

MAKALAH
KARAKTERISTIK POTENSIAL BADAN-3:
SISTEM Zn(II)-AIR-AMONIAK

Dipresentasikan dalam
SEMINAR NASIONAL KIMIA 2002
JURUSAN KIMIA FMIPA
UNIVERSITAS GAJAHMADA
6 MARET 2002

OLEH:
HIMMATUL BARROROH, S.Si.
Dr. UTORO YAHYA, MSc.
Dr. HARNO DWI PRANOWO, M.Si.

PUSAT KIMIA KOMPUTASI INDONESIA-AUSTRIA
UNIVERSITAS GAJAHMADA
2002

KARAKTERISTIK POTENSIAL BADAN-3 : SISTEM Zn(II)-AIR-AMONIAK

Himmatul Barroroh¹⁾, Utoro Yahya²⁾, Harno D. Pranowo²⁾

Pusat Kimia Komputasi Indonesia-Austria Universitas Gajahmada, Yogyakarta, Indonesia

Intisari

Telah dilakukan penelitian tentang karakteristik potensial badan-3 untuk system Zn(II)- H₂O-NH₃. Dengan mengetahui karakteristik potensial badan-3 dapat diprediksi sumbangan energi ini dalam penentuan struktur solvasi sistem tersebut.

Karakteristik potensial badan-3 dipelajari melalui perhitungan *ab initio* sejumlah energi titik sistem Zn(II)-H₂O-NH₃ pada tingkat RHF dengan menggunakan basis set *LANL2 DZ ECP* yang dikembangkan oleh Hay dan Wadt untuk Zn²⁺, *SBKJC DZP ECP* untuk O dan H, dan *SBKJC VDZ ECP augmented* untuk N. Perhitungan dilakukan pada beberapa konfigurasi geometri, yaitu: jarak $1.6 \text{ \AA} \leq r_{\text{Zn}^{2+}\text{-NH}_3} \leq 6 \text{ \AA}$ dan sudut $0^\circ < \theta < 180^\circ$, $0^\circ < \phi \leq 60^\circ$, untuk tiap-tiap $r_{\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}} = 2.06 \text{ \AA}$, 2.01 \AA , 3.26 \AA , 5.06 \AA .

Hasil penelitian menunjukkan bahwa potensial badan-3 bersifat sedikit tarik-menarik pada jarak pendek ($\leq r_{\text{Zn}^{2+}\text{-NH}_3}$, $r_{\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}} \leq 1,8 \text{ \AA}$) dan bersifat tolak-menolak pada jarak menengah antara 1.8 \AA sampai 3.2 \AA , kemudian menurun mendekati nol sampai pada jarak 6 \AA . Potensial badan-3 mencapai 20 kkal/mol pada $r_{\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}} = 2 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zn}^{2+}\text{-HN}_3} = 1.95 \text{ \AA}$ atau 2 \AA untuk α sekitar 90° .

Kata kunci: potensial badan-3, konfigurasi geometri, tolak-menolak

¹⁾ Mahasiswa Program studi ilmu kimia Pascasarjana Universitas Gajahmada, Yogyakarta, Indonesia

²⁾ Universitas Gajahmada, PPKIA-UGM, Yogyakarta, Indonesia

I. PENDAHULUAN

Sifat umum kompresibilitas dan kerapatan yang relatif tinggi dari cairan, merupakan manifestasi keberadaan gaya intermolekuler baik tolakan maupun tarikan. Gaya-gaya yang dikenal berperan pada zat alir dalam bentuk gas dapat juga dianggap memiliki peran yang sama untuk sistem cairan, selain gaya tolakan yang lebih besar pada jarak yang pendek dan gaya interaksi badan-banyak. Dewasa ini telah banyak dilakukan penelitian tentang keadaan cair, terutama yang menyangkut interaksi intermolekuler. Telah diketahui bahwa potensial pasangan sistem keadaan gas dapat digunakan sebagai dasar utama unsur penyusun potensial sistem keadaan cair, dimana potensial pasangan cairan dapat didefinisikan melalui potensial pasangan gas yang bersesuaian dengan suatu faktor koreksi tertentu ⁵⁾.

