PENENTUAN KARAKTERISTIK VIBRASI MOLEKUL FASA CAIR DENGAN SPEKTROFOTOMETER INFRA – MERAH

OLEH

EDY POERWANTO

59 03 021

PERPUSTAKAAN PUSAT UNIV. HASANUDD

Tgl. terima	09-06-95
Asal dari	-
Banyaknya	1(satu)
Harga	Hadiah
No. Inventaris	9512 06 122
Ijo, Kus	

JURUSAN FISIKA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS HASANUDDIN

1995

SKRIPSI

OLEH

EDY POERWANTO
89 03 021

JURUSAN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
1995

PENENTUAN KARAKTERISTIK VIBRASI MOLEKUL FASA CAIR DENGAN SPEKTROFOTOMETER INFRA-MERAH

OLEH

EDY POERWANTO
89 03 021

SKRIPSI
Untuk melengkapi tugas dan memenuhi
syarat-syarat memperoleh
gelar Sarjana Fisika

JURUSAN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
1995

PENENTUAN KARAKTERISTIK VIBRASI MOLEKUL FASA CAIR DENGAN SPEKTROFOTOMETER INFRA-MERAH

Oleh

EDY POERWANTO
89 03 021

Disetujui oleh

Pembimbing Utama

(DR. Dadang Ahmad Suriamihardja)
NIP. 130 878 550

Pembimbing Pertama

(Drs. Beddu Jawahir, M.S.)
NIP. 130 288 861

Pembimbing Kedua

(Drs. M. Alimuddin Hamzah)
NIP. 132 050 971

Pada tanggal, 10 April 1995

PENGANTAR DAN UCAPAN TERIMA KASIH

Bismillahir Rahmanir Rahim

Assalamu Alaikum Wr. Wb.

Puji syukur kehadirat Allah SWT, karena rahmat dan ridho'-Nya jualah penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi ini.

Skripsi ini membahas tentang spektrum vibrasi dengan metode spektrofotometer infra-merah untuk mengetahui frekuensi vibrasi, konstanta gaya dan enegri pengurai ikatan antar atom dalam molekul yang akan digunakan untuk memprediksikan jenis ikatan atom dan molekulnya, serta kekuatan ikatan atom dan besarnya energi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan antar atom tersebut.

Penulis ingin menyampaikan penghargaan dan ucapan terima kasih yang setulus-tulusnya kepada :

1) Bapak **DR. Dadang Ahmad Suriamihardja** sebagai pembimbing utama yang sangat tulus hati dan ikhlas membimbing penulis dalam penyusunan penyusunan skripsi ini.
2) Bapak **Drs. Beddu Jawahir, M.S.** dan **Drs. Muh. Alimuddin Hamzah** sebagai pembimbing pertama dan kedua yang telah banyak memberikan bantuan dan segala fasilitas laboratorium selama penelitian.
3) **Ayahbunda** serta **adik-adik** tercinta yang telah memberi siraman kasih dan iman serta do'a restu dan dorongan semangat untuk keberhasilan penulis.
4) Bapak **Drs. Bualkar Abdullah, M.Eng.Sc.** sebagai Ketua jurusan Fisika FMIPA Universitas Hasanuddin atas fasilitas yang telah diberikan selama ini.

5) Bapak Drs. N. Ritha (ketua), Drs. Hasanuddin, MS. (sekretaris), Drs. Arsyad Summah, Drs. Lantu, M.Eng.Sc., Drs. Halmar Halide, M.Sc. dan Ir. Widji Ediologito, M.Eng.Sc. (anggota) sebagai panitia Ujian Sarjana Jurusan Fisika FMIPA Universitas Hasanuddin.

6) Seluruh staf Dosen dan pegawai FMIPA Universitas Hasanuddin, khususnya di Jurusan Fisika yang telah membimbing penulis selama menuntut ilmu pengetahuan.

7) Seluruh teman dan anggota kelompok belajar Fisika & Veteran Computer Club (VCC) Baharuddin, Seni H.J.T., Bambang S., Darmawati D., Laode Musafar, Mahmud A. dan juga kepada Sukri S., Rosdaya, Suardi B., Muchtamil, Yasir, Nunung, Nani serta teman-teman lain se-jurusan Fisika yang tak dapat disebut satu per satu atas bantuan dan kerja sama serta dorongan semangat selama menuntut ilmu di jurusan Fisika.

Penulis sangat mengharapkan kritik dan saran demi kesempurnaan penulisan skripsi ini untuk masa yang akan datang.

Akhirulkalam penulis berharap tulisan ini dapat bermanfaat bagi pembaca dan dapat bernilai ibadah bagi penulis serta sumbangsih dalam perkembangan IPTEK, dan semoga Allah SWT meridhoi segala aktifitas kita untuk kemaslahatan Alam dan Ummat, Insya Allah.

Ujung Pandang, April 1995

Penulis,

EDY POERWANTO

SARI BACAAN

Telah dilakukan penelitian tentang vibrasi ikatan antar atom pada molekul parafin, keton (aseton) dan aldehid (asetaldehid) berfasa cair dengan spektrofotometer infra-merah.

Hasil interpretasi spektrum vibrasi ikatan C-H pada ketiga sampel tersebut, untuk gugus metil, alkil dan gugus aldehid terdeteksi sebagai vibrasi longitudinal simetris dan asimetris dan vibrasi transversal simetris, pada gugus metilena terjadi vibrasi longitudinal asimetris dan transversal simetris. Ikatan C=O (gugus karbonil) pada molekul aseton dan asetaldehid diperoleh pita serapan dasar dan tambahan pertama vibrasi longitudinal. Kerapan gelombang vibrasi masing-masing vibrasi dalam berbagai ikatan yang ada dalam ketiga sampel tersebut tidak menyimpang dari range kerapan gelombang vibrasi serapan standar.

Karakteristik yang dapat diketahui dari data yang diperoleh meliputi yaitu : 1) frekuensi vibrasi ikatan C-H pada ketiga sampel tersebut yaitu vibrasi longitudinal $(8,5443 - 8,8441) \times 10^{13}$ Hz dan vibrasi transversal $(3,4177 - 4,3771) \times 10^{13}$ Hz, dan frekuensi vibrasi ikatan C=O untuk molekul aseton dan asetaldehid pada keadaan seimbang adalah $5,1865 \times 10^{13}$ Hz dan $5,2015 \times 10^{13}$ Hz; 2) konstanta gaya pada ikatan C-H untuk vibrasi longitudinal sebesar $(4,4518 - 4,7697) \times 10^{2}$ N/m dan pada vibrasi transversal (7,1229 - 1,16830) x 10 N/m, untuk ikatan atom C=O pada aseton $1,2097 \times 10^{3}$ N/m dan asetaldehid $1,2167 \times 10^{3}$ N/m; 3) jarak ikatan antar atom C-H pada ketiga sampel tersebut diperoleh 0,8341 - 1,4574 Å; 4) konstanta tak harmonik

vibrasi ikatan C=O pada asetaldehid dan aseton 0,0057 dan 0,0043; 5) bilangan kuantum maksimum vibrasi ikatan C=O pada aseton $n_{max} = 85$ dan asetaldehid $n_{max} = 114$; 6) energi pengurai ikatan C=O pada keadaan keseimbangan untuk aseton adalah $8{,}9532 \times 10^5$ J/mol dan asetaldehid adalah $1{,}2006 \times 10^5$ J/mol.

Kata pustaka : *frekuensi vibrasi, konstanta gaya, konstanta tak harmonik, jarak ikatan antar inti-atom, energi pengurai.*

ABSTRACT

Investigation on the vibration of atomic bond of the liquid molecules of pharafyne, cetone (acetone) and aldehyde (asetaldehyde) has been carried out using infra-red spectrophotometer.

The result of interpretation the vibration spectrum for C-H bonding including three samples, such as methyl, alkyl and aldehyde give longitudinally of symmetric and asymmetric stretching and symmetric bending vibrations. The C=O bonding (carbonyl group) of acetone and asetaldehyde give fundamental and first overtone absorption stretch in the standarding vibrations. The wave-number vibrations of each bond being observed, are inclusive range absorption.

The characteristics which are succesfulling investigated are as follow : 1) vibrational frequency for C-H bonding of the three samples are stretching vibrational (8,5443 - 8,8441) x 10^{13} Hz for stretching vibration and (3,4177 - 4,3771) x 10^{13} Hz for bending vibration, and the vibrational frequency for C=O bonding of the acetone and asetaldehyde molecules at the equilibrium state are 5,1865 x 10^{13} Hz and 5,2015 x 10^{13} Hz respectively; 2) the elastic constant of the C-H bond for stretching vibration is (4,4518 - 4,7697) x 10^{2} N/m, and for bending vibration is (0,7129 - 1,1683) x 10^{2} N/m, and the C=O bond of the acetone is 1,2097 x10^{3}N/m and for the acetaldehyde is

1,2167 x 10^3 N/m; 3) the internuclear atomic distance of the C-H bond of the three samples are in the range of 0,8341 - 1,4574 Å; 4) the anharmonic constant vibration of the C=O bond of the acetaldehyde and acetone are 0,0057 and 0,0043; 5) the maximum vibrational quantum number of the C=O bond of the acetone is n_{max} = 85, and for acetaldehyde is n_{max} = 114; 6) the dissociation energy of the C=O bond at the equilibrium state for acetone is 8,9532 x 10^5 J/mol, and for acetaldehyde is 1,2006 x 10^6 J/mol.

Key word : *vibrational frequency, elastic constant, anharmonic constant, internuclear atomic distance, dissociation energy.*

DAFTAR ISI

Halaman

PENGANTAR DAN UCAPAN TERIMA KASIH iv

SARI BACAAN vi

ABSTRACT viii

DAFTAR ISI x

DAFTAR GAMBAR xii

DAFTAR TABEL xiii

DAFTAR LAMPIRAN xiv

DAFTAR NOTASI DAN SATUANNYA xv

BAB I PENDAHULUAN 1

I.1 Latar Belakang 1

I.2 Ruang Lingkup Permasalahan 3

I.3 Tujuan Penelitian 3

BAB II TINJAUAN PUSTAKA 4

II.1 Derajat Kebebasan Koordinat Pada Molekul 4

II.2 Osilator Harmonik 4

II.3 Vibrasi Molekul Ditinjau Secara Mekanika Kuantum 5

II.4 Vibrasi Tak Harmonik 14

II.5 Tinjauan Spektrofotometer Infra-merah 19

II.6 Prinsip Kerja Spektrofotometer Infra-merah 20

BAB III METODE PENELITIAN 24
III.1 Bahan Dan Alat 24
III.2 Prosedur Pengambilan Data 26
III.3 Interpretasi Data 29
BAB IV HASIL DAN BAHASAN 30
IV.1 Hasil Pengukuran 30
IV.2 Pengolahan Data 32
IV.2.a Massa Atom Tereduksi 32
IV.2.b Ikatan Atom Karbon-Hidrogen Pada Parafin, Keton, Aldehid 33
IV.2.c Ikatan Atom Karbon-Oksigen Pada Molekul Keton dan Aldehid 38
IV.3 Bahasan 40
IV.3.a Hal-hal Yang Mempengaruhi Frekuensi Vibrasi 40
IV.3.b Karakteristik Vibrasi Ikatan Antara Atom C dan H 42
IV.3.c Karakteristik Vibrasi Ikatan Atom C=O 47
BAB V SIMPULAN DAN SARAN 49
V.1 Simpulan 49
V.2 Saran-saran 51
DAFTAR PUSTAKA 53
Lampiran 55

DAFTAR GAMBAR

Gambar *Halaman*

II.1 Bentuk vibrasi molekul dwi-atomik 5

II.2 Kurva energi potensial molekul 8

II.3 Prinsip kerja spektrofotometer infra-merah 21

IV.1.a Bentuk vibrasi simetris dan tak-simetris pada gugus metilena 43

IV.1.b Bentuk vibrasi simetris dan tak-simetris pada gugus metil 43

IV.2 Bentuk tautomer 45

IV.3 Bentuk penyumbangan elektron pada C=O 48

DAFTAR TABEL

Tabel *Halaman*

III.1 Daerah pemakaian optimum serapan berbagai lempeng 25

III.2 Karakteristik serapan standar Polisterin 28

IV.1 Interpretasi spektrum vibrasi molekul Parafin 31

IV.2 Interpretasi spektrum vibrasi molekul Keton (Aseton) 31

IV.3 Interpretasi spektrum vibrasi molekul Aldehid (Asetaldehid) 31

IV.4 Massa atom tereduksi 33

IV.5 Karakteristik ikatan C-H pada molekul Parafin 36

IV.6 Karakteristik ikatan C-H pada molekul Aseton 37

IV.7 Karakteristik ikatan C-H pada molekul Asetaldehid 37

IV.8 Karakteristik vibrasi ikatan C=O pada Aseton dan Asetaldehid 39

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran *Halaman*

A.1 Spektrum vibrasi molekul Polisterin

(Standar kalibrasi Spektrofotometer infra-merah) 55

A.2 Spektrum vibrasi molekul Parafin 56

A.3 Spektrum vibrasi molekul Aldehid (Asetaldehid) 57

A.4 Spektrum vibrasi molekul Keton (Aseton) 58

B Daftar Serapan Standar Pada Berbagai Ikatan 59

C Hubungan empiris antara konstanta gaya pada vibrasi transversal dengan panjang ikatan antar atom 60

