



**Sudaryatno Sudirham
Ning Utari**

Mengenal

*Sifat-Sifat
Material (1)*

Darpublic

Mengenal Sifat-Sifat Material (1)

oleh
**Sudaryatno Sudirham
Ning Utari**

Hak cipta pada penulis, 2010

SUDIRHAM, SUDARYATNO
Mengenal Sifat-Sifat Material (1)
Oleh Sudaryatmo Sudirham & Ning Utari
Darpublic, Bandung
msm-1010

<http://ee-cafe.org>

Alamat pos: Kanayakan D-30, Komp ITB, Bandung, 40135.

Fax: (62) (22) 2534117

Daftar Isi

Daftar Isi	iii
Pengantar	v
Bab 1: Pendahuluan	1
Mekanika Klasik. Perkembangan Konsep Atom	
Bab 2: Elektron Sebagai Partikel dan Sebagai Gelombang	21
Paket Gelombang. Panjang Gelombang de Broglie, Momentum, Kecepatan. Percobaan Davisson & Germer. Prinsip Ketidakpastian Heisenberg.	
Bab 3: Persamaan Gelombang Schrödinger	31
Fungsi Hamilton. Fungsi Hamilton Dalam Mekanika Kuantum. Fungsi Gelombang. Tinjauan Satu Dimensi. Elektron Dalam Sumur Potensial Tiga Dimensi. Degenerasi.	
Bab 4: Aplikasi Persamaan Schrödinger	47
Persamaan Schrödinger Pada Koordinat Bola. Energi Elektron. Probabilitas Keberadaan Elektron. Momentum Sudut. Bilangan Kuantum.	
Bab 5: Konfigurasi Elektron Dalam Atom	61
Konfigurasi Elektron Pada Atom Netral. Diagram Tingkat Energi. Ionisasi dan Energi Ionisasi. Afinitas Elektron. Konfigurasi Elektron Unsur-Unsur.	
Bab 6: Ikatan Atom dan Susunan Atom	83
Energi Ikat. Macam-Macam Ikatan, Promosi dan Hibridisasi. Elektronegatifitas dan Elektropositifitas. Susunan Atom Dengan Ikatan Tak Berarah. Susunan Atom Dengan Ikatan Berarah.	
Bab 7: Struktur Kristal dan Nonkristal	107
Struktur Kristal. Kisi Ruang Bravais Dan Susunan Atom Pada Kristal. Kristal Unsur. Ketidak-Sempurnaan Kristal. Struktur Nonkristal. Struktur Padatan.	
Bab 8: Teori Pita Energi dan Teori Zona Tentang Padatan	123
Teori Pita Energi: Konduktor, Isolator, Semikonduktor. Energi Fermi. Teori Zona: <i>Brillouin Zone</i> .	
Bab 9: Sifat Listrik Metal	143
Teori Drude-Lorentz. Pendekatan Statistik: Distribusi Maxwell-Boltzmann, Distribusi Fermi-Dirac. Aplikasi	

Distribusi Fermi-Dirac. Konduktivitas dan Resistivitas Listrik.	
Bab 10: Sifat Listrik Dielektrik	159
Polarisasi. Pengaruh Frekuensi pada Permittivitas Relatif. Pengaruh Temperatur Pada Permittivitas Relatif. Permittivitas Relatif, Faktor Desipasi, Kekuatan Dielektrik Beberapa Material.	
Bab 11: Sifat Thermal Material	175
Kapasitas Panas. Panas Spesifik: Perhitungan Klasik, Perhitungan Einstein, Perhitungan Debye, Phonon, Panas Spesifik Pada Tekanan Konstan. Pemuaiian. Konduktivitas Thermal, Konduktivitas Thermal, Rasio Wiedemann-Franz.	
Bab 12: Pengertian Dasar Termodinamika	191
Sistem dan Status Sistem. Energi. Hukum Termodinamika Pertama Dan Enthalpi. Proses <i>reversible</i> dan <i>irreversible</i> . Entropi, Hukum Termodinamika Kedua, dan Ketiga. Konsep Energi Bebas (<i>Free Energy</i>).	
Bab 13: Sistem Multifasa	207
Fasa, Homogenitas, dan Komponen Sistem. Sistem Komponen Tunggal. Konsep Energi Bebas Pada Sistem Dua Komponen. Diagram Keseimbangan Fasa.	
Bab 14: Gejala Permukaan	223
Tegangan Permukaan. Energi Permukaan. Pembasahan Permukaan. Kondisi Permukaan.	
Bab 15: Difusi	233
Analisis Matematis. Persamaan Arrhenius. Macam Difusi. Efek Hartley-Kirkendall. Difusi dan Ketidaktersempurnaan Kristal. Difusi Dalam Polimer dan Silikat.	
Bab 16: Oksidasi dan Korosi	241
Oksidasi: Proses Oksidasi, Rasio <i>Pilling-Bedworth</i> , Laju Penebalan Lapisan Oksida. Korosi: Perbedaan Metal Elektroda, Perbedaan Konsentrasi Ion, Perbedaan Kandungan Gas, Perbedaan <i>Stress</i> .	
Daftar Referensi	253
Indeks	255
Biodata	258

Pengantar

Penulisan buku ini bertujuan memperkenalkan beberapa sifat material padat kepada pembaca yang tidak secara khusus mendalami pengetahuan tentang material. Pokok-pokok bahasan dalam buku ini pada awalnya dipersiapkan untuk mendukung kuliah yang penulis berikan. Namun tiada salahnya disajikan pula untuk umum, dan dengan pertimbangan itu kemudian buku ini diterbitkan.

Pokok-pokok bahasan dalam buku ini mencakup pengetahuan dasar tentang sifat fisika dan sifat kimia material. Pembahasan tentang sifat material ini dilakukan dengan pendekatan mikroskopis melalui penerapan mekanika kuantum pada atom dan pendekatan makroskopis melalui pengertian termodinamika. Pembahasan akan dimulai dengan ulas-ulang tentang mekanika klasik serta perkembangan pemahaman tentang atom untuk memberikan gambaran mengenai munculnya teori kuantum yang akan menjadi basis pokok-pokok bahasan selanjutnya. Secara berurutan pokok-pokok bahasan akan mencakup pengertian paket gelombang, dualisme antara elektron sebagai partikel dan sebagai gelombang, persamaan gelombang Schrödinger, aplikasi persamaan Schrödinger pada atom, konfigurasi elektron dalam atom, ikatan dan susunan atom, struktur padatan, teori tentang padatan, sifat listrik metal, sifat listrik dielektrik, sifat thermal material. Pada tinjauan makroskopis pokok bahasan diawali dengan pengertian-pengertian dasar termodinamika, yang disajikan sebagai dasar dalam pembahasan tentang padatan multifasa, proses difusi, oksidasi, dan korosi.

Penulis berharap kiranya sajian ini dapat menjadi kontribusi dalam upaya penyediaan bahan bacaan ilmu pengetahuan.

Bandung, 9 September 2010.

Wassalam,

Penulis.

<< La plus grande partie du savoir
humain est déposée dans des
documents et des livres,
mémoires en papier
de l'humanité.>>
A. Schopenhauer, 1788 – 1860

Dari Mini-Encyclopédie
France Loisirs
ISBN 2-7242-1551-6

BAB 1

Pendahuluan

Material tersusun dari atom. Tinjauan mengenai sifat material yang akan kita lakukan berbasis pada mekanika kuantum. Dalam menuju ke arah itu kita akan melihat kembali secara selintas mengenai mekanika klasik termasuk pengertian tentang energi. Kita juga akan melihat kembali perkembangan pemahaman tentang atom agar kita tidak kehilangan perspektif dalam pemanfaatan teori kuantum. Dari berbagai literatur, termasuk diantaranya ensiklopedia, kita melihat sejarah perkembangan mengenai pemahaman tentang atom yang secara singkat akan dipaparkan di bab pendahuluan ini.