Penerapan potensial pasangan telah banyak digunakan untuk penyusunan potensial sistem solvasi khususnya dalam penentuan struktur solvasinya, dan memberikan hasil yang bersesuaian dengan hasil eksperimen terutama untuk beberapa sistem solven atau ion univalent dalam solven ¹⁾. Penggunaan potensial pasangan semata-mata untuk menentukan potensial suatu sistem kation solven, terutama untuk kation yang lebih tinggi dari univalen telah memberikan kesalahan yang cukup besar pada penentuan struktur solvasi ion secara teoritis. Kesalahan energetiknya dapat mencapai 32% untuk $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ¹⁰⁾, 18% untuk $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ²⁾, 27,2% untuk $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^+$, 20,5% untuk $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ⁸⁾ dan 23% untuk $[\text{Li}(\text{NH}_3)_6]^+$ ³⁾. Untuk itu telah banyak disarankan penggunaan jenis potensial dari interaksi yang lebih tinggi misalnya potensial badan-3 untuk memperbaiki kesalahan tersebut.

Pemahaman teoritis tentang potensial badan-3 masih terus berkembang hingga saat ini. Secara umum potensial badan-3 dapat bersifat sebagai energi tolakan maupun tarikan pada posisi-posisi tertentu yang besarnya bervariasi bergantung pada sistemnya, untuk sistem solven besarnya lebih rendah dari sistem ion solven, dan ion dengan valensi yang lebih rendah akan memiliki sumbangan potensial badan-3 yang lebih rendah daripada ion dengan valensi yang lebih tinggi ¹⁾. Juga bergantung pada konfigurasi geometri partikel penyusun sistem 3-badan, untuk panjang jarak dan sudut yang berbeda antar badan akan memberikan sumbangan potensial badan-3 yang berbeda ^{2,3)}.

Dalam penelitian ini akan dipelajari karakteristik potensial badan-3 sistem Zn^{2+} - H_2O-NH_3 serta prediksi pengaruhnya terhadap penentuan struktur solvasi $Zn(II)$ dalam solven campuran amoniak-air.

II. DASAR TEORI

Potensial sistem pada dasarnya dapat digambarkan sebagai penjumlahan potensial penyusunnya ⁴⁾. Secara umum energi untuk sistem berbadan-m dapat diekspresikan dalam suatu seri potensial badan 1, 2, 3 ... m suku

$$E(x_1, x_2, \dots, x_m) = \Sigma E^{(1)}(x_i) + \Sigma E^{(2)}(x_i, x_j) + \Sigma E^{(3)}(x_i, x_j, x_k) + \dots + \Sigma E^{(m)}(x_i, x_j, x_k, \dots, x_m) \quad (1)$$

Dimana m adalah partikel yang berinteraksi, E adalah energi sistem yang berinteraksi, dimana $E(x_1, x_2, \dots, x_m)$ adalah energi supermolekul, $E^{(1)}$ adalah energi yang berasal dari partikel individual, $E^{(2)}$ adalah suku interaksi badan dua atau biasa disebut potensial pasangan, $E^{(3)}$ adalah suku interaksi badan-3 yang biasa disebut potensial koreksi badan-3 dan seterusnya. Sehingga energi koreksi badan-3:

$$\Sigma E^{(3)}(x_i, x_j, x_k) = E(x_i, x_j, x_k) - \Sigma E^{(1)}(x_i) - \Sigma E^{(2)}(x_i, x_j) \quad (2)$$

Untuk sistem $Zn^{2+}-H_2O-NH_3$, potensial badan tiga diperoleh melalui:

$$E^{(3)} = E(Zn^{2+}-H_2O-NH_3) - E^{(1)}(Zn^{2+}) - E^{(1)}(H_2O) - E^{(1)}(NH_3) - E^{(2)}(Zn^{2+}-H_2O) - E^{(2)}(Zn^{2+}-NH_3) - E^{(2)}(H_2O-NH_3) \quad (3)$$

III. CARA KERJA

Perhitungan potensial badan-3 dilakukan secara *ab initio* pada tingkat RHF dengan menggunakan basis set *LANL2 DZ ECP* yang dikembangkan oleh Hay dan Wadt untuk Zn^{2+} , *SBJKC DZP ECP* untuk atom O dan H, serta *SBKJC VDZ ECP augmented* untuk atom N. Untuk setiap titik konfigurasi $Zn^{2+}-H_2O-NH_3$ dihitung energinya.

Konfigurasi molekul amoniak maupun air dijaga tetap masing-masing pada simetri C_{3v} dan C_{2v} . Selanjutnya amoniak diletakkan di ruang sekitar kompleks $Zn(II)-H_2O$ dengan mengubah-ubah parameter geometrik jarak $1.6 \text{ \AA} \leq r_{Zn^{2+}-NH_3} \leq 6 \text{ \AA}$ dan sudut $0^\circ < \theta < 180^\circ$, $0^\circ < \phi \leq 60^\circ$, untuk tiap-tiap $r_{Zn^{2+}-H_2O} = 1,8 \text{ \AA}, 1,95 \text{ \AA}, 2,01 \text{ \AA}, 2,06 \text{ \AA}, 3,26 \text{ \AA}, 5,06 \text{ \AA}$, sebagaimana tampak pada gambar 1.