D Daftar keelektronegatifan unsur (atom) 61

E Operasi a dan a^+ terhadap vektor pribadi 62

F Penurunan persamaan energi vibrasi harmonik 63

G Penurunan persamaan energi vibrasi tak harmonik 64

DAFTAR NOTASI DAN SATUANNYA

Notasi	Arti	Satuan
$\mathring{A}$	Angstrom	10^{-10} m
a	Operator pemusnah	-
$\mathbf{a}^{+}$	Opertor pencipta	-
C	Atom karbon	-
c	Cepat rambat gelombang elektromagnet (cahaya)	cm/s
D_{eq}	Energi pengurai ikatan antar atom pada keadaan seimbang	J/mol
D_0	Energi pengurai ikatan antar atom pada keadaan dasar	J/mol
E	Energi total Hamiltonian	J
E'	Energi antar tingkat vibrasi harmonik	J/mol
ϵ	Kerapan gelombang vibrasi	1/cm
H	Atom hidrogen	-
k	Konstanta gaya ikatan antar atom	N/m
k_{eq}	Konstanta gaya ikatan antar atom pada keadaan seimbang	N/m
λ	Panjang gelombang vibrasi	m
m	Massa atom	gram/mol
μ	Massa atom tereduksi	kg
N	Bilangan Avogadro	1/mol
n	Bilangan kuantum	-

O	Atom oksigen	-
p	Operator momentum	-
ϕ	Tetapan fasa gelombang vibrasi	-
υ	Frekuensi vibrasi ikatan antar atom	Hz
ω	Frekuensi sudut vibrasi ikatan antar atom	Hz
r	Jarak ikatan antar atom	m
χ_e	Konstanta tak harmonik	-
T	Energi kinetik	J
V	Energi potensial	J
$W_1^{(1)}$	Teori gangguan pada orde pertama	-
$W_1^{(2)}$	Teori gangguan pada orde kedua	-

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Gerak molekul pada umumnya terdiri dari tiga jenis, yaitu gerak translasi, rotasi dan vibrasi atom - atom penyusunnya. Masing - masing gerak ini berhubungan dengan karakteristik energi yang ditimbulkannya. Sehingga energi dalam suatu molekul disumbang oleh energi translasi, rotasi, vibrasi dan juga termasuk energi dari perubahan konfigurasi elektron pada atom penyusun molekul.[1,3,4)]

Daerah spektrum karakteristik energi rotasi dan vibrasi akan tampak sangat berdekatan, sehingga untuk mendapatkan gerak vibrasi murni harus melakukan berbagai pendekatan tertentu. Dengan menggunakan sampel berfasa cair memungkinkan interaksi antara molekul yang saling berdekatan akan mencegah terjadinya gerak rotasi, karena energi eksitasi yang terlibat dalam gerak rotasi sangat kecil daripada yang terlibat dalam gerak vibrasi.[1,2,3)]

Penentuan besarnya frekuensi atau panjang gelombang vibrasi suatu molekul secara eksperimen, dapat diamati dengan menggunakan spektrofotometer infra-merah. Spektrum

radiasi infra-merah untuk penelitian ini terletak antara daerah cahaya tampak dan gelombang mikro.[1,3,14)]

Spektrofotometer yang digunakan untuk mendeteksi vibrasi atom-atom dalam suatu molekul, difokuskan pada spektrum yang kuat menyerap radiasi infra-merah. Dengan data pengamatan ini, karakteristik suatu molekul dapat ditentukan. Oleh karena itu, sebagian besar laboratorium pada lembaga pendidikan dan industri bahan kimia atau farmasi menjadikan spektrofotometer infra-merah sebagai peralatan utama dalam hal penelitian dan pengujian sampel. Kelebihan yang lain, apabila sampel yang tersedia sangat sedikit dapat digunakan sel rongga ultramikro beserta lensa penghimpun berkasnya. Sel terkecil yang tersedia di pasaran mempunyai panjang kira- kira 0,05 mm dan volumenya ± 0,8 mikroliter.[3,14)]

Selain itu, dengan diketahui karakteristik suatu ikatan antar atom yaitu konstanta gaya dan energi pengurai ikatan antar atom maka dapat diketahui pula kekuatan dan jenis ikatan atom serta molekulnya. Karakteristik ikatan atom ini dapat dimanfaatkan untuk mengatasi masalah limbah hidrokarbon atau logam berat dengan memprediksikan waktu yang dibutuhkan oleh alam untuk menguraikan ikatan atom pada limbah, serta langkah-langkah yang harus dilakukan untuk mempercepat penguraian limbah yang mencemari suatu perairan.

I.2 Ruang Lingkup Permasalahan

Penelitian ini akan menggunakan sampel molekul hidrokarbon (parafin, keton, aldehid) berfasa cair dan yang tidak melarutkan lempeng NaCl, dengan molekul berfasa cair akan diperoleh spektrum dari gerak vibrasi murni. Spektrum kerapan atau panjang gelombang vibrasi dapat diamati dengan menggunakan spektrofotometer infra-merah, yang akan mendeteksi hanya pada spektrum yang mempunyai kerapan gelombang vibrasi antara 4000 - 650 cm^{-1}. Spektrum tersebut akan dianalisis untuk menentukan karakteristik vibrasi atom-atom pembentuk molekul.

I.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini dimaksudkan untuk memperoleh informasi tentang modus vibrasi atom-atom pembentuk molekul dengan spektrofotometer infra-merah, yang akhirnya dapat :

1) menentukan frekuensi vibrasi pada ikatan atom-atom pembentuk molekul

2) menghitung konstanta gaya ikat pada ikatan antar atom-atom dalam molekul

3) menghitung jarak ikatan antar atom pada ikatan yang bervibrasi transversal

4) menentukan konstanta tak harmonik pada vibrasi longitudinal C = O (gugus karbonil)

5) menghitung energi pengurai pada ikatan antara atom C = O (gugus karbonil).

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Derajat Kebebasan Koordinat Pada Molekul [1,14)]

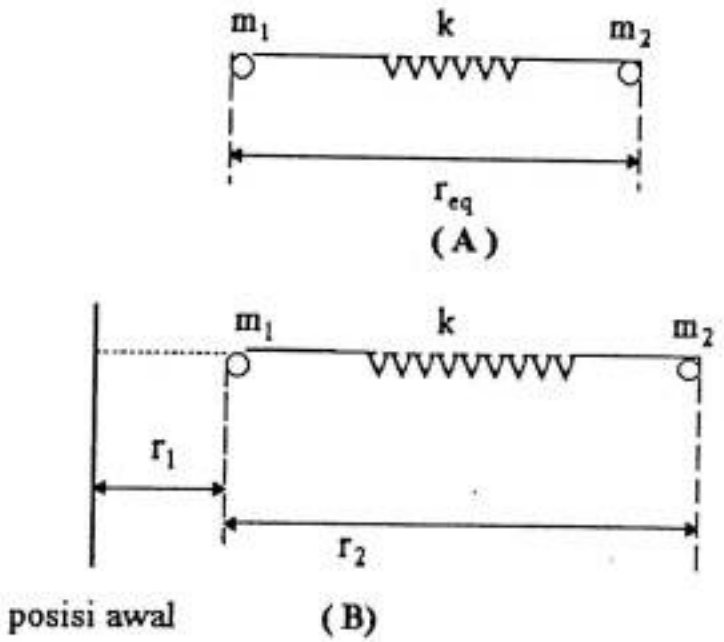
Sebuah molekul mempunyai derajat kebebasan sebesar jumlah derajat kebebasan atom-atomnya. Setiap atom di dalam koordinat kartesian mempunyai 3 derajat kebebasan, yang akan memerikan kedudukan nisbinya terhadap atom-atom lainnya di dalam molekul.

Pada umumnya sebuah molekul yang terdiri dari n atom mempunyai 3n derajat kebebasan. Molekul tak-linier menggunakan 3 derajat kebebasan untuk memerikan gerak rotasi, dan 3 derajat kebebasan lagi untuk memerikan gerak translasi, sehingga sisanya (3n - 6) adalah derajat kebebasan gerak vibrasi. Molekul linier mempunyai derajat kebebasan gerak vibrasi sebanyak (3n - 5), karena untuk memerikan gerak rotasinya hanya diperlukan 2 derajat kebebasan.

II.2 Osilator Harmonik [1,2,3,4)]

Gerak harmonik terjadi jika suatu sistem jenis tertentu bergetar di sekitar konfigurasi seimbangnya. Sistem itu diasumsikan (digambarkan) sebagai dua buah atom yang bermassa m_1 dan m_2, keduanya terpisah sejauh r_{eq} dan bergetar (bervibrasi) di sekitar kedudukan

seimbangnya, seperti pada Gambar II.1. Misalkan r_{eq} jarak keseimbangan antar atom-atom dan pergeserannya adalah **x**. Persyaratan supaya gerak harmonik terjadi adalah terdapatnya gaya pembalik yang beraksi untuk mengembalikan ke konfigurasi seimbangnya, jika sistem itu diganggu. Kelembamam massa yang bersangkutan menyebabkan benda melewati kedudukan seimbang, sehingga sistem itu berosilasi terus menerus jika tidak terdapat proses disipatif.



Gambar II.1 Bentuk vibrasi molekul dwi-atomik
(A) *Sebelum bervibrasi*, **(B)** *Saat bervibrasi*

Energi potensial dan kinetik kedua atom tersebut adalah :

$$V = (\tfrac{1}{2})\, k \left(r_2 - r_1 - r_{eq}\right)^2 \qquad \text{(II.1)}$$

$$T = (\tfrac{1}{2})\, m_1 \dot{r}_1^{\,2} + (\tfrac{1}{2})\, m_2 \dot{r}_2^{\,2} \qquad \text{(II.2)}$$

dengan k adalah konstanta gaya pada ikatan antar atom-atom, r_1 dan r_2 adalah jarak pergeseran atom pertama dan kedua, m_1 dan m_2 adalah massa atom pertama dan kedua serta $\dot{r}_i = \frac{\partial r_i}{\partial t}$; $i = 1,2.$

Berdasar pada mekanika klasik, solusi vibrasi sistem dua atom dalam molekul diperoleh dengan menggunakan fingsi Lagrangian :

$$L = (1/2)\, m_1 \dot{r}_1 + (1/2)\, m_2 \dot{r}_2 - (1/2)\, k\, (r_2 - r_1 - r_{eq}) \qquad \text{(II.3)}$$

Persamaan gerak vibrasi diturunkan melalui persamaan Euler-Lagrange, yaitu :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial r_i} = 0 \; ; \quad i = 1, 2. \qquad \text{(II.4)}$$

Setelah kedua persamaan untuk $i = 1$ dan $i = 2$ diperkurangkan, maka diperoleh :

$$\left(\ddot{r}_2 - \ddot{r}_1\right) + \left(\frac{k}{m_1} + \frac{k}{m_2}\right)\left(r_2 - r_1 - r_{eq}\right) = 0 \qquad \text{(II.5)}$$

$$\ddot{x} + \frac{k}{\mu}\, x = 0 \qquad \text{(II.6)}$$

$$X = r_2 - r_1 - r_{eq} \qquad \text{(II.7)}$$

$$\mu = \frac{m_1 \; m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{(II.8)}$$

dengan $\ddot{r} = \frac{d^2 r}{dt^2}$ dan μ menyatakan massa atom tereduksi.

Untuk menyelesaikan persamaan (II.6), maka perlu memisalkan bahwa :

$$x = A \sin\left(2 \pi \upsilon t + \phi\right) \qquad \text{(II.9)}$$

dengan menurunkannya dua kali terhadap t dan mensubstitusikannya ke persamaan (II.6), akan diperoleh :

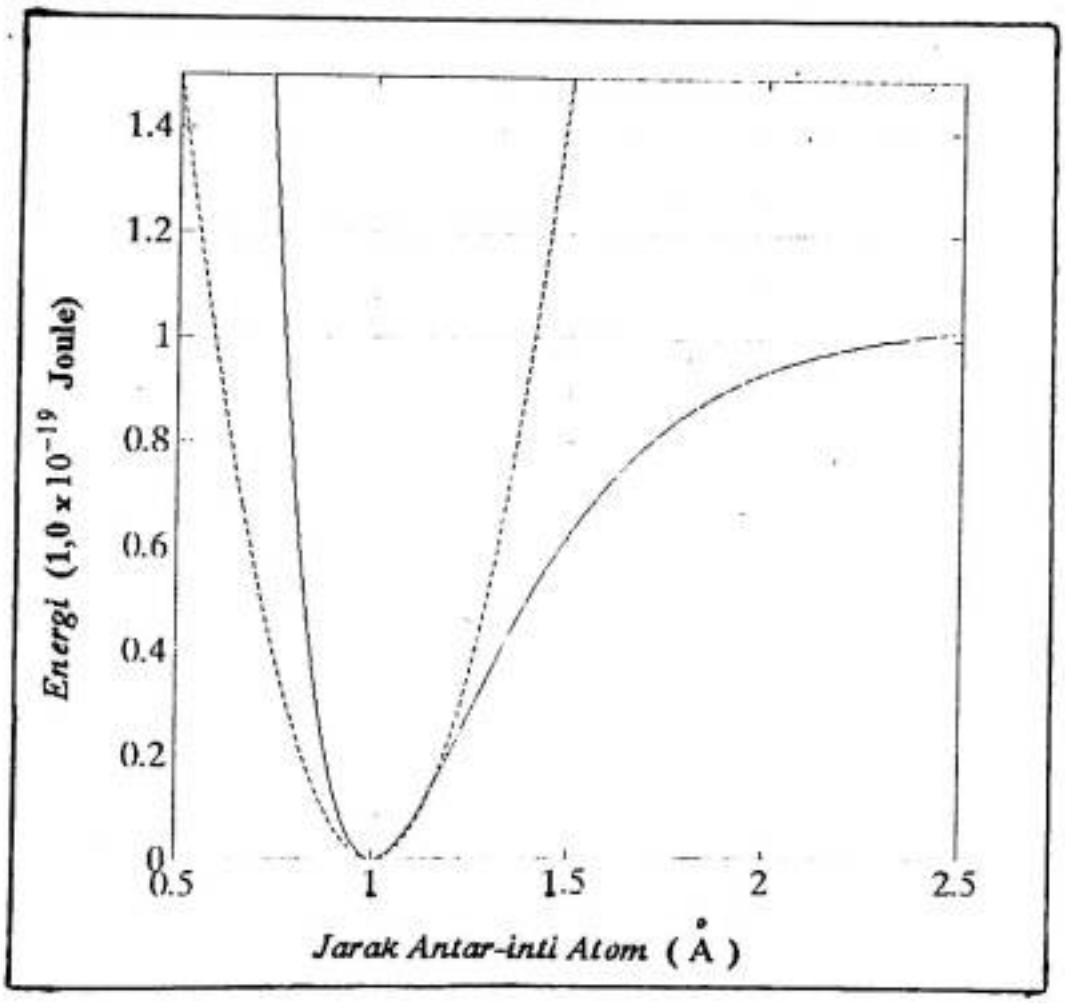
$$\upsilon = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \qquad \text{(II.10)}$$

besaran ini disebut dengan frekuensi osilasi atau vibrasi sedangkan A adalah amplitudo, dan nilai ϕ adalah tetapan fasa yang bergantung pada besarnya x pada saat $t = 0$.

Dalam gerak osilator harmonik sederhana baik melalui tinjauan fisika klasik maupun modern mempunyai persyaratan bahwa gaya pemulih yang memenuhi Hukum Hooke adalah hanya untuk pergeseran yang kecil. Dengan demikian setiap sistem yang melakukan getaran kecil terhadap kedudukan seimbang berkelakuan seperti osilator harmonik (seperti terlihat kurva yang bergaris putus-putus pada Gambar II.2).

II.3 Vibrasi Molekul Ditinjau Secara Mekanika Kuantum [3,5,8,11,12]

Jika cukup tereksitasi dari keadaan dasar, sebuah molekul dapat bervibrasi. Sebagai penyederhanaan akan ditinjau molekul dwi-atomik. Energi potensialnya berhubungan dengan perubahan jarak antar-inti atom dari jarak keseimbangannya r_{eq}. Seperti terlihat pada Gambar II.2.



Gambar II.2 Kurva energi potensial molekul

Hasil perbaikan dalam mekanika kuantum dari gambaran mekanika klasik khususnya menyangkut vibrasi adalah :

1) tidak terdapatnya spektrum malar dari energi yang diperbolehkan, tetapi hanya ada spektrum diskrit yang terdiri dari harga tertentu saja, dan
2) energi terendah yang diperbolehkan bukan $E = 0$, tetapi terdapat harga minimum $E = E_0$.

Persamaan Schrodinger untuk osilator harmonik satu dimensi sebagai pendekatan vibrasi pada molekul adalah:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \qquad \text{(II.11)}$$

Persamaan (II.11) dapat diubah menjadi persamaan Hamiltonian dengan bantuan operator p adalah :

$$p = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \qquad \text{(II.12)}$$

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \qquad \text{(II.13)}$$

Persamaan (II.13) adalah energi total (Hamiltonian) vibrasi yaitu jumlah energi kinetik dan energi potensial molekul.

Tinjauan secara mekanika kuantum untuk memecahkan persamaan (II.13) adalah melalui pendefinisian operator-operator pemusnah dan pencipta seperti berikut :

$$a=\left(\frac{\mu\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}\left[x+\frac{ip}{\mu\omega}\right] \qquad \text{(II.14)}$$

$$a^{+}=\left(\frac{\mu\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}\left[x-\frac{ip}{\mu\omega}\right] \qquad \text{(II.15)}$$

$$x=\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\left(a+a^{+}\right) \qquad \text{(II.16)}$$

$$p=i\left(\frac{\mu\hbar\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(a^{+}-a\right) \qquad \text{(II.17)}$$

Dengan mendefinisikan operator bilangan seperti di bawah ini :

$$N = a^{+}a \qquad \text{(II.18)}$$

maka normalisasi vektor pribadi $|n\rangle$ dengan operator yang dinotasikan sebagai N adalah seperti yang ditulis sebagai berikut :

$$N|n\rangle = n|n\rangle \qquad \text{(II.19)}$$

dengan n adalah nilai pribadi dari N, dan bernilai real serta bulat.

Dengan menfaatkan kurung komutator, diperoleh bahwa a dan a^+ tidak komutatif seperti yang dapat dilihat di bawah ini :

$$[a,a^+]=\left(\frac{1}{2\hbar}\right)\left(-i[x,p]+i[x,p]\right)=1 \qquad \text{(II.20)}$$

Dimisalkan hubungan antara operator a dan a^+ yang beroperasi terhadap vektor pribadi $|n\rangle$ adalah sebagai berikut :

$$a^+|n\rangle=C_+|n+1\rangle \qquad \text{(II.21)}$$

$$a|n\rangle=C_-|n-1\rangle \qquad \text{(II.22)}$$

$$|C_+|^2=|C_+|^2\langle n+1|n+1\rangle=\langle a^+ n|a^+ n\rangle=\langle n|a\,a^+|n\rangle$$

$$=\langle n|N+[a,a^+]|n\rangle=n+1 \qquad \text{(II.23)}$$

Dengan demikian nilai pribadi dari operator a dan a^+ diperoleh dalam bentuk :

$$a^+|n\rangle=\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \qquad \text{(II.24)}$$

$$a|n\rangle=\sqrt{n}\,|n-1\rangle \qquad \text{(II.25)}$$

Operator pencipta a^+ pada keadaan dasar dapat digunakan untuk mencari bilangan n dari persamaan (II.24) :

$$|n\rangle = \left[\frac{\left(a^+\right)}{\sqrt{n!}}\right]|0\rangle \qquad \text{(II.26)}$$

dengan $n = 0,1,2,3,...$

Vektor pribadi $|n>$ bersifat orthonormal satu sama lain dan ditulis seperti di bawah ini :

$$\langle n'|n\rangle = \delta_{n',n} = 0 \quad \text{untuk} \quad n' \neq n \qquad \text{(II.27)}$$

$$\langle n'|n\rangle = \delta_{n',n} = 1 \quad \text{untuk} \quad n' = n \qquad \text{(II.28)}$$

Dengan meninjau kembali persamaan (II.13), penyelesaian konstanta gerak Hamiltonian tersebut dapat disederhanakan dengan bantuan operator **x** dan **p** serta diselesaikan dengan menggunakan persamaan (II.24) hingga persamaan (II.28), maka diperoleh :

$$\langle n|E|n\rangle = \frac{1}{2\mu}\langle n|p^2|n\rangle + \tfrac{1}{2}\mu\omega\ \langle n|x^2|n\rangle$$

$$E\langle n|n\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}\left(n+\tfrac{1}{2}\right)\langle n|n\rangle + \frac{\hbar\omega}{2}\left(n+\tfrac{1}{2}\right)\langle n|n\rangle$$

$$E(n) = \hbar\omega\left(n+\tfrac{1}{2}\right) \qquad \text{(II.29)}$$

dengan $\hbar$ adalah tetapan Planck per 2π, ω adalah frekuensi vibrasi dan **n** bilangan kuantum yang bernilai 0,1,2,3,...

Persamaan (II.29) adalah solusi akhir persamaan Hamiltonian yang menghasilkan energi vibrasi molekul terkuantisasi yang harmonik. Sedangkan energi vibrasi molekul menurut mekanika :

$$E = T + V = \frac{1}{2}\mu\omega\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 = 2\pi\mu\upsilon A^2 \qquad \text{(II.30)}$$

Dengan demikian, secara klasik diperoleh bahwa energi vibrasi minimum $E = 0$ pada saat amplitudo $A = 0$. Sedangkan secara kuantum diperoleh bahwa $E(0) = 1/2\ \hbar\omega$, pada saat bilangan kuantum $\mathbf{n} = 0$.

Transisi radiasi antar tingkat energi seperti persamaan (II.29), dibatasi oleh suatu kaidah seleksi agar infra-merah menjadi aktif dengan menggunakan hubungan sebagai berikut :

$$[H,F] = i\hbar\frac{\partial F}{\partial t} \qquad \text{(II.31)}$$

$$p = \mu\frac{dx}{dt} \qquad \text{II.32)}$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{d}{dx}(V(x)) \qquad \text{(II.33)}$$

dengan $V(x) = (1/2)\,\mu\omega^2 x^2$

$$\langle n'|[H,x]|n\rangle = i\hbar \left\langle n' \left| \frac{dx}{dt} \right| n \right\rangle \qquad \text{(II.34)}$$

$$\langle n'|[H,x]|n\rangle = \frac{i\hbar}{\mu} \langle n'|p|n\rangle \qquad \text{(II.35)}$$

$$\langle n'|[H,p]|n\rangle = i\hbar \left\langle n' \left| \frac{dp}{dt} \right| n \right\rangle \qquad \text{(II.36)}$$

$$\langle n'|[H,p]|n\rangle = -i\mu\hbar\omega^2 \langle n'|x|n\rangle \qquad \text{(II.37)}$$

$$\langle n'|[H,x]|n\rangle = (n'-n)\hbar\omega \langle n'|x|n\rangle \qquad \text{(II.38)}$$

$$\langle n'|[H,p]|n\rangle = (n'-n)\hbar\omega \langle n'|p|n\rangle \qquad \text{I.39)}$$

Dengan mensubstitusikan persamaan (II.35) ke persamaan (II.38) dan persamaan (II.37) ke persamaan (II.39), akan diperoleh kaidah seleksi yang besarnya sebagai berikut :

$$\Delta n = (n'-n) = \pm 1 \qquad \text{(II.40)}$$

II.4 Vibrasi Tak Harmonik [1,8,11,12)]

Pada jarak pergeseran ikatan antar atom dalam suatu molekul yang semakin besar pada saat vibrasi, energi potensialnya sudah tidak akan sesuai lagi dengan Hukum Hooke. Jenis vibrasi atom-atom yang berperilaku demikian disebut vibrasi tak harmonik, seperti terlihat pada Gambar II.2 (kurva yang bergaris penuh).

Pendekatan energi potensial pada gambaran empiris kurva vibrasi tak harmonik diturunkan oleh P. M. Morse dan dikenal sebagai fungsi Morse :

$$V = D_{eq}\left[1 - exp(-\beta x)\right]^2 \qquad \text{(II.41)}$$

dengan β tetapan yang berhubungan dengan karakteristik molekul dan D_{eq} adalah energi pengurai ikatan antar atom-atom dalam suatu molekul pada posisi seimbang.

Meninjau persamaan (II.41), maka pada saat $x = 0$ energi potensialnya adalah nol (minimum) dan keadaan ini disebut posisi seimbang. Kemudian ketika $x \rightarrow \infty$, energi potensial V mendekati nilai energi pengurai D_{eq}.

Suku eksponensial pada persamaan (II.41) diekspansikan, sehingga diperoleh pendekatan energi potensial vibrasi tak harmonik :

$$V \equiv D_{eq}\left(\beta^2 x^2 - \beta^3 x^3 + \frac{7}{12}\beta^4 x^4 - \ldots\right) \qquad \text{(II.42)}$$

$$\text{dengan } Deq = \frac{\mu \omega^2}{2\beta^2} \qquad \text{(II.43)}$$

Dengan mensubstitusi D_{eq} ke persamaan (II.42), diperoleh :

$$V \cong \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - \frac{1}{2}\mu\beta\omega^2 x^3 + \frac{7}{12}\mu\beta^2\omega^2 x^4 - \qquad \text{(II.44)}$$

suku kedua dan ketiga adalah gangguan pada vibrasi harmonik. Dengan mengganti V dan menggunakan cara penyelesaian yang sama pada persamaan (II.29), diperoleh persamaan energi vibrasi tak harmonik terkuantisasi :

$$E(n) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \chi_e\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega \text{ , atau} \qquad \text{(II.45)}$$

$$\epsilon(n) = \frac{E(n)}{h\,c} = \left[\left(n + \tfrac{1}{2}\right) - \chi_e\left(n + \tfrac{1}{2}\right)^2\right]\epsilon_{eq} \qquad \text{(II.46)}$$

$$\chi_e = \frac{\hbar\beta^2}{2\mu\omega} \qquad \text{(II.47)}$$

$$\epsilon = \frac{1}{\lambda} \qquad \text{(II.48)}$$

dengan χ_e adalah konstanta tak harmonik, c adalah kecepatan perambatan gelombang elektromagnetik dan ϵ_{eq} adalah kerapan gelombang vibrasi pada keadaan keseimbangan.

Hubungan energi pengurai D_{eq} dengan konstanta tak harmonik χ_e yang berhubungan dengan vibrasi longitudinal ikatan antar atom, diperoleh dengan mensubstitusikan persamaan (II.47) ke persamaan (II.43) adalah :

$$D_{eq} = \frac{\hbar \omega_{eq}}{4 \chi_e} \qquad \text{(II.49)}$$

$$D_0 = \frac{\hbar \omega_0}{4 \chi_e} \qquad \text{(II.50)}$$

dengan D_{eq} adalah energi pengurai pada keadaan keseimbangan dan D_0 adalah energi pengurai pada keadaan dasar serta ω_0 adalah frekuensi vibrasi pada keadaan dasar.

Pada eksitasi energi dari tingkat dasar ke tingkat yang lebih tinggi, maka persamaan (II.46) menjadi :

$$n = 0 \rightarrow n = 1 \; ; \; \Delta n = +1$$
$$\epsilon_0 = \epsilon(1) - \epsilon(0) = \epsilon_{eq}\left(1 - 2\chi_e\right) \qquad \text{(II.52a)}$$

$$n = 0 \rightarrow n = 2 \; ; \; \Delta n = +2$$
$$\epsilon_1 = \epsilon(2) - \epsilon(0) = 2\epsilon_{eq}\left(1 - 3\chi_e\right) \qquad \text{(II.52b)}$$

$$n = 0 \rightarrow n = 3 \; ; \; \Delta n = +3$$
$$\epsilon_2 = \epsilon(3) - \epsilon(0) = 3\epsilon_{eq}\left(1 - 6\chi_e\right) \qquad \text{(II.52c)}$$

$\in_0$ disebut pita penyerapan dasar, sedangkan $\in_1$ dan $\in_2$ adalah pita penyerapan tambahan pertama dan kedua. Intensitas penyerapan radiasi infra-merah pada $\in_0$ sangat kuat, sedangkan pada $\in_1$ lemah dan $\in_2$ pada sangat lemah, sehingga $\in_2$ dapat diabaikan jika dibandingkan dengan $\in_0$.

Ikatan antar atom-atom dalam suatu molekul saat bervibrasi akan putus, ketika jarak pergeserannya maksimum yang berarti bilangan kuantum n juga maksimum, pada kondisi ini $\Delta\in(n) \rightarrow 0$ maka diperoleh :

$$\Delta\in = \in(n+1) - \in(n) = \in_{eq}\left(1 - 2\chi_e(n+1)\right) \qquad \text{(II.53)}$$

$$n_{max} = \frac{1}{2\chi_e} - 1 \qquad \text{(II.54)}$$

Dengan mensubstitusikan n_{max} ke persamaan (II.45) diperoleh nilai yang mendekati nilai energi pengurai pada keadaan dasar dan keadaan keseimbangan adalah :

$$D_{eq} \equiv E(n_{max}) \cong \left(n_{max} + \frac{1}{2}\right)hc\in_{eq} - \chi_e\left(n_{max} + \frac{1}{2}\right)^2 hc\in_{eq} \qquad \text{(II.55)}$$

$$D_0 \equiv E(n_{max}) \cong \left(n_{max} + \frac{1}{2}\right)hc\in_0 - \chi_e\left(n_{max} + \frac{1}{2}\right)^2 hc\in_0 \qquad \text{(II.56)}$$

II.5 Tinjauan Spektrofotometer Infra-merah [13,14)]

Daerah spektrum infra-merah memiliki kisaran panjang gelombang antara ± 1 μm sampai 0,1 mm pada spektrum gelombang elektromagnetik. Radiasi dalam kisaran ini, sesuai dengan kisaran frekuensi vibrasi longitudinal (stretching) dan transversal (bending) dari ikatan atom-atom penyusun molekul.

Penyerapan radiasi infra-merah merupakan proses kuantisasi. Hanya energi dengan frekuensi tertentu pada radiasi infra-merah yang akan diserap oleh molekul. Dalam proses penyerapan, energi yang diserap akan menaikkan amplitudo gerak vibrasi ikatan atom-atomnya. Namun demikian tidak semua ikatan dalam molekul dapat menyerap energi infra-merah, meskipun frekuensi radiasinya tetap sesuai dengan gerak ikatan antar atom-atomnya. Hanya momen dipol (dwi-kutub) yang dapat menyerap radiasi infra merah, maka hanya gerak vibrasi yang menghasilkan perubahan momen dipol saja yang teramati di dalam spektrofotometer infra-merah.

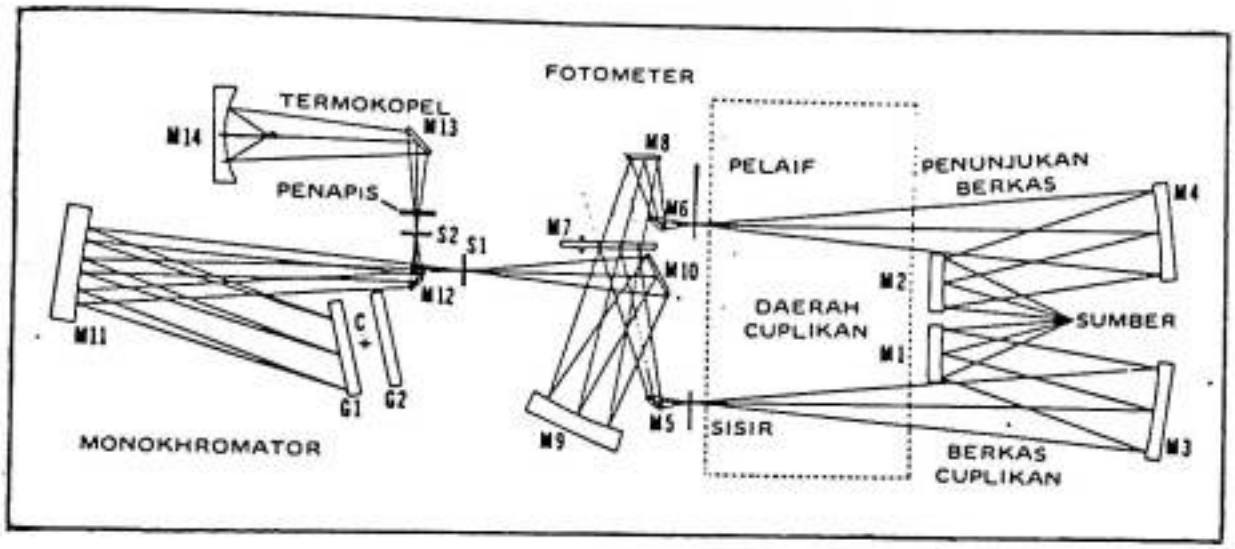
Berdasarkan sifat serapan radiasi di atas, maka setiap jenis ikatan antar atom-atomnya dalam suatu molekul yang berbeda mempunyai sifat frekuensi yang berbeda, dan jenis ikatan yang sama dalam dua molekul yang berbeda mempunyai frekuensi serapan yang sedikit berbeda. Dengan demikian tidak ada dua molekul yang berbeda strukturnya mempunyai bentuk serapan infra-merah atau spektrum vibrasi infra-merah yang tepat sama.

Frekuensi serapan infra-merah dipengaruhi oleh kuat ikatan dan massa atom yang terikat dalam molekul. Dua atom dalam molekul yang bervibrasi akan membuat jarak ikatan antar atom-atomnya berubah secara kontinyu. Bila ikatan antar atom-atomnya bervibrasi, maka energi vibrasi terus menerus dan secara periodik berubah dari energi kinetik ke energi potensial dan sebaliknya. Jumlah energi totalnya adalah sebanding dengan frekuensi vibrasi atom-atom dalam molekul tersebut.

Instrumentasi spektrofotometer infra-merah yang digunakan untuk mengamati vibrasi atom-atom dalam suatu molekul mempergunakan dasar-dasar optik yang sama seperti yang terdapat dalam spektrofotometer ultraviolet maupun cahaya tampak, hanya ada perbedaan sedikit dalam hal mendapatkan data pada daerah spektrum infra-merah. Komponen mekanik dan listrik, dirancang bangun untuk mendeteksi perubahan energi yang sangat kecil yang diakibatkan oleh serapan cuplikan menjadi suatu spektrum yang akurat.

II.6 Prinsip Kerja Spektrofotometer Infra-merah [13,14)]

Prinsip kerja spektrofotometer infra-merah adalah seperti pada Gambar II.3 sebagai berikut :



Gambar II.3 Prinsip kerja spektrofotometer infra-merah

Sumber radiasi infra-merah akan memancarkan sinar yang menerpa cuplikan yang akan dianalisis. Sebagian besar spektrofotometer infra-merah, sumber radiasinya menggunakan bahan yang sukar mencair yakni Nernst glower dan Globar. Nernst glower merupakan filamen dalam tabung hampa, terbuat dari oksida-oksida Zirkunium, Torium dan Serium yang dipanaskan, dan mempunyai suhu operasi antara 750° hingga 1200° C. Nernst mempunyai suhu operasi lebih baik, akan tetapi waktu hidupnya singkat. Sedangkan Globar terbuat dari Silikon Karbida yang sifatnya mudah teroksidasi, akan tetapi tidak dapat dioperasikan pada suhu yang tinggi tanpa mengurangi waktu hidupnya.

Meninjau Gambar II.3, bahwa berkas radiasi dari sumber dibagi menjadi dua bagian oleh cermin M1 dan M2. Dua berkas tersebut masuk ke daerah cuplikan menjadi berkas cuplikan dan acuan.

Berkas acuan menembus pelaif (pelesap berkas), dan oleh cermin M6 dan M8 dipantulkan ke arah cermin tirus M7, yang sesekali memantulkan berkas acuan keluar sistem optik dan sesekali meneruskannya ke cermin M9. Dengan demikian berkas acuan menjadi berkas yang diskrit dengan frekuensi 8 - 13 Hz tergantung pada jenis alatnya. Berkas cuplikan menyelinap melewati sisir dan oleh cermin M5 dipantulkan kearah cermin putar tirus M7, yang sesekali meneruskan berkas cuplikan kaluar sistem optik dan sesekali memantulkannya ke cermin M9, yang akhirnya ke cermin M10 dan ke celah S1.

Berkas acuan dan cuplikan digabungkan menjadi sebuah berkas diskrit yang bergantian. Hal ini menimbulkan frekuensi pergantian pada detektor yang sama besarnya dengan kecepatan putaran cermin M7.

Setelah melewati celah S1, berkas gabungan memasuki daerah monokromator, dan dipantulkan oleh cermin M11 ke kisi difraksi G1. Berkas ini disebarkan menjadi berbagai frekuensi dan dipantulkan kembali ke cermin M11, kemudian ke cermin M12. Cermin M12 menghimpun berkas ke celah S2 yang ditentukan oleh lebar celah masuk S1 dan daya sebar kisi.

Setelah meninggalkan celah monokromator, berkas dipantulkan oleh cermin datar M13 ke arah cermin ellips M14 yang pada titik fokusnya terdapat detektor. Di dalam detektor, energi radiasi memanaskan salah satu sambungan dwi-logam, kenaikan suhu menghasilkan tegangan listrik yang akan digunakan untuk mengaktifkan suatu mekanisme motor servo.