1.1. Mekanika Klasik

1.1.2. Hukum Newton

Dalam bab-bab selanjutnya kita akan melakukan pembahasan-pembahasan berlandaskan teori kuantum. Namun ada kalanya kita menyinggung teori klasik, atau mekanika Newton, guna memberikan perbandingan. Oleh karena itu secara singkat kita lihat dasar-dasar mekanika klasik.

Hukum Newton Pertama. Setiap benda akan tetap berada dalam keadaan diam atau tetap dalam keadaan bergerak dengan kecepatan konstan pada lintasan lurus, jika tidak mendapat perlawanan dari gaya luar untuk mengubah keadaan tersebut. Kecenderungan benda untuk mempertahankan keadaannya ini disebut *inertia*. Perubahan gerak benda, selain ditentukan oleh adanya gaya luar, ditentukan pula oleh kuantitas benda. Makin besar kuantitas benda makin besar pula inersianya. Besar inersia ditentukan oleh massa benda.

Hukum Newton Kedua. Gaya yang bekerja pada suatu benda merupakan hasil kali massa benda dengan percepatan yang diberikan oleh gaya tersebut, dengan arah yang sama dengan arah percepatan. Jadi hukum Newton yang kedua ini memberikan relasi antara gaya (F), massa (m), dan percepatan (a).

$$F = ma$$

Gerakan benda dapat pula dinyatakan dengan besaran lain yaitu *momentum* (p).

$$p = mv$$

Jika gaya yang bekerja pada benda adalah konstan, maka

$$F = \frac{mv_{t1} - mv_{t0}}{t} \quad \text{atau} \quad Ft = mv_{t1} - mv_{t0}$$

Ft disebut impuls. Perubahan momentum sama dengan impuls gaya, dan terjadi pada arah yang sama dengan arah gaya.

Hukum Newton Ketiga. Apabila suatu benda memberikan gaya pada benda lain maka benda lain tersebut juga memberikan gaya balik yang sama pada benda yang memberikan gaya. Gaya balik tepat berlawanan arah dengan gaya yang diberikan.

1.1.2. Energi

Energy is defined as capacity to do work or supply heat. Oleh karena itu kita akan melihat dalam formula-formula termodinamika kerja dijumlahkan dengan panas.

Kita telah mengenal dua macam bentuk energi yaitu energi kinetik dan energi potensial. Energi kinetik terkait dengan obyek yang bergerak sedangkan energi potensial terkait dengan posisi atau kondisi obyek. Energi kinetik dapat dikonversi menjadi energi potensial, dan energi potensial dapat dikonversi menjadi energi kinetik.

Energi kinetik terkait dengan gerakan obyek makroskopis, misalnya peluru dengan massa m yang bergerak dengan kecepatan v memiliki energi kinetik sebesar. Obyek sub-mikroskopis seperti atom, ion, dan elektron yang bergerak juga memiliki energi kinetik. Energi suara terkait dengan gerak molekul yang mengalami kompresi dan ekspansi. Energi listrik terkait dengan gerak elektron sepanjang konduktor. Energi thermal terkait dengan gerakan atom atau ion.

Energi potensial terkait dengan posisi relatif terhadap referensi tertentu. Air pada suatu ketinggian memiliki energi potensial yang apabila membentuk air terjun berubah menjadi energi kinetik. Energi potensial kimia terkait dengan tarik-menarik antara ion positif dan negatif dalam senyawa ionik. Elektron yang berada dalam ruang yang mendapat pengaruh medan listrik juga memiliki energi potensial.

1.1.3. Satuan Energi

Skala Makroskopis. Satuan energi dalam mekanika adalah **joule**. Satu joule adalah energi yang dimiliki oleh obyek dengan massa 2 kg yang bergerak dengan kecepatan 1 m/detik, karena $E_k = mv^2 / 2$. Satuan yang biasa dipakai adalah *kilojoule* dengan singkatan kJ; 1 kJ = 1000 joule.

Dalam kelistrikan kita biasa menggunakan satuan watt-hour (Wh) yaitu energi yang masuk pada piranti listrik yang menyerap daya 1 watt selama 1 jam; untuk bilangan yang besar kita gunakan kilo-watt-hour (kWh) bahkan mega-watt-hour (MWh) dan giga-watt-hour (GWh). Hubungan antara joule (satuan energi) dengan watt (satuan daya) adalah

$$1 \text{ watt} = 1 \text{ joule/detik}$$

Energi (dengan simbol w) adalah integral terhadap waktu dari daya (dengan simbol p)

$$w = \int_{t_1}^{t_2} p dt$$

sehingga satuan energi menjadi watt-detik ataupun watt-hour.

Panas, yang juga merupakan salah satu bentuk energi, mempunyai satuan kalori disingkat **cal**. Satu kalori pada mulanya didefinisikan sebagai jumlah energi yang ditransfer dalam bentuk panas untuk meningkatkan temperatur air murni 1 g sebesar 1°C, tepatnya dari 14,5°C menjadi 15,5°C. Satuan yang sering dipakai adalah kilokalori disingkat **kcal**. Satu kilokalori sama dengan 1000 cal ekuivalen dengan 1C kalori nutrisi. Jadi 1 kilokalori = 1000 kalori = 1 kcal = 1C. Pada waktu ini satu kalori didefinisikan sama dengan 4,184 J, sehingga 1 kcal = 4,184 kJ.

Skala Mikroskopis. Energi elektron dalam atom maupun padatan dinyatakan dengan satuan *elektron-volt* disingkat eV. Satu eV adalah energi yang didapat oleh elektron yang bergerak pada perbedaan potensial sebesar 1 volt. Muatan elektron adalah 1.6019×10^{-19} coulomb; oleh karena itu

$$1 \text{ eV} = 1,6019 \times 10^{-19} \text{ coulomb.volt} = 1,6019 \times 10^{-19} \text{ ampere.detik.volt} \\ = 1,6019 \times 10^{-19} \text{ watt.detik} = 1,6019 \times 10^{-19} \text{ joule}$$

Elektron dapat lepas dari atom netral sehingga atom netral menjadi ion positif. Peristiwa terlepasnya elektron dari atom netral disebut *ionisasi*, dan energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron tersebut disebut *energi ionisasi* atau *potensial ionisasi* yang biasanya dinyatakan dalam eV.

Jika suatu metal dipanaskan, permukaan metal dapat mengeluarkan elektron. Gejala ini disebut *emisi thermal (thermionic emission)*. Elektron dapat lepas dari permukaan metal apabila ia memiliki energi sebesar

$$E_h = \frac{1}{2} m_e v_h^2 \geq \text{work fuction metal yang bersangkutan}$$

E_h adalah energi elektron, m_e adalah massa elektron, dan v_h adalah proyeksi kecepatan thermal elektron pada arah normal permukaan. Kita akan melihat gejala ini lebih lanjut.