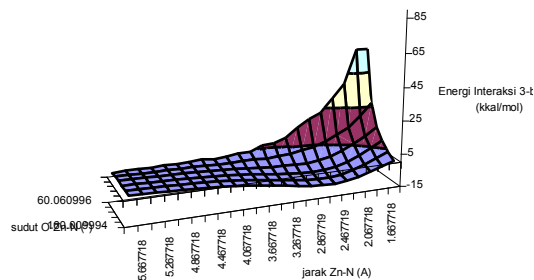
Selanjutnya potensial pasangan untuk interaksi $Zn-H_2O$, $Zn-NH_3$ dan NH_3-H_2O diambil dari penelitian terdahulu:

1. Potensial pasangan $Zn-H_2O$ oleh G. W. Marini, N.R. Texler, dan B.M. Rode ²⁾.
2. Potensial pasangan $Zn-NH_3$, S. Hannongbua, T. Kerdcharoen, dan B.M. Rode ⁶⁾.
3. Potensial pasangan NH_3-H_2O oleh Y. Tanabe dan B.M. Rode ⁹⁾.

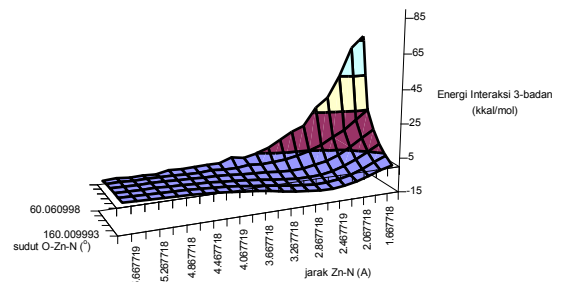
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil perhitungan energi titik pada tiap tiap posisi $Zn(II)-H_2O-NH_3$ digambarkan dalam bentuk grafik fungsi jarak dan sudut antar partikel badan-3. Untuk melihat secara terperinci karakteristik potensial badan-3 diambil konfigurasi-konfigurasi yang dapat mewakili seluruh sistem, khususnya untuk posisi yang diduga sangat berpengaruh.

Grafik (1a) Energi Interaksi 3-badan Zn-Air-amoniak untuk jarak $Zn-O=2.065693 \text{ \AA}$



Grafik (1b) Energi Interaksi 3-badan Zn-air-amoniak untuk jarak $Zn-O=2.015693 \text{ \AA}$

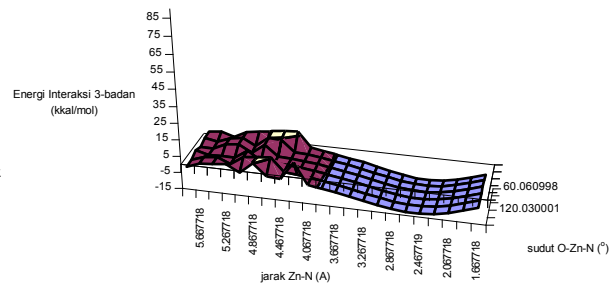
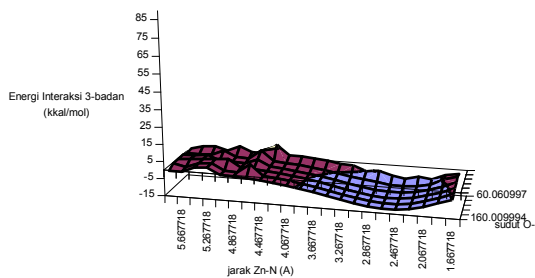


Untuk jarak Zn-O disekitar keseimbangan yaitu $r_1=2,01 \text{ \AA}$ dan $2,06 \text{ \AA}$, diberikan pada grafik 1a dan 1b. Selanjutnya jarak Zn-O diperpanjang untuk melihat profil potensial koreksi badan-3 pada jarak yang jauh, $r_1=3.26 \text{ \AA}$ dan 5.06 \AA sebagaimana tampak pada gambar 1c dan 1d.

Dari grafik ditersebut tampak bahwa pada daerah disekitar jarak Zn-O dan Zn-N keseimbangan, yaitu jarak ion pusat terhadap ligan sekitar 2 \AA , sesuai dengan hasil penelitian baik eksperimen ⁷⁾ maupun teoritis tentang struktur solvasi ion divalen secara

Grafik (1c) Energi Interaksi 3-badan Zn-Air-Amoniak untuk jarak Zn-O=3.265693

Grafik (1d) Energi Interaksi 3-badan Zn-Air-Amoniak untuk jarak Zn-O=5.065693 A



umum, energi koreksi badan-3 membentuk kurva maksimum dan semakin menghilang pada jarak keduanya yang semakin jauh. Hal ini menunjukkan bahwa potensial koreksi badan-3 memberikan sumbangan yang cukup penting pada penyusunan potensial sistem, terutama untuk daerah di sekitar posisi keseimbangan. Untuk struktur ion-ligan oktahedral, yaitu dengan sudut antar partikel penyusunnya sekitar 90° , sumbangan potensial koreksi badan-3 pada posisi tersebut mencapai 12 kkal/mol . Jumlah ini tidak dapat diabaikan jika dibandingkan dengan energi sistem yang hanya menyertakan potensial pasangan, potensial badan-3 memberikan pengaruh energi tolakan kira-kira sebesar 8% dari energi sistem yang hanya disusun berdasarkan potensial pasangan saja.

Karakteristik potensial koreksi badan-3 tampak sangat berbeda dengan karakteristik potensial pasangan, terutama pada posisi keseimbangan. Pada sekitar keseimbangan potensial pasangan memberikan gambaran interaksi tarik menarik antar partikel sehingga mencapai energi terendah sistem, dan membentuk suatu kurva minimum dengan nilai energi negatif, sebagaimana tampak pada contoh gambar 2 yaitu grafik potensial pasangan untuk sistem Zn-H₂O. Sedangkan potensial koreksi badan-3 membentuk grafik maksimum dengan nilai energi positif yang menunjukkan sifat energi tolakan, sehingga pemasukan potensial koreksi badan-3 pada potensial sistem akan memberikan pengaruh destabilisasi. Karakteristik seperti ini telah ditemukan juga pada penelitian-penelitian sebelumnya ^{2,3}). Selanjutnya dapat diprediksikan pengaruh pemasukan potensial koreksi badan-3 pada potensial sistem dalam penentuan struktur solvasi ion Zn(II) dalam solven campuran amoniak-air.

Sesuai beberapa penelitian sebelumnya, struktur solvasi ion divalen yang didapatkan hanya dengan menyertakan potensial pasangan umumnya memberikan hasil bilangan koordinasi 8 dengan jarak keseimbangan sekitar 2 Å ^{2,6}), sementara hasil eksperimen memberikan struktur solvasi oktahedral dengan bilangan koordinasi 6 dan jarak keseimbangan sekitar 2 Å sampai 2,4 Å ⁷). Penyertaan potensial koreksi badan-3 dengan sifat destabilisasinya akan menyebabkan pengurangan kekuatan energi tarik menarik antar partikel dari sumbangan potensial pasangan, sehingga kemungkinan akan memperpanjang jarak antara ion-ligan dan memperkecil bilangan koordinasi dibandingkan angka 8 yang diperoleh dengan hanya menyertakan potensial pasangan.

DAFTAR PUSTAKA

- 1). Curtiss, L.A., Jurgens, R. J. Phys. Chem. 94, 5509, 1990
- 2). Hannongbua, S., Kerdcharoen, T., Rode, B.M., J. Chem. Phys., 96, 6946, 1992
- 3). Hannongbua, S., Chem. Phys. Letter, 288, 664, 665, 1998
- 4). Kihara, T, Intermolecular Forces, 1976, John Wiley & Sons, Chichester, 62
- 5). Marcus, Y., Introduction to Liquid State Chemistry, 1977, John Wiley & Sons, Chichester, 21-22

- 6). Marini, G.W., Texler, N.R., Rode, B.M., J. Phys. Chem., 100, 6809, 1996
- 7). Ohtaki, H., Radnai, T., Chem. Rev. 93,1159,(1993)
- 8). Pranowo, H.D.,Setiaji, B., Rode, B.M., J. Phys. Chem. A, 103, 11118, 1999
- 9). Tanabe, Y., Rode, B.M., J. Chem. Soc., Farady Trans. 2, 84, 679, 1988
- 10). Tongraar, A., Liedl, K.R., Rode, B.M., J. Phys. Chem. A, 102, 10340, 1998