Karena detektor menerima berkas acuan dan cuplikan secara bergantian dengan frekuensi yang ditentukan oleh cermin tirus, maka setiap perubahan kekuatan karena serapan akan dideteksi sebagai isyarat lepas-nol. Pada saat daerah cuplikan energi pada berkas cuplikan diserap oleh sampel, maka besar energi radiasi pada berkas acuan dan cuplikan menjadi tidak sama (tak-imbang). Isyarat tak-imbang tersebut ketika sampai di detektor akan diterima sebagai isyarat lepas-nol.

Isyarat lepas-nol yang telah diperkuat digunakan untuk mengatur letak pelaif sedemikian rupa pada sistem optik spektrofotometer infra-merah, sehingga radiasi pada berkas acuan dan cuplikan mempunyai kekuatan yang sama besarnya. Besarnya pelemahan energi radiasi yang dibutuhkan merupakan suatu ukuran langsung terhadap serapan cuplikan, gerakan pelaif ini dicatat oleh pena peta (chart), dan hasilnya berupa spektrum vibrasi atom-atom penyusun molekul.

BAB III

METODE PENELITIAN

Penelitian tentang karakteristik vibrasi molekul dengan metode spektrofotometer infra-merah menggunakan tahapan- tahapan seperti di bawah ini.

III.1 Bahan Dan Alat [13,14)]

Spektrum infra-merah dapat diperoleh dari molekul berfasa gas, cair ataupun padat. Molekul yang akan dianalisis dapat dalam bentuk murni atau larutan, molekul dalam bentuk murni seperti cairan, leburan, bubuk, film atau kristal.

Dua buah lempeng NaCl dapat digunakan untuk membuat sel cairan murni yang akan dianalisis, dalam hal ini khusus untuk cairan yang tidak melarutkan lempeng NaCl tersebut. Sedangkan untuk cairan yang dapat melarutkan lempeng NaCl, dapat digunakan lempeng jenis lainnya seperti AgCl, CaF_2, LiF, BaF_2, NaBr, gelas dan quartz. Selain itu, untuk cairan cuplikan yang mudah menguap dapat digunakan lempeng dalam bentuk sel tertutup. Lempeng-lempeng tersebut mempunyai daerah serapan karakteristik seperti pada Tabel III.1.

Tabel III.1 Daerah pemakaian optimum serapan berbagai Lempeng [3]

Bahan	Daerah pemakaian optimum		Daerah yang masih dapat dipakai	
	$\in (cm^{-1})$	λ (μm)	$\in (cm^{-1})$	λ (μm)
NaCl	5000 - 650	2 - 15,4	50000 - 588	0,2 - 17
CaF2	4200 - 1300	2,4 - 7,7	50000 - 1052,6	0,2 - 9,5
LiF	4000 - 1750	2,5 - 5,9	50000 - 1538,5	0,2 - 6,5
NaBr	1000 - 400	10 - 25	50000 - 400	0,2 - 25
AqCl	5000 - 500	2 - 20	50000 - 454,5	0,2 - 22
BaF2	50000 - 769	0,2 - 13	50000 - 740,7	0,2 - 13,5
Gelas	33333 - 5000	0,3 - 2	33333 - 5000	0,3 - 2
Quartz	33333 - 2857	0,3 - 3,5	50000 - 2500	0,2 - 4

Cairan cuplikan yang hendak dianalisis diteteskan antara kedua buah lempeng yang akan menghasilkan suatu film (selaput) dengan ketebalan $\pm$ 0,01 mm dan beratnya kira-kira 1-10 mg. Kedua lempeng yang telah ditetesi cairan cuplikan akan saling merekat karena adanya gaya kapilaris. Cairan cuplikan tidak boleh terlalu tebal karena akan menyerap energi radiasi terlalu kuat, penyerapan ini akan menghalangi setiap radiasi untuk mencapai detektor, sehingga spektrum yang dihasilkan tidak akurat.

III.2 Prosedur Pengambilan Data [13)]

1) Kabel sumber tegangan alat dihubungkan ke transformator penurun tegangan (step-down), kemudian diteliti posisi tombol-tombol :

   a. tombol Scanning Speed pada posisi netral

   b. tombol Kontrol Gain pada posisi angka 5

   c. tutup rekorder dibuka, test sinyal harus pada posisi off

   d. tombol pena diatur pada posisi auto

2) Tombol kerapan gelombang vibrasi diatur hingga menunjukkan angka 4000 cm^{-1}

3) Tombol power ditekan, sumber sinar akan stabil setelah 2 - 3 menit sampai sinar radiasi berwarna orange

4) Kontrol keseimbangan

   Berkas sinar cuplikan ditutup dengan buku. Setelah pena grafik bergerak pada posisi 50% T (Transmitansi), berkas sinar acuan ditutup. Tombol Scanning Speed diputar pada angka 4, yang artinya sekali jalan dari 4000-650 cm^{-1} membutuhkan waktu 4 menit. Pena mulai mencatat dan akan diperoleh garis yang sejajar dengan garis skala 100% T. Kemudian tombol Scanning Speed dikembalikan pada posisi netral

5) Kontrol Pengatur 100%

Tombol kerapan gelombang vibrasi diatur hingga menunjukkan posisi 4000 cm^{-1}, dan tempat cuplikan maupun acuan tidak terdapat sel. Kemudian mengatur ujung pena agar terletak pada posisi 100% T dengan menggunakn tombol pengatur 100%

6) Kontrol Gain

Posisi kerapan gelombang vibrasi tetap pada 4000 cm^{-1}, berkas sinar cuplikan ditutup dengan buku atau alat bantu lain. Setelah itu pena akan bergerak dan akan berhenti pada posisi 100%, kemudian tombol Gain diatur sehingga kembali pada posisi semula dengan kecepatan yang sama dan selisih pada beberapa kali pengaturan tidak lebih dari 1%

7) Kalibrasi Kerapan gelombang vibrasi

Kerapan gelombang vibrasi diatur pada posisi 4000 cm^{-1}, kemudian film polisterin dimasukkan pada tempat yang dilalui sinar untuk cuplikan. Scanning Speed diatur pada posisi 4 dan rekorder dibiarkan berjalan yang akan berhenti pada posisi 650 cm^{-1}. Sebelum mengambil data berupa spektrum dari sampel yang digunakan, sebaiknya sampel standar yaitu sampel polisterin yang akan menghasilkan spektrum sebagai standar kalibrasi alat ukur (spektrofotometer infra-merah) seperti terlihat pada Lampiran A.1, dan spektrum tersebut mempunyai serapan karakteristik pada kerapan gelombang vibrasi seperti terlihat pada Tabel III.2 dibawah ini :

Tabel III.2 Karakteristik serapan standar Polisterin

Kode Puncak Serapan	$\in$ (cm^{-1})	Kode Puncak Serapan	$\in$ (cm^{-1})
A	3027,1	F	1181,4
B	2924,0	G	1154,3
C	2850,7	H	1069,1
D	1601,4	I	1028,0
E	1583,1	J	906,7

Pada umumnya untuk kalibrasi dipergunakan salah satu saja dari kesepuluh harga kerapan gelombang vibrasi di atas, misalnya 1601,4 cm^{-1} atau disesuaikan dengan pita serapan karakteristik molekul yang akan dianalisis.

8) Apabila kalibrasi sudah sesuai, maka langkah selanjutnya adalah pembuatan spektrum cuplikan. Untuk cuplikan cair menggunakan dua bentuk sel khusus, yaitu untuk cuplikan cair yang mudah menguap digunakan sel tertutup dengan ketebalan tertentu antara 0,025 mm sampai 70 mm dan untuk cuplikan yang tidak mudah menguap digunakan sel dalam bentuk lempeng. Jenis sel yang digunakan disesuaikan dengan karakteristik serapan vibrasi molekul yang akan dianalisis.

III.3 Interpretasi Data [13,14)]

Setelah spektrum vibrasi diperoleh dari sampel molekul parafin dan aldehid serta keton, maka langkah selanjutnya adalah :

1) menentukan kerapan gelombang vibrasi pada puncak serapan vibrasi karakteristik ikatan antar atom-atom penyusun molekul
2) menghitung kerapan gelombang vibrasi pada posisi keseimbangan, jika terdapat pita serapan tambahan pertama serta frekuensi vibrasi ikatan antar atom
3) menghitung konstanta tak harmonik dan konstanta gaya pada ikatan antar atom-atom pembentuk molekul
4) menghitung jarak ikatan antar atom dalam molekul yang bervibrasi transversal
5) menghitung nilai n_{max} pada vibrasi ikatan antar atom-atom pembentuk molekul
6) menghitung besarnya energi pengurai ikatan antar atom-atom dalam molekul.

BAB IV

HASIL DAN BAHASAN

IV. 1 Hasil Pengukuran

Spesifikasi spektrofotometer infra-merah yang digunakan untuk memperoleh spektrum vibrasi adalah :

Merk	: Shimadzu
Model	: IR 408
Tegangan masuk	: 100 Volt , 50 Hz
Batas ukur	: 4000 - 625 cm^{-1} (2,5 - 15,25 μm).

Sampel yang digunakan adalah molekul parafin, keton (aseton), aldehida (asetaldehid). Hasil pengukuran ketiga sampel tersebut dalam bentuk spektrum vibrasi dapat dilihat pada Lampiran A.2, A.3 dan A.4.

Spektrum vibrasi tersebut, puncak-puncak serapan vibrasinya diinterpretasi dengan mengacu pada daerah serapan vibrasi standar untuk suatu jenis ikatan tertentu, seperti terlihat pada Lampiran B. Hasil interpretasi pengukuran untuk ketiga sampel tersebut disajikan dalam Tabel IV.1, IV.2, dan IV.3 dan kemudian diolah untuk memperoleh karakteristik vibrasinya.

Tabel IV.1 Interpretasi spektrum vibrasi molekul parafin

Gugus (dalam molekul)	Jenis Vibrasi	$\epsilon_0 \pm \Delta\epsilon_0$ (cm^{-1})	Kode serapan	Keterangan (Vibrasi ikatan C-H)
metil ($-CH_3$)	ν_{as}	2950 ± 10	A	longitudinal asimetris
	ν_s	2850 ± 10	A	longitudinal simetris
	δ_s	1370 ± 10	C	transversal simetris
metilen($-CH_2$)	ν_{as}	2900 ± 10	A	longitudinal asimetris
	δ_s	1460 ± 10	B	transversal simetris

Tabel IV.2 Interpretasi spektrum vibrasi molekul keton (aseton)

Gugus (dalam molekul)	Jenis Vibrasi	$\epsilon_0 \pm \Delta\epsilon_0$ (cm^{-1})	Kode serapan	$\epsilon_1 \pm \Delta\epsilon_1$ (cm^{-1})	Kode serapan	Keterangan (Vibrasi ikatan atom)
alkil ($-CH_3$)	δ_{as}	1360 ± 10	D	-	-	transversal asim. C-H
	δ_s	1220 ± 10	B	-	-	transversal sim. C-H
karbonil(>C=O)	ν_s	1710 ± 10	C	3400 ± 50	A	longitudinal sim. C=O

Tabel IV.3 Interpretasi spektrum vibrasi molekul aldehid (asetaldehid)

Gugus (dalam molekul)	Jenis Vibrasi	$\epsilon_0 \pm \Delta\epsilon_0$ (cm^{-1})	Kode serapan	$\epsilon_1 \pm \Delta\epsilon_1$ (cm^{-1})	Kode serapan	Keterangan (Vibrasi ikatan atom)
alkil ($-CH_3$)	ν_{as}	2950 ± 10	B	-	-	longitudinal asim. C-H
	ν_s	2850 ± 10	B	-	-	longitudinal sim. C-H
	δ_s	1140 ± 10	E	-	-	transversal sim. C-H
aldehid ($-\overset{\|}{C}H$)	ν_{as}	2940 ± 10	B	-	-	longitudinal asim. C-H
	ν_s	2700 ± 10	B	-	-	longitudinal sim. C-H
	δ_s	1380 ± 10	D	-	-	transversal sim. C-H
karbonil (>C=O)	ν_s	1720 ± 10	C	3400 ± 50	A	longitudinal sim. C=O

IV.2 Pengolahan Data

IV.2.a Massa Atom Tereduksi [6,9]

Massa atom tereduksi adalah dua buah atom yang saling berikatan membentuk suatu sistem dalam bervibrasi. Besar massa atom tereduksi dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (II.8).

Massa atom biasanya disajikan dalam bentuk satuan gram/mol, sedangkan pada pengolahan data ini menggunakan massa atom dengan satuan kg. Dengan demikian persamaan (II.8) diubah menjadi :

$$\mu = \frac{m_1 \; m_2}{m_1 + m_2} \; \frac{10^{-3}}{N} \qquad \text{(IV.1)}$$

dengan N adalah bilangan Avogadro yang bernilai $6{,}025 \times 10^{23}$ mol^{-1} (partikel per mol).

Atom penyusun molekul parafin, keton dan aldehid masing-masing adalah karbon (C) yang mempunyai massa (12,001115 ± 0,00005) gram/mol, hidrogen (H) yang bermassa (1,00797 ± 0,00001) gram/mol dan massa oksigen (O) adalah (15,9994 ± 0,0001) gram/mol.

Dengan menggunakan persamaan (IV.1) dan data massa atom di atas, maka diperoleh massa atom tereduksi antara dua buah atom yang berikatan pada molekul sampel tersebut, seperti pada Tabel IV.4 di bawah ini :

Tabel IV.4 Massa atom tereduksi

No.	Atom		Massa atom		Massa atom tereduksi
	I	II	I (gram/mol)	II (gram/mol)	μ (kg)
1	C	H	12,001115	1,00797	$1,544635 \times 10^{-27}$
2	C	O	12,001115	15,9994	$1,1391024 \times 10^{-26}$
3	C	C	12,001115	12,001115	$9,967703 \times 10^{-27}$

IV.2.b Ikatan Atom Karbon-Hidrogen Pada Parafin, Keton, Aldehid

Karakteristik suatu ikatan ditentukan oleh nilai frekuensi vibrasi dan massa atom tereduksi dari kedua atom yang terikat. Setiap ikatan mempunyai frekuensi vibrasi, frekuensi ini dipengaruhi oleh keadaan ikatan atom sekitarnya baik intern (dalam satu molekul) maupun ekstern (dengan atom dalam molekul lainnya). Nilai frekuensi vibrasi suatu ikatan dapat diketahui dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} = \epsilon c \qquad \text{(IV.2)}$$

dengan υ adalah frekuensi vibrasi yang bersatuan Hz, λ adalah panjang gelombang vibrasi dan ϵ adalah kerapan gelombang vibrasi yang bersatuan cm^{-1} serta c adalah cepat rambat cahaya yang mempunyai nilai $2,998 \times 10^{10}$ cm/s.

Konstanta gaya pada ikatan antar atom dihitung dengan menggunakan persamaan (II.10) yang dimodifikasi menjadi persamaan seperti di bawah ini :

$$k_{eq} = 4\pi^2 c^2 \mu (\in_{eq})^2 \qquad \text{(IV.3)}$$

k_{eq} adalah konstanta gaya pada keadaan seimbang, sedangkan energi antar tingkat vibrasi pada pendekatan vibrasi harmonik diperoleh persamaan (II.29) yang diubah menjadi :

$$E' = E(n \rightarrow n+1) = hc \in_{eq} N \qquad \text{(IV.4)}$$

dengan $\in_{eq}$ adalah kerapan gelombang vibrasi pada keadaan dasar dan h bernilai $6{,}626 \times 10^{-34}$ J.s.

Jarak ikatan antar atom C-H dapat dihitung dengan menggunakan hubungan empiris antara konstanta gaya pada vibrasi transversal dengan jarak ikatan atom C-H, dapat dilihat pada Lampiran C. Besar konstanta gaya pada vibrasi transversal antara atom C-H, yang disesuaikan dengan jenis gugus yang mengikat kedua atom tersebut. Pada gugus metil dan metilena digunakan persamaan sebagai berikut :

$$r_{CH} = \sqrt{\frac{k}{b_5}} \qquad \text{(IV.5)}$$

dengan nilai b_5 adalah $5{,}5 \times 10^{21}$ N/m^3, sedang untuk gugus aldehid pada asetaldehid :

$$r_{CH} = \sqrt{\frac{k}{b_7}} \qquad \text{(IV.6)}$$

dengan b_7 adalah $1{,}5 \times 10^{22}$ N/m^3 dan k adalah konstanta gaya pada ikatan yang bervibrasi transversal dan r_{CH} panjang ikatan antara atom C-H pada keadaan dasar.[4,7)]

Dengan menggunakan persamaan (IV.2) sampai persamaan (IV.6) akan diperoleh karakteristik vibrasi ikatan antara atom C dan H masing-masing pada :

1) Molekul Parafin

Molekul parafin tersusun oleh atom-atom karbon dan hidrogen dengan rumus molekul $C_n H_{2n+2}$. Ikatan antar atom dalam molekul ini tersusun dalam rantai lurus yang disebut alkana normal (parafin).

Spektrum vibrasi parafin normal ada empat buah getaran (vibrasi), yaitu longitudinal dan transversal pada ikatan-ikatan antara atom C-H dan C-C. Namun vibrasi transversal C-C terjadi pada kerapan gelombang vibrasi yang sangat rendah (di bawah 500 cm^{-1}), dengan demikian spektrumnya tidak terjangkau oleh spektrofotometer infra-merah. Sedangkan vibrasi longitudinal C-C, intensitas serapan vibrasi ikatan C-C tampak sangat lemah dan muncul pada daerah yang luas antara 1200 - 800 cm^{-1}, sehingga tidak dapat diinterpretasi spektrumnya. Kemudian yang tampak jelas serta terdeteksi dengan baik oleh spektrofotometer adalah vibrasi longitudinal dan transversal ikatan atom C-H.[14)]

Serapan vibrasi pada ikatan antara atom C dan H stabil dan sangat kuat. Spektrum vibrasinya terjadi oleh gugus metil dan gugus metilena, dan karakteristik yang diperoleh seperti pada Tabel IV.5 di bawah ini :

Tabel IV.5 Karakteristik ikatan C - H pada molekul parafin

Gugus	Jenis Vibrasi	$\upsilon_o \pm \Delta\upsilon_o$ (10^{13} Hz)	$k \pm \Delta k$ (10^1 N/m)	$E' \pm \Delta E'$ (10^4 J/mol)	$r_o \pm \Delta r_o$ (Å)
Metil	ν_{as}	8,8441±0,0299	47,6972±0,0005	3,5299±0,0119	-
	ν_s	8,5443±0,0299	44,5183±0,0005	3,4102±0,0119	-
	δ_s	4,1072±0,0299	10,2870±0,0005	1,6393±0,0119	1,3676±0,0099
Metilen	ν_{as}	8,6942±0,0299	46,0940±0,0005	3,4700±0,0119	-
	δ_s	4,3771±0,0299	11,6830±0,0005	1,7470±0,0119	1,4574±0,0099

2) Molekul Keton

Molekul keton tersusun oleh atom-atom karbon, hidrogen dan oksigen yang membentuk dua buah gugus yaitu gugus alkil dan gugus karbonil, dengan rumus bangun molekul $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$. Simbol R dan R' adalah gugus alkil yang dapat dibagi menjadi gugus metil dan metilena, namun pada aseton tidak terdapat gugus metilena karena rumus bangunnya adalah $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$.

Vibrasi ikatan antara atom C dan H pada molekul aseton yang tampak jelas dan kuat pada spektrum vibrasi hanya pada vibrasi transversal, dengan demikian karakteristik yang diperoleh adalah sebagai berikut :

Tabel IV.6 Karakteristik ikatan C - H pada molekul aseton

Gugus	Jenis Vibrasi	$\upsilon_o \pm \Delta\upsilon_o$ (10^{13} Hz)	$k \pm \Delta k$ (10 N/m)	$E' \pm \Delta E'$ (10^4 J/mol)	$r_o \pm \Delta r_o$ (Å)
Alkil	δ_{as}	4,0772±0,0299	10,1374±0,0005	1,6273 ±0,0119	1,3576±0,0099
	δ_s	3,6575±0,0299	8,1577±0,0005	1,4598 ±0,0119	1,2178±0,0099

3) Molekul Aldehid

Aldehid berisomer fungsional dengan keton, karena mempunyai rumus molekul yang sama yaitu $C_nH_{2n}O$, akan tetapi rumus bangunnya berbeda. Rumus bangun aldehid

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H.$$

Seperti halnya pada molekul keton, aldehid juga dibagi menjadi gugus alkil dan gugus aldehid. Akan tetapi khusus untuk ikatan antara atom C dan H, kalau pada keton semua terikat dalam gugus alkil, sedangkan pada aldehid selain pada alkil ada juga atom H yang terikat pada atom C dari gugus karbonil dan disebut gugus aldehid. Karakteristik vibrasi ikatan antara atom C dan H pada molekul aldehid (asetaldehid) seperti pada Tabel IV.7.

Tabel IV.7 Karakteristik ikatan C - H pada molekul Asetaldehid

Gugus	Jenis Vibrasi	$\upsilon_o \pm \Delta\upsilon_o$ (10^{13} Hz)	$k \pm \Delta k$ (10 N/m)	$E' \pm \Delta E'$ (10^4 J/mol)	$r_o \pm \Delta r_o$ (Å)
Alkil	ν_{as}	8,8441±0,0299	47,6972±0,0005	3,5299 ±0,0119	-
	ν_s	8,5443±0,0299	44,5183±0,0005	3,4102 ±0,0119	-
	δ_s	3,4177±0,0299	7,1229±0,0005	1,3641 ±0,0119	1,1380±0,0099
Aldehid	ν_{as}	8,8141±0,0299	47,3743±0,0005	3,5179 ±0,0119	-
	ν_s	8,0946±0,0299	39,9554±0,0005	3,2314±0,0119	
	δ_s	4,1372±0,0299	10,4377±0,0005	1,6512 ±0,0119	0,8341±0,0099

IV.2.c Ikatan Atom Karbon-Oksigen Pada Molekul Keton dan Aldehid

Ikatan rangkap dua antara atom karbon dan oksigen pada molekul aldehid dan keton disebut gugus karbonil, gugus ini hanya mengalami vibrasi longitudinal. Selain pita serapan dasar, juga teramati pita serapan tambahan pertama. Dengan data ini akan diketahui karakteristik vibrasi yakni meliputi frekuensi vibrasi dan konstanta gaya pada keadaan seimbang, konstanta tak harmonik, dan bilangan kuantum maksimum, serta besar energi pengurai ikatan atom C=O.

Frekuensi vibrasi pada keadaan seimbang tersebut dapat diketahui dengan menggunakan persamaan (II.52a) dan (II.52b), yang diubah menjadi persamaan :

$$\upsilon_{eq} = \in_{eq} c = c\left(3 \in_0 - \in_1\right) \qquad \text{(IV.7)}$$

dengan $\in_{eq}$ adalah kerapan gelombang vibrasi pada keadaan seimbang. Sedangkan nilai konstanta tak harmonik diperoleh dengan menggunakan persamaan :

$$\chi_e = \frac{2 \in_0 - \in_1}{2 \in_{eq}} \qquad \text{(IV.8)}$$

Energi pengurai ikatan atom C=O dalam gugus karbonil pada keadaan seimbang dan keadaan dasar diperoleh dengan menggunakan persamaan (II.49) dan (II.50), yang dapat diubah menjadi persamaan sebagai berikut :

$$D_{eq} = \frac{h \upsilon_{eq} N}{4 \chi_e} \qquad \text{(IV.9)}$$

$$D_0 = \frac{h \upsilon_0 N}{4 \chi_e} \qquad \text{(IV.10)}$$

Besar karakteristik-karakteristik vibrasi untuk gugus karbonil pada molekul keton (aseton) dan aldehid (asetaldehid) disajikan pada Tabel IV.8 di bawah ini :

Tabel IV.8 Karakteristik vibrasi ikatan C=O pada aseton dan asetaldehid

Karakteristik vibrasi	Keton (aseton)	Aldehid (Asetaldehid)
$\upsilon_0 \pm \Delta\upsilon_0$ (10^{13} Hz)	5,1265 ± 0,0299	5,1565 ± 0,0299
$\upsilon_1 \pm \Delta\upsilon_1$ (10^{14} Hz)	1,0193 ± 0,0029	1,0193 ± 0,0029
$\upsilon_{eq} \pm \Delta\upsilon_{eq}$ (10^{13} Hz)	5,1865 ± 0,0299	5,2015 ± 0,0299
$k_{eq} \pm \Delta k_{eq}$ (10^3 N/m)	1,2097 ± 0,0004	1,2167 ± 0,0004
$\chi_e \pm \Delta\chi_e$	0,0057 ± 0,0001	0,0043 ± 0,0001
$E' \pm \Delta E'$ (10^4 J/mol)	2,0701 ± 0,0119	2,0760 ± 0,0119
$D_{eq} \pm \Delta D_{eq}$ (10^5 J/mol)	8,9531 ± 0,0011	12,0067 ± 0,0011
$D_0 \pm \Delta D_0$ (10^5 J/mol)	8,8497 ± 0,0011	11,9029 ± 0,0011
n max	85	114
$E_{eq} \pm \Delta E_{eq}$ (10^5 J/mol)	8,9519 ± 0,0011	12,0055 ± 0,0011
$E_0 \pm \Delta E_0$ (10^5 J/mol)	8,8484 ± 0,0011	11,9018 ± 0,0011

IV. 3 Bahasan

IV.3.a Hal-hal Yang Mempengaruhi Frekuensi Vibrasi

Besar frekuensi atau kerapan gelombang vibrasi ikatan antar atom dipengaruhi oleh jenis atom penyusun dan struktur bangun molekul serta keadaan fisik molekulnya. Jenis atom penyusun dan struktur bangun molekul merupakan pengaruh yang paling dominan, ini diakibatkan oleh massa atom yang berikatan dalam membentuk molekul, jenis ikatan antara dua buah atom yang mengalami vibrasi, pengaruh konjugasi dan keelektronegatifan atom-atom penyusun molekul tersebut. Sedangkan pengaruh keadaan fisik molekul biasanya hanya dipengaruh oleh bentuk sampel dalam fasa cairan murni atau dalam bentuk larutan.[10)] Pengaruh-pengaruh tersebut diuraikan secara singkat sebagai berikut :

1) Massa atom [1,6,9)]

Massa kedua atom yang terikat akan mempengaruhi besar frekuensi atau kerapan gelombang vibrasi, karena untuk menggetarkan (bervibrasi) ikatan antar atom yang massanya cukup besar membutuhkan energi yang cukup besar pula. Sedang energi vibrasi berhubungan (berbanding lurus) dengan besar frekuensi vibrasi.

2) Jenis ikatan [6,9,10)]

Jenis ikatan antar atom yang terjadi dalam suatu molekul antara lain : ikatan ionik, kovalen, hidogren dan ikatan logam. Berhubung sampel yang digunakan adalah jenis hidrokarbon, maka ikatan antar atom yang paling dominan dalam molekul itu adalah jenis ikatan kovalen dan ikatan hidrogen.

Ikatan kovalen adalah ikatan yang terjadi antara atom-atom dalam molekul karena pemakaian bersama suatu pasangan elektron. Pada umumnya ikatan kovalen terjadi antara atom-atom non-logam. Berdasarkan pasangan elektron atom-atom penyusunnya, ikatan kovalen dapat dibagi menjadi tiga macam :

a) Ikatan kovalen polar yaitu pasangan elektron yang dipakai bersama tertarik lebih kuat ke salah satu atom pada molekul tersebut, misalnya pada molekul HCl.

b) Ikatan kovalen non-polar yaitu pasangan elektron yang dipakai bersama tertarik sama kuat, seperti pada atom O_2, H_2, N_2.

c) Ikatan kovalen semi polar yaitu pasangan elektron yang dipakai bersama disumbang oleh salah satu atom saja, seperti pada ion $[NH_4]^+$.

Selain ikatan kovalen, ikatan hidrgen akan terjadi apabila ada gaya tarik menarik antara atom hidrogen dengan atom yang sangat elektronegatif dalam molekul. Ikatan hidrogen antara atom H dengan atom terdekat yang sangat elektronegatif dalam satu molekul disebut ikatan hidrogen intermolekul, dan antara atom H dengan atom yang sangat elektronegatif dalam molekul yang lain, seperti atom H dalam molekul H_2O dengan atom O dalam molekul H_2O yang lain.

3) Terkonjugasi [13,14)]

Konjugasi adalah perubahan karakter ikatan jenuh (tunggal) menjadi tak jenuh (rangkap dua), hal ini akan mempengaruhi frekuensi serapan vibrasi suatu ikatan atom atau pada suatu gugus terdekat. Sebagai contoh gugus karbonil, apabila terjadi konjugasi dari ikatan jenuh (C-C) menjadi ikatan tak jenuh (C = C) pada gugus karbonil (C=O)

tersebut, maka akan memberikan ciri ikatan tunggal (C–O) sehingga akan mempanjang ikatan karbonil. Dengan demikian akan menurunkan frekuensi serapan vibrasi dan sekaligus menurunkan konstanta gaya pada ikatan tersebut.

4) **Keelektronegatifan unsur** [9,10]

Keelektronegatifan adalah kemampuan suatu atom atau unsur untuk menarik elektron dari atom lain dalam satu molekul, besar keelektronegatifan masing-masing unsur berbeda-beda, dapat dilihat pada Lampiran D. Semakin besar keelektronegatifan suatu atom, maka semakin kuat menarik elektron dari atom lain. Dengan demikian semakin kuat pula mengikat atom lain, maka semakin besar konstanta gaya ikat dan frekuensi vibrasi pada ikatan atom tersebut.

5) **Keadaan fisik** [14]

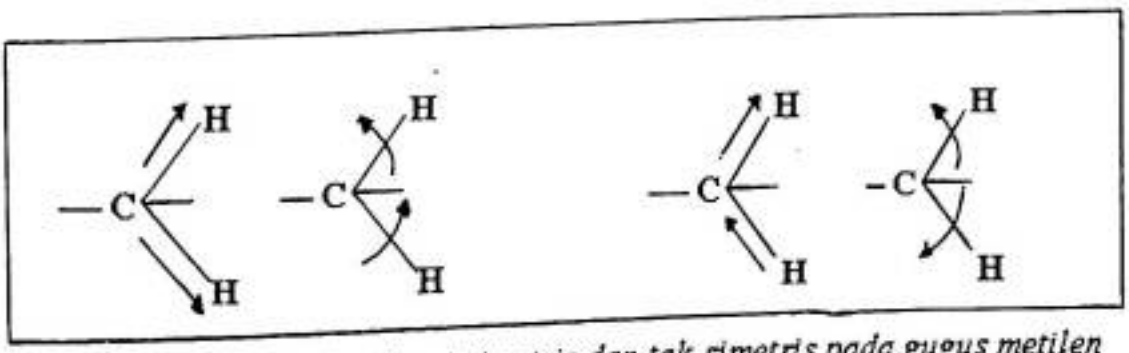
Keadaan fisik sampel tidak dominan dalam mempengaruhi besar frekuensi serapan vibrasi pada suatu ikatan antar atom. Sampel dalam keadaan larutan, frekuensi serapan vibrasi akan lebih rendah dibandingkan dalam keadaan cairan murni, tetapi perbedaan tersebut tidak lebih 25 cm^{-1} dari serapan vibrasi yang normal. Dengan demikian untuk memperoleh frekuensi serapan vibrasi yang mendekati normal, maka cairan sampel harus cukup murni.

IV.3.b Karakteristik Vibrasi Ikatan Antara Atom C dan H [13,14]

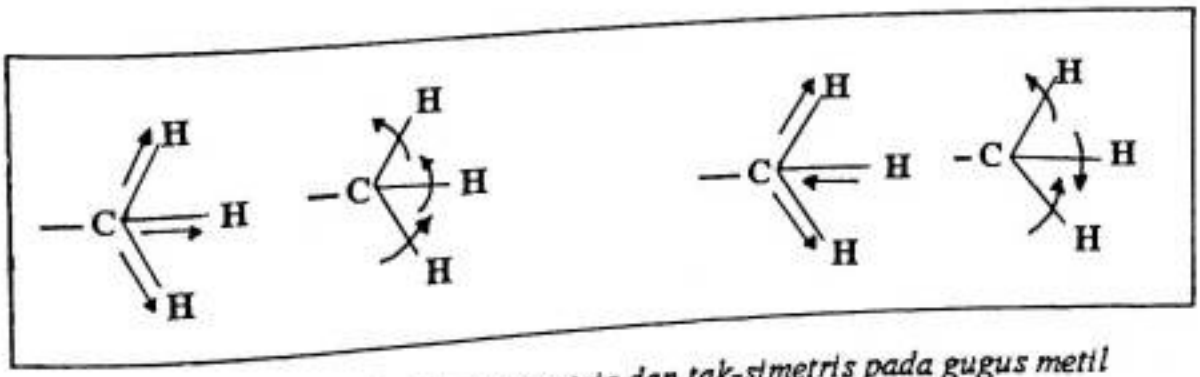
Kerapan gelombang vibrasi pada serapan vibrasi ikatan antara atom C dan H untuk sampel molekul parafin, keton (aseton) dan aldehid (asetaldehid) dalam penelitian ini, serapan ini masih dalam daerah serapan standar, dapat dilihat pada Lampiran B.

Sampel molekul parafin mengalami vibrasi longitudinal dan transversal pada gugus metil dan metilena pada ikatan atom C–H. Vibarsi longitudinal pada gugus metil dan metilena sebenarnya terbagi menjadi vibrasi longitudinal simetris (ν_s) dan tak-simetris (ν_{as}). Namun dalam penelitian ini, vibrasi longitudinal simetris pada gugus metilena terlihat pita serapan vibrasi tidak cukup terpisah sehingga sukar diinterpretasi. Hal ini disebabkan dalam mengambil data menggunakan lempeng NaCl, lempeng tersebut mempunyai daya pisah pita serapannya kurang pada spektrum vibrasi molekul.[14]

Vibrasi simetris adalah vibrasi pada suatu gugus apabila semua ikatan memanjang dan memendek secara sefasa, sedangkan vibrasi tak-simetris apabila pada suatu gugus sebuah ikatan memanjang dan ikatan atom yang lain memendek (vibrasi yang tidak sefasa). Seperti terlihat pada Gambar IV.1 di bawah ini :[14]



Gambar IV.1.a Bentuk vibrasi simetris dan tak-simetris pada gugus metilen



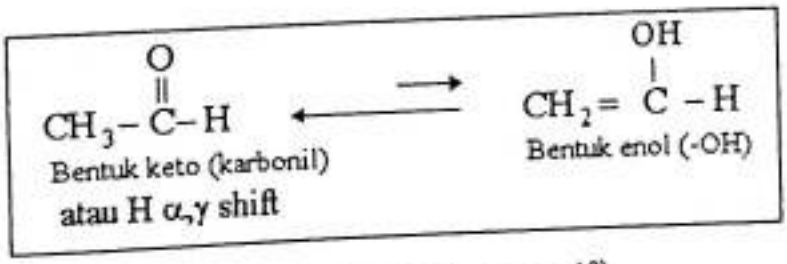
Gambar IV.1.b Bentuk vibrasi simetris dan tak-simetris pada gugus metil

Frekuensi vibrasi longitudinal pada gugus metil lebih besar daripada gugus metilena, karena atom C pada gugus metil yang mempunyai elektronegatif lebih besar dari atom H, ketiga elektron valensi atom C mengikat atom H dan satu elektron valensi yang lain mengikat atom C lain dalam molekul tersebut. Sedangkan atom C pada gugus metilena hanya dua elektron valensi yang mengikat atom H dan yang dua lagi mengikat atom C lain dalam molekul. [9,10,14]

Dengan demikian atom H pada gugus metil lebih kuat ditarik oleh atom C daripada atom H pada gugus metilena, hal ini dapat dilihat besar frekuensi vibrasi longitudinal dan konstanta gaya pada ikatan atom C–H dari kedua gugus tersebut. Oleh karena itu, ikatan atom C-H pada gugus metilena mempunyai panjang ikatan yang lebih besar daripada panjang ikatan atom C–H pada gugus metil. Hal ini sesuai dengan panjang ikatan hasil pengolahan data pada Tabel IV.5.

Pada sampel molekul keton (aseton), kedua gugus alkil ($-CH_3$) mempunyai karakteristik yang hampir sama dengan gugus metil pada sampel parafin. Hanya saja vibrasi longitudinal pada gugus alkil tidak terdeteksi dengan baik. Jarak ikatan antara atom C–H adalah rata-rata dari hasil vibrasi transversal simetris dan tak-simetris pada keadaan dasar, yaitu $r_{CH} \equiv 1{,}3171$ Å yang tidak berbeda jauh dengan panjang ikatan C–H pada gugus metil ($r_{CH} \equiv 1{,}3672$ Å).

Sampel aldehid (asetaldehid), ikatan atom C–H pada gugus alkil mempunyai karakteristik yang sama dengan gugus metil pada parafin untuk vibrasi longitudinal. Sedangkan ikatan atom C–H yang terikat pada gugus aldehid, frekuensi vibrasi tak-simetris lebih besar daripada frekuensi vibrasi tak-simetris pada gugus metilena. Selain itu, pita serapan tambahan pertama pada vibrasi longitudinal C=O (gugus karbonil) dalam molekul asetaldehid, pita serapan akan tampak lebih lebar dan kuat daripada yang terjadi dalam molekul aseton. Hal ini disebabkan dalam sampel molekul asetaldehid ada sebagian kecil molekul yang berubahan bentuk bangunnya, terutama molekul yang mudah teroksidasi. Perubahan ini diakibatkan oleh pemanasan sinar infra-merah dari spektrofotometer infra-merah yang dapat menaikkan suhu pada sampel saat mengambil data dan peristiwa itu disebut tautomer, perubahan bentuk bangun dapat digambarkan seperti di bawah ini :



Gambar IV.2 Bentuk tautomer [13)]

Namun dalam sampel asetaldehid yang masih dominan adalah molekul dalam bentuk keto (karbonil) daripada dalam bentuk enol (-OH). Dengan demikian sampel masih menunjukkan karakteristik molekul aldehid, walaupun terjadi pergeseran sedikit nilai frekuensi (kerapan gelombang vibrasi) vibrasinya.

Karakteristik yang lain dalam molekul aldehid (asetaldehid) ini, adalah pada vibrasi transversal atom C–H (aldehid) yang terikat pada gugus aldehid. Atom oksigen (O) yang sangat elektronegatif dibanding dengan atom C atau H, akan menarik elektron pada atom C (atom C pada gugus C=O). Oksigen tersebut juga berinteraksi dengan elektron dari atom H (dalam gugus aldehid) yang akan mengakibatkan terjadi ikatan hidrogen intermolekul, yaitu antara atom O dalam gugus karbonil dengan atom H pada gugus aldehid dalam satu molekul asetaldehid. Dengan adanya peristiwa tersebut, jarak ikatan antara atom C-H pada gugus aldehid lebih pendek dibanding dengan jarak ikatan atom C-H pada gugus metil, metilena maupun pada gugus alkil. Hal dapat dilihat pada Tabel IV.5, IV.6 dan IV.7 pada bagian pengolahan data.

Kendala yang dihadapi untuk memperoleh karakteristik vibrasi pada ikatan atom C–H, yaitu tidak terjangkaunya spektrum untuk pita serapan tambahan pertama pada vibrasi longitudinal ikatan atom C–H. Hal ini disebabkan pita serapan dasar terjadi pada kerapan gelombang vibrasi antara 1850 - 1950 cm^{-1}, sehingga pita serapan tambahan pertama akan terjadi pada kerapan gelombang vibrasi dua kali kerapan gelombang vibrasi pada serapan dasar. Sedangkan spetrofotometer infre-merah yang dipakai untuk mengambil data hanya mampu mendeteksi sampai pada kerapan gelombang vibrasi 4000 cm^{-1}. Oleh karena pita serapan tambahan pertama tidak terdeteksi, maka besar energi pengurai ikatan atom C-H dan konstanta tak harmonik juga tidak dapat diketahui.

IV.3.c Karakteristik Vibrasi Ikatan atom C=O [13,14]

Gugus karbonil terdapat pada molekul aldehid, keton, asam karbosilat, ester, amid, klorid asam dan anhibrid. Gugus ini menyerap kuat pada daerah 1850 - 1650 cm^{-1} (5,41 - 6,06 μm) yang disebabkan oleh perubahan momen dipol yang besar saat bervibrasi. Frekuensi vibrasi longitudinal C=O peka terhadap perubahan atom-atom lain yang terikat dalam gugus C=O tersebut, maka gugus fungsional itu akan menyerap pada daerah frekuensi serapan yang berbeda-beda. Betangan daerah serapan standar untuk vibrasi longitudinal C=O yang terdapat dalam berbagai gugus fungsional diberikan pada Lampiran B.

Perbedaan yang besar pada daerah serapan vibrasi longitudinal ikatan C=O untuk berbagai molekul tersebut diakibatkan antara lain oleh keelektronegatifan atom penyusunnya, ikatan hidrogen dan efek resonansi yaitu gabungan pita serapan dasar pada vibrasi suatu ikatan atom dengan pita serapan tambahan pertama vibrasi ikatan atom yang lain. Serta adanya elektron bebas pada suatu atom yang dapat mengadakan konjugasi dengan gugus karbonil, sehingga menghasilkan suatu karakter ikatan tunggal pada gugus tersebut yang dapat menurunkan frekuensi serapan vibrasi ikatan atom C=O.

Vibrasi ikatan atom C=O pada gugus karbonil dalam molekul keton (aseton) dan aldehid (asetaldehid) hanya terjadi vibrasi longitudinal saja. Nilai kerapan gelombang vibrasi pada serapan dasar vibrasi longitudinal C=O tidak menyimpang dari daerah serapan standar vibrasi longitudinal C=O seperti pada Lampiran B.

Karakteristik vibrasi ikatan atom C=O (gugus karbonil), antara molekul aseton (keton) dengan asetaldehid (aldehid), tidak jauh berbeda. Serapan dasar pada molekul aseton mempunyai kerapan gelombang vibrasi (frekuensi vibrasi) lebih kecil dibanding dengan serapan dasar pada molekul asetaldehid, hal ini karena adanya tambahan gugus alkil pada keton. Gugus alkil ini merupakan penyumbang elektron yang lebih besar untuk ditarik oleh atom oksigen (O) pada gugus karbonil (C=O), dibanding dengan elektron yang disumbang oleh atom H ke gugus karbonil pada asetaldehid. Akibat pelepasan elektron yang diberikan pada ikatan C=O akan melemahkan dan memperpanjang ikatan C=O dalam aseton, sehingga menurunkan frekuensi vibrasi dan konstanta gaya serta memperkecil energi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan C=O (energi pengurai ikatan C=O), hal ini dapat dilihat pada Tabel IV.5. Ilustrasi penyumbangan elektron pada gugus karbonil (C=O) oleh kedua molekul tersebut, dapat dilihat pada Gambar IV.3 di bawah ini :

Gambar IV.3 Bentuk penyumbangan elektron pada C=O

Karakteristik vibrasi untuk gugus C=O yang tidak dapat diketahui pada penelitian ini adalah panjang ikatan antara atom C=O, hal ini disebabkan gugus tersebut tidak mengalami vibrasi transversal (hanya mengalami vibrasi longitudinal). Dengan demikian untuk mengetahui hubungan empiris antara konstanta gaya pada ikatan yang bervibrasi transversal dengan panjang ikatan antara atom C=O tidak diketahui.

BAB V

SIMPULAN DAN SARAN

V.1 Simpulan

Karakteristik vibrasi molekul yang dapat diketahui pada penelitian ini dengan menggunakan spektrofotometer infra-merah adalah :

1) Frekuensi vibrasi untuk masing-masing ikatan pada molekul parafin, keton (aseton) dan aldehid (asetaldehid) :

A) Ikatan antar atom C-H untuk serapan dasar pada

- gugus metil/alkil : $\upsilon_s = 8{,}5443 \times 10^{13}$ Hz; $\upsilon_{as} = 8{,}8441 \times 10^{13}$ Hz dan $\delta_s = (3{,}4177 - 4{,}1072) \times 10^{13}$ Hz, $\delta_{as} = 3{,}6575 \times 10^{13}$ Hz.
- gugus metilena : $\upsilon_{as} = 8{,}6942 \times 10^{13}$ Hz dan $\delta_s = 4{,}3771 \times 10^{13}$ Hz.
- gugus aldehid : $\upsilon_{as} = 8{,}8141 \times 10^{13}$ Hz dan $\delta_s = 4{,}1372 \times 10^{13}$ Hz.

B) Ikatan antar atom C=O yang bervibrasi longitudinal (υ_s) pada molekul :

- keton : $\upsilon_0 = 5{,}1265 \times 10^{13}$ Hz dan $\upsilon_1 = 1{,}0193 \times 10^{13}$ Hz.
- aldehid : $\upsilon_0 = 5{,}1565 \times 10^{13}$ Hz dan $\upsilon_1 = 1{,}0193 \times 10^{14}$ Hz.

2) Konstanta gaya pada :

A) Ikatan antar atom C-H pada keadaan dasar :

1) Gugus yang bervibrasi longitudinal :

- gugus metil/alkil : k (asimetris) = 4,7697 x 10^2 N/m

  k (simetris) = 4,4518 x 10^2 N/m

- gugus metilena : k (asimetris) = 4,6094 x 10^2 N/m

- gugus aldehid : k (asimetris) = 4,7374 x 10^2 N/m .

2) Gugus yang bervibrasi transversal :

- gugus metil : k (simetris) = 1,0287 x 10^2 N/m

- gugus alkil (aseton) : k (simetris) = 0,8157 x 10^2 N/m

  : k (asimetris) = 1,0137 x 10^2 N/m

- gugus alkil (asetaldehid) : k (simetris) = 0,7123 x 10^2 N/m

- gugus metilena : k (simetris) = 1,1683 x 10^2 N/m

- gugus aldehid : k (simetris) = 1,0437 x 10^2 N/m.

B) Ikatan antar atom C=O pada molekul

- keton (aseton) : k_{eq} = 1,2097 x 10^3 N/m

- aldehid (asetaldehid) : k_{eq} = 1,2167 x 10^3 N/m

3) Konstanta tak harmonik yang bervibrasi longitudinal pada ikatan antar atom C=O (gugus karbonil) pada :

- keton (aseton) : X_e = 5,7812 x 10^{-3}

- aldehid (asetaldehid) : X_e = 4,3287 x 10^{-3}

4) Panjang ikatan antar atom C-H pada keadaan dasar dalam gugus :

- metil : $r_o = 1.3676$ Å

- metilena : $r_o = 1,4574$ Å

- alkil : $r_o = 1,1380 - 1,3576$ Å

- aldehid : $r_o = 0,8341$ Å

5) Energi pengurai ikatan antar atom C=O pada molekul :

- keton (aseton) : $D_{eq} = 895318,134$ J/mol $\equiv 8,9532 \times 10^5$ J/mol

$D_0 = 884967,635$ J/mol $\equiv 8,8496 \times 10^5$ J/mol

- aldehid (asetaldehid) : $D_{eq} = 1200676,581$ J/mol $\equiv 1,2006 \times 10^6$ J/mol

$D_0 = 1190296,092$ J/mol $\equiv 1,1903 \times 10^6$ J/mol.

IV.2 Saran-saran

Pada penelitian untuk memperoleh karakteristik vibrasi yang tidak dapat diketahui dengan spektrofotometer infra-merah, untuk penelitian yang akan datang disarankan sebagai berikut :

1) Untuk memperoleh frekuensi/bilangan gelombang vibrasi pada serapan tambahan pertama yang tidak terjangkau dalam batas ukur spektrofotometer infra-merah, dapat digunakan spektrofotometer Raman yang mempunyai jangkauan batas ukur yang lebih besar.

2) Daya pisah pita pada spektrum dapat ditingkat dengan menggunakan lempeng dengan daya pisah yang tinggi (misalnya AgCl) atau spektrofotometer infra-merah yang menggunakan grating yang berfungsi sebagai lempeng.

3) Panjang ikatan antar atom pada masing-masing ikatan dalam molekul pada keadaan seimbang maupun pada keadaan dasar, besaran tersebut dapat diketahui dengan menggunakan sampel berfasa gas dalam sel berbentuk tabung tertutup.

DAFTAR PUSTAKA

1) Banwell, C. N., "**Fundamental Of Molecular Spectroscopy**", (1972) Tata Mc. Graw-Hill Publishing Company LTD., New Delhi, edisi II, pp 65-119, 205-255.

2) Barraw, G. M., "**Physical Chemistry**", (1979) Mc. Graw-Hill Book Company, New York, edisi IV, pp 444-470.

3) Beiser, A., "**Konsep Fisika Modern**", (1989) terjemahan The Houw Liong, Erlangga, Jakarta, edisi III, pp 163-169, 256-270.

4) Charette, J.J., "**An Introduction To The Theory Of Molecular Structure**", (1966) Reinhold Publishing Corparation, New York, pp 31-72.

5) Dickie, R.H., J.P. Witke, "**Introduction To Quantum Mechanics**", (1960) Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Tokyo, pp 226-231.

6) Furman, N.H., (editor) "**Standar Methods Of Chemical Analysis**", (1975) Robert E. Krieger Publishing Company, Volume I, edisi VI, New York.

7) Gasiorowics, S., "**Quantum Physics**", (1974) John Wiley & Sons, Inc., New York, pp 126-136, 101-105.

8) Herzberg, G., "**Infrared Raman Spectra Of Polyatomic Molecules**", (1964) D. Van Nostrand Company, Inc., New York, p 193.

9) Laidler, K.J., "**Principal Of Chimestry**", Harcourt, Brace & World, Inc., edisi III, New York, pp 63-114, 115-159.

10) Neckers, D.C., M.P. Doyle, "**Organic Chimestry**", (1977) John Wiley & Sons, New York, pp 6-7.

11) Sakurai, J.J., "**Modern Quantum Mechanics**", (1985) The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo-Park California, pp 89-96, 285-303.

12) ----------, "**Addison-Wesley Series In Advanced Physics**", (1969) Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, pp 20-36.

13) Sastrohamidjojo, H., "**Spektroskopy Inframerah**", (1992) Liberty, Yogyakarta.

14) Silverstein, R.M., G.C. Bassler, T.C. Morril, "**Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik**", (1986) terjemahan A.J. Hartomo, A. Victor Purba, Erlangga, edisi IV, Jakarta, pp 95 - 137.