1.2. Perkembangan Konsep Atom

1.2.1. Pandangan Spekulatif

Democritus: Partikel Kecil Tak Dapat Dipecah Lagi. Beberapa filosof Yunani kuno, seperti Democritus (\pm 460 SM), berpandangan bahwa material terdiri dari partikel-partikel kecil, sedemikian kecilnya sehingga ia tidak dapat dibagi lagi. (Dalam bahasa Yunani "*atomos*", dalam bahasa Latin "*atomus*", berarti "tak dapat dibagi"). Walaupun pandangan atau teori ini bersifat spekulatif, namun ia mampu bertahan sampai kurang lebih dua ribu tahun lamanya.

1.2.2. Atom Sebagai Partikel

Dalton: Setiap Unsur Terdiri Dari Atom Identik. Pada tahun 1803, John Dalton (1766-1844), ahli kimia dan fisika Inggris, memberikan landasan yang lebih tegas pada teori mengenai atom. Melalui pemahamannya tentang perilaku gas, John Dalton menyatakan bahwa setiap unsur terdiri dari atom-atom identik dan atom dari suatu unsur berbeda beratnya dari semua unsur yang lain. Ia menghitung berat relatif dari berbagai unsur, yang kemudian disebut **berat atom**. Dengan dasar teori Dalton, atom digambarkan sebagai *kelereng kecil*

yang halus, licin, keras dan tak dapat dipecah lagi; gambaran seperti ini bertahan sampai akhir abad ke-19.

Thomson: Atom bukan partikel Terkecil. Pada tahun 1897 fisikawan Inggris Sir J.J. Thomson (1856-1940) menunjukkan bahwa suatu bentuk radiasi, yang disebut sinar katoda, terdiri dari partikel-partikel yang jauh lebih kecil dari atom dan partikel ini mengandung muatan listrik negatif. Partikel-partikel inilah yang kemudian disebut **elektron** yang merupakan partikel sub-atom yang pertama kali ditemukan. Thomson menyatakan bahwa atom bukanlah partikel terkecil akan tetapi terdiri dari partikel-partikel yang lebih kecil lagi. Ia menggambarkan atom sebagai partikel yang bermuatan positif dengan di sana-sini tertanam partikel lain yang bermuatan negatif. Jumlah partikel yang bermuatan negatif itu adalah sedemikian rupa sehingga keseluruhan atom secara elektrik menjadi netral.

Rutherford: Inti Atom Dikelilingi Elektron. Pada awal abad ke-20, antara 1906-1908 Sir Ernest Rutherford (1871-1937) menunjukkan bahwa partikel-partikel yang dipancarkan oleh bahan radioaktif hampir seluruhnya dapat menembus lembaran tipis metal, dan sangat sedikit partikel yang dipantulkan. Kejadian ini membuat Rutherford percaya bahwa sebagian besar dari suatu atom adalah berupa ruang kosong. Rutherford kemudian memberi gambaran bahwa muatan positif atom terkonsentrasi dalam ruang kecil di pusat atom (yang kemudian disebut **inti atom**) dan dikelilingi oleh elektron-elektron. Inti atom inilah yang memantulkan partikel radioaktif apabila kebetulan partikel ini menabrak inti atom; sementara partikel yang tidak menabrak inti atom akan melewati ruang kosong di sekitar inti atom. Partikel bermuatan positif yang berada dalam inti atom ia namakan **proton**.

1.2.3. Gejala Fisika Yang Terkait Dengan Pemahaman Tentang Atom

Perkembangan konsep tentang atom tidaklah berdiri sendiri tetapi terkait pula dengan perkembangan pemahaman mengenai gejala-gejala fisika yang lain. Hal ini akan kita lihat pula secara singkat.

Kirchhoff: Tentang Radiasi Thermal. Perpindahan panas dapat terjadi melalui *konduksi*, *konveksi*, dan *radiasi*. Apa yang akan kita bahas berikut ini adalah perpindahan panas, atau perpindahan energi,

melalui radiasi. Dua benda yang berbeda temperatur, akan mengalami proses penyamaan temperatur dan proses ini tetap terjadi walaupun mereka berada dalam ruang hampa. Pertukaran energi terjadi melalui radiasi gelombang elektromagnetik dari atom-atom pada kedua benda tersebut. Jika atom menyerap energi maka tingkat energinya akan naik dan jika ia memancarkan energi maka tingkat energinya menurun. Kita masih akan melihat lebih rinci mengenai energi ini.

Misalkan dua benda yang terlibat dalam proses penyamaan temperatur membentuk sistem tertutup, yaitu sistem yang terisolasi sehingga tidak terjadi radiasi yang menembus dinding isolasi. Setelah beberapa waktu, sistem ini mencapai keseimbangan dan memiliki temperatur sama dan merata di seluruh sistem. Namun hal ini tidak berarti bahwa peristiwa radiasi berhenti. Peningkatan dan penurunan energi tetap terjadi pada setiap atom dari benda ini; namun kelompok atom-atom pada benda ini di setiap saat menerima dan mengeluarkan jumlah energi yang sama, dan hal ini berlaku untuk semua panjang gelombang. Secara umum, setiap benda menyerap sebagian radiasi yang diterima untuk menaikkan tingkat energi atom-atomnya; dan sebagian yang lain dipancarkan olehnya.

Kenaikan energi yang terjadi pada suatu atom tidaklah berlangsung lama karena ia akan kembali pada tingkat energi sebelumnya dengan melepaskan energi yang diterimanya dalam bentuk radiasi. Jika kita tinjau satu satuan luas yang terdiri dari sejumlah atom dan energi yang diterima per detik pada satu satuan luas ini adalah \mathcal{Q} , maka energi yang diserap per detik oleh satu satuan luas ini dapat dinyatakan dengan

$$E_{serap} = A\mathcal{Q} \quad (1.1)$$

dengan A adalah faktor tak berdimensi yang disebut *absorbsivitas*. Dalam keadaan keseimbangan, energi yang diserap ini sama dengan energi yang diradiasikan

$$E_{serap} = E_{radiasi} = E = A\mathcal{Q} \quad (1.2)$$

dan temperatur tidak berubah.

Pertanyaan yang timbul adalah: bagaimanakah keseimbangan harus terjadi jika beberapa benda yang masing-masing memiliki absorbtivitas berbeda terlibat dalam pencapaian keseimbangan

tersebut? Berdasarkan analisis termodinamis, Gustav Kirchoff (1824–1887), fisikawan Jerman, menunjukkan bahwa keseimbangan akan terjadi jika *intensitas* radiasi yang diterima di permukaan satu benda sama dengan intensitas yang sampai di permukaan benda-benda yang lain. Jadi

$$\frac{E_1}{A_1} = \frac{E_2}{A_2} = \frac{E_3}{A_3} = \dots = \vartheta \quad (1.3)$$

dengan E_i dan A_i adalah energi yang diserap dan absorptivitas masing-masing benda yang terlibat. Relasi (1.3) ini dikenal sebagai *hukum Kirchoff*, yang berlaku untuk sembarang panjang gelombang dan sembarang temperatur. Ia menyatakan bahwa rasio *daya radiasi* (energi radiasi per detik) terhadap absorptivitas untuk sembarang panjang gelombang dan sembarang temperatur adalah konstan. Dalam hal keseimbangan belum tercapai, relasi ini masih bisa diaplikasikan jika kita meninjau *interval-interval waktu yang pendek* dalam proses menuju ke keseimbangan tersebut.

Wien: Radiasi Benda Hitam. Pada dekade terakhir abad 19, beberapa ahli fisika memusatkan perhatiannya pada suatu problem, yaitu distribusi energi pada spektrum *radiasi benda hitam* (*black-body radiation*). Benda hitam adalah benda yang menyerap seluruh radiasi gelombang elektromagnetik yang jatuh padanya dan sama sekali tidak memantulkannya. Perilaku benda hitam semacam ini diperoleh pada lubang kecil dari suatu kotak atau bola tertutup; berkas sinar yang masuk melalui lubang ini sulit akan keluar lagi melalui lubang tersebut, kecuali mungkin jika berkas sinar ini sudah berkali-kali dipantulkan oleh dinding kotak; namun demikian dalam setiap pantulan ia sudah kehilangan energi. Oleh karena itu jika kotak cukup besar dan lubang cukup kecil maka berkas sinar tak dapat lagi keluar dari lubang yang berarti lubang menyerap keseluruhan sinar, semua panjang gelombang, tanpa memancarkan kembali; ia menjadi benda hitam.

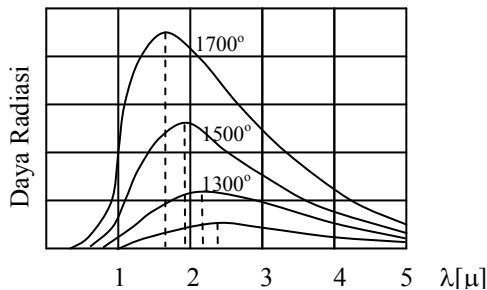
Hukum Kirchoff yang kita bahas dalam sub-bab sebelumnya, memiliki konsekuensi sangat menarik. Benda yang terlibat perpindahan panas melalui radiasi pada frekuensi dan temperatur tertentu, menerima gelombang elektromagnetik dengan intensitas yang sama dari benda sekelilingnya, tidak tergantung dari macam material dan sifat fisiknya. Untuk setiap panjang gelombang frekuensi

f , dan untuk setiap temperatur T , diperoleh satu nilai \mathcal{Q} . Oleh karena itu terdapat fungsi universal $\mathcal{Q}(f,T)$ yang akan menentukan proses perpindahan panas melalui radiasi. Untuk benda hitam $A = 1$, sehingga diperoleh relasi

$$E = \mathcal{Q}(f, T) \quad (1.4)$$

$\mathcal{Q}(f,T)$ adalah energi per detik yang diserap atau dipancarkan, disebut *daya radiasi* dari benda hitam. Untuk mengukur $\mathcal{Q}(f,T)$, sebuah pipa terbuat dari material tahan panas, dimasukkan dalam oven dan intensitas radiasi yang keluar dari lubang pipa dipelajari dengan menggunakan spektrograf. Hasil eksperimen ini sangat dikenal, dan memiliki bentuk kurva seperti diperlihatkan pada Gb.1.1. yang termuat dalam banyak buku referensi.

Pada Gb.1.1. terlihat bahwa radiasi terkonsentrasi pada selang panjang gelombang yang tidak terlalu lebar, yaitu antara 1 sampai 5 μ . Jika kita ingat bahwa panjang gelombang cahaya tampak adalah antara 4000 sampai 7000 \AA , maka hanya pada temperatur tinggi saja radiasi benda hitam mencakup spektrum cahaya tampak. Radiasi panas terjadi pada panjang gelombang yang lebih pendek, ke arah panjang gelombang infra merah. Pada selang temperatur yang biasa kita jumpai sehari-hari, gelombang infra merah merupakan pembawa energi dan sering disebut sebagai *gelombang panas*.



Gb.1.1. Daya radiasi sebagai fungsi panjang gelombang. [1].

Pada Gb.1.1. terlihat bahwa nilai panjang gelombang yang terkait dengan intensitas radiasi yang maksimum bergeser ke kiri dengan naiknya temperatur. Pergeseran ini mengikuti *hukum pergeseran Wien* (Wilhelm Wien 1864 – 1928, fisikawan Jerman)

$$\lambda_m T = b \quad (1.5)$$

dengan λ_m panjang gelombang pada radiasi maksimum, T temperatur dalam derajat Kelvin, dan $b = 2,8978 \times 10^{-3}$ m °K yang disebut *konstanta pergeseran Wien*. Jika radiasi untuk panjang gelombang tertentu disebut E_λ , maka radiasi total adalah

$$R = \int_0^\infty E_\lambda d\lambda \quad (1.6)$$

yang tidak lain adalah luas daerah antara kurva dan sumbu mendatar pada Gb.1.1. Nilai R berubah cepat dengan naiknya temperatur, yang dapat dinyatakan dalam relasi

$$R = \sigma T^4 \text{ erg/cm}^2 \text{ sec} \quad (1.7)$$

dengan $\sigma = 5,6693 \times 10^{-5}$ W m⁻² °K⁻⁴, yang disebut konstanta *Stefan-Boltzmann*. (Ludwig Boltzmann 1844 – 1906, fisikawan Austria).

Max Planck: Energi Terkuantisasi. Teori Kirchhoff digunakan oleh Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 – 1947), fisikawan Jerman, sebagai titik awal studinya, yang akhirnya membawanya pada hukum mengenai radiasi dan teori kuantum energi. Planck menggambarkan dinding rongga sebagai terdiri dari osilator-osilator kecil, dan masing-masing osilator memancarkan radiasi sesuai dengan frekuensinya sendiri, dan secara selektif menyerap radiasi yang jatuh padanya. Pada 1901 ia mengemukakan postulat bahwa perubahan energi hanya terjadi dalam kuantitas yang diskrit (*quanta*); dan dengan postulatnya ini Planck sangat mempengaruhi perkembangan fisika pada masa-masa berikutnya. Ia menyatakan bahwa dalam masalah radiasi benda hitam, energi osilatorlah yang pertama-tama harus diperhatikan dan bukan energi radiasi yang dipancarkannya. Energi radiasi akan mempunyai relasi tertentu dengan energi osilator. Planck melakukan perhitungan untuk memperoleh distribusi dari keseluruhan energi. Ternyata bahwa perhitungan tersebut hanya mungkin dilakukan jika energi terdiri dari elemen-elemen diskrit. Pada tahap ini Planck tidak menganggap penting arti fisis dari “elemen-elemen energi” yang dikemukakannya. Pengertian tersebut dimunculkan agar ia dapat melakukan perhitungan-perhitungan pada masalah yang sedang dihadapinya. Akan tetapi kemudian ia menemukan bahwa agar hukum pergeseran Wien dapat dipenuhi, elemen energi tiap osilator haruslah

sama dengan frekuensinya kali suatu konstanta h yang ia sebut “*quantum of action*”. Anggapan yang dikemukakan oleh Planck adalah sebagai berikut:

1. Energi osilator adalah

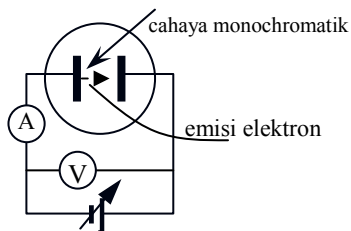
$$E = nhf \quad (1.6)$$

dengan n bilangan bulat, h konstanta, f frekuensi. Dari data-data eksperimental yang diperoleh, Planck menghitung nilai dari h , yang kemudian dikenal sebagai suatu konstanta universal yang disebut **konstanta Planck**.

$$h = 6,626 \times 10^{-27} \text{ erg - sec} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ joule - sec} \quad (1.7)$$

2. Karena perubahan energi adalah diskrit maka transisi dari satu tingkat energi ke tingkat energi yang lain haruslah diikuti oleh pengeluaran (emisi) energi atau penyerapan (absorpsi) energi.
3. Energi yang dikeluarkan ataupun energi yang diserap haruslah dalam jumlah yang diskrit.

Albert Einstein: Efek Fotolistrik. Gagasan Planck mengenai terkuantisasinya energi digunakan oleh Albert Einstein (1879 – 1955), seorang fisikawan keturunan Yahudi yang lahir di Jerman dan kemudian pindah ke Amerika, untuk menjelaskan efek fotolistrik. Fotolistrik adalah peristiwa terjadinya emisi elektron dari permukaan metal apabila permukaan tersebut menerima cahaya monochromatik. Skema eksperimen mengenai peristiwa fotolistrik ini diperlihatkan pada Gb.1.2.

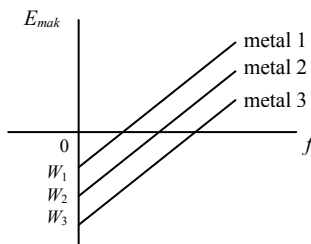


Gb.1.2. Skema eksperimen fotolistrik. [1].

Elektron dapat keluar meninggalkan permukaan metal karena ia menerima tambahan energi dari cahaya. Jika intensitas cahaya ditambah maka jumlah elektron yang diemisikan dari permukaan metal akan bertambah (ditandai dengan naiknya arus listrik di rangkaian luar) akan tetapi energi kinetik maksimum elektron yang keluar tersebut tidak berubah. Jadi energi kinetik elektron yang diemisikan bukan merupakan fungsi intensitas cahaya yang jatuh di permukaan metal. Jika frekuensi cahaya dinaikkan dengan menjaga

intensitasnya tetap, energi kinetik maksimum elektron yang diemisikan akan bertambah tetapi jumlah elektron yang diemisikan tidak berubah (arus listrik di rangkaian luar tidak berubah). Hal ini berarti bahwa energi kinetik elektron bertambah apabila frekuensi cahaya bertambah. Dengan perkataan lain frekuensi gelombang cahayalah (gelombang elektromagnet) yang menentukan berapa besar energi elektron yang diemisikan dan bukan intensitasnya. Jika dibuat kurva energi kinetik maksimum terhadap frekuensi gelombang cahaya terlihat hubungan yang linier seperti terlihat pada Gb.1.3.

Hubungan linier ini diperoleh untuk berbagai macam metal dan semuanya memberikan kemiringan kurva yang sama. Perbedaan terletak pada titik potong antara kurva dengan sumbu tegak (energi). Jarak antara titik potong ini dengan titik (0,0) menunjukkan apa yang disebut sebagai *fungsi kerja*, W . Perbedaan letak titik potong kurva dari berbagai metal menunjukkan perbedaan fungsi kerja dari berbagai metal. Fungsi kerja adalah tambahan energi minimum yang diperlukan agar elektron dapat keluar dari permukaan metal. Hal inilah yang terjadi pada peristiwa photolistrik dan gejala ini dijelaskan oleh Einstein pada 1905 dengan mengambil postulat bahwa energi radiasi juga terkuantisasi seperti halnya Planck membuat postulat kuantisasi energi pada osilator.



Gb.1.3. Energi maksimum elektron sebagai fungsi frekuensi cahaya.[1].

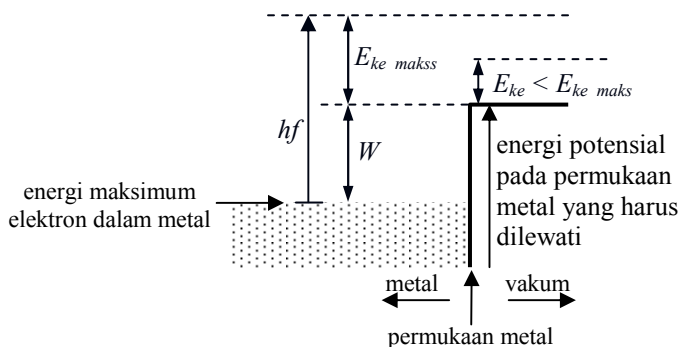
Anggapan-anggapan yang dipakai oleh Einstein dalam menjelaskan peristiwa photolistrik adalah:

1. Radiasi cahaya terbangun dari pulsa-pulsa diskrit yang disebut *photon*.
2. Photon-photon ini diserap atau dikeluarkan dalam kuantitas yang diskrit.
3. Setiap photon memiliki energi yang merupakan kelipatan bulat dari hf .
4. Photon berperilaku seperti gelombang dengan frekuensi yang sesuai.

Jika E_{ke} adalah energi kinetik maksimum elektron yang meninggalkan permukaan metal, dan hf adalah energi gelombang cahaya, maka hubungan linier pada Gb.1.3. dapat dituliskan sebagai

$$E = hf = W + E_{ke} \quad \text{atau} \quad E_{ke} = hf - W \quad (1.8)$$

Jadi peristiwa photolistrik menunjukkan bahwa elektron dalam metal hanya akan meninggalkan permukaan metal apabila ia memiliki energi yang cukup, yaitu paling sedikit sebesar energi yang semula ia miliki ditambah dengan sejumlah energi sebesar W . Keadaan ini digambarkan pada Gb.1.4.



Gb.1.4. *Work function* dan energi potensial di permukaan metal yang harus dilewati.

Penjelasan Einstein memantapkan validitas hipotesa mengenai kuantum energi. Ia juga melakukan perhitungan-perhitungan yang berkaitan dengan gerak Brown, yang pada akhirnya meyakinkan para ilmuwan bahwa atom memang benar-benar ada.

1.2.4. Teori Atom Bohr

Struktur Atom. Berangkat dari gagasan Planck mengenai kuantisasi energi, pada 1913 Niels Bohr (1885-1962), seorang fisikawan Denmark, menyatakan bahwa elektron di dalam atom berada pada tingkat-tingkat energi tertentu. Jika atom menyerap energi, elektron melompat ke tingkat energi yang lebih tinggi. Jika elektron kembali pada tingkat energi sebelumnya yang lebih rendah maka atom mengeluarkan energi. Tingkat-tingkat energi tersebut mempunyai nilai-nilai diskrit (terkuantisasi); penyerapan dan pengeluaran energi juga terjadi secara diskrit. Atom dengan konsep ini disebut **atom**

Bohr. Model atom Bohr mampu menjelaskan cukup baik atom hidrogen tetapi tidak mampu menjelaskan atom dengan banyak elektron dan juga tidak mampu menjelaskan ikatan atom.

Walaupun model atom Bohr ternyata kurang memadai untuk menjelaskan berbagai gejala atom, namun langkah Bohr merupakan satu tahapan penting dalam perkembangan konsep atom. Kita akan meninjaunya agar memperoleh gambaran lengkap mengenai perkembangan pengertian tentang atom. Model atom yang dikemukakan oleh Bohr berbasis pada model yang diberikan oleh Rutherford, yaitu bahwa atom tersusun dari partikel-partikel. Partikel bermuatan positif berada di pusat atom, yang disebut inti atom, dan di sekeliling inti atom ini terdapat elektron-elektron yang bermuatan negatif dengan jumlah yang sama dengan muatan positif inti atom. Perbedaan penting antara kedua model atom itu adalah bahwa dalam model Rutherford elektron berada di sekeliling inti atom dengan cara yang tidak menentu sedangkan pada model atom Bohr elektron-elektron tersebut berada pada lingkaran-lingkaran orbit yang diskrit dan tertahan pada orbitnya tanpa kehilangan energi; *energi elektron adalah diskrit*. Gagasan mengenai energi yang diskrit ini pada dasarnya sama dengan gagasan yang telah dikemukakan oleh Planck serta Einstein. Model atom Bohr dikemukakan dengan menggunakan pendekatan *mekanika klasik*. (Catatan: istilah "orbit" menjadi "orbital" pada tinjauan elektron sebagai gelombang di bab-bab selanjutnya).

Energi Elektron Terkuantisasi. Elektron bermuatan negatif, $e = -1,60 \times 10^{-19}$ C. Kita bayangkan satu atom dengan inti bermuatan positif sebesar Ze dan sebuah elektron mengelilingi inti atom ini dalam orbit lingkaran berjari-jari r . Elektron ini mendapat gaya coulomb sebesar

$$F_c = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (1.9)$$

Jika elektron ini harus tetap berada pada orbitnya maka gaya sentripetal yang ia alami haruslah sama dengan gaya coulomb; jadi

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad \text{atau} \quad mv^2 = \frac{Ze^2}{r} \quad (1.10)$$

Dari (1.10) ini kita dapat menghitung energi kinetik elektron, yaitu

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r} \quad (1.11)$$

Mengenai energi potensialnya, kita ambil referensi energi potensial 0 pada $r = \infty$ sehingga energi potensial elektron adalah

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r} = -2E_k \quad (1.12)$$

Energi total, yaitu energi elektron pada orbit ini, adalah

$$E = E_p + E_k = -\frac{Ze^2}{2r} = -E_k \quad (1.13)$$

Relasi (1.13) menunjukkan bahwa *besar* energi total elektron sama dengan energi kinetiknya. Jika f adalah frekuensi siklus peredaran elektron pada orbit lingkaran yang berjari-jari r , maka kecepatan elektron adalah $v = 2\pi r f$ dan energi kinetiknya adalah

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{m(2\pi r)^2}{2} f^2 \quad (1.14)$$

Dari (1.14) kita dapatkan

$$\frac{dE_k}{df} = m(2\pi r)^2 f \quad \text{atau} \quad \Delta E_k = m(2\pi r)^2 f \Delta f \quad (1.15)$$

Jadi perubahan-perubahan energi elektron terkait dengan perubahan frekuensi siklus. Gagasan Bohr adalah bahwa orbit elektron adalah diskrit dan bahwa ada hubungan linier antara energi dan frekuensi seperti halnya apa yang dikemukakan oleh Planck dan Einstein.

$$\Delta E = nhf \quad (1.16)$$

dengan n bilangan bulat, dan h adalah konstanta Planck.

Dengan demikian perubahan frekuensi siklus juga diskrit. Dari (1.15) dan (1.16) diperoleh

$$\Delta f = n \frac{h}{m(2\pi r)^2} \quad (1.17)$$

Relasi energi kinetik (1.14) dapat ditulis sebagai

$$E_k = \frac{m(2\pi r)^2}{2} f^2 = \frac{m(2\pi f)^2}{2} r^2 = \frac{mr^2}{2} \omega^2 \quad (1.18)$$

Dari sini kita dapatkan momentum sudutnya, yaitu

$$p_\theta = \frac{dE_k}{d\omega} = mr^2 \omega \quad \text{dan perubahan} \quad \Delta p_\theta = mr^2 \Delta \omega \quad (1.19)$$

Karena $\omega = 2\pi f$ maka $\Delta\omega = 2\pi\Delta f$ sehingga (1.14) dapat ditulis

$$\Delta p_{\theta} = mr^2(2\pi\Delta f) \quad (1.20)$$

Sementara itu (1.15) dapat kita tulis sebagai

$$\Delta E_k = m(2\pi r)^2 f \Delta f = m(2\pi r^2)(2\pi\Delta f) f = nhf \quad (1.21)$$

Persamaan (1.21) ini memberikan

$$mr^2(2\pi\Delta f) = \frac{nh}{2\pi} \quad (1.22)$$

Persamaan (1.22) dan (1.20) menunjukkan bahwa perubahan momentum juga diskrit.

$$\Delta p_{\theta} = mr^2(2\pi\Delta f) = \frac{nh}{2\pi} \quad (1.23)$$

Jadi dalam model atom Bohr ini, *energi* dan juga *momentum sudut* adalah *terkuantisasi*. Oleh karena itu dalam model atom Bohr, setiap orbit ditandai dengan dua macam bilangan kuantum, yaitu bilangan kuantum *primer* n yang menentukan tingkat energi, dan bilangan kuantum *sekunder* l yang menentukan momentum sudut sebesar $\frac{lh}{2\pi}$.

Rasio $\frac{n}{l}$ sama dengan perbandingan antara sumbu panjang dan sumbu pendek orbit yang berbentuk elips. Jika $n = l$ orbitnya berbentuk lingkaran, yaitu bentuk orbit yang digunakan untuk menurunkan hubungan-hubungan (1.9) sampai (1.23) di atas.

Untuk suatu nilai n tertentu, bilangan kuantum l dapat mempunyai n nilai. Untuk n tertentu, makin rendah nilai l makin tinggi eksentrisitas dari orbit yang berbentuk elips dan elektron yang berada di orbit ini akan secara periodik mendekat ke inti atom. Nilai l paling besar adalah n karena pada $l = n$ itu orbitnya berbentuk lingkaran. Atom yang paling stabil adalah atom yang *seluruh* elektronnya menempati orbit-orbit yang paling rendah yang diperkenankan, yang disebut *ground states*.

Jari-Jari Atom Bohr. Jari-jari atom dapat dihitung melalui persamaan (1.8) yang menyatakan bahwa gaya sentripetal elektron sama dengan gaya coulomb, $mv^2 = Ze^2/r$. Dari sini kita dapatkan $r = Ze^2/mv^2$. Akan tetapi kecepatan elektron tidak diketahui. Oleh

karena itu kita menggunakan momentum dengan mengalikan pembilang dan penyebut dengan m sehingga kita peroleh

$$r = \frac{mZe^2}{(mv)^2} \quad (1.24)$$

Momentum sudut diberikan oleh (1.15), $p_\theta = mr^2\omega$. Karena $\omega = \frac{v}{r}$, maka

$$p_\theta = mr^2 \frac{v}{r} = mrv \quad \text{atau} \quad mv = \frac{p_\theta}{r} \quad (1.25)$$

Karena momentum sudut adalah diskrit maka dari (1.23) dan (1.25) kita peroleh

$$mv = \frac{nh}{2\pi r} \quad (1.26)$$

Substitusi (1.26) ke (1.24) memberikan

$$r = \frac{mZe^2 (2\pi r)^2}{n^2 h^2} \quad \text{sehingga} \quad r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mZe^2} \quad (1.27)$$

Inilah formulasi untuk jari-jari atom Bohr, yang dapat pula dituliskan sebagai

$$r = k_1 \frac{n^2}{Z} \quad (1.28)$$

dengan konstanta $k_1 = 0,528 \times 10^{-8}$ cm. Untuk atom hidrogen dalam *ground state*, di mana n dan Z bernilai satu, maka $r = 0,528 \text{ \AA}$.

Energi Kinetik Elektron. Energi kinetik elektron dapat diperoleh dari (1.25) dan (1.9)

$$E_k = \frac{Ze^2}{2r} = \frac{Ze^2 (4\pi^2 mZe^2)}{2n^2 h^2} = 2\pi^2 m \left[\frac{Ze^2}{nh} \right]^2 \quad (1.29)$$

Kecepatan Elektron. Kecepatan elektron dapat dihitung dari formula untuk energi kinetik (1.11) dan momentum (1.26).

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r} \quad \text{dan} \quad mv = \frac{nh}{2\pi r}$$

$$v = \frac{E_k}{mv/2} = \frac{Ze^2}{2r} \times \frac{4\pi r}{nh} = \frac{2\pi Ze^2}{nh} \quad (1.30)$$

Tingkat-Tingkat Energi Atom Hidrogen. Menurut (1.13) energi total elektron adalah

$$E = -\frac{Ze^2}{2r}$$

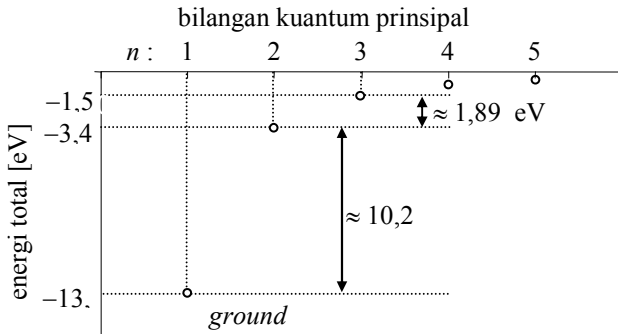
Dengan memasukkan (1.27)

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mZe^2}$$

dan mengambil $Z = 1$ untuk hidrogen, kita peroleh energi untuk tiap bilangan kuantum prinsipal n ,

$$E_n = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{n^2 h^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (1.31)$$

Tingkat-tingkat energi ini digambarkan pada Gb.1.5.



Gb1.5. Tingkat-tingkat energi atom hidrogen.[2].

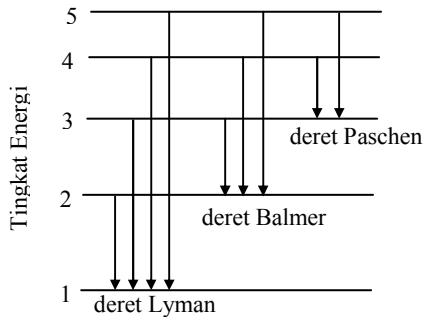
Spektrum Atom Hidrogen. Menurut (1.11) energi total elektron adalah $E = -E_k$. Dengan anggapan bahwa frekuensi dari suatu garis spektrum sebanding dengan beda dari dua status energi, maka energi yang terkait dengan garis spektrum adalah

$$\begin{aligned}
 hf &= E_2 - E_1 = E_{k1} - E_{k2} \\
 &= 2\pi^2 m \left[\frac{Ze^2}{h} \right]^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]
 \end{aligned}
 \tag{1.32}$$

atau

$$f = \frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{h^3} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]
 \tag{1.33}$$

Beberapa garis spektrum atom hidrogen diperlihatkan pada Gb.1.6. Spektrum selengkapnya terlihat dalam Tabel 1.1.



Gb.1.6. Diagram spektrum atom hidrogen.[1].

Tabel 1.1.[3].

Deret	n_1	n_2	Radiasi
Lyman	1	2,3,4,...	UV
Balmer	2	3,4,5,...	tampak
Paschen	3	4,5,6,...	IR
Brackett	4	5,6,7,...	IR
Pfund	5	6,7,8,...	IR

UV : ultra violet ; IR : infra merah

Model atom Bohr berhasil menjelaskan dengan cukup baik atom hidrogen namun tidak mampu menjelaskan detail spektrum dari atom yang memiliki banyak elektron; model ini juga tidak mampu

memberikan penjelasan mengenai ikatan-ikatan kimia. Kesulitan-kesulitan ini diatasi oleh mekanika kuantum, yang akan kita pelajari dalam bab-bab selanjutnya.

1.2.5. Elektron Sebagai Gelombang

Louis de Broglie: Elektron Sebagai Gelombang. Jika Niels Bohr masih memandang bahwa elektron adalah partikel, tidak demikian halnya Louis V. de Broglie, seorang fisikawan Perancis. Pada tahun 1923, de Broglie menyatakan bahwa partikel sub-atom dapat dipandang sebagai gelombang. Pernyataan ini dapat dilihat sebagai kebalikan dari pernyataan Einstein yang mengatakan bahwa gelombang elektromagnetik terkuantisasi seperti layaknya partikel, yang disebut *photon* (1905). De Broglie membuat postulat bahwa elektron dapat dipandang sebagai gelombang dengan panjang gelombang

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.34)$$

dengan h adalah konstanta Planck dan p adalah momentum elektron. Kita akan mencoba memahami formula (1.34) ini di Bab-2.

Davisson dan Germer: Konfirmasi Eksperimental. Pada 1927 pendapat de Broglie dikonfirmasi oleh fisikawan Amerika Clinton Joseph Davisson (1881 – 1958) dan Lester H. Germer, dan juga George P Thomson (1892 -), melalui percobaan yang menunjukkan bahwa berkas elektron yang semuanya memiliki energi sama besar dapat didefraksi oleh sebuah kristal. Peristiwa defraksi ini dapat dijelaskan melalui anggapan bahwa elektron berperilaku seperti gelombang.

Schrödinger: Persamaan Gelombang. Pada masa itu, seorang fisikawan Austria yaitu Erwin Schrödinger (1887 – 1961) mengembangkan pengetahuan mekanika kuantum dan aplikasinya pada gejala-gejala atom (1926). Mekanika kuantum memberikan hasil matematis yang lebih mendekati hasil observasi dibandingkan dengan mekanika klasik; teori inilah yang akan mengatasi kelemahan dari model atom Bohr. Dalam persamaan Schrödinger, elektron dimodelkan sebagai **gelombang** yang akan kita bahas lebih lanjut di Bab-3 yang kemudian diaplikasikan pada struktur atom pada Bab-4.

Heisenberg: Prinsip Ketidak-Pastian. Werner Karl Heisenberg (1907 -), fisikawan Jerman, memformulasikan mekanika kuantum secara independen dari Erwin Schrödinger. Pada 1927 ia mengemukakan prinsip ketidak-pastian yang berimplikasi bahwa makin akurat kita mengetahui momentum suatu partikel, makin tidak akurat kita mengetahui posisinya.

Dirac: Pengembangan Lebih Lanjut Mekanika Kuantum. Paul Adrien Maurice Dirac (1902 -), fisikawan Inggris, mengembangkan lebih lanjut teori mekanika kuantum yang dikemukakan oleh Schrödinger dan Heisenberg. Pada 1928 ia mengemukakan teori baru tentang elektron, yang menggabungkan relativitas dan mekanika kuantum. Teori baru ini dapat menjelaskan sifat elektron yang disebut “*spin elektron*”, yang tidak dapat dijelaskan oleh mekanika kuantum non-relativitas yang telah dikemukakan sebelumnya oleh Schrödinger. Teori Dirac tidak hanya menjelaskan tentang “*spin elektron*”, tetapi juga meramalkan adanya *anti-elektron* atau *positron*, yang kemudian diamati secara eksperimental oleh C.D. Anderson pada 1932.

1.2.6. Partikel-Partikel Sub Atom Yang Lain

Untuk melengkapi riwayat atom, kita melihat secara selintas penemuan partikel-partikel sub-atom selanjutnya. Pada 1932 James Chadwick, seorang fisikawan Inggris, menemukan partikel sub-atom yang tidak bermuatan listrik dan dinamakannya **neutron**. Neutron dan proton mempunyai massa hampir sama dan massa masing-masing adalah sekitar 1800 kali massa elektron. Dengan penemuan ini maka inti atom digambarkan sebagai terbangun dari proton dan neutron. Inti atom mengandung hampir seluruh massa atom karena massa elektron jauh lebih kecil dari massa proton maupun massa neutron. Partikel sub-atom yang lain ditemukan oleh C.D. Anderson, fisikawan Amerika, pada 1932. Partikel ini seperti elektron akan tetapi bermuatan positif dan disebut **positron**. Pada tahun-tahun empat puluhan dan lima puluhan ditemukan berbagai partikel yang mempunyai massa antara massa proton dan elektron. Partikel-partikel ini disebut **meson** yang dipercaya bertindak sebagai *perekat* inti atom.

BAB 2

Elektron Sebagai Partikel Dan Sebagai Gelombang

Telah disinggung di bab sebelumnya, de Broglie mengajukan postulat bahwa partikel yang bergerak dengan kecepatan tertentu dapat dipandang sebagai gelombang yang merambat dengan arah yang sama dengan arah kecepatan partikel. Dengan postulat tersebut, upaya untuk memahami atom terpecah menjadi dua aliran atau dua cara pendekatan. Cara pertama adalah cara pengamatan eksperimental dan cara kedua adalah pendekatan matematis. Walaupun pendekatan matematis pada awalnya mendapat tentangan yang keras namun cara ini justru memberikan hasil yang lebih akurat. Teori atom Bohr misalnya, yang berbasis pada pengamatan atas spektrum gelombang radiasi partikel, dan mampu menjelaskan dengan baik struktur atom hidrogen, namun tidak dapat menjelaskan atom-atom dengan nomer yang lebih tinggi. Kesulitan itu ternyata dapat diatasi melalui pendekatan matematis. Ulasan kita berikut ini adalah dalam upaya memahami pengertian tentang partikel sebagai gelombang, dan bukan dimaksudkan untuk menelusuri ataupun membuktikan pernyataan bahwa partikel dapat dipandang sebagai gelombang.

Gambaran kita mengenai partikel secara umum adalah bahwa partikel menempati suatu ruang yang terbatas. Jika suatu gelombang dapat menyatakan suatu partikel maka gelombang tersebut haruslah menempati ruang yang terbatas pula. Gelombang yang demikian keadaannya tentulah bukan merupakan gelombang tunggal melainkan suatu gelombang komposit, yaitu gelombang yang tersusun dari banyak bentuk gelombang dasar sinus, yang akan kita lihat berikut ini.

2.1. Gelombang Tunggal

Suatu bentuk gelombang sinus tunggal dengan amplitudo A_m , frekuensi sudut ω , dan pergeseran sudut θ , kita tuliskan sebagai $u = A_m \cos(\omega t - \theta)$ atau dengan menggunakan notasi kompleks

$$u = A_m e^{j(\omega t - \theta)} \quad (2.1)$$

Jika θ merupakan fungsi x , $\theta = kx$, dengan k adalah bilangan gelombang, $k = 2\pi / \lambda$, dimana λ adalah panjang gelombang, maka (2.1) menjadi

$$u = A_m e^{j(\omega t - kx)} \quad (2.2)$$

Persamaan (2.2) ini merupakan persamaan gelombang sinus yang merupakan fungsi dari t (waktu) dan x (posisi). $u = A_m e^{j(\omega t - kx)}$ memberikan persamaan untuk *gelombang maju* karena untuk suatu nilai amplitudo yang konstan, x harus makin besar dengan bertambahnya t ; dalam hal ini gelombang merambat ke arah sumbu x positif. Persamaan untuk *gelombang mundur* adalah $u = A_m e^{j(\omega t + kx)}$. [4,9].

Kecepatan rambat gelombang dapat dicari dengan melihat perubahan posisi amplitudo. Untuk gelombang maju, amplitudo yang bernilai konstan akan memenuhi $\omega t - kx = 0$ atau $x = \frac{\omega t}{k}$. Kecepatan rambat gelombang adalah

$$v_f = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k} = f \lambda \quad (2.3)$$

dengan f adalah frekuensi siklus. Kecepatan ini disebut *kecepatan fasa*. Bentuk gelombang tunggal ini merupakan bentuk gelombang non-kausal.

2.2. Paket Gelombang

Kita lihat suatu bentuk gelombang komposit yang merupakan jumlah dari n gelombang sinus yang masing-masing mempunyai amplitudo A_{mn} , frekuensi ω_n , dan bilangan gelombang k_n , yaitu $u = \sum_n A_{mn} e^{j(\omega_n t - k_n x)}$. Gelombang komposit ini adalah gelombang maju yang dapat kita tuliskan sebagai

$$\begin{aligned}
u &= \sum_n A_{mn} e^{j(\omega_n t - k_n x)} = \left[\sum_n \frac{A_{mn}}{A_0} e^{j[(\omega_n - \omega_0)t - (k_n - k_0)x]} \right] A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} \\
&= \left[\sum_n \frac{A_{mn}}{A_0} e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)}
\end{aligned} \tag{2.4}$$

dengan k_0, ω_0, A_0 berturut-turut adalah nilai tengah dari bilangan gelombang, frekuensi dan amplitudo. Dalam tinjauan ini kita membatasi variasi nilai bilangan gelombang k pada selang yang sempit, yaitu $\left(k_0 - \frac{\Delta k}{2}\right) \leq k \leq \left(k_0 + \frac{\Delta k}{2}\right)$. Selain itu perbedaan nilai k antara gelombang-gelombang sinus tersebut sangat kecil sehingga perubahan nilai k dapat dianggap kontinyu. Kita menganggap pula bahwa dalam selang variasi bilangan gelombang yang sempit ini, amplitudo dari masing-masing gelombang penyusun tidak terlalu bervariasi sehingga $A_{mn} / A_0 \approx 1$. Dengan anggapan ini maka (2.4) menjadi

$$u = \left[\sum_n e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} = S(x, t) A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} \tag{2.5}$$

Apa yang berada dalam tanda kurung pada (2.5), yang kita sebut $S(x, t)$, merupakan suatu faktor yang akan membuat *amplitudo* gelombang menjadi fungsi dari x dan t . Bagaimana bentuk amplitudo sebagai fungsi x , dapat kita lihat pada suatu t tertentu, misalnya pada $t = 0$. Pada $t = 0$, bentuk *amplitudo gelombang* menjadi

$$A(x, 0) = S(x, 0) A_0 = \left[\sum_n e^{-j(\Delta k_n)x} \right] A_0 \tag{2.6}$$

Karena perubahan k dianggap kontinyu maka

$$\begin{aligned}
S(x, 0) &= \sum_n e^{-j(\Delta k_n)x} = \int_{-\Delta k/2}^{+\Delta k/2} e^{-j(\Delta k)x} d\Delta k = \frac{1}{-jx} e^{-j(\Delta k)x} \Bigg|_{-\Delta k/2}^{+\Delta k/2} \\
&= \frac{1}{-jx} \left(e^{-j(\Delta k)x/2} - e^{+j(\Delta k)x/2} \right) = \frac{2 \sin(x\Delta k/2)}{x}
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Dengan demikian maka persamaan gelombang komposit (2.5) untuk $t = 0$ menjadi

$$u|_{t=0} = \frac{2 \sin(x\Delta k/2)}{x} A_0 e^{-jk_0 x} \quad (2.8)$$

Persamaