$$

dan kemudian kita menemukan

$$[C] \cong \frac{0,85}{\left(\frac{2455}{\text{M cm}} \right) (1 \text{ cm})} \cong 3,46 \times 10^{-4} \text{ M} .$$

Dalam contoh sederhana di atas, kita perhatikan bahwa koefisien serapan molar untuk KMnO_4 [8] cukup besar yaitu pada panjang gelombang 525 nm dan hukum Beer-Lambert dapat digunakan untuk larutan yang sangat encer.

Spektrofotometer dengan biaya rendah bisa digunakan untuk pengukuran panjang gelombang tunggal tetapi pemindaian spektrometer merupakan bagian instrumentasi yang lebih penting yang dapat menghasilkan kurva spektrum. Pilihan pemindaian adalah suatu keputusan yang berharga dibandingkan dengan data-manual untuk pembacaan titik tunggal.

Banyak spektrometer menawarkan pilihan plotting spektrum dalam istilah absorbansi "A", "%T", atau " $\epsilon(\lambda)$ ". Jadi, pemeriksaan spektrum dapat direkam dengan konsentrasi konstan dan panjang jalur, tetapi

$\epsilon(\lambda)$ akan bervariasi dengan panjang gelombang dan pemeriksaan spektrum dapat diperoleh sebagai $\frac{A(\lambda)}{[C](l)}$. Spektrum Uv-Vis dapat dikaitkan pada energi saat transisi elektron menyerap energi pada istilah $\epsilon(\lambda)$. Untuk KMnO_4 , absorpsi 525 nm sesuai dengan ΔE (eV) = $\frac{12.398}{5250 \text{ \AA}} \cong 2,36$ eV.

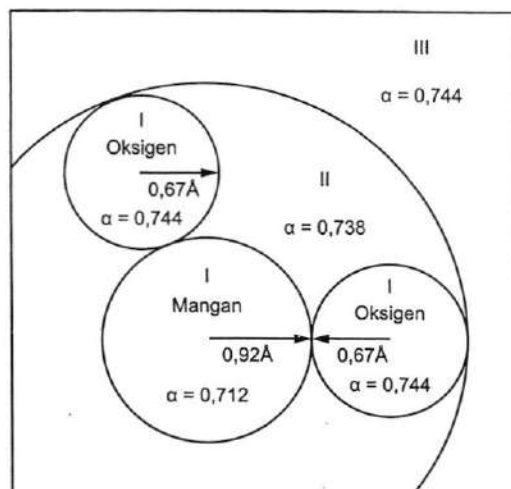
INTERPRETASI SPEKTRUM ELEKTRON

Harus jelas bahwa model Bohr tidak mudah menjelaskan spektrum elektron dari ion permanganat, (MnO_4^-). Kita harus memberikan dasar termodinamika dan kinetika dalam bab-bab awal. Kebanyakan dari materi itu disebut penulis dengan ilmu yang "lama tapi penting" sebelum tahun 1913. Namun, ilmu pengetahuan modern yang besar cakupannya masih relatif tak tersentuh sejauh ini dalam bentuk mekanika kuantum molekul (Bab 11 sampai 14). Pertimbangkan spektrum KMnO_4 . Secara historis, orbital Bohr diikuti dengan solusi perbaikan oleh Erwin Schrödinger pada orbital atom H pada tahun 1926 dan diperluas secara spesifik meliputi efek spin elektron oleh Paul Dirac pada tahun 1928. Dengan orbital ini, sebuah tim di bawah naungan D.R. Hartree menyusun sebuah proses yang disebut metode "bidang konsisten-sendiri (*self-consistent field*)" (SCF) pada tahun 1930-an. Metode SCF Hartree diperbaiki oleh V. A. Fock dan J. C. Slater pada tahun 1930. Sebuah penjelasan tentang metode SCF yang sederhana yaitu dengan menggunakan fungsi orbital 3D ("kemungkinan gumpalan awan" bukannya cincin Bohr) untuk menggambarkan posisi elektron, menghitung bagaimana interaksi antara elektron yang mengubah bobot fungsi orbital untuk menurunkan energi, lalu hitung ulang interaksi elektron. Hal ini dilakukan secara berulang sampai tercapai konvergensi. Dari ilmu termodinamika, kita tahu "energi naik turun" sementara "entropi cenderung meningkat." Untuk proses SCF, ada teorema kuat yang ditunjukkan dalam Bab 16 yang disebut Teorema Variasi yang membuktikan bahwa energi yang lebih rendah mendekati energi sejati dari atas selama perhitungan angkanya benar, bahkan untuk fungsi sebatas dugaan. Semua kegiatan yang dilakukan di tahun 1930-an ini ditetapkan pada kasus satu-pusat pada atom. Molekul yang lebih besar daripada H_2 berada di luar perlakuan. Pada tahun 1951, sebuah terobosan oleh C. C. J. Roothaan (Bab 17) terbentuk ketika sebuah prosedur disimpulkan sebagai kombinasi linear orbital atom untuk mengolah molekul. Meskipun demikian, penerapannya terbatas pada molekul unsur ringan, sebagian besar senyawa organik.

Peningkatan pesat dalam komputer memainkan peran besar dalam pengembangan "kimia kuantum" pada tahun 1960-an, tapi masih ada penghalang perhitungan terhadap mengolah kompleks logam termasuk pada semua elektron. Namun, program komputer awal untuk metode SCF atom Hartree diperbaiki kembali dan sangat cepat untuk masalah atom satu-pusat. Dengan demikian, kemunculan bidang kimia kuantum sesuai untuk perkembangan eksplosif oleh K.H. Johnson [9] dan rekan-rekannya pada tahun 1972. Dia menggunakan program komputer satu-pusat yang disebut metode multiple-scattering X-alfa ($\text{MS-X}\alpha$) dengan pengolahan "cetakan timah (muffin-tin)" molekul. Setiap atom diperlakukan sebagai sistem sferik yang diatur dalam bidang sferik terluar dan elektron bisa menjelajah dan saling "bertukaran" serta tersebar di ruang antara atom-atom. Karena elektron tidak dapat dibedakan, dibutuhkan perhitungan yang akurat untuk menunjukkan kemungkinan pertukaran elektron. Inovasi utamanya adalah menggunakan pendekatan yang dibuat/diperoleh oleh J. C. Slater yang disebut rumus pertukaran " $\text{X}\alpha$ ", cara empiris untuk menghitung pertukaran energi yang lebih rendah dari energi yang dihitung.

$$V_{\text{X}\alpha}(\vec{r}) \cong -6\alpha \left[\left(\frac{3}{8\pi} \right) \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}},$$

dan $\rho(\vec{r}) = \psi^* \psi(\vec{r})$. Dengan pendekatan tersebut memungkinkan elektron tidak dapat mengganti posisi, sisa perhitungan bisa menggunakan hukum Coulomb untuk daya tolak elektron-elektron. $V = + \frac{e_1 e_2}{r_{12}}$ dan daya tarik elektron ke inti, $V = - \frac{(Ze_1)e_2}{r_{12}}$. Anda harus tahu cara untuk menggambarkan energi kinetik

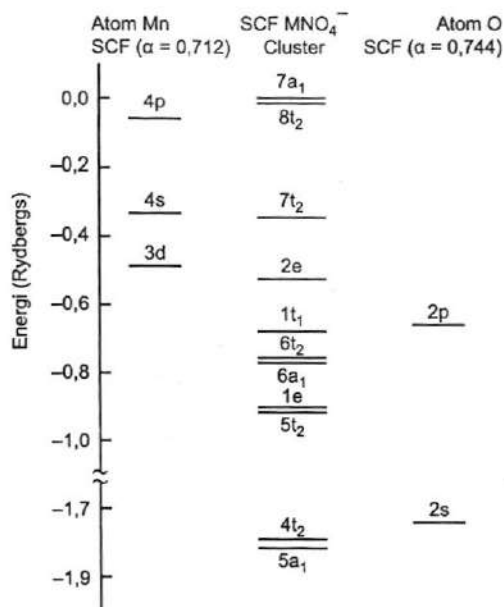


GAMBAR 9.11 Potensial $X\alpha$ "logam timah" untuk ion tetrahedral MnO_4^- menunjukkan nilai α yang digunakan dalam setiap cangkir (sferik) dari timah. Di setiap wilayah sferik, perhitungan numerik satu-pusat SCF Hartree dilakukan dengan pertukaran $X\alpha$ dan seluruh kompleks terkandung dalam daerah pertukaran terluar. Fungsi gelombang yang sesuai pada batas masing-masing untuk mempertahankan nilai tunggal, tertentu, dan fungsi kontinu. Penyesuaian batas-batas menggunakan matematika berkembang untuk hamburan-partikel, maka dinamakan "hamburan partikel ganda." Meskipun metode ini tergantung dengan penggunaan komputer, itu lebih sederhana daripada metode yang digunakan saat ini (2010), tetapi lebih canggih dari teori Bohr. (Dengan izin dari Johnson, K.H. dan Smith, F.S., *Phys. Rev. B.*, 5, 831, 1972. Hak Cipta 1972 oleh American Physical Society.)

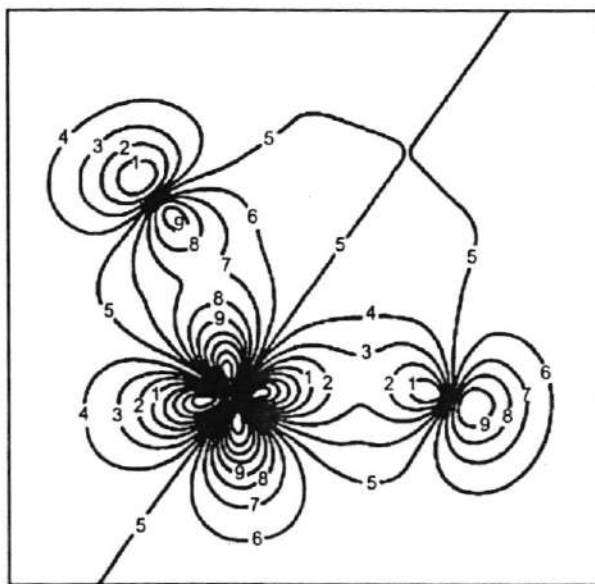
elektron yang sebanding dengan turunan kedua dari fungsi gelombang awan elektron tapi ini semua muncul dari turunan Schrödinger pada tahun 1926. Interaksi Coulomb dapat dievaluasi dengan menggunakan integrasi numerik pada hubungan titik-titik dengan cara yang mirip dengan aturan trapesium untuk integrasi 1D sehingga kita dapat mengerti skema Johnson pada Gambar 9.11. Pencapaian tertinggi dari teknologi pada saat itu adalah bahwa metode ini dapat digunakan selama masalah itu hanya untuk satu atom di pusat sistem koordinat. Inovasi Johnson adalah untuk menggabungkan atom-atom sferik menjadi molekul. Meskipun Anda harus membaca bab-bab selanjutnya dalam mempelajari teori "potensial cetakan timah" dan kontribusi J. C. Slater untuk kimia kuantum, kita menunjukkan hasil disini untuk menawarkan perlakuan yang lebih modern untuk elektron daripada orbital Bohr datar dan mencoba untuk menjelaskan spektrum elektron $KMnO_4$.

Pada tahun 1972, Johnson menggunakan notasi orbital Schrödinger yang pertama kali ditemukan pada tahun 1926 dan yang mungkin sudah Anda kenal dari buku kimia Anda. Pada Gambar 9.12, kita melihat skema energi untuk MnO_4^- dengan tingkat orbital kulit valensi Mn di sebelah kiri dan tingkat orbital untuk O di sebelah kanan. Di tengah, kita melihat tingkat hitungan untuk kompleks tetrahedral MnO_4^- yang lengkap (kulit valensi). Di sini, kita melihat penggunaan label simetri untuk poin grup T_d , deskripsi spasial padat pada objek tetrahedral. Teori poin grup dibahas dalam Bab 18. Penulis ini berada di sebuah konferensi dan hasil ini disajikan (Simposium Kimia Kuantum No 6, 1972, diselenggarakan di Pulau Sanibel, Florida) dan terlepas dari banyak ahli yang hadir, penonton diam saat Gambar 9.13 dan 9.14 yang memperlihatkan kontur orbital elektron pada ikatan O-Mn-O. Pada saat ini, hal tersebut benar-benar menakjubkan.

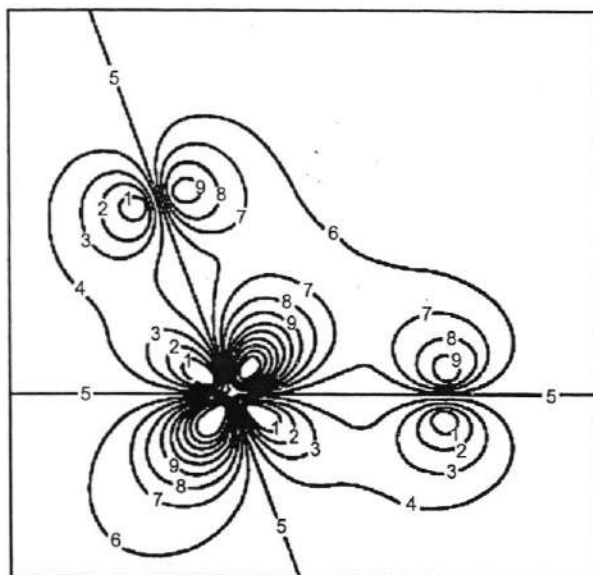
Salah satu perubahan utama dalam interpretasi orbit elektron dari cincin Bohr ke "awan ψ " Schrödinger adalah interpretasi Schrödinger lebih terdelokalisasi. Kunci perbedaan kedua adalah fungsi gelombang harus dalam bentuk kuadrat untuk mendapatkan probabilitas yang tepat seperti $\psi * \psi = \rho$. Daripada membayangkan elektron mengelilingi inti seperti pada model Bohr, penafsiran yang lebih baru adalah elektron sangat ringan dan bergerak sangat cepat sehingga kita semua dapat memperkirakan tentang posisi mereka yang mereka deskripsikan dengan fungsi yang merupakan akar kuadrat dari probabilitas, fungsi gelombang "awan" daripada cincin. Dalam gambar 9.13 dan 9.14, kami memperkenalkan gambaran dari suatu fungsi gelombang dalam bentuk peta kontur. Peta kontur adalah representasi 2D dengan dimensi



GAMBAR 9.12 Skema tingkat energi menunjukkan tingkat valensi atom Mn di sebelah kiri, atom O di sebelah kanan dan hasil perhitungan $X\alpha$ untuk kompleks MnO_4^- di tengah. HOMO adalah $1t_1$ dan LUMO adalah tingkat $2e$ menggunakan label simetri sesuai dengan poin grup tetrahedral (T_d). Perhatikan penggunaan unit energi Rydberg dimenangkan oleh kelompok MIT di bawah naungan J. C. Slater. Sekarang kita akan menggunakan $1 \text{ Rydberg} = 0,5 \text{ Hartrees}$. (Dengan izin dari Johnson, K.H. dan Smith, F.S., *Phys. Rev. B*, 5, 831, 1972. Hak Cipta 1972 oleh American Physical Society.)



GAMBAR 9.13 Peta kontur dari normalisasi "awan orbital" ψ $5t_2$ dari ikatan σ O-Mn-O antara atom Mn dan dua atom O. Nilai-nilai garis kontur adalah $\psi = -0,2$ untuk garis nomor 1 dan $+0,2$ untuk garis nomor 9 dengan penambahan nilai sebesar $0,05$. Itu berarti bahwa garis nomor 5 merupakan bidang acuan dan fungsi gelombang elektron ψ adalah 0. Ini adalah plot ψ , yang bisa bernilai positif atau negatif, tetapi kerapatan elektron $\rho = \psi \cdot \psi$. Ikatannya adalah penambahan dari kemungkinan elektron antara Mn dan O. (Dengan izin dari Johnson, K.H. dan Smith, F.S., *Phys. Rev. B*, 5, 831, 1972. Hak Cipta tahun 1972 oleh American Physical Society.)



GAMBAR 9.14 Peta kontur normalisasi "orbital" ikatan- π 1e untuk sumbu O-Mn-O yang sama. Garis kontur memiliki nilai yang sama antara -0,2 dan 0,2 seperti pada Gambar 9.13. Di sini kita melihat, orbital $2p\pi$ memperluas dari sisi atom O yang tumpang tindih dengan orbital hibrida pada atom Mn. Terdapat perubahan tanda ψ yang menuju kontur 5, tetapi kerapatan elektron semua akan positif sebagai $\psi^*\psi = \rho$. (Dengan izin dari Johnson, K.H. dan Smith, F.S., *Phys. Rev. B.*, 5, 831, 1972. Hak Cipta tahun 1972 oleh American Physical Society).

ketiganya direpresentasikan sebagai garis tertutup untuk menunjukkan kerangka suatu "iris". Peta kontur sering digunakan untuk menunjukkan ketinggian dalam peta tanah. Tidak sampai pada akhir tahun 1960-an dan 1970-an ketika komputer mampu dengan mudah menghitung fungsi tersebut dan membuat gambar. Kesimpulan sederhana dari Gambar 9.13 dan 9.14 bahwa MnO_4^- adalah kompleks anion tetrahedral dan masing-masing dari keempat atom O terhubung ke atom Mn oleh dua ikatan ($\sigma + \pi$) untuk total delapan ikatan. Perkembangan kimia dan fisika antara tahun 1913 dan 1972 dan pada tahun 2010 diuraikan di bab berikutnya. Harap dipahami, meskipun derivasi dalam bab-bab selanjutnya sulit, *penekanannya adalah pada pembelajaran kesimpulan dari derivasi tersebut*, jadi cukup "membaca" derivasi dan memperhatikan hasil dan ini tidak akan sulit sama sekali (perhatikan fakta-fakta eksperimental pada Tabel 9.3) jika kita belajar untuk mencari kesimpulan, ini merupakan "tugas rumah/PR" dengan perhitungan yang membosankan.

TABEL 9.3

Energi Transisi Elektron untuk MnO_4^-

Transisi	Unrelaxed SCF	Setengah Elektron	Percobaan
$1t_1 \rightarrow 2e$	2,1	2,3	2,3
$6t_2 \rightarrow 2e$	3,2	3,3	3,5
$1t_1 \rightarrow 7t_1$	4,5	4,7	4,0
$5t_1 \rightarrow 2e$	5,3	5,3	5,5

Sumber: Johnson, K. H. dan Smith, F.C., *Phys. Rev. B*, 5, 831, 1972.

Kita telah melewati urutan sejarah dari bab ini dengan cepat, karena model Bohr atom tidak dapat memberikan penjelasan tentang spektrum KMnO_4 dan mendorong Anda untuk mengambil semester kedua kimia fisik untuk belajar tentang perkembangan yang lebih modern. Namun, sekarang apa artinya ini relatif terhadap warna ungu dari KMnO_4 ? Salah satu batasan dari metode ini MS-X α adalah bahwa satu-satunya cara Anda bisa mendapatkan nilai yang wajar untuk transisi energi diantara orbital hitungan adalah dengan menggunakan apa yang dikenal sebagai "metode setengah-elektron." Dalam metode itu, kita sadar bahwa jika

Anda menarik sebuah elektron dari keadaan dasar ke orbital teratas, harus ada pengaturan ulang dari tingkat dasar awan orbital. Dengan demikian, setengah elektron ditempatkan ke dalam orbital yang diduduki dan setengahnya lagi ditempatkan di orbit yang lebih tinggi untuk mewakili "transisi" untuk eksitasi elektron. Pada saat itu, hal tersebut dapat diterima karena itu merupakan perhitungan yang mudah dan memberikan hasil yang wajar, tapi jelas merupakan bagian terlemah dari bahasan teoritis. Saat ini, ada cara yang jauh lebih modern untuk mencari energi transisi yang menjelaskan penyusunan kembali elektron lain ketika salah satu elektron ditarik ke tingkat yang lebih tinggi. Tapi di sini adalah imbalannya. Menggunakan perhitungan energi HOMO \rightarrow LUMO sebagai transisi $1t_1 \rightarrow 2e$ kita menemukan bahwa

$$\lambda_{\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}} = \frac{12.398}{2,3 \text{ eV}} = 5390 \text{ \AA} = 539 \text{ nm}$$

Lihat kembali Gambar 9.10. Meskipun 525 nm biasanya dipilih sebagai panjang gelombang yang paling stabil untuk spektrofotometri, jelas bahwa secara keseluruhan, puncak dari absorbansi spektrum sangat dekat dengan 539 nm. Bahkan, 539 nm mungkin lebih dekat dengan energi transisi sejati $\Delta E (1t_1 \rightarrow 2e)$ daripada 525 nm karena bagian energi terendah pada transisi elektron yang luas dimulai di batas merah. Pada saat perhitungan ini disajikan, ini sangat menarik dan akhirnya memudahkan banyak peneliti untuk terus mengembangkan ide $X\alpha$ yang sekarang digunakan, yaitu teori kerapatan fungsional (*Density Functional Theory* (DFT)) modern. Jenis perhitungan ini, meskipun berupa sebuah perkiraan, juga mendorong pengembangan lebih lanjut dari gagasan bahwa pertukaran elektron-elektron dapat diukur dengan fungsi lebih murni. Saat ini, mayoritas kimia kuantum modern meminta beberapa bentuk perhitungan parametrik untuk pertukaran elektron-elektron dalam program DFT, meskipun ada model saingan yang mencoba untuk menghindari setiap parameter. Dalam Bab 17, kita membahas fakta bahwa potensial pertukaran DFT yang terbaik bahkan masih menggunakan beberapa bentuk analisis "Pertukaran Hartree-Fock." Masalah tentang bagaimana untuk menunjukkan pertukaran elektron-elektron antara partikel yang tak dapat dibedakan belum sepenuhnya terpecahkan pada tahun 2010 dan penelitian terus mencari formula yang tepat.

PRINSIP UMUM SPEKTROSKOPI

Kami berharap beberapa poin yang dibuat mengenai spektroskopi ini terbilang pelajaran singkat. Ini telah menjadi pandangan "yang luas" terhadap spektroskopi yang menggunakan sebagian besar matematika sederhana pada atom H Bohr, sehingga kita dapat mempertimbangkan beberapa jenis spektroskopi yang mungkin merupakan kesempatan yang hanya didapat dalam pelajaran satu-semester. Topik spektroskopi dalam bab terakhir dari teks ini akan lebih tepat, tetapi memerlukan dasar matematika yang lebih rinci.

1. Spektroskopi melibatkan pengukuran radiasi elektromagnetik yang diserap atau dipancarkan atom dan molekul diantara tingkat energi tertentu dan dapat ditandai dengan panjang gelombang atau frekuensi. Energi cahaya sebanding dengan frekuensi, $\epsilon = h\nu$, dan momentum sudut terkuantisasi sebagai ($mvr = n\hbar$).
2. Model Bohr atom H diperoleh untuk mendapatkan dua rumus utama:

$$E(n,Z) = - \left(\frac{Z}{n} \right)^2 (13,6057 \text{ eV})$$

dan

$$r(n,Z) = \left(\frac{n^2}{Z} \right) (0,5291772 \text{ \AA})$$

3. Satuan volt elektron dari energi dan jumlah bilangan gelombang ditemui dalam pengantar singkat untuk spektroskopi. Sebuah survei dari satuan yang digunakan dalam spektroskopi disajikan sebagai persiapan untuk studi lebih lanjut. Rumus berguna $\Delta E \text{ (eV)} = \frac{12,398}{\lambda(\text{\AA})}$ diperoleh

4. Kami mencatat beberapa rincian dalam sirkuit elektron dasar dan difraksi radiasi elektromagnetik. LiF disebut sebagai kristal yang digunakan sebagai perangkat difraksi sinar-x.
5. Contoh yang ditampilkan di sini terutama berdasarkan pada penerapan model Bohr pada atom untuk spektrum atom H dan XRF. Model Bohr hanya berlaku untuk sistem dengan elektron tunggal yang berputar pada ion positif tunggal. Model ini dapat digunakan untuk sistem dengan lebih dari satu elektron untuk mengolah kulit elektron terluar yang mengitari ion terdalam berbentuk sferik dengan muatan nuklir efektif yang bukan bilangan bulat. Hal tersebut diperlukan dalam menentukan koefisien serapan molar $\epsilon(\lambda)$ untuk memahami spektrum elektron molekul dan hukum Lambert-Beer yang digambarkan untuk larutan KMnO_4 .
6. Konsep seperti eksitasi, emisi, bilangan kuantum, dan elektron volt semuanya telah diperkenalkan dalam kerangka aljabar sederhana, sehingga di bab berikutnya kita bisa fokus pada fenomena kuantum dengan konsep yang familiar dan unit yang sudah dipelajari.
7. Contoh dari reagen spektrofotometri KMnO_4 yang sangat berguna dianalisis menggunakan ide-ide yang akan disajikan dalam bab-bab selanjutnya dari teks ini untuk mengilustrasikan konsep orbital elektron sebagai "awan" bukan sebagai cincin Bohr dan ilustrasi yang diberikan untuk perhitungan awal yang sangat baik dari absorbansi elektron KMnO_4 .

SOAL-SOAL

- 9.1 Diketahui potensi ionisasi atom Li adalah 5,391719 eV, hitung muatan inti efektif (Z_{eff}) yang dialami oleh elektron terluar 2s menggunakan model Bohr. Gunakan nilai Z_{eff} untuk menghitung jari-jari Bohr dari orbital 2s.
- 9.2 Diketahui potensi ionisasi dari atom Na adalah 5,139076 eV, hitung muatan inti efektif (Z_{eff}) yang dialami oleh elektron terluar 3s menggunakan model Bohr. Gunakan nilai Z_{eff} untuk menghitung jari-jari Bohr dari orbital 3s.
- 9.3 Diketahui potensi ionisasi dari atom K adalah 4,3406633 eV, hitung muatan inti efektif (Z_{eff}) yang dialami oleh elektron terluar 4s menggunakan model Bohr. Gunakan nilai Z_{eff} untuk menghitung jari-jari Bohr dari orbital 4s.
- 9.4 Diketahui potensi ionisasi dari atom Rb adalah 4,177128 eV, hitung muatan inti efektif (Z_{eff}) yang dialami oleh elektron terluar 5s menggunakan model Bohr. Gunakan nilai Z_{eff} untuk menghitung jari-jari Bohr dari orbital 5s.
- 9.5 Hitunglah jari-jari Bohr dan energi atom H untuk $n = 1, 2, 3, 4$.
- 9.6 Hitung energi dan jari-jari orbit $n = 1$ untuk H, He^+ , Li^{2+} , Fe^{25+} dan U^{91+} .
- 9.7 Hitung transisi energi ($n = 1$) ke ($n = 2$) dari atom H dalam elektron volt, bilangan gelombang, panjang gelombang, dan frekuensi.
- 9.8 Buat tabel kecil dari nilai K_{α} dari Tabel 9.1, nilai K_{α} (calc) dan nilai koreksi K_{α}^* (calc) bersama dengan nilai $\lambda_{K_{\alpha}}$ dari nilai eksperimental dan nilai hitung dari energi K_{α}^* (calc) untuk elemen berikut: B, Na, Cl, Fe, dan Ag.
- 9.9 Perkirakan absorbansi (A) dari KMnO_4 pada 525 nm pada kurva 2 dari Gambar 9.10 untuk menghitung konsentrasi larutan.
- 9.10 Asumsikan bahwa LiF menunjukkan difraksi Bragg orde pertama pada sudut $29,6^\circ$ untuk sinar-x 6,23 keV. Gunakan hukum Bragg untuk menghitung nilai " d " dari data ini. Perlu diingat bahwa meskipun LiF memiliki struktur kristal kubik, ada sedikit kemungkinan jarak yang berbaris dalam kristal bila dilihat dari berbagai sudut tapi apa yang dimaksud dengan " d " pada refleksi Bragg?

KEPUSTAKAAN

- Beckhoff, B., B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, Dordrecht, the Netherland, 2006.

- Bertin, E. P., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Kluwer Academic/Plenum Publisher.
- Buhrke, V. E., R. Jenkins, and D. K. Smith, *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for XRF and XRD Analysis*, Wiley, New York, 1998.
- Jenkins, R., *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Edisi ke-2, Wiley, Chichester, 1999
- Jenkins, R. and J. L. De Vries, *Practical X-Ray Spectrometry*, Springer-Verlag, New York, 1973.
- Jenkins, R., R. W. Gould, and D. Gedcke, *Quantitative X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, New York, 1981.
- Van Grieken, R. E. and A. A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Edisi 2, Vol. 29, Marcel Dekker Inc, New York, 2002.
- X-Ray fluorescence, http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_flourescence.

REFERENSI

1. Becker, B. J., Celestial Spectroscopy: Making reality fit the myth, *Science*, **301**, 1332 (2003).
2. Balmer, J. J., Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs, *Ann. Der Physik und Chemie*, **25**, 80 (1885) [as translated and published by H. A. Boorse and L. Motz in *The World of the Atom*, Vol 1, Basic Books, New York, 1966; augmented by C. Giunta].
3. Jackson, J. D., *Classical Electrodynamics*, Edisi 1, John Wiley & Sons Inc., New York, 1962, Tabel 2, halaman 618.
4. Wehr, M. R. and J. A. Richards, *Physics of the Atom*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc, reading MA, 1960, halaman 73.
5. Thomsen, V., Spectrometers for elemental spectrochemical analysis, Bagian II: X-Ray fluorescence spectrometers, *Spectroscopy*, **25**(1), 46 (2010).
6. Mosely, H. G. J., The high frequency spectra of the elements, *Phil. Mag.*, 1024 (1913).
7. Bryndol, S., B. Y. Danon, and R. Block, X-ray imaging with parametric X-ray (PXR) from a lithium fluoride (LiF) crystal, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A*, **560**, 589 (2006).
8. Kalbus, G. E., V. T. Lieu, and L. H. Kalbus, A Spectrophotometric study of the permanganate-oxalate reaction, *J. Chem. Ed.*, **81**, 100 (2004).
9. Johnson, K. H. and F. C. Smith, Chemical bonding of a molecular transition metal ion in a crystalline environment, *Phys. Rev. B*, **5**, 831 (1972).

10 Percobaan Awal pada Fisika Kuantum

PENDAHULUAN

Kami berusaha untuk memperkenalkan prinsip kuantisasi dalam Bab 9 sebagai penyempurna dari pelajaran satu semester. Namun demikian, kita telah melewatkan beberapa kejadian menarik dalam sejarah Ilmu pengetahuan diantara tahun 1900 dan 1913 ketika Bohr menemukan energi terkuantisasi atom H. Pertama-tama, kita ingin mempelajari rumus turunan Planck tahun 1901 untuk radiasi benda hitam [1]. Banyak buku teks yang hanya menunjukkan kurva, menulis $\epsilon = h\nu$, dan seterusnya. Sebagai mahasiswa, penulis ini menemukan bahwa penjelasan terbatas yang sangat mengecewakan karena kuantisasi energi merupakan konsep yang fundamental. Bahkan di antara buku teks tentang mekanika kuantum, kita khawatir bahwa hanya satu yang melakukan perlakuan lengkap yang akan digunakan dalam matematika [2] tetapi pelengkap dengan sebuah narasi yang kita temukan, akan membantu para mahasiswa selama bertahun-tahun. Kemudian pada tahun 1905, Albert Einstein (1879–1955), salah satu ilmuwan yang paling berpengaruh sepanjang masa, memberikan penjelasan tentang efek fotolistrik [3] dan untuk itu dia menerima Hadiah Nobel pada tahun 1921. Bahkan dengan mengurangi daftar topik penting, kita perlu juga membahas percobaan Davisson-Germer [4]. Efek fotolistrik memperkenalkan suatu gagasan bahwa gelombang cahaya dapat bertindak sebagai partikel sedangkan eksperimen Davisson-Germer menunjukkan bahwa partikel dapat bertindak seperti gelombang dan mengonfirmasi persamaan De Broglie [5]. Namun demikian, Anda bisa yakin bahwa hal itu tidak akan sesulit yang mungkin sudah Anda perkirakan dan jika Anda dapat menyerap makna hanya dengan tiga percobaan utama tersebut, Anda sudah mampu memahami istilah mekanika kuantum! Meskipun perkembangan sejarah kita lambat, sekarang kita sudah berada di tahun 2010 dan bagaimanapun juga, kita telah berada pada abad dua puluh satu!

HUKUM STEFAN-BOLTZMANN: KAITAN ANTARA PANAS DAN CAHAYA— BAGIAN I

Kami tidak ingin Anda melupakan ilmu termodinamika yang Anda pelajari dalam bab-bab sebelumnya tetapi secara historis memang sudah terjadi pergeseran ilmu terhadap gagasan energi kuantisasi pada tahun 1900. Terdapat pemahaman tentang hubungan antara panas dan cahaya sebelum akhir tahun 1800-an, tetapi salah satu eksperimen/perlakuan kuantitatif awal, dilakukan oleh Boltzmann dan mentor doktrornya Jozef Stefan (1835–1893), seorang ahli fisika Austria dan penasehat tesis PhD Ludwig Boltzmann. Sebelum konsep kuantisasi, terdapat argumen tentang termodinamika di alam. Ingat lagi persamaan HUGA pada termodinamika dan bentuk hukum pertama untuk sistem tertutup sebagai $dU = TdS - PdV$ dan persamaan untuk energi bebas Helmholtz $dA = -SdT - PdV$. Menyamakan derivat kedua $\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ yang akan sangat berguna di sini dan menghasilkan $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$. Fakta lain yang dibutuhkan melebihi level dari buku teks ini sebagai hubungan yang terbentuk dari teori elektromagnetik Maxwell yang memiliki "tekanan elektromagnetik" yang lemah $P = \frac{\rho}{3}$, yang sering dibahas dalam ilmu Astronomi berhubungan dengan cahaya yang kuat dari bintang-bintang. Tekanan lemah ini dapat diperkirakan dengan persamaan Maxwell untuk gelombang elektromagnetik tetapi pengukurannya menjadi sulit oleh pemanasan gas termal bahkan dalam vakum parsial. Radiometer Crookes umum (<http://www.strangeapparatus.com/>

Crooke_s_Radiometer.html) benar-benar bekerja melalui pemanasan termal dari udara di sekitar baling-baling kincir kecil yang terkena cahaya kuat dalam suatu vakum parsial. Namun demikian, pada tahun 1933, Bell dan Green [6] mengembangkan percobaan sebelumnya dan berhasil mengukur tekanan kecil ini untuk memutar beberapa baling-baling kecil (piringan kaca) yang digantung oleh penyaring kuarsa halus dalam ruang vakum 10^{-6} mmHg. Mahasiswa kimia harus senang bahwa persamaan HUGA yang sudah kita pelajari sebelumnya juga penting dalam ilmu astronomi. Didukung juga bahwa ada tekanan yang terkait dengan kepadatan radiasi $\rho(T)$, yang merupakan fungsi dari temperatur absolut. Lalu kita memiliki $\rho(T) = \frac{U}{V}$

sehingga $U = \rho(T)V$ jadi energi adalah densitas energi per satuan volume dikalikan volume dan $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \rho$

Kemudian, ketika kita mengemukakan tekanan hanya dalam satu dari tiga dimensi, $P = \frac{\rho}{3}$, kita mendapat $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3} \frac{d\rho}{dT}$. Sekarang persamaan energi menjadi $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ sehingga

$\Rightarrow \rho(T) = \frac{T}{3} \left(\frac{d\rho(T)}{dT}\right) - \frac{\rho(T)}{3}$. Dengan pengaturan ulang kita mendapatkan $\frac{4\rho(T)}{T} = \frac{d\rho(T)}{dT}$ dan selanjutnya

$\int \frac{4dT}{T} = \int \frac{d\rho(T)}{\rho(T)} \Rightarrow 4 \ln T + C = \ln \rho(T)$. Hal ini dapat dimasukkan dalam bentuk akhir dengan menggunakan pengukuran eksperimental konstanta untuk menemukan bahwa $\alpha = \text{anti In } (C) \cong 7,5657 \times 10^{-16} \text{ (J/m}^3 \text{K}^4)$ dan bahwa

$$\rho(T) = \alpha T^4$$

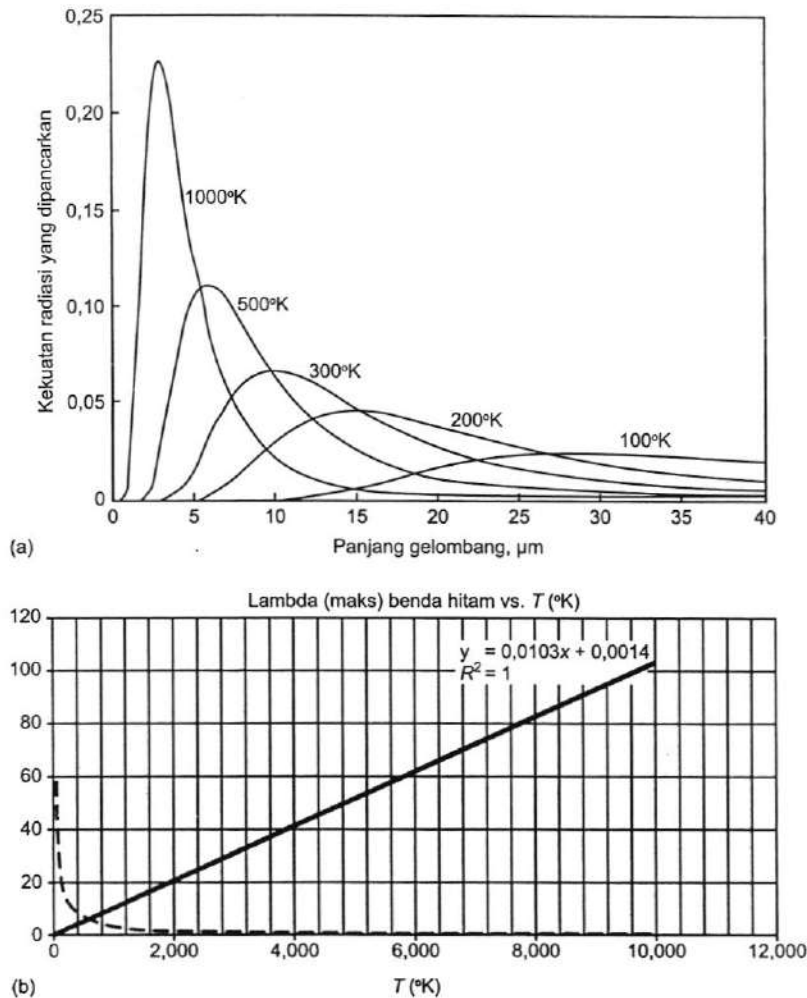
Pernyataan ini digunakan oleh para astronom untuk memperkirakan suhu bintang, dan kemudian di bab ini kita akan menanyakan apakah teori Planck sesuai dengan hubungan makroskopik ini.

Kita telah menunjukkan Hukum Stefan-Boltzmann untuk menandakan batas antara termodinamika makroskopik dan cara baru yang revolusioner dalam membayangkan energi dalam istilah kuantisasi.

RADIASI BENDA HITAM: TERKAIT PANAS DAN CAHAYA—BAGIAN II

Kita sekarang akan menunjukkan rincian mengenai salah satu kemajuan yang paling penting dalam ilmu pengetahuan pada awal abad kedua puluh dan kita akan memberikan semua rincian sehingga Anda menghargai bahwa tidak ada filsafat "ruang-goyangan (wobble-room)" di sekitar kesimpulan yang tak dapat dielakkan dari kuantisasi energi. Derivasi ini terbagi dalam dua bagian. Bagian pertama yaitu dengan menghitung berapa banyak gelombang yang dapat disesuaikan dalam volume kubus yang rumit, tapi benar. Bagian hitungan-gelombang dari masalah tersebut hanya memerlukan latihan untuk membandingkan persamaan akhir dengan data eksperimen. Bagian kedua dari derivasi adalah konsep revolusioner tetapi secara matematika jauh lebih sederhana dan hanya melibatkan penjumlahan deret geometrik. Meskipun bagian "hitungan mode" dari derivasi sangat penting, mahasiswa harus merenungkan secara mendalam penjumlahan dari serangkaian diskrit untuk mendapatkan energi rata-rata tiap mode! Langkah kedua sangat mudah dipelajari dan benar-benar merupakan bagian penting dari pendidikan sains.

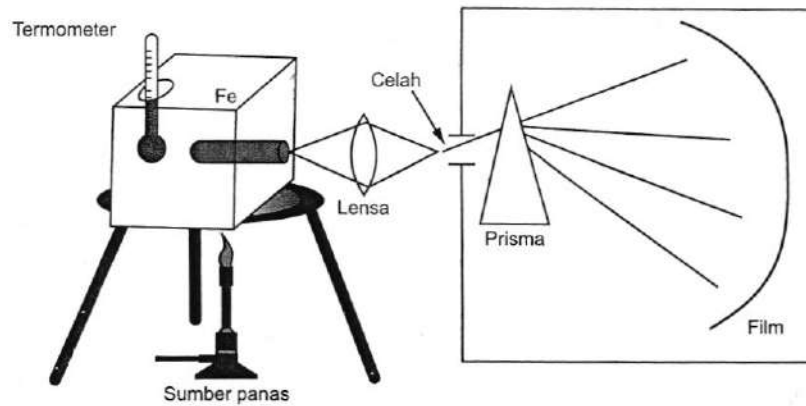
Salah satu misteri yang belum terpecahkan pada akhir tahun 1800-an adalah pemahaman tentang spektrum radiasi benda hitam. Idealnya, sebuah benda hitam merupakan kesetimbangan termal antara penyerapan dan pemancaran radiasi, karena itu akan muncul "hitam." Benda hitam yang sebenarnya dapat diperkirakan dengan sebuah kotak dengan lubang jarum karena cahaya yang memasuki lubang akan diserap tapi cahaya yang keluar merupakan karakteristik temperatur interior dan spektrumnya tidak tergantung pada bahan yang digunakan pada kotak. Kami mengusulkan skema yang sangat kasar seperti pada Gambar 10.1 untuk menjelaskan arti masalah. Pengalaman umum mengajarkan kita bahwa benda panas dapat menyemburkan warna yang berubah dari merah menjadi oranye lalu menjadi kuning dan putih dengan kenaikan suhu. Pada prinsipnya, pengukuran yang hati-hati dapat dibuat dari spektrum suatu objek dengan menggunakan elemen



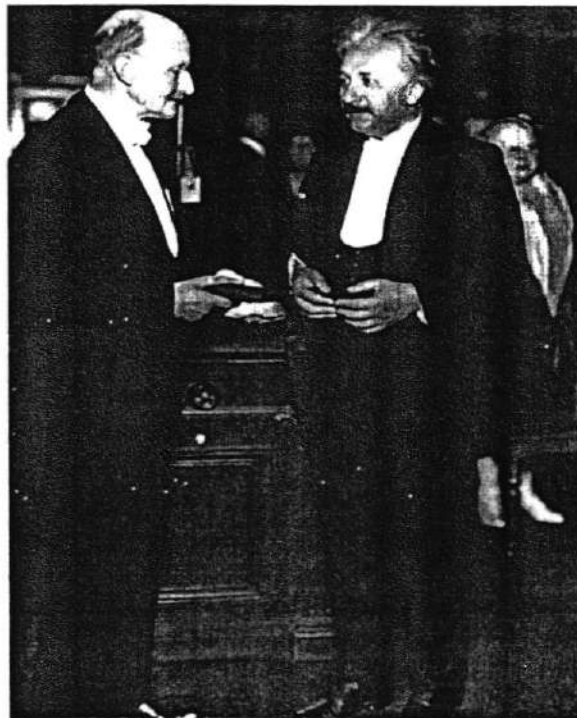
GAMBAR 10.1 (a) Kekuatan radiasi yang dipancarkan oleh benda hitam pada berbagai temperatur menggambarkan Hukum Wein (b) Lambda (maks) benda hitam pada μm (10^{-6} m) pada temperatur yang berbeda (garis putus-putus) jelas menunjukkan pergeseran maksimum intensitas terhadap warna biru (panjang gelombang lebih pendek) dengan kenaikan temperatur. Pergeseran panjang gelombang maksimum ditunjukkan pada (b). Garis lurus yang solid memiliki frekuensi $10^{13}/\text{s}$ dari radiasi benda hitam maksimum. Sementara kurva halus pada (a) menunjukkan suatu tren, garis lurus dari frekuensi maksimum dengan suhu yang sangat bagus pada $R^2 = 1$, dan garis putus-putus relatif tinggi dari maxima. (Data dari Lide, DR, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Edisi ke-90., CRC Press, Boca Raton, FL, 2010, hlm 10-243. dengan izin.)

dispersi seperti sebuah prisma atau kisi-kisi dan merekam cahaya yang tersebar pada film atau perangkat elektronik yang lebih modern (Gambar 10.2). Karena keberhasilan persamaan Maxwell dan percobaan Hertz tersebut, maka terdapat hawa keyakinan pada kalangan ahli fisika bahwa semua persamaan tersedia untuk menjelaskan spektrum benda hitam. Jika Anda membaca beberapa sejarah periode ini pada Science di Internet, Anda akan lebih menghargai rabaan mental terkait sifat cahaya. Perlakuan Rayleigh-Jeans terkait masalah ini dilaksanakan dari tahun 1900–1905 oleh ilmuwan Inggris dan mungkin diawasi pada tahun 1901 oleh Max Planck (1858–1947), seorang ilmuwan Jerman yang kemudian menerima Hadiah Nobel terhadap karyanya pada tahun 1918 (Gambar 10.3).

Terkait dengan pengantar persamaan termodinamika dari hukum Stefan-Boltzmann, kita tahu bahwa Max Planck telah menjadi profesor fisika sejak tahun 1889 khusus dalam termodinamika. Ada sejarah yang sangat menarik dari penemuan Planck yang bisa dilihat di Internet pada http://www.daviddarling.info/ensyklopedia/Q/quantum_theory_origins.html. Faktanya, ketertarikan Planck awalnya terkait dengan persamaan yang berusaha dia temukan hubungan antara entropi Boltzmann dengan hukum Wein.



GAMBAR 10.2 Skema pengukuran radiasi benda hitam dari sumber panas.



GAMBAR 10.3 Max Planck (1858–1947) adalah seorang ahli fisika Jerman yang memecahkan masalah kurva radiasi benda hitam dengan mengasumsikan energi terkuantisasi sebagai dasar dari teori kuantum. Ia dianggap sebagai salah satu ilmuwan terkemuka pada abad kedua puluh dan banyak lembaga penelitian di Jerman menjadi terkenal karenanya. Ia menerima Penghargaan Nobel dalam Fisika 1918 atas karyanya. Kita telah menyebutkan bahwa Albert Einstein memberikan kepercayaan pada interpretasi kuantisasi Planck dan di sini Planck menghadiahkan medali emas Planck kepada Albert Einstein pada tahun 1929.

Hukum Wien itu sederhana bahwa warna pada benda panas berubah akibat pengaruh suhu dan Planck mengembangkan persamaan terkuantisasi untuk menjelaskan hukum Wien. "Hukum" Wien merupakan pengamatan empiris dan Planck mencoba untuk menempatkan pada pondasi yang kokoh, meskipun Planck menyoroiti masalah ini dari pendekatan termodinamika. Hukum Wien berkaitan dengan panjang gelombang pada maksimum spektrum terhadap temperatur sebagai [7]

$$\lambda_{\max} T = 2,90 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

Rumus Rayleigh-Jeans untuk kurva radiasi benda hitam ternyata gagal diterapkan untuk panjang gelombang pendek dan frekuensi tinggi tetapi Planck mungkin termotivasi oleh ketertarikannya pada "hukum"

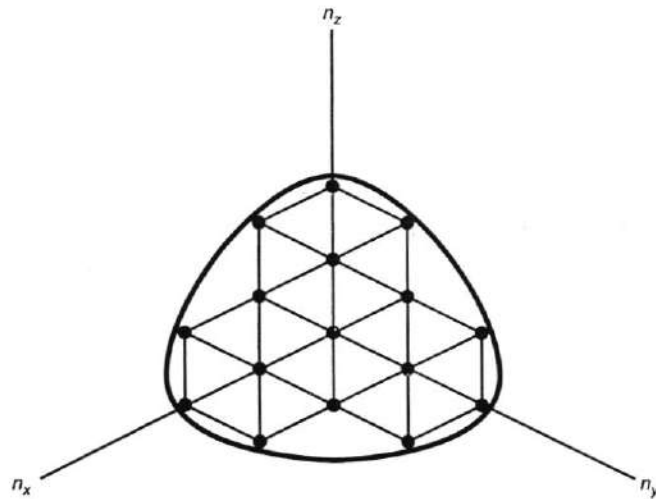
empiris Wien. Pada waktu itu, Plank percaya bahwa akan ada banyak osilator diskrit kecil di kubus logam seperti seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10.2 dan osilator tersebut akan memancarkan cahaya sebagai fungsi temperatur sehingga kita akan mengikuti derivasi klasik Rayleigh-Jeans sampai titik tertentu. Asumsi dimensi blok adalah $L \times L \times L = V$. Meskipun kita tertarik terutama dalam gelombang internal di blok, kita juga harus memiliki "lubang pengamatan (observation hole)", dan juga kita perlu mendiskusikan gelombang cahaya hanya di lubang/rongga tetapi kita menduga gelombang merupakan bagian dari apa yang terjadi di dalam keseluruhan blok dan melanjutkannya ke seberang lubang interior. Itu adalah titik kunci karena Planck mengasumsikan osilator di dinding rongga pengamatan tersebut diatur oleh gelombang. Kita akan melihat bahwa Planck menyimpulkan suatu hal yang nyata tepat pada spektrum radiasi benda hitam tetapi Planck tidak memercayai dirinya sendiri selama beberapa tahun dan lain-lain yang menganggapnya sebagai sejenis parameter akibat penggunaan h sebagai konstan yang dapat disesuaikan.

Sebuah penemuan penting terjadi di sini pada tahun 1905, Einstein [2] menyita perhatian pada ide dari gelombang radiasi terkuantisasi "dalam rongga", yang sekarang disebut sebagai "foton." Ini adalah konsep yang sangat sulit tetapi mungkin kita dapat menyatakan bahwa jika dinding rongga memancarkan cahaya, maka cahaya yang diamati dalam lubang sama dengan cahaya yang dipancarkan. Kemudian jika gelombang dilibatkan, asumsikan bahwa hanya bilangan bulat dari panjang gelombang dapat disesuaikan ke dalam setiap dimensi dan gelombang akan bergerak terus-menerus di sepanjang blok dan melewati lubang pengamatan (orang akan memahami bahwa secara otomatis memperlihatkan bilangan bulat dalam bentuk derivasi!) kita memiliki $\left(\frac{L}{\lambda}\right) = n$. Kalikan dengan 2π sehingga kita memperoleh $2\pi \left(\frac{L}{\lambda}\right) = n2\pi = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)L$. Kita bisa mendefinisikan karakteristik lain dari suatu gelombang yang disebut "bilangan gelombang" sebagai $k_x = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)$ sehingga kita mendapatkan $k_x L = n2\pi$ dan ini akan diterapkan di masing-masing sumbu (x, y, z).

Dengan demikian, kita memiliki tiga nilai untuk tiga dimensi $k_x L_x = n_x 2\pi$, $k_y L_y = n_y 2\pi$, dan $k_z L_z = n_z 2\pi$. Namun, kita tahu dari kaca mata polarisasi bahwa cahaya dapat dipolarisasi dalam dua sumbu ortogonal terhadap arah propagasi sehingga setiap polarisasi yang kebetulan menjadi beberapa kombinasi dari dua kemungkinan polarisasi dan kita harus mengalikan jumlah kemungkinan gelombang dengan angka 2 nantinya. Sekarang kita tahu bahwa skema kita untuk menghitung jumlah gelombang dalam (L_x, L_y, L_z) sangat tergantung pada tiga rangkaian nilai sebagai (n_x, n_y, n_z) termasuk degenerasi (untuk kubus) seperti $(1, 2, 3)$, $(2, 1, 3)$, $(3, 1, 2)$, dan lain-lain. Jadi kita memerlukan suatu skema hitung yang akan mampu menangani degenerasi ini serta nilai-nilai tinggi dari indeks (n_x, n_y, n_z) . Karena kita tahu nilai n akan menjadi sangat tinggi untuk kebanyakan dari kemungkinan gelombang, kita perlu representasi "papan skor" dan metode yang sangat pintar seperti yang ditampilkan [2] pada (Gambar 10.4). Hubungan papan skor ini mirip dengan papan skor di suatu stadion. Papan skor bukanlah suatu permainan tetapi hal itu berkaitan dengan permainan! Di sini kita memahami bahwa nilai n semakin lebih besar dan lebih besar yang kita dapat definisikan dari variabel lain $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ sebagai kuadrat dari vektor radius pada "ruang- n " dan kita perhatikan bahwa nilai n dapat menjadi negatif sehingga kemungkinan nilai dari ruang- n yang lebih buruk membentuk permukaan yang cenderung seperti permukaan bola.

Dengan demikian jumlah mode dapat ditulis sebagai (# mode) = $2 (4\pi)n^2 dn$. Kemudian kita menggunakan $k = \frac{2\pi n}{L}$ untuk menemukan $dn = \frac{Ldk}{2\pi}$ dan kita juga menemukan bahwa jumlah node per satuan volume adalah $\left(\frac{n}{V}\right) = 8\pi \left(\frac{kL}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{L}{2\pi}\right) \frac{dk}{L^3} = \frac{k^2 dk}{\pi^2}$. Akhirnya kita konversi kembali menggunakan $c = \lambda v$ dan $dk = \frac{2\pi}{c} dv$ untuk mendapatkan $\left(\frac{n}{V}\right) = \frac{k^2 dk}{2\pi} = \left(\frac{1}{\pi^2}\right) \left(\frac{2\pi v}{c}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{c}\right) dv = \frac{8\pi v^2 dv}{c^3}$.

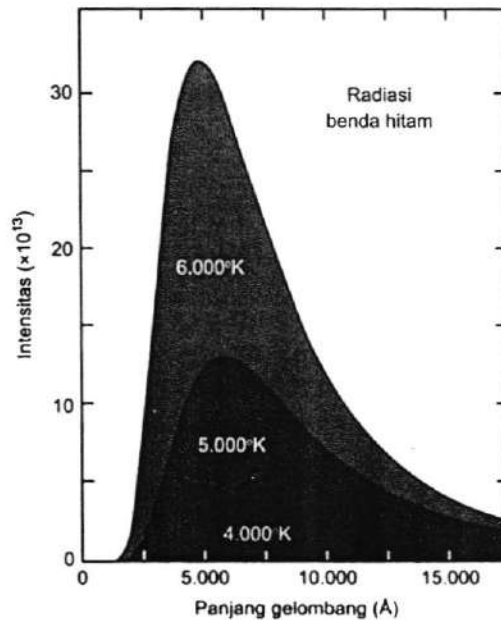
Meskipun ini merupakan cara yang agak rumit untuk menghitung semua node dalam volume tertentu, tetapi hal ini telah diperiksa berulang kali dan kami memberitahu Anda "cara yang benar" dibandingkan hanya membuat suatu pernyataan. Bagaimanapun juga, tugas yang sulit ini memiliki balasan. Pada akhir tahun 1800-an, pengaruh Boltzmann akan memprediksi suatu energi rata-rata tiap



GAMBAR 10.4 Suatu "papan skor" untuk menghitung mode energi pada suatu radiasi benda hitam.

mode dari $(k_B T)$ untuk setiap "mode" karena energi tersebut disebabkan dari beberapa jenis osilator. Osilator pada hakikatnya memiliki $2\left(\frac{k_B T}{2}\right) = k_B T$ untuk kinetik gabungan dan derajat kebebasan yang potensial yang tidak dapat dipisahkan, sehingga jumlah mode tiap volume harus dikalikan dengan $k_B T$. Singkatnya, setelah skema yang melelahkan tetapi dengan perhitungan yang benar, kita memperoleh rumus Rayleigh-Jeans sebagai $\left(\frac{n}{V}\right) = \rho(\nu) d\nu$ (Gambar 10.5). Dengan demikian kita memiliki

$$\text{Rayleigh-Jeans} \Rightarrow \rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi k_B T \nu^2 d\nu}{c^3}$$



GAMBAR 10.5 Kurva radiasi Planck pada tiga suhu menunjukkan peningkatan intensitas seiring dengan suhu. Seseorang dapat melihat sedikit pergeseran dari puncak menuju warna biru pada suhu yang meningkat dan sudah dikenal saat objek panas memancarkan cahaya merah, oranye, kuning, dan putih saat kenaikan suhu. (Dari Prof. Mike Guidry, Universitas Tennessee di Knoxville Departemen Fisika yang diterapkan juga pada kursus Astronomi 162. <http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/radiation.html>, dengan izin.)

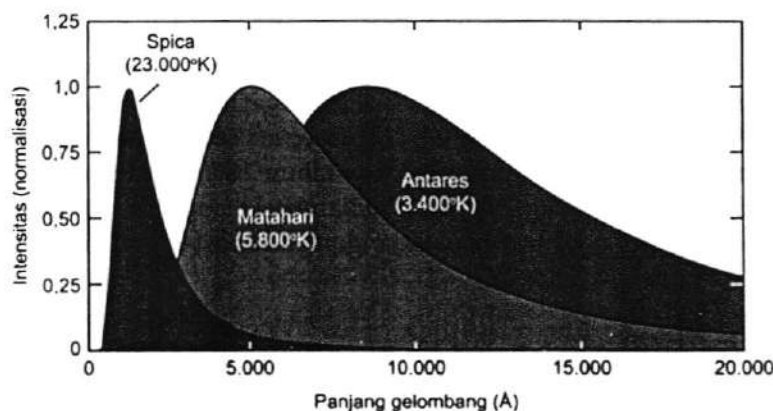
Anda akan mudah memahami bahwa frekuensi meningkat sebagai ν^2 dalam kisaran sinar ultraviolet dan sinar-x, "densitas dari pernyataan" $\left(\frac{n}{V}\right) = \rho$ akan meningkat menjadi ∞ berlawanan dengan data eksperimental! Kita juga harus mengingatkan pembaca terhadap suatu dilema yang menarik disini. Pahami, karena $c = \lambda\nu$, maka $d\nu = \frac{-c d\lambda}{\lambda^2}$. Karena persetujuan dalam memplot grafik adalah untuk menunjukkan sumbu x yang meningkat ke sebelah kanan, kita sepakat untuk saling menyembunyikan tanda jika kita memplot grafik pada istilah ν atau λ dan kita memiliki $\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi k_B T \nu^2 d\nu}{c^3}$ menggunakan frekuensi atau $\rho(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \left(\frac{-c}{\lambda^2}\right) d\lambda = -\frac{8\pi k_B T d\lambda}{\lambda^4}$ saat menggunakan panjang gelombang. Bagaimanapun, saat salah satu gelombang menuju ke panjang gelombang yang lebih pendek ($\lambda \rightarrow 0$) densitas muatan masih menyimpang ke ∞ sehingga rumus Rayleigh-Jeans menyimpang baik frekuensi atau bentuk panjang gelombang! Kita melakukan skema penghitungan rumit secara rinci sehingga Anda akan tahu perhitungan ini benar dan tidak menjadi masalah. Rayleigh dan Jeans bergantung pada energi rata-rata tiap mode

sebagai $\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^\infty \epsilon e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon}{\int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon} = \frac{(k_B T)^2}{(k_B T)^2} = k_B T$ dan kita telah menggunakan $0! = 1$ dan teman lama kita di bagian

Pendahuluan sebagai $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$. Tentunya kita tidak berpikir bahwa persamaan Boltzmann tidak benar?

Pada tahun 1901, Max Planck merenungkan dilema ini dan mencoba asumsi yang revolusioner. Mungkin masalahnya adalah dalam menggunakan $\int_0^\infty d\epsilon$ yang mengasumsikan energi merupakan variabel halus yang kontinu? Atau, mungkin energi bukanlah variabel halus yang kontinu? Jadi Planck mencoba menggunakan Σ daripada $\int d\epsilon$. Tanda integral adalah bentuk penambahan secara kontinu tetapi jika energi berbentuk potongan kecil, quanta, maka mungkin Anda harus menggunakan penjumlahan diskrit pada muatan. Seseorang dapat mengajukan pertanyaan, apakah selai kacang halus benar-benar berminyak atau hanya beberapa versi halus dari selai kacang potongan besar. Pemeriksaan akhir menunjukkan bahwa selai kacang halus hanya berupa potongan kecil dari kacang tanah dalam basis minyak! Jadi Planck menganggap energi

rata-rata dari potongan "kuantum" yang berbeda (Gambar 10.6). $\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^\infty (n\epsilon) e^{-\frac{n\epsilon}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-\frac{n\epsilon}{k_B T}}} = \frac{\sum_{n=0}^\infty (n\epsilon) x^n}{\sum_{n=0}^\infty x^n}$ dan kita



GAMBAR 10.6 radiasi benda hitam yang ternormalisasi untuk tiga bintang dengan menggunakan persamaan Stefan-Boltzmann untuk memperkirakan suhu bintang. (Dari Prof Mike Guidry dari University of Tennessee di Knoxville Departemen Fisika seperti yang digunakan dalam kursus Astronomi 162. <http://csep10.phys.utk.edu/iastr162/lect/light/radiation.html>, atas izin.)

telah menggunakan analogi sebelumnya pada tingkat rata-rata mahasiswa di kelas untuk memastikan bahwa kita telah membagi hasil yang kita rata-ratakan dengan jumlah siswa di kelas, "normalisasi" berat rata-rata.

Hal ini akan membantu kita untuk menyederhanakan penjumlahan jika kita mendefinisikan $x \equiv \left(e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\right)$ dan perhatikan bahwa Planck mendefinisikan energi diskrit sebagai $E = \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon \dots$. Anda dapat mengingat kembali seri geometris dari kalkulus? Misalkan $f(x) = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots$. Untuk $x < 1$.

$$\begin{aligned} f(x) &= 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots \\ -[xf(x) &= x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + \dots] \\ \hline (1-x)f(x) &= 1 \end{aligned}$$

Selama $x < 1$, kita bisa menggunakan cara ini untuk mencari jumlah $f(x) = \frac{1}{(1-x)}$. Selanjutnya, kita

dapat menghitung turunan dari $f(x)$ sebagai $\frac{df(x)}{dx} = \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{1-x} \right] = \frac{-(-1)}{(1-x)^2} = 1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + 5x^4 + \dots$, tapi

ingat kembali $\sum_{n=0}^{\infty} (n\epsilon)x^n = \epsilon x + 2\epsilon x^2 + 3\epsilon x^3 + 4\epsilon x^4 + \dots = (\epsilon x)(1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + \dots)$ dan ini berarti bahwa

$$\bar{\epsilon} = \frac{[\epsilon x / (1-x)^2]}{[1/(1-x)]} = \frac{(\epsilon x)}{(1-x)} = \frac{\epsilon e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\right)} \quad \text{dalam bentuk tertutup! Selanjutnya, Planck membuat}$$

asumsi yang sangat terkenal berdasarkan hipotesis Maxwell tahun 1865 bahwa cahaya merupakan gelombang elektromagnetik dan Hertz tahun 1886 melakukan percobaan bahwa gelombang radio dapat ditransmisikan dan difraksikan. Planck mengusulkan bahwa energi cahaya sebanding dengan frekuensi, $\epsilon = h\nu$. Perhatikan bahwa pada saat itu Planck tidak mengetahui h dan pada kenyataannya idenya sangat revolusioner (berupa potongan energi!) bahwa satu kritikan dari perhitungannya adalah dia harus menyesuaikan nilai h dengan memilih nilai yang sesuai dengan data. Bahkan jika Anda memeriksa tanggal, Jeans mempublikasikan karya tambahan pada tahun 1905 menggunakan rumus Rayleigh-Jeans setelah karya Planck pada tahun 1901. Jadi sekarang kita siap untuk hasil yang menakjubkan dari asumsi Planck tentang energi terkuantisasi.

$$\text{Planck} \Rightarrow \rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \left[\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right] d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)}$$

Sangat skeptis mengkritik h sebagai parameter yang sesuai, tapi ketika Planck memilih $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s, dia mampu untuk menyesuaikan eksperimental untuk data eksperimental yang pada dasarnya tepat! Salah satu kritikus utama adalah Wilhelm Ostwald (1853-1932), seorang ahli kimia fisik Jerman, yang tidak menerima teori atom dan percaya bahwa energi adalah kontinu/berkelanjutan. Meskipun Planck juga skeptis tentang eksistensi atom, ia harus menyesuaikan pemikirannya ketika persamaannya menghasilkan ketepatan untuk eksperimen berdasarkan kuantisasi. Pada tahun 1909, Ostwald dianugerahi Hadiah Nobel untuk karyanya tentang katalisis. Dari pembahasan singkat ini, Anda dapat memahami bahwa bahkan prediksi KMTG Boltzmann pada tahun 1866 tentang atom gas kecil tidak diterima secara luas. Istilah "katakstrop ultraviolet" hanya digunakan setelahnya oleh Paulus Ehrenfest pada tahun 1911 dan Planck sangat termotivasi oleh pergeseran puncak panjang gelombang dengan suhu karena latar belakangnya ilmu tentang termodinamika. Perhatikan kesesuaian panjang gelombang yang panjang pada fungsi Rayleigh-Jeans dengan eksperimen, apakah rumus Planck memenuhi kondisi ini?

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right) = \lim_{\nu \rightarrow 0} \left[\frac{h}{\frac{h\nu}{k_B T} e^{\frac{h\nu}{k_B T}}} \right] = k_B T \quad \text{dan kita telah menggunakan aturan L'Hopital untuk batasan. Hal itu}$$

menakjubkan untuk batas frekuensi rendah tapi bagaimana batas frekuensi tinggi? Ingat pada Bab 0, $e^x = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots$ dan e^x akan mendominasi kekuatan bilangan bulat dari x^n karena e^x memiliki kekuatan dalam setiap seri x dan energi yang lebih tinggi untuk setiap kekuatan tunggal yang dihasilkan oleh x^n .

Dengan demikian kita memiliki $\lim_{v \rightarrow \infty} \left(\frac{hv}{e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1} \right) = \left(\frac{\infty}{e^{\infty}} \right) = 0$. Jadi hal yang menakjubkan tentang persamaan energi rata-rata Planck ini adalah energi akan menuju ke nol pada akhir frekuensi tinggi dan membentuk garis lurus mendekati kurva eksperimental pada akhir frekuensi rendah! Kami telah menuruti pada kesabaran Anda pada rasa bosan terhadap derivasi karena itu nyata! *Energi dapat dihitung!* Satu konfirmasi tambahan yang menakjubkan adalah bahwa kita dapat mengintegrasikan rumus Planck pada seluruh frekuensi untuk memperoleh kekuatan pancaran total untuk membandingkan hukum Stefan-Boltzmann

$$\int_0^{\infty} \rho(v) dv = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{v^3 dv}{\left(e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1 \right)} = \left(\frac{8\pi h}{c^3} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)}$$

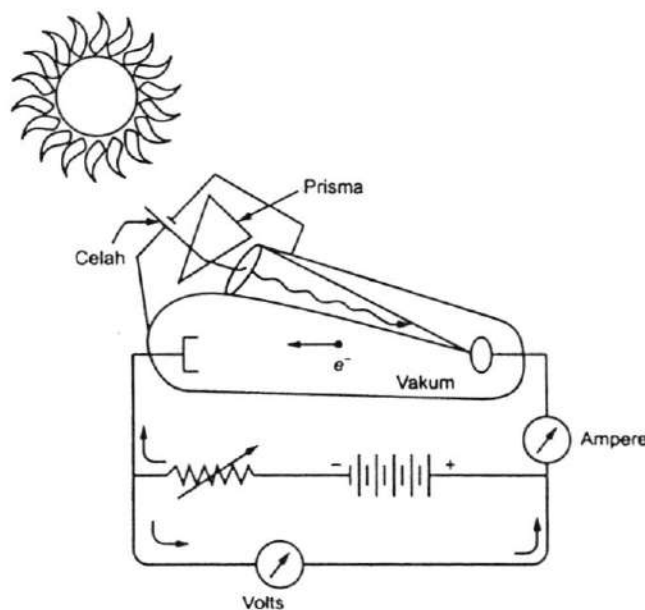
dengan mensubstitusikan $x = \frac{hv}{k_B T}$.

Meskipun demikian, hal ini melibatkan integral yang sangat sulit, yang dapat diselesaikan dengan teknik ekspansi dan integrasi masa ke masa tetapi ini mudah ditemukan dalam tabel integral sebagai $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)} = \frac{\pi^4}{15}$.

Dengan demikian kita dapat memperoleh $\int_0^{\infty} \rho(v) dv = \left(\frac{8\pi h}{c^3} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \left(\frac{\pi^4}{15} \right) = \left(\frac{8\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^3} \right) T^4 = \alpha T^4$, yang sesuai dengan percobaan!

EFEK FOTOLISTRIK

Sekali lagi kita meminta strategi untuk tidak membahas semua penemuan yang menakjubkan pada awal tahun 1900-an, tetapi berfokus pada fakta-fakta "penting." Beberapa biografi Albert Einstein mengungkapkan bahwa mungkin dia menjadi penyokong terkemuka dari gagasan atom kecil di alam, sependapat dengan Boltzmann. Sepanjang tahun 1800-an, ada sejumlah percobaan yang menunjukkan bahwa cahaya dapat mendorong elektron keluar dari permukaan logam. Hal aneh tentang efek tersebut adalah bahwa fenomena itu seperti tergantung pada panjang gelombang/warna cahaya dan tidak bergantung pada intensitas cahayanya. Pada Gambar 10.7, kita menunjukkan suatu skema dari ruang evakuasi dan rangkaian arus searah sederhana yang digunakan untuk mengukur elektron yang mengalir melalui vakum dari permukaan logam ke pengumpulan elektroda.



GAMBAR 10.7 Skema pengukuran efek fotolistrik. Perhatikan polaritas berlawanan dari bagian potensi berhenti pada sirkuit.

Sirkuit juga meliputi baterai untuk sumber tegangan dan resistor variabel untuk mengatur tegangan keluaran baterai, tetapi perhatikan dengan seksama polaritas baterai berlawanan dengan polaritas tabung foto! Susunan ini disebut "potensial-berlawanan" (bucking potential) dan susunan ini menentang arus aliran dari tabung foto karena tegangan dikontrol oleh resistor variabel (potongan kecil dari simbol baterai memiliki plat negatif, potongan besar memiliki plat positif). Dengan asumsi sumber cahaya putih, celah dan prisma dapat digunakan untuk memilih warna cahaya. Hal tersebut menyebabkan tampilan berhenti selama warna mencapai batas pada merah. Penelitian ini dirancang dengan menggunakan potensi-berlawanan yang sesuai untuk melihat tegangan pada voltmeter di bagian bawah rangkaian yang akan menghentikan pembacaan arus aliran pada ammeter. Serangkaian tegangan yang berhenti dapat diukur dan terkait dengan panjang gelombang atau frekuensi cahaya tapi itu bukan efek utama. Pada tahun 1905, Einstein [3] menerbitkan sebuah makalah yang sangat penting untuk menjelaskan makna utama tentang data eksperimen dengan menunjukkan kode merah sebagai frekuensi titik potong merah setelah percobaan tidak lagi dilakukan.

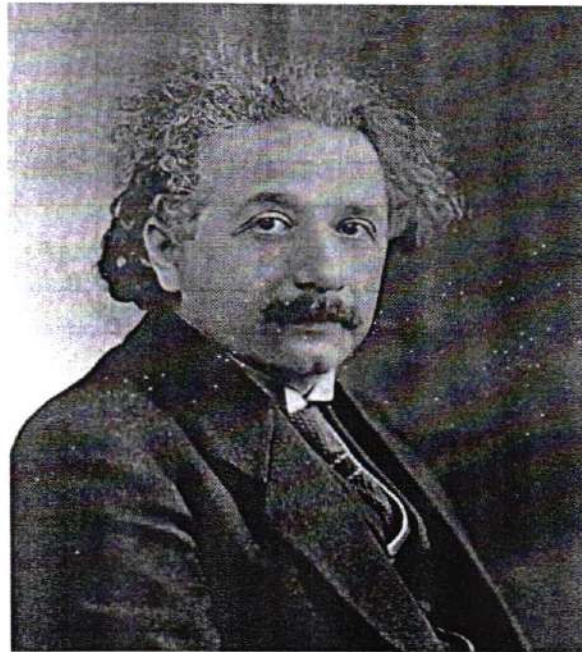
Einstein menyatakan bahwa energi cahaya digunakan untuk mendorong elektron keluar dari permukaan logam dan energinya diubah menjadi energi kinetik dari elektron yang dilepaskan. Perhatikan percobaan ini tergantung pada kemampuan untuk menghasilkan vakum di dalam tabung atau elektron dengan mudah akan bertabrakan dengan molekul gas dan mungkin akan membentuk anion. Kesimpulan brilliant Einstein adalah frekuensi warna merah yang tampilan foto sekarang menjadi nol, tidak peduli apakah potensi yang berlawanan mewakili energi yang diperoleh untuk memindahkan elektron dari logam dan ia menyebutnya sebagai Fungsi Kerja (W_f) (Gambar 10.8). Meskipun tidak digunakan dalam persamaan dasar, harus diketahui bahwa Einstein menyatakan bahwa potongan energi cahaya adalah partikel tersendiri yang disebut "foton." Hal ini memulai suatu diskusi panjang pada Science yang disebut "dualitas partikel-gelombang" tentang bagaimana gelombang elektromagnetik klasik Maxwell bisa dikuantisasi. Jawaban terbaik adalah bahwa terdapat "sinyal paket gelombang" yang berpusat pada frekuensi tertentu dengan perbedaan yang sangat kecil dalam frekuensi utama tetapi ilmu matematika yang lebih (analisis Fourier) akan dibutuhkan untuk menjelaskan pernyataan ini. Pertama kita bisa memplot "potensial berhenti" dari tegangan yang berlawanan yang menghentikan aliran fotoelektron pada serangkaian panjang gelombang yang dikonversi ke frekuensi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10.9 untuk logam natrium. Hal ini jelas terlihat dari grafik bahwa akan muncul tampilan foto nol di ν_0 pada 2,3591 eV dan pada kemiringan 0,4134 eV/ 10^{14} Hz, tetapi garisnya berhenti di sebelah kiri dari 2,3591 eV pada $5,7043 \times 10^{14}$ Hz atau $\lambda = 5256 \text{ \AA}$. Plot terhadap frekuensi ini berarti kita bisa menyamakan energi kinetik dari elektron yang bergerak pada (Tabel 10.1)

$$\frac{mV^2}{2} = C(\nu - \nu_0).$$

Seseorang mungkin bertanya apa itu konstanta C ? Einstein kemudian menggunakan konstanta proporsionalitas Planck dan menyamakan total energi dari foton cahaya yang masuk ke energi kinetik dan energi untuk memindahkan elektron keluar dari logam, "fungsi kerja" W_f

$$E = h\nu = W_f + \frac{mV^2}{2} \text{ atau } \frac{mV^2}{2} = h\nu - W_f = h(\nu - \nu_0) = C(\nu - \nu_0) \text{ dan jadi } C = h!$$

Mengingat data hanya dapat diandalkan untuk milivolt terdekat (0,001 eV), kita dapat mengkonversi kemiringan pada satuan joule sebagai $h \equiv (0,4134 \text{ eV}/10^{14} \text{ Hz}) (1,60217653 \times 10^{-19} \text{ J / eV}) = 6,6234 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Hal ini sangat menarik, tapi mungkin kita juga harus memplot potensial berhenti yang terbatas versus frekuensi ν_0 pada sejumlah logam untuk melihat apakah memiliki ketergantungan linier. Kita menggunakan nilai W_f dari CRC Handbook [8], yang hanya memberikan tiga angka penting bagi nilai-nilai dalam eV sehingga kita menggunakan formula yang paling tepat untuk mengonversi nilai ν_0 sebagai usaha mendapatkan nilai yang lebih tepat untuk h . Hal ini sekali lagi jelas bahwa kesesuaian linearnya sangat baik tetapi kemiringannya sedikit berbeda pada 0,4136 (eV/ 10^{14} Hz) yang mengarah pada $h = 6,626602128 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, yang harus dibulatkan menjadi $h = 6,627 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

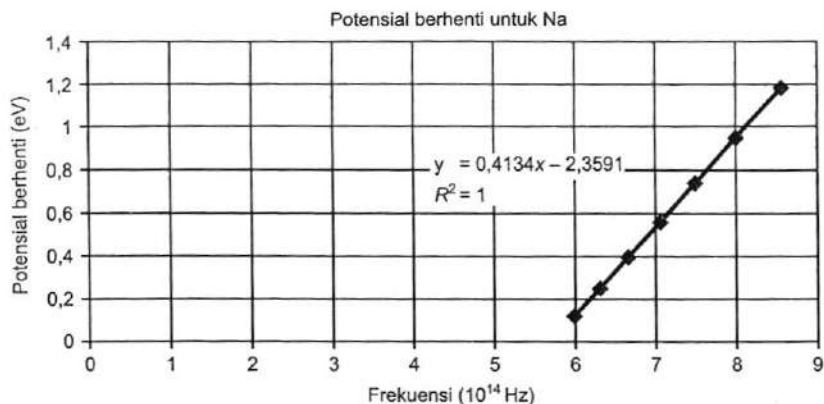


GAMBAR 10.8 Albert Einstein (1879–1955) adalah seorang fisikawan Jerman yang penelitiannya sangat berpengaruh dibandingkan ilmuwan lain setelah Isaac Newton. Kesibukannya di atas kertas dimulai tahun 1905 tentang efek fotolistrik, gerak Brown, relativitas khusus dan kesetaraan energi-massa ($E = mc^2$, $m = E/c^2$) sehingga menobatkan dirinya sebagai ilmuwan terkemuka pada zamannya. Pada tahun 1911, perhitungannya menggunakan teori relativitas yang meramalkan bahwa cahaya dari bintang yang jauh akan dibelokkan oleh gravitasi matahari, kemudian teori ini dikonfirmasi oleh Sir Arthur Eddington pada tahun 1919 menggunakan gerhana matahari. Efek aneh lainnya yang berhubungan dengan dilatasi waktu baru-baru ini telah dikonfirmasi selama percobaan di penerbangan ruang angkasa. Einstein menerima Penghargaan Nobel Fisika tahun 1921 untuk karyanya dalam menafsirkan efek fotolistrik karena teori relativitas khususnya tidak dapat dipahami dengan baik. Dia juga menerima Medali Copley dari Royal Society pada tahun 1925, Medali Emas dari Royal Astronomical Society pada tahun 1926, dan Medali Benjamin Franklin dari Institut Franklin pada tahun 1936, serta Medali Emas Max Planck dari Jerman Physical Society pada tahun 1929 yang ditunjukkan pada Gambar 10.3. Einstein pindah ke Amerika Serikat pada tahun 1933 ketika Adolf Hitler menjadi Kanselir di Jerman dan mengambil posisi di Institute for Advance Study di Princeton di mana dia tinggal sampai kematiannya pada usia 76 tahun di tahun 1955. Pada tahun 1939, dia mengirim surat kepada Presiden Franklin Roosevelt dari Amerika Serikat yang memperingatkan akan bahaya Jerman dalam mengembangkan bom atom, dan Proyek Manhattan AS memenangkan lomba untuk membangun senjata atom di bawah kepemimpinan Robert Oppenheimer, sedangkan upaya Jerman di bawah Werner Heisenberg mengalami kemunduran karena serangan Partisan di Norwegia dan pemboman Industri Jerman oleh sekutu.

Seorang mahasiswa akan menyadari terdapat faktor h yang termasuk dalam rumus yang digunakan sebagai

λ (angstrom) = $\frac{12398,4}{\Delta E \text{ (eV)}}$ sehingga Gambar 10.10 bukan menjadi suatu kejutan, tetapi kemiringan pada

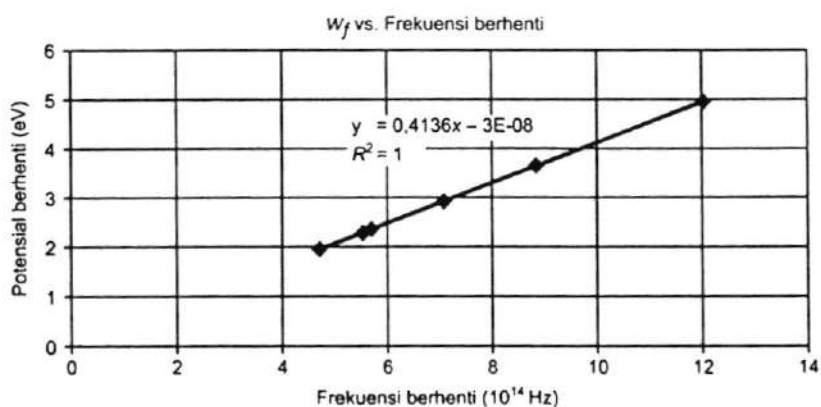
Gambar 10.9 menakutkan! Itu adalah pengukuran langsung pada $\epsilon = h\nu$! Nilai terbaru h adalah $6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ sehingga efek fotolistrik memberikan nilai h secara grafis dalam jumlah angka penting (3) dari data eV! Tunggu dulu, bukankah nilai Planck harus digunakan untuk “memalsukan” spektrum benda hitamnya? Banyak pujian yang harus diberikan kepada Einstein untuk interpretasinya tentang efek fotolistrik dan memperkuat karya Planck. Bahkan, Albert Einstein juga menerima Hadiah Nobel untuk pekerjaan ini pada tahun 1921 (sebagai cadangan), sebenarnya pada tahun 1922, tetapi Nobel ini diberikan pada tahun 1923. Meskipun konsep foton ini dapat digabung dengan gelombang elektromagnetik klasik, kita harus mengakui bahwa Einstein juga memikirkan efek fotolistrik dalam istilah potongan energi cahaya terkuantisasi. Kami telah memilih percobaan ini sebagai salah satu topik “penting” karena mengkonfirmasi hipotesis Planck dan memberikan cara langsung untuk mengukur nilai h .



GAMBAR 10.9 Potensial berhenti untuk fotoelektron dari natrium versus frekuensi cahaya yang tereksitasi (foton). Nilai modern dari fungsi kerja natrium 2,36 eV. (Dari Lide, DR Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Edisi ke-90., CRC Press, Boca Raton, FL, 2009–2010, hlm 12–121.)

TABEL 10.1
Fungsi Kerja Logam Terpilih versus Nilai Fotolistrik ν_0

Elemen	W_f (eV)	λ_0 (Å)	ν_0 (10^{14} Hz)
Cs	1,95	6358,15	4,715087
K	2,29	5414,15	5,537204
Na	2,36	5253,56	5,706464
Li	2,93	4231,54	7,084720
Mg	3,66	3387,54	8,849855
Be	4,98	2489,64	12,041606



GAMBAR 10.10 Fungsi kerja versus frekuensi berhenti untuk logam golongan I dan II yang terpilih.

GELOMBANG MATERI DE BROGLIE

Kita sekarang sampai pada konsep misterius yang pertama diajukan oleh Pangeran Louis De Broglie pada tahun 1923. Kira-kira, di sini terdapat alasan De Broglie (Gambar 10.11).

$$c = \lambda\nu, \text{ Hertz 1888, } E = h\nu, \text{ Planck 1901, } E = mc^2, \text{ Einstein 1905 [9]}$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = mc^2 \Rightarrow \lambda_{\text{light}} = \left(\frac{h}{mc} \right)_{\text{light}} \Rightarrow \lambda_{\text{matter?}} = \left(\frac{h}{mv} \right)_{\text{matter?}}, \text{ De Broglie 1923 [6]}$$

Masalah dengan interpretasi gagasan “gelombang materi (*matter waves*)” ini adalah bahwa gelombang harus menunjukkan difraksi yang tidak biasa diamati secara makroskopik. Pertimbangkan peluru senapan tertentu seberat 4,2 g yang bergerak pada kecepatan 965 m/detik. Panjang gelombang materi De Broglie untuk peluru akan menjadi $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62609 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(0,0042 \text{ kg})(965 \text{ m/s})} \cong 1,635 \times 10^{-34} \left[\frac{\text{kg}(\text{m/s})^2\text{s}}{\text{kg}\cdot\text{m/s}} \right] = 1,635 \times 10^{-34} \text{ m}$ yang lebih kecil daripada teknik pengukuran yang tersedia! Di sisi lain, pertimbangkan panjang gelombang De Broglie dari sebuah elektron dengan energi 5 eV sebagai keadaan yang khas dalam molekul.

$$E = \frac{mV^2}{2} \Rightarrow V \Rightarrow \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2(5,0 \text{ eV})(1,60217653 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{9,1093826 \times 10^{-31} \text{ kg}}} = 1,36205154 \times 10^6 \text{ m/s}$$



GAMBAR 10.11 Louis-Victor Pierre Raymond De Broglie (1892-1987) adalah seorang ilmuwan Perancis yang menulis tesis PhD yang revolusioner pada tahun 1924 yang membentuk dasar tentang mekanika gelombang Schrödinger pada tahun 1926. De Broglie dianugerahi Penghargaan Nobel dalam bidang Fisika pada tahun 1929. Dia juga menerima Medali Poincare Henri pada tahun 1929 dan Penghargaan Albert I dari Monaco pada tahun 1932. De Broglie pernah menjadi pegawai pada Angkatan Darat Perancis selama Perang Dunia I dan ditempatkan di fasilitas radio Menara Eiffel dan telah mempelajari gelombang radio dan beberapa makalah relativitas Einstein. Setelah perang, dia terdaftar di program doktor di Universitas Paris dan menulis makalah revolusioner pada tahun 1923 [6], yang merupakan dasar untuk tesis PhD-nya pada tahun 1924. Namun, tidak ada profesor yang memahami idenya, dan tesisnya sempat ditolak, hingga Ketua Departemen Fisika, Prof. Pierre Langevin, mengirim tesis ke Einstein yang menyetujuinya dan De Broglie dianugerahi PhD untuk karyanya. Sebenarnya, pekerjaan itu didasarkan pada teori relativitas khusus Einstein dan kami mengingatkan para pembaca bahwa apa yang disebut “mekanika gelombang nonrelativitas” didasarkan pada prinsip relativitas.

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6,62609 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(9,1093826 \times 10^{-31} \text{ kg})(1,36205154 \times 10^6 \text{ m/s})} = 5,4847606 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Atau tentang $\lambda \cong 5,485 \times 10^{-8} \text{ cm} = 5,485 \text{ \AA}$, yang sebanding dengan ukuran suatu molekul. Dengan demikian, mekanika gelombang tidak dapat digunakan untuk perhitungan makroskopik tapi penting untuk perhitungan molekul!

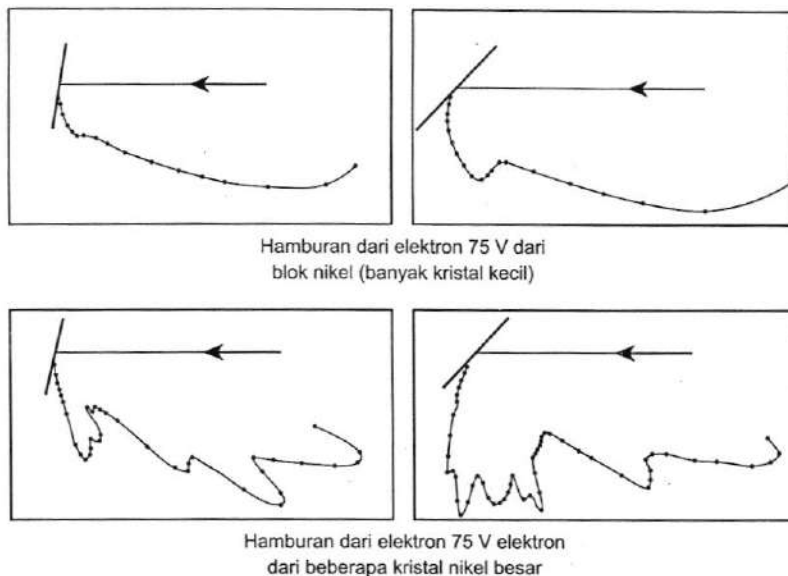
PERCOBAAN DAVISSON-GERMER

Berdasarkan makalah de Broglie tahun 1923 [5], sejumlah ahli eksperimental mencoba untuk memverifikasi sifat gelombang partikel. Suatu kelompok di Laboratorium Bell merancang percobaan untuk menguji gagasan De Broglie dengan menggunakan elektron energi rendah. Beberapa makalah diterbitkan tapi yang paling detail, muncul pada tahun 1927 oleh Davisson dan Germer [10]. Clinton Davisson (1881-1958) dianugerahi Nobel untuk karyanya pada tahun 1937. Percobaan awal terdiri dari hamburan berkas sinar elektron dengan energi rendah yang seragam di berbagai sudut pada blok kecil platinum dan nikel. Percobaan ini hanya memberikan pola sudut yang luas dan tidak mengikuti persamaan De Broglie.

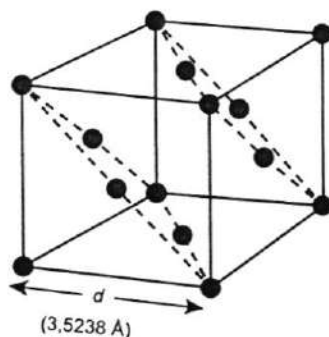
Pada tahun 1925, terjadi kecelakaan di laboratorium Bell, kontainer udara cair meledak dan memecahkan penutup kaca ruang eksperimen tempat blok kecil nikel dibombardir oleh suatu berkas elektron dalam ruang hampa. Ketika udara bergerak menuju ruang eksperimen, lapisan oksida terbentuk pada permukaan blok nikel, yang bersifat sangat panas akibat dampak elektron tersebut. Itu merupakan kecelakaan tiba-tiba karena setelah perbaikan dilakukan, blok harus dipanaskan pada waktu yang lama di bawah vakum untuk menguapkan lapisan oksida. Suatu pemanas listrik di bawah blok menyebabkan suhu blok mendekati titik leleh nikel dalam vakum kemungkinan selama satu bulan atau lebih. Pada akhirnya, nikel polikristalin memiliki daerah luas dari nikel kristal mengeras yang terlihat jelas. Ketika percobaan berkas elektron dimulai kembali, pola sudut dari elektron yang tersebar menunjukkan puncak tajam dan sekitar 30 puncak bertugas untuk memencar ke berbagai bidang dari permukaan-kubik pusat (face-centered cubic)(fcc) kristal nikel. Jika anda menggambar suatu struktur fcc seperti pada Gambar 10.10, Anda dapat melihat bahwa Anda dapat mengiris melalui kisi-kisi dengan beberapa cara, dan sumbu $\{1,1,1\}$ terbentuk melalui sudut (a, a, a) yang berlawanan dengan $(0, 0, 0)$ dan a merupakan dimensi sel unit. Banyak sumbu dapat didefinisikan dalam istilah dimensi sel unit seperti $\{1, 1, 1\}$, $\{1, 1, 0\}$, dan $\{1, 0, 0\}$ yang indeksnya mengacu pada dimensi (x, y, z) . Dalam makalahnya, Davisson dan Germer mengatakan bahwa mereka berorientasi pada permukaan kristal Ni yang tegak lurus terhadap sumbu $\{1, 1, 1\}$ seperti pada Gambar 10.12 dan tampaknya menggunakan jarak antara sumbu pada $2,18 \text{ \AA}$. Nilai modern dari struktur fcc nikel menunjukkan parameter a menjadi $3,5238 \text{ \AA}$ [11], dan rumus untuk jarak antara sumbu $\{1, 1, 1\}$ adalah

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{3,5238 \text{ \AA}}{\sqrt{1+1+1}} = 2,03447 \text{ \AA}$$

Nilai modern dari unit sel Ni (fcc) membentuk sudut gelombang yang terdifraksi sedikit lebih tinggi dari kesimpulannya 50° tetapi ada ketidakpastian yang terkait dengan sudut permukaan pada berkas elektron dan apakah seluruh permukaan tersebut murni $\{1, 1, 1\}$ (Gambar 10.13). Sudut yg biasa didapatkan sesuai dengan keseluruhan pola dari puncak hamburan yang ditunjukkan pada makalah mereka. Banyak dari puncak hamburan berhubungan dengan pola hamburan sinar-x yang memperkuat analogi gelombang! Perhatikan mereka secara khusus menyatakan bahwa mereka menggunakan $n\lambda = 1d \sin(\theta)$, yang masuk akal sesuai dengan diagram yang ditunjukkan pada Gambar 10.14 dengan berkas sinar yang tegak lurus dibandingkan dengan persamaan kejadian yang menyimpang $n\lambda = 2d \sin(\theta)$.



Gambar 10.12 Penemuan Davisson-Germer setelah penguatan kristal Ni. (Dicitak ulang dengan izin Davisson, C. dan Germer, L. H., *Phys. Rev.*, 30, 705, 1927. Hak Cipta 1927 oleh American Physical Society.)

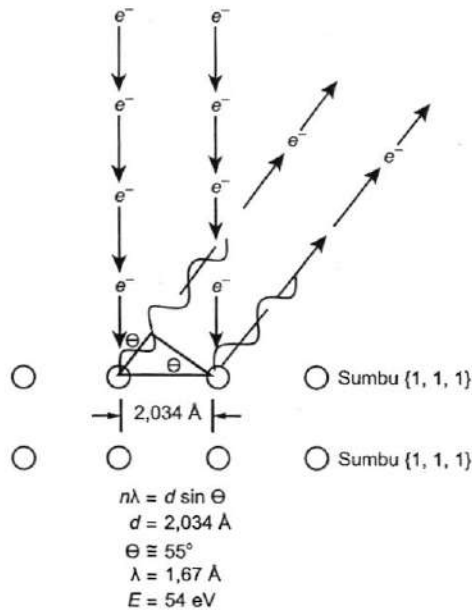


Gambar 10.13 Unit sel Ni (fcc) menunjukkan sumbu (1, 1, 1).

Puncak hamburan yang paling menonjol terjadi pada elektron 54 eV dan diamati pada sudut sekitar 50°-55° dari berkas yang masuk, yang tegak lurus terhadap permukaan logam. Ini adalah orientasi yang berbeda dari sudut Bragg yang umum dengan sudut datang sama dengan sudut refleksi tetapi ketika fase gelombang tepat untuk penguatan seperti difraksi dapat terjadi dengan menggunakan persamaan $n\lambda = 1d \sin(\theta)$ bukan $n\lambda = 2d \sin(\theta)$.

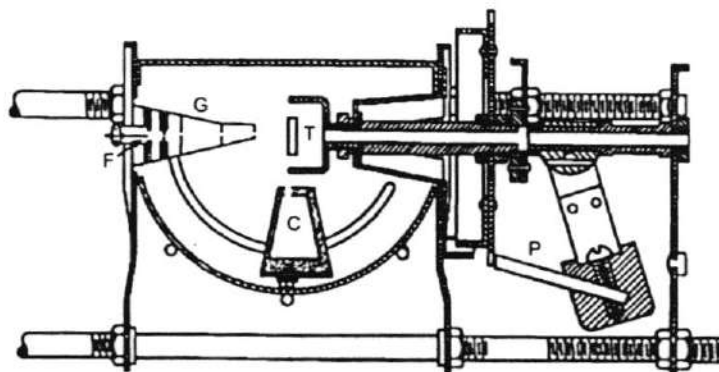
$$E = \frac{mV^2}{2} = 54 \text{ eV} \text{ maka } V = \sqrt{\frac{2(54 \text{ eV})(1,60217653 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{9,1093826 \times 10^{-31} \text{ kg}}} = 4,358354871 \times 10^6 \text{ m/s} .$$

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(9,1093826 \times 10^{-31} \text{ kg})(4,358354871 \times 10^6 \text{ m/s})} = 1,668954288 \times 10^{-10} \text{ m}$$

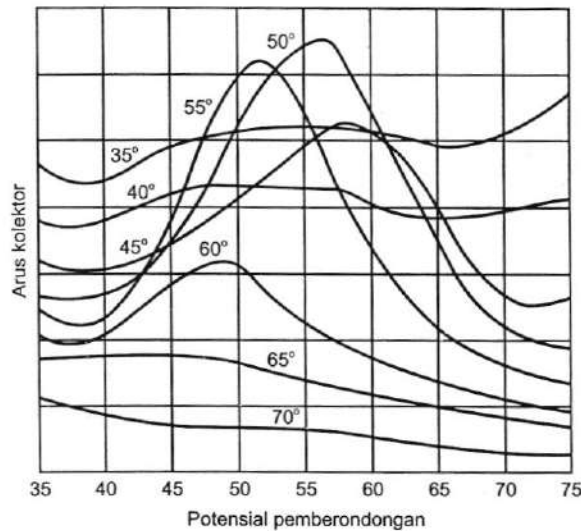


Gambar 10.14 "Half-Bragg" $n\lambda = d \sin(\theta)$ difraksi elektron 54 eV dalam berkas sinar yang tegak lurus terhadap sumbu (1, 1, 1) Ni yang diamati oleh Davisson dan Germer [10]. Jelaslah bahwa Davisson dan Germer menggunakan $n\lambda = d \sin(\theta)$ seperti yang terdapat pada halaman 723 pada makalah mereka.

Lalu $\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda}{1d} \right)$. Kemudian $\theta = \sin^{-1} (0,820338608) = 55,1187^\circ$ yang secara kasar sesuai dalam hasil percobaan yang menggunakan $n\lambda = 1d \sin(\theta)$! Beberapa kurva yang ditunjukkan dalam makalah asli dapat diartikan sebagai puncak pada sudut yang sedikit lebih besar dari 50° sementara yang lain menunjukkan puncak pada sudut yang hampir mendekati 50° . Karena teknologi modern menggunakan hamburan tersebut untuk mengkarakterisasi permukaan, difraksi gelombang elektron telah melampaui segala ketidakpastian dalam percobaan asli (Gambar 10.15). Karena data mentah disajikan dengan cara yang tidak biasa, kami juga menunjukkan diagram perangkat asli dengan jalur busur luncuran untuk cangkir detektor relatif pada berkas elektron dari "senjata."



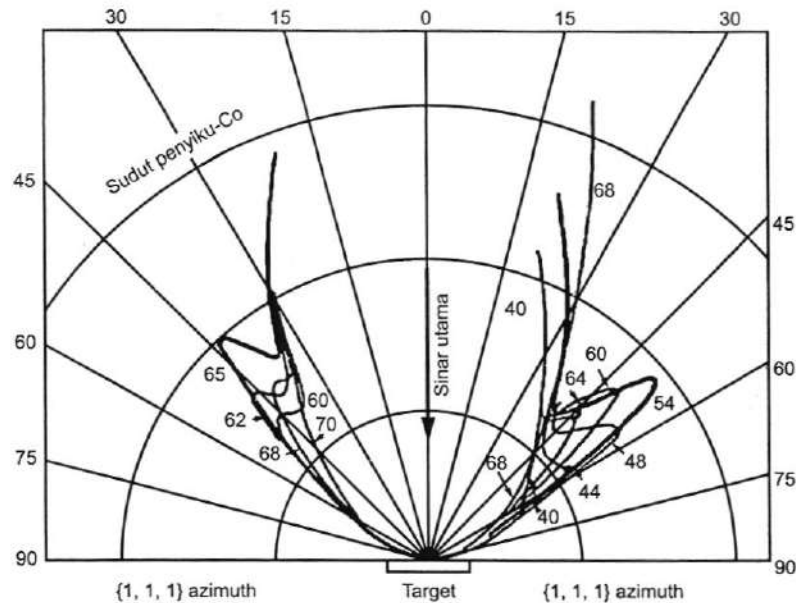
GAMBAR 10.15 Sebuah tampilan samping dari perangkat asli Davisson-Germer. Kristal Ni merupakan target "T." "G" adalah senjata elektron, dan "C" adalah kolektor, yang dapat berjalan pada jalur melengkung untuk mengukur sudut hamburan elektron yang memasuki kolektor. "F" adalah filamen tungsten panas, yang memancarkan elektron termal sebagai sumber. "P" adalah kawat potensi listrik. Perhatikan lebar pintu yang masuk pada cangkir detektor yang tampaknya minimal 2° dari lengkungan sehingga menyebabkan beberapa ketidakpastian sudut pada jumlah yang kecil. (Dicetak ulang dengan izin dari Davisson, C dan Germer, L.H., *Phys. Rev.* 30, 705, 1927. Hak Cipta 1927 oleh American Physical Society.)



GAMBAR 10.16 Data mentah dari eksperimen Davisson-Germer yang menunjukkan deteksi hamburan elektron di berbagai sudut kolektor versus energi dari berkas elektron. Sudut 55° yang dihitung dalam buku teks sangat dekat dengan pengukuran busur derajat sederhana dibandingkan dengan puncak 50° yang ditampilkan pada berkas 54 V. Perhatikan luas penerimaan dari cangkir detektor yang lebarnya lebih dari 1° dan tidak ada ketidakpastian yang diberikan untuk seberapa dekat sumbu $\{1, 1, 1\}$ yang berorientasi tegak lurus terhadap sinar datang sehingga perhitungan dengan konstanta sel modern untuk Ni dapat mengubah sedikit sudut, tetapi masih dalam variasi data yang ditampilkan. (Dicitak ulang dengan izin dari Davisson, C dan Germer, LH, Phys. Rev., 30, 705, 1927. Hak Cipta 1927 oleh American Physical Society.)

Permukaan blok nikel telah berorientasi sehingga permukaan $\{1, 1, 1\}$ terpapar dan puncak yang sangat kuat diamati menggunakan cangkir kolektor dengan galvanometer untuk mengukur elektron yang terdifraksi dan banyak pemeriksaan yang teliti dilakukan untuk menguji energi hamburan elektron dibandingkan dengan hamburan secara acak, dan makalah pada tahun 1927 [10] menjadi contoh yang menakjubkan dari penelitian secara menyeluruh. Pada Gambar 10.14, kita membuat sketsa jalur elektron datang yang tegak lurus dengan permukaan blok target pada jarak $2,034 \text{ \AA}$ diantara atom Ni yang tersusun dalam sumbu $\{1, 1, 1\}$. Meskipun Davisson dan Germer menggunakan jarak $\{1, 1, 1\}$ pada $2,18 \text{ \AA}$ untuk mencapai sudut 50° pada sinar 54 V dibandingkan dengan nilai modern 55° yang menggunakan jarak $2,034 \text{ \AA}$ (Gambar 10.16), pengamatan dari difraksi besar kedua pada 65 V terdemonstrasi sangat meyakinkan pada difraksi (Gambar 10.17). Hal yang paling menarik tentang percobaan adalah berkas sinar langsung pada permukaan blok yang tegak lurus pada permukaan dan faktanya bahwa difraksi mengikuti apa yang disebut dengan aturan "setengah-Bragg" dari $n\lambda = 1d \sin(\theta)$.

Ada dua hasil penting dari eksperimen Davisson-Germer. Paling penting adalah kesesuaian dengan persamaan De Broglie dan itu adalah balasan yang cepat dari hasil kerjanya. Bahkan, L. De Broglie dianugerahi Hadiah Nobel tidak lama setelah tahun 1929! Clinton Davisson (1881–1958) dianugerahi Hadiah Nobel untuk karyanya setelah tahun 1937. Untuk bab selanjutnya, ini juga merupakan dasar dari "mekanika gelombang," persamaan Schrödinger, kimia kuantum, teori orbital molekul, dan spektroskopi modern. Anda harus membuktikan bahwa partikel memiliki sifat gelombang atau setidaknya bersikap seolah-olah terdapat beberapa jenis gelombang yang umum dalam matematika. Setelah mengetahuinya, orang mungkin berpikir percobaan ini berakhir dan selesai, tetapi dengan membaca seluruh makalah tahun 1927 menunjukkan bahwa sejumlah puncak difraksi tambahan diterapkan untuk molekul gas yang diserap oleh permukaan Ni. Jadi penggunaan kedua dari efek ini adalah studi kimia permukaan dengan metode perbaikan dari deteksi simultan pada beberapa titik difraksi yang mirip dengan difraksi sinar-x.



GAMBAR 10.17 Skema dari "54 V" primer, difraksi orde pertama ($n = 1$) pada elektron dengan perkiraan 55° dari jarak $\{1, 1, 1\}$ pada $2,034 \text{ \AA}$ diantara bidang dari atom Ni. Ini cara yang tidak biasa dari penyajian grafik data mentah yang menunjukkan variasi sudut pada dua set hasil tegangan yang berbeda dibandingkan dengan difraksi dari kisi bidang $\{1, 0, 0\}$ pada 66 V di sebelah kiri dan dari kisi bidang $\{1, 1, 1\}$ pada 54 V di sebelah kanan. (Diterbitkan kembali dengan izin dari Davisson, C dan Germer, LH, *Phys. Rev.* 30, 705, 1927. Hak Cipta 1927 oleh American Physical Society.)

RINGKASAN

Bab ini ditujukan untuk awal semester kedua dengan penekanan pada mekanika kuantum molekul. Di sini kami telah menekankan tiga percobaan penting yang membentuk dasar untuk mekanika kuantum dan kimia kuantum dengan percobaan laboratorium yang aktual dan teori, sehingga menyatukan hasil bersamasama. Kesimpulannya adalah energi terkuantisasi (sebagai potongan sangat kecil) dan partikelnya dapat memiliki sifat gelombang serta gelombang cahaya berperilaku seperti partikel! Meskipun bab ini memiliki formula sederhana, beberapa bab berikut akan memberikan rincian pandangan yang rinci pada persamaan diferensial yang dipecahkan oleh Erwin Schrödinger pada tahun 1926 dan seterusnya kita mulai di sini untuk memberikan fakta-fakta kunci dalam bab ini dan akan memberikan ringkasan serupa di bab lain yang lebih sulit.

1. Energi radiasi cahaya dari sumber cahaya sebanding dengan T^4 . Gelombang cahaya memiliki tekanan yang sangat kecil, tapi terukur.
2. $\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \left[\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right] d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)}$ adalah rumus untuk energi cahaya yang terpancar dari

sumber benda hitam. Hal ini tergantung pada energi yang terjadi dalam potongan jelas atau "kuanta" dan $\epsilon = h\nu$, sementara Planck menemukan persamaan ini pada tahun 1901 dan awalnya tidak diterima dengan baik karena nilai h dianggap sebagai parameter yang dapat disesuaikan meskipun rumus tersebut sesuai dengan data.

3. Pada tahun 1905, Einstein menafsirkan efek fotolistrik dan menunjukkan bahwa grafik potensial berhenti versus frekuensi cahaya yang memiliki kemiringan tertentu dengan nilai yang sama dari tetapan Planck h yang digunakan dalam derivasi benda hitam. Hal ini menambah kredibilitas yang luar biasa untuk persamaan benda hitam Planck. Sekali lagi, $\lambda (\text{\AA}) = \frac{12398,4}{\Delta E (eV)}$ terbukti bermanfaat.

4. Pada tahun 1923, De Broglie mengusulkan konsep yang nampaknya aneh bahwa terdapat semacam gelombang percontohan matematis yang digunakan untuk menggambarkan perilaku partikel seperti yang diberikan dalam rumus $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$. Panjang gelombang materi elektron ditemukan serupa dalam ukuran ikatan kimia yang menghasilkan ide bahwa kita perlu mempelajari tentang "mekanika gelombang" untuk memahami perilaku partikel kecil seperti elektron dan inti.
5. Pada tahun 1927, percobaan utama dilakukan oleh Davisson dan Germer di Laboratorium Bell Amerika Serikat menunjukkan bahwa berkas elektron (partikel) yang terdifraksi dari kisi kristal atom Ni yang keras. Sifat difraksi merupakan karakteristik utama dari gelombang. Ini menyebabkan tingkat menggunakan "mekanika gelombang" untuk menggambarkan fenomena pada skala kecil atom dan molekul. Selain itu, teknik baru "difraksi elektron energi-rendah" (LEED) dikembangkan untuk mempelajari permukaan material pada tingkat atom.

SOAL-SOAL

- 10.1 Masukkan nilai-nilai konstanta dalam rumus untuk $\alpha = \frac{8\pi^2 k^4}{15h^3 c^3}$ dan bandingkan hasilnya dengan nilai numerik yang diberikan dalam buku teks.
- 10.2 Tunjukkan bagaimana rumus Planck menggeser suhu yang diatur pada turunan pertama dari $\rho(\lambda)$ terhadap λ menuju nol dan atur ulang lagi untuk $y(x) = e^{-x} + \left(\frac{x}{5}\right) - 1 = 0$ di mana $\left(\frac{hc}{\lambda_m kT}\right) = x$. Kemudian $\frac{dy}{dx} = -e^{-x} + \frac{1}{5}$, yang digunakan dalam iterasi Newton-Raphson untuk menemukan x dari nilai-nilai dugaan. $x_{\text{better}} = x_{\text{guess}} - \frac{[e^{-x_g} + 0,2x_g - 1]}{[0,2 - e^{-x_g}]}$. Mulailah dengan perkiraan yang baik dari $x = 5,0$ dan dalam beberapa iterasi, Anda akan mendapatkan konstanta Wein untuk $\lambda_{\text{max}} T = \frac{hc}{Wk_b}$ dan W adalah konvergensi konstan dari iterasi. Masalah nya "menjelaskan" mengapa warna sebuah perubahan objek panas dengan suhu merupakan pergeseran maksimum benda hitam dengan suhu. Efek dan nilai konstan ini ditemukan sebelum Planck memecahkan masalah sehingga sangat penting untuk menunjukkan bahwa hukum Planck sesuai dengan data sebelumnya.
- 10.3 Pada sebuah situs Internet yang disebut "Physics Forum" di <http://www.physicsforums.com>, seorang mahasiswa dengan identifikasi "georgeh" dan judul topik "Voltase Berhenti (Stopping Voltage)", mengatakan dia memiliki masalah untuk menemukan konstanta Planck dan fungsi kerja, W_p , dari dua titik data untuk logam natrium. Mahasiswa tersebut menyebutkan dua poin : potensial berhenti dari 1,85 V pada 300 nm dan potensi berhenti lainnya dari 0,82 V pada 400 nm. Ubah panjang gelombang ke frekuensi dan plot potensi berhenti pada sumbu vertikal dan frekuensi pada sumbu horisontal. Ekstrapolasi garis antara dua titik menjadi potensi berhenti pada 0,0 dan hitung nilai W_p untuk Sodium dalam elektron volt. Hitung nilai efektif dari kemiringan dua poin dan ubah unit ke $J \cdot s/\text{frekuensi}$ untuk membandingkan nilai konstanta Planck.
- 10.4 Hitung panjang gelombang De Broglie pada bisbol dengan massa sebesar 5,25 oz avoirdupois yang bergerak pada 90 mph. Bandingkan dengan nilai panjang gelombang De Broglie dari sebuah elektron yang bergerak pada 10% dari kecepatan cahaya dalam ruang hampa yang sebanding dengan kecepatan elektron dalam atom yang berat.
- 10.5 Davisson dan Germer juga melaporkan puncak intensitas difraksi yang kuat untuk elektron 65 eV pada sudut 44° dari sinar masuk yang menabrak muka dari kristal Ni yang tegak lurus ke permukaan, yang memiliki bidang struktur $\{1, 0, 0\}$ dari kristal Ni. Hitung jarak " d " antara atom Ni dalam bidang ini. Bandingkan jawaban Anda dengan nilai $2,18 \text{ \AA}$ seperti yang digunakan oleh Davisson dan Germer untuk kristal Ni.

- 10.6** Pelajarilah makalah Davisson-Germer tentang *Physical Review*, vol. 30, hal. 705, (1927) dan lihat gambar dari kristal Ni pada Gambar 5. Kemudian cari kata "anneal" dalam kamus dan berikan deskripsi singkat Anda sendiri tentang apa itu logam "anneal".

REFERENSI

1. Planck, M., On the law of energy distribution in the normal Spectrum, *Ann. Phys.*, **4**, 553 (1901).
2. Powell, J. L. dan B. Craseman, *Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1961.
3. Einstein, A., Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light, *Ann. Phys.*, **17**, 133 (1905).
4. Davisson, C. dan L. H. Germer. Reflection of electrons by a crystal of nickel. *Nature*, **119**, 558 (1927).
5. De Broglie, L., Radiation. *Ondes et quanta, Comptes Rendus*, **177**, 507 (1923), lihat juga <http://www.davis-inc.com/physics/>
6. Bell, M. dan S. E. Green, On radiometer action and the pressure of radiation, *Proc. Phys. Soc.*, **45**, 320 (1933) lihat juga Hull, G. F., M. Bell, dan S. E. Green, Notes on the pressure of radiation. *Proc. Phys. Soc.*, **46**, 589 (1934).
7. McQuarrie, D. H., *Quantum Chemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, 1983, p. 10.
8. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition, CRC Press, Boca Raton FL, 2009-2010, p. 12-121.
9. Einstein, A., Does the inertia of a body depend on its energy content? *Ann. Phys. (Lpz.)*, **18**, 639 (1905); lihat juga <http://astrol.panet.utoledo.edu/~ljc/world2.html>
10. Davisson, C. dan L. Germer, Diffraction of electrons by a crystal of nickel, *Phys. Rev.*, **30**, 705 (1927).
11. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006-2007, p. 4-161

11 Persamaan Gelombang Schrödinger

PENDAHULUAN

Bagian ini terutama membahas tentang “gelombang mekanik” karena bahan ini merupakan jalan masuk paling mudah untuk mengenalkan mahasiswa tingkat sarjana kepada mekanika kuantum dengan menggunakan kalkulus. Bentuk setara yang dikenal sebagai “mekanika matriks” akan dibicarakan dengan singkat pada bab selanjutnya. Ingat kembali jurnal tahun 1923 oleh De Broglie dan eksperimennya yang memvalidasi dualitas gelombang-partikel pada Bab 10. Kita mungkin bertanya bahwa jika memang ada sejenis “gelombang” yang menjelaskan perilaku partikel, apakah ada persamaan yang harus dipatuhi oleh gelombang tersebut? Bahkan saat ini, masih sulit untuk menjawab apa “gelombang” tersebut, tetapi pengetahuan akan persamaan yang dipatuhinya mungkin akan membantu. Mari kita mundur sejenak untuk mengulas sedikit kalkulus dasar:

$$\left(\frac{d^2}{dx^2}\right)\sin(ax) = \left(\frac{d}{dx}\right)[a\cos(ax)] = (-a^2)\sin(ax).$$

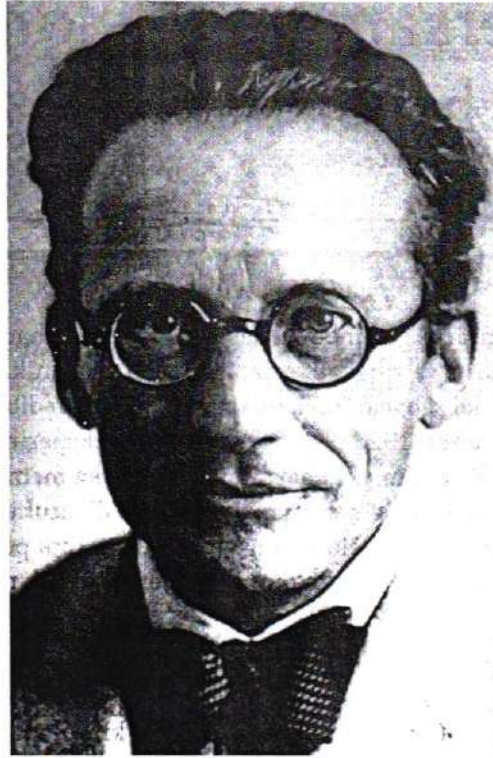
Mungkin sebelumnya Anda tidak menangkap polanya, tetapi kita dapat memasukkan persamaan ini ke dalam bentuk umum

$$(\text{Operator})(\text{Eigenfungsi}) = (\text{Eigennilai})(\text{Eigenfungsi})$$

Kata “*eigen*” dalam bahasa Jerman berarti “karakteristik, unik, aneh, spesial...” dan hanya beberapa fungsi yang memenuhi kondisi ini, yang disebut persamaan eigenfungsi. Analogi yang dapat digunakan untuk menjelaskan hal ini kepada mahasiswa tingkat sarjana adalah membayangkan pohon apel dengan buah apel yang matang. Jika Anda memukul cabang pohon dengan tongkat yang kuat, beberapa apel akan jatuh dari pohon, tetapi pohon akan tetap berdiri. Operator adalah aksi atau operasi pemukulan pohon dengan tongkat, pohon adalah eigenfungsi dan apel adalah eigennilai. Kata *eigen* berasal dari bahasa Jerman; hubungan ini pertama kali dikaitkan dengan gagasan gelombang De Broglie oleh Erwin Schrödinger pada tahun 1926 dalam suatu seri jurnal yang termasuk jurnal paling penting dalam sains modern [1]. Schrödinger (1887–1961) adalah fisikawan Austria yang menerima Hadiah Nobel untuk karyanya pada tahun 1933 (Gambar 11.1).

Sekarang, kami akan menampilkan penurunan persamaan Schrödinger yang mungkin bukan cara penurunan yang dilakukan beliau, tetapi diikuti karena penggunaan kalkulus yang terbatas dan aljabar yang sederhana. Karena De Broglie menyiratkan adanya sejenis gelombang tak-terlihat, tak-tersentuh, dan matematis yang menyertai pergerakan partikel, kami mengasumsikan bentuk umum gelombang ini dan mengaitkannya ke turunan kedua gelombang itu sendiri. Kita akan menggunakan ψ karena simbol ini digunakan secara universal untuk fungsi gelombang.

Misalkan $\psi = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$. Karena itu, $\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(\frac{d^2}{dx^2}\right)A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = \left(\frac{-4\pi^2}{\lambda^2}\right)A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$. Persamaan ini akan berlaku untuk setiap gelombang, tetapi kami ingin mengaplikasikannya pada “gelombang materi” menggunakan $\lambda = \frac{h}{mv}$, karena itu kami menyubsitusikan λ_{DB} . $\left(\frac{d^2}{dx^2}\right)A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = \left[\frac{-4\pi^2}{\left(\frac{h}{mv}\right)^2}\right]A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) =$



GAMBAR 11.1 Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887–1961) adalah fisikawan teoretis Austria yang terkenal melalui persamaan gelombang untuk mekanika kuantum. Beliau dianugerahi Hadiah Nobel bidang fisika pada tahun 1933. Beliau menjadi profesor penuh di University of Zurich pada tahun 1921 dan pada tahun 1926, beliau menulis empat jurnal yang sangat penting mengenai mekanika gelombang. Beliau meninggalkan Jerman pada tahun 1933 meskipun orang tuanya Kristen, dan berpindah ke berbagai posisi mengajar selama beberapa tahun sampai pada tahun 1940 ketika beliau diundang untuk mendirikan Institute for Advanced Study di Dublin. Di sana, beliau melanjutkan penulisan berbagai jurnal ilmiah dan buku kecil *What is Life* yang mengungkap bahwa gen bersifat molekular, dan menginspirasi Francis Crick (dari Watson dan Crick) dan Max Delbrück di antara peneliti lain untuk meneliti DNA.

$\left[\frac{-(mv)^2}{\hbar^2} \right] A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$. Perhatikan bahwa $\left(\frac{\hbar^2}{4\pi^2}\right) = \hbar^2$. Satu langkah lagi diperlukan. Lihat kembali

$E_{\text{tot}} = \frac{mv^2}{2} + V = \frac{(mv)^2}{2m} + V = T + V = H_{\text{op}}$ dengan $H_{\text{op}} = T + V$ merupakan operator energi total dan T sebagai

simbol konvensional untuk energi kinetik (sering digunakan K pada buku fisika mahasiswa tingkat dua) dan V sebagai simbol konvensional untuk energi potensial apa pun yang mungkin ada. Dengan pemahaman

tersebut, kita mendapatkan $T = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} = (E_{\text{tot}} - V) \Rightarrow (mv)^2 = 2m(E_{\text{tot}} - V)$ sehingga sekarang

$\left(\frac{d^2}{dx^2}\right) A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = \left[\frac{-(mv)^2}{\hbar^2}\right] A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = \left[\frac{-2m(E_{\text{tot}} - V)}{\hbar^2}\right] A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$ atau $\left(\frac{d^2}{dx^2}\right) \psi = \left[\frac{-2m(E_{\text{tot}} - V)}{\hbar^2}\right] \psi$.

Mulai titik ini, persamaan ini menjadi lebih menarik karena Schrödinger mengidentifikasi energi menggunakan operator matematis! Karena itu, $\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{d^2}{dx^2}\right) \psi = (E_{\text{tot}} - V) \psi$ dan kemudian kita mendapatkan

$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{d^2}{dx^2}\right) \psi + V\psi = E_{\text{tot}} \psi$ dan akhirnya $\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{d^2}{dx^2}\right) + V\right] \psi = E_{\text{tot}} \psi$ atau $H_{\text{op}} \psi = E_{\text{tot}} \psi$.

Persamaan ini memiliki implikasi utama karena mengandung operator matematis (kalkulus) H_{op} , yang mewakili energi total partikel (sejauh ini hanya dalam satu dimensi), dan fungsi ψ , yang mengikutsertakan

kondisi De Broglie dan merupakan eigenfungsi operator energi total. Perhatikan bahwa sisi kiri persamaan harus dalam satuan energi karena sisi kanan dalam suku E_{tot} .

Kita dapat melakukan analisis satuan energi lebih jauh. Secara klasik (dalam fisika untuk mahasiswa tingkat dua), energi kinetik adalah $\left(\frac{mv^2}{2}\right) = \left(\frac{m^2v^2}{2m}\right) = \left(\frac{p^2}{2m}\right) \sim \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right)$ sehingga mungkin, hanya mungkin

(?) $p_{op}^2 \sim -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$ dan operator momentum $p_{op} \sim \left(\frac{\hbar}{i}\right) \frac{d}{dx}$ dengan $i = \sqrt{-1}$? Pada kasus ini variabel ruang

adalah x , tetapi berdasarkan sub-bidang fisika yang disebut mekanika, untuk setiap momentum dalam sistem koordinat tertentu, terdapat koordinat yang berkaitan; untuk setiap pasangan (p, q) , terdapat q dalam koordinat tersebut, sebagai p_q . Tidak semua sistem koordinat berupa (x, y, z) sehingga kondisi umumnya

adalah $p_q = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}\right)$. Perhatikan bahwa energi potensial V tidak perlu ditulis-ulang sebagai hal lain selain

"operator" pengali. Kerja utama operator energi adalah dalam operator momentum. Mungkin masih terlalu dini untuk menganggap mekanika gelombang sangat sederhana, tetapi prinsip utamanya memang sederhana, kita hanya perlu mengikuti beberapa tahap sederhana.

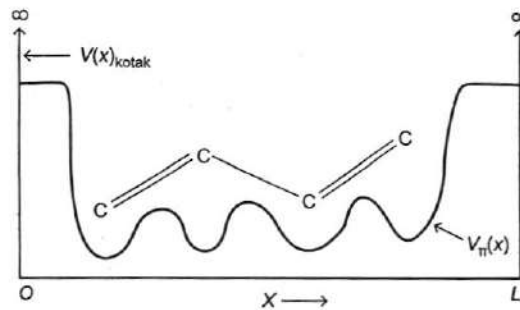
1. Tuliskan persamaan energi total dalam suku-suku koordinat dan momentum klasik.
2. Masukkan operator ekuivalen $\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}\right)$ setiap kali terdapat momentum.
3. Anggap setiap fungsi koordinat, seperti energi potensial, sebagai operator pengali sederhana.
4. Tuliskan operator energi total, $H_{op} = T + V$, dan tuliskan persamaan Schrödinger sebagai

$$H_{op} \psi = E_{tot} \psi \quad \text{di mana} \quad H_{op} = \frac{p_{op}^2}{2m} + V(q) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2}\right) + V(q).$$

5. Selesaikan persamaan diferensial dengan cara apa pun untuk menemukan ψ dan E_{tot} , dengan mencatat bahwa mungkin terdapat serangkaian fungsi $\{\psi_n\}$ dengan eigennilai $\{E_n\}$ yang berkaitan.

Semua tahap ini akan sangat sederhana jika tahap 5 mudah dikerjakan. Secara bersamaan, kami akan mengenalkan beberapa teknik sederhana untuk menyelesaikan jenis persamaan diferensial tertentu pada Anda, dan pada saat yang bersamaan menyelesaikan masalah mudah yang memiliki cukup penerapan dalam pengukuran laboratorium yang realistis. Untuk tujuan ini, biasanya digunakan masalah "partikel-dalam-kotak (PIB, *particle in a box*)."

Untuk memberi motivasi, mari kita membahas spektrum ultraviolet poliena *all-trans*, *trans*-butadiena cukup untuk menjelaskan hal ini. Dari kimia organik, kita mengetahui bahwa terdapat prinsip "keterpisahan-sigma-pi," yang mengingatkan kita pada konsep bahwa empat elektron pada orbital π 2p diorientasikan pada bidang yang tegak lurus terhadap bidang atom-atom $H_2C = CH-CH = CH_2$, yang mengandung semua ikatan σ 2P dan orbital-orbital C1s (Gambar 11.2). Keterpisahan Sigma-Pi merupakan pendekatan yang baik karena orbital-orbital π 2P merupakan fungsi ganjil dengan simpul (perubahan tanda) pada bidang atom, sementara orbital-orbital σ 2P merupakan fungsi genap dalam kaitannya dengan refleksi pada bidang molekular dan hasil pengintegralan perkalian fungsi genap dan ganjil di segala ruang adalah nol. Orbital-orbital sigma dan pi bersifat "ortogonal (tegak lurus)" pada pendekatan pertama meskipun pasti ada tolakan Coulomb antara elektron-elektron dan bahkan ada fenomena aneh yang disebut "pertukaran" karena elektron-elektron bersifat tak-terbedakan sehingga terkadang dapat bertukar tempat! Lebih lanjut, orbital-orbital σ 2P secara spasial lebih padat (*compact*) dibandingkan orbital-orbital π 2P yang lebih besar dan membaur. Oleh sebab itu, karena beberapa alasan, kita menganggap rangka ikatan sigma molekul bersifat "diam" dan menapis semua muatan, kecuali muatan inti +4, dengan orbital-orbital π 2P yang secara elektronik lemah sehingga membentuk kombinasi linear untuk menahan empat elektron pi. Karena itu, kita menganggap lintasan sepanjang struktur *trans* sebagai kotak persegi yang di dalamnya terdapat empat elektron.



GAMBAR 11.2 Skema potensial satu dimensi untuk elektron pi *trans*-butadiena dengan struktur molekul miring ke atas pada bidang gambar. Dengan skrining yang hampir sempurna oleh elektron C1S dan elektron inti C2SP, elektron pi hanya "melihat" minima halus dalam potensial pada posisi atom C. Kita mengabaikan atom H sebagai bagian dari "inti" eketronik.

Asumsi lain yang menyederhanakan adalah elektron-elektron ini tidak saling bertolakan, tetapi cenderung berpasangan menjadi dua pasang spin $(\alpha, \beta)_{\pi_1}$ dan $(\alpha, \beta)_{\pi_2}$. Kita menggunakan penjelasan mengenai pembetulan pasangan spin yang diterima sebelumnya di mata kuliah kimia lain. Penjelasan spin elektron memerlukan pembahasan relativitas, yang berada di luar cakupan mata kuliah ini. Akan tetapi, kami dapat memberikan dua penjelasan singkat. Spin elektron dapat ditunjukkan dengan menggunakan model Dirac atom H bahwa elektron *spin-up* α memiliki momentum sudut intrinsik $+\frac{\hbar}{2}$ dan elektron *spin-down* β memiliki momentum sudut $-\frac{\hbar}{2}$ dan elektron-elektron ini tidak persis berada dalam orbital yang sama, tetapi pada tingkat ini, Anda cukup membayangkan bahwa terdapat dua elektron dengan orientasi magnetik berlawanan membentuk pasangan dalam orbital ruang yang sama. Tentu saja, kami juga mengasumsikan bahwa Anda telah belajar di kimia organik bahwa orbital-orbital pi sangat terdelokalisasi sehingga ikatan pusat butadiena memiliki karakter ikatan rangkap.

Sekarang, kita siap membahas segi matematika PIB (yang terkuantisasi). Asumsikan terdapat potensial V yang bernilai nol di sepanjang kotak, tetapi potensial tersebut meningkat di ujung kotak sampai $+\infty$ sehingga menahan elektron di dalam kotak.

$V = 0, 0 < x < L$, tetapi $V = \infty, x \leq 0$ dan $V = \infty, x \geq L$ dengan kotak didefinisikan dengan $0 \leq x \leq L$.

Karena potensial di dalam kotak adalah nol, partikel (atau partikel-partikel) hanya bisa mempunyai energi kinetik sehingga kita mendapatkan H_{op} . $H_{op} = \frac{p_{op}^2}{2m} + 0 = \frac{\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}\right)^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0$ maka $H \psi = E \psi$ dan $\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi$. Langkah selanjutnya adalah menyelesaikan persamaan diferensial (setelah penataan ulang) $\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right) \psi = 0$. Persamaan ini merupakan persamaan diferensial orde kedua (melibatkan turunan kedua), tetapi merupakan jenis yang mudah diselesaikan dengan memfaktorkan operator. Tetapkan $D \equiv \left(\frac{d}{dx}\right)$ maka $\left(D + i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right) \left(D - i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right) \psi = 0$. Persamaan ini merupakan persamaan diferensial orde kedua jenis paling sederhana yang biasanya diajarkan di bagian awal buku mengenai persamaan diferensial, tetapi tidak semua persamaan diferensial orde kedua dapat difaktorkan dengan cara ini. Sekarang, kita perlu berpikir. Persamaan ini memerintahkan untuk menerapkan dua operasi orde-pertama secara berturut-turut untuk memecah suatu persamaan orde kedua menghasilkan dua persamaan orde pertama yang lebih mudah diselesaikan. Secara khusus, kita melihat bahwa jika kita menemukan ψ yang dapat menyelesaikan persamaan orde pertama paling kanan, hasilnya akan nol sehingga apa yang ada di dalam tanda kurung sebelah kiri akan tidak berpengaruh dan kita dapat menukar urutan kedua kurung operator. Hal itu berarti bahwa kita dapat/akan mendapat dua solusi, dan solusi yang umum adalah kombinasi linear keduanya. Mari kita

menyelesaikan bagian paling kanan persamaan ini sebagai $\left(D - i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right)\psi = 0$. Kita telah menyelesaikan persamaan jenis ini dalam kasus kinetika orde-pertama. Agar lebih sederhana, anggap $(D - a)\psi = 0$ dengan a suatu konstanta.

$\left(\frac{d}{dx} - a\right)\psi = 0 \Rightarrow \frac{d\psi}{dx} = a\psi \Rightarrow \frac{d\psi}{\psi} = a dx$ dan kemudian $\int \frac{d\psi}{\psi} = a \int dx$ sehingga $\ln(\psi) = ax + C$. Ambil anti ln persamaan ini untuk mendapatkan $\psi = Ae^{ax}$ dengan $C = \ln A$. Sebelum kita melanjutkan, perhatikan bahwa $(-a)$ dalam persamaan ini menjadi $(+a)$ dalam hasil; karena itu, jika kita menemui jenis persamaan diferensial seperti ini, kita cukup menulis penyelesaiannya sebagai konstanta dengan tanda berlawanan sebagai pangkat basis-e! Dengan menggunakan konsep tersebut, kita dapat menuliskan dua penyelesaian masalah PIB ini.

$\psi(x) = C_1 e^{-i\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right)x} + C_2 e^{+i\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right)x}$ dan persamaan ini adalah penyelesaiannya, kecuali kita tidak mengetahui C_1 atau C_2 dan kita perlu menggunakan kondisi batas untuk menemukan konstanta ini.

Sekarang lihat kembali kaidah Euler bahwa $e^{i\theta} = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$ dan terapkan kaidah ini pada kedua suku. Kita tidak mengetahui C_1 atau C_2 , tetapi akan terdapat bagian $\cos()$ dari kedua suku dan bagian $\sin()$ dari setiap suku. Jadikan koefisien dua bagian ini sebagai konstanta tak-diketahui baru sehingga kita mendapatkan

$\psi(x) = A \cos\left[\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right)x\right] + iB \sin\left[\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right)x\right]$. Namun, pada $x = 0$, energi potensial meningkat menjadi $+\infty$

sehingga secara fisik tidak ada partikel yang bisa bertahan di sana dan fungsi gelombang pasti nol di sana; karena itu, $\psi(0) = 0$. Karena $\cos(0) = 1$, satu-satunya cara kita dapat memperoleh $\psi(0) = 0$ jika $A = 0$. Konstanta

lain B masih tidak diketahui, tetapi mungkin non-nol. Sekarang, kita mempunyai $\psi(x) = iB \sin\left[\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right)x\right]$.

Fakta bahwa i muncul sebagai faktor mungkin tampak aneh, tetapi kita akan segera menemukan cara untuk mengatasinya.

Berikutnya, kita perlu menerapkan kondisi batas pada sisi kanan kotak pada $x = L$ dan sekali lagi kita melihat bahwa fungsi gelombang harus menjadi nol pada dinding tersebut. Hal ini mudah dimengerti

mengingat $\psi = \frac{\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)}{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)[V-E]}$. Selama $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)$ terbatas (*finite*), penyebut tak-terbatas (*infinite*) membuat $\psi = 0$.

Sampai titik ini, energi E bisa merupakan nilai apa pun, tetapi kita akan segera melihat E dapat dikuantisasi! Pada $x = L$, kita mendapatkan $\psi(L) = iB \sin\left[\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right)L\right] = 0$. Kita dapat mengatur B sama dengan nol,

tetapi kemudian tidak ada fungsi gelombang sama sekali! Cara ini disebut solusi biasa dan tidak berkaitan dengan partikel dalam kotak! Apakah ada cara lain agar persamaan ini menjadi nol? Ya, $\sin(\theta)$ selalu nol setiap kali $\theta = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots, n\pi$. Dengan demikian, kita mendapatkan kondisi kuantisasi untuk energi sebagai

$\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right)L = n\pi$, yang berarti bahwa $\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right) = \frac{n\pi}{L}$ dan $E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m(2\pi)^2L^2} = \frac{n^2\hbar^2}{8mL^2} = E_n$. Sekarang, energi hanya bisa memiliki nilai tertentu!

Kita masih perlu menemukan nilai B . Ada banyak terkaan filosofis pada tahun 1920-an ketika para ilmuwan mencoba menginterpretasi makna gelombang De Broglie, tetapi para ahli fisika lebih menguasai teori elektromagnetik dengan baik. Diketahui bahwa meskipun medan listrik yang berosilasi untuk gelombang cahaya dapat ditulis sebagai $E = Ae^{2\pi i\nu t}$, dengan angka kompleks $i = \sqrt{-1}$ terkandung dalam rumus, hanya intensitas $I = (Ae^{2\pi i\nu t})^* (Ae^{-2\pi i\nu t}) = A^2$ yang dapat diukur di laboratorium sebagai angka sebenarnya. Lebih lanjut, intensitas adalah kuadrat amplitudo gelombang. Kita telah melihat bahwa angka kompleks $i = \sqrt{-1}$ terdapat pada fungsi gelombang $\psi(x)$ kita. Karena itu, disadari bahwa $\psi^*\psi \propto \text{probabilitas}$. Kita hanya dapat mengukur angka sebenarnya di laboratorium, tetapi $\psi(x)$ mungkin rumit sehingga kita harus mengukur probabilitas sebagai hasil kali fungsi gelombang dan konjugat kompleksnya; pada persamaan ini, jika suatu

bagian rumus memiliki $i = \sqrt{-1}$, i harus diubah menjadi $-i$ dalam konjugat kompleksnya. Perhatikan bahwa jika $\psi = a + ib$, $\psi^* = a - ib$ dan $\psi^*\psi = (a - ib)(a + ib) = a^2 + b^2$ yang secara total merupakan angka sebenarnya!

Pertanyaan selanjutnya adalah bagaimana menetapkan probabilitas berdasarkan $\psi^*\psi$? "Kepastian" bisa saja ditetapkan 100%, tetapi $\psi^*\psi = 1$ dipilih sebagai kepastian; nilai hasil kali ini lebih rendah (kurang dari 1) untuk kejadian dengan probabilitas lebih rendah. Karena itu, jika kita mengintegrasikan fungsi probabilitas kita terhadap semua nilai variabel yang mungkin, hasilnya harus dibuat sama dengan 1. Karena itu, kita mendapatkan $1 = \int \psi^*\psi dx$. Disini $\psi^* = -iB \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$ dan $(-iB)(iB) = +B^2$, sehingga simbol i membuat hasil menjadi angka sebenarnya. $\int_0^L B^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$. Kondisi ini memungkinkan kita meng-evaluasi B ! "i" sering kali diabaikan jika i merupakan faktor langsung karena kita telah melihat bahwa i akan menghilang saat integral untuk probabilitas dilakukan, tetapi i digunakan di sini untuk menggambarkan pentingnya konjugat kompleks. Karena itu, kita harus melakukan integral dan mencari penyelesaian untuk koefisien B . $\int_0^L B^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1 = B^2 \int_0^L \left[\frac{1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)}{2}\right] dx$ dengan menggunakan formula setengah-sudut dari trigonometri. Kita harus memisahkan persamaan ini menjadi dua integral.

$$1 = B^2 \left(\frac{1}{2}\right) \left\{ \int_0^L dx - \int_0^L \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx \right\} = \left(\frac{B^2}{2}\right) \left\{ L - \left[\frac{\sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)}{\left(\frac{2n\pi}{L}\right)} \right]_0^L \right\} = \left(\frac{B^2}{2}\right) [L - 0] = \frac{B^2 L}{2}$$

Jika $\frac{B^2 L}{2} = 1$, kita mendapatkan $B = \sqrt{\frac{2}{L}}$ sehingga sebagai kesimpulan, kita mendapatkan solusi lengkap (dengan mengabaikan i)

$$\psi_n(x) = \left(\sqrt{\frac{2}{L}}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \text{dan} \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, n$$

Perhatikan juga bahwa kasus $n = 0$ adalah kasus "tanpa-partikel" dan energi setara dengan n pangkat dua untuk $n > 0$.

Mari kita membahas spektrum ultraviolet butadiena (Tabel 11.1). Dengan mengasumsikan dua elektron membentuk pasangan spin yang tidak saling berikatan dan mengabaikan interaksi antarelektron, kita dapat mengisi dua tingkat energi dengan empat elektron. Karena itu, eksitasi energi terendah adalah dari orbital molekular tertinggi yang terisi (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) $n = 2$ ke orbital molekular terendah yang tak-terisi (LUMO) $n = 3$. Kita dapat memperkirakan panjang gelombang transisi ini sebagai lompatan satu-elektron dari $n = 2$ ke $n = 3$. $\Delta E = E_3 - E_2 = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) = \frac{(9-4)h^2}{8mL^2} \Rightarrow \lambda = \frac{8mL^2 c}{5h}$, tetapi apa yang harus

TABEL 11.1
Pita Absorpsi Beberapa trans-Poliena

Senyawa	# Elektron π	λ (Å)
Etilena	2	1625
Butadiena	4	2170
Heksatriena	6	2510
Oktatetraena	8	3040

Sumber: Davis, J.C., *Advanced Physical Chemistry*, The Ronald Press Co., New York, 1965, p. 103.

kita gunakan untuk L ? Kita dapat mengestimasi L sebagai tiga kali panjang ikatan aromatik pada benzena karena ikatan tengah merupakan bagian dari sistem elektron- π sebagai $3(1,4 \text{ \AA}) = 4,2 \text{ \AA}$. Kemudian, kita dapat memperoleh λ karena $\lambda = \frac{8mL^2c}{5h} = \frac{8(9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg})(4,2 \times 10^{-10} \text{ m})^2(2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s})}{5(6,62606896 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})}$ sehingga $\lambda \cong 1,1632 \times 10^{-7} \text{ m} = 1.163,2 \times 10^{-5} \text{ cm} = 1.163,2 \times 10^{-8} = 1163,2 \text{ \AA}$. Panjang gelombang ini terlalu jauh masuk ke dalam rentang ultraviolet vakum. Karena itu, mari kita menangani L sebagai parameter variabel dan menemukan berapa nilai L yang sesuai dengan panjang gelombang eksperimental 2170 \AA [2, halaman 103].

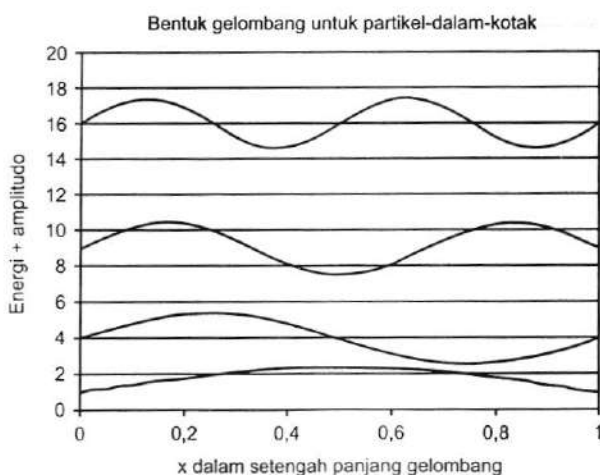
$$L = \sqrt{\frac{5h\lambda}{8mc}} = \sqrt{\frac{5(6,62606896 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(2,170 \times 10^{-7} \text{ m})}{8(9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg})(2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s})}} \cong 5,736 \times 10^{-10} \text{ m}$$

sehingga estimasi yang lebih baik untuk panjang efektif kotak adalah $L = 5,736 \text{ \AA}$. Meskipun kita mungkin tidak perlu mengikutsertakan begitu banyak angka signifikan dalam konstanta dan estimasi kita meleset lebih dari $1,5 \text{ \AA}$, nilai yang dihasilkan masih masuk akal. Jangkauan orbital $2p \pi$ yang membaur pasti sangat menyebar sampai ke daerah atom H di ujung molekul. Dengan demikian, model ini sebenarnya cukup baik mengingat berbagai pendekatan dibuat di sepanjang prosesnya.

Pada Gambar 11.3, kita melihat empat solusi pertama model ini; dan untuk butadiena, dua gelombang pertama adalah orbital-orbital yang terisi dengan orbital $\psi_3 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{3\pi x}{L}\right)$ sebagai LUMO. Perhatikan bahwa $\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$ adalah HOMO. Kita dapat melihat bahwa jumlah simpul pada fungsi gelombang meningkat seiring dengan nilai n , angka kuantum. Pada bab 16 dan 17, akan dikembangkan metode-metode untuk menyatakan orbital sebagai kombinasi linear orbital atomik (LCAO, *linear combinations of atomic orbitals*) dengan koefisien pembobot untuk setiap orbital atomik. Tabel 11.2 menunjukkan bahwa pada butadiena terdapat pola sinusoidal dan jumlah simpul yang sama ketika pendekatan tingkat tinggi digunakan dan orbital molekular dinyatakan sebagai kolom-kolom koefisien pembobot.

Pada Gambar 11.4, kita melihat kotak yang sama dengan fungsi probabilitas $\psi^*\psi$; dan puncak positif mengindikasikan tempat partikel paling mungkin ditemukan. Pada energi rendah, partikel paling mungkin ditemukan di bagian tengah kotak, sedangkan pada energi yang lebih tinggi, partikel akan bergoyang cepat bolak-balik sehingga posisinya mungkin akan menyebar.

Karena model sederhana ini dapat diselesaikan, mari kita mencoba menarik sebanyak mungkin pelajaran dari penyelesaiannya. Pertama, ada banyak penyelesaian dan semua penyelesaian ini membentuk suatu



GAMBAR 11.3 Jarak vertikal antara fungsi-fungsi gelombang PIB untuk butadiena berbanding lurus terhadap energi ($\propto n^2$). Perhatikan jumlah simpul ($n - 1$). (Dari Trindle, C. And Shillady, D., *Electronic Structure Modeling: Connections between Theory and Software*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2008. Dengan izin.)

satu kali dan membentuk nilai energi dengan pangkat $H_{op}(H_{op}\psi_n) = H_{op}(E_n\psi_n) = E_n(H_n\psi_n) = E_n^2\psi_n$, kenyataannya $H_{op}^m\psi_n = E_n^m\psi_n$. Persamaan tersebut demikian karena ψ_n merupakan eigenfungsi pasti H_{op} dan kita mengatakan E_n adalah "angka kuantum yang baik." Namun, terdapat kuantitas lain yang akan kita tarik dari fungsi gelombang. Mari kita kembali ke pertanyaan posisi "x" apa yang paling mungkin ditempati partikel pada keadaan energi terendah. Meskipun kita dapat menangani koordinat sebagai operator, $x \rightarrow x_{op}$, fungsi tersebut bukan eigenfungsi operator ini! Kita dapat melihat bahwa $x\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}}x\sin\left(\frac{1\pi x}{L}\right)$ hanya fungsi lain x , bukan suatu eigenfungsi. Namun, ada cara alternatif untuk memperoleh nilai rerata koordinat x atau harap-

an nilai rerata x sebagai $\langle x \rangle = \frac{\int \psi^* O \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ dengan O adalah suatu operator sehingga $\langle x \rangle = \langle n | x | n \rangle = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) (x) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$. Jika kita menggunakan fungsi yang telah dinormalisasi sebelumnya,

kita tidak perlu penyebut karena penyebut tersebut pasti 1, tetapi kita harus mengingat kembali analogi nilai rerata kelas ketika kita harus membagi dengan jumlah mahasiswa di kelas. Dengan demikian, ada cara untuk melakukan perata-rataan berbobot operator mekanika kuantum dengan sedikit perbedaan yaitu dengan menyisipkan operator antara ψ^* dan ψ . Dalam bahasa pergaulan mahasiswa, kita terkadang menyebutnya "integral roti lapis (*sandwich integral*)" karena operator disisipkan di antara ψ^* dan ψ , tetapi nilai ini benar-benar "nilai harapan operator."

Sekarang mari kita mengevaluasi $\langle x \rangle = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) (x) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \left(\frac{2}{L}\right) \int_0^L x \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx$.

$\langle x \rangle = \left(\frac{2}{L}\right) \int_0^L x \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \left(\frac{2}{L}\right) \int_0^L x \left[\frac{1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right)}{2} \right] dx$ dan sekali lagi melakukan dua integral.

$\langle x \rangle = \left(\frac{1}{L}\right) \left[\int_0^L x dx - \int_0^L x \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx \right] = \left(\frac{1}{L}\right) \left\{ \left(\frac{x^2}{2}\right)_0^L - \left[\frac{x \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)} \right]_0^L + \int_0^L \frac{\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)} \right\}$ ketika kita mengguna-

kan pengintegralan bagian demi bagian untuk integral kedua. Agar lengkap, kami tampilkan mendetail.

$\langle x \rangle = \left(\frac{1}{L}\right) \left\{ \left(\frac{L^2 - 0}{2}\right) - (0 - 0) - \left[\frac{\cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right)}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)} \right]_0^L \right\} = \left(\frac{1}{L}\right) \left\{ \left(\frac{L^2}{2}\right) - 0 - \left[\frac{1 - 1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)} \right] \right\} = \frac{L}{2}$ sehingga melalui perhitung-

an, kita mendapatkan bahwa nilai rerata koordinat x adalah $\langle x \rangle = L/2$. Kenyataannya, hal ini berlaku untuk setiap tingkat n . Sekarang, misalkan Anda berpikir Anda dapat selalu menggunakan penalaran umum saja untuk menerka sifat-sifat, mari kita bertanya berapa nilai rerata $\langle x^2 \rangle$. Sekali lagi, kita dapat menyusun integral roti lapis dan melakukan pengintegralan bagian demi bagian (dua kali) dan kita mendapatkan

bahwa $\langle x^2 \rangle = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) (x^2) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \left(\frac{L^2}{3}\right) \left[1 - \left(\frac{3}{2n^2\pi^2}\right) \right]$, dengan menyisakan pembuktian-

nya sebagai pekerjaan rumah. Ingat kembali bahwa dalam mekanika klasik (fisika mahasiswa tingkat dua), terdapat koordinat untuk setiap momentum; karena itu, mari kita menetapkan $\langle P_x \rangle$ sebagai nilai rerata momentum- x .

$$\langle P_x \rangle = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \left(\frac{\hbar n \pi}{iL}\right) \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

$$\langle P_x \rangle = \left(\frac{\hbar n \pi}{iL}\right) \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \left(\frac{\hbar n \pi}{iL}\right) \left[\frac{\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)}{\left(\frac{n\pi}{L}\right)} \right]_0^L = 0 \text{ sehingga } \langle P_x \rangle = 0.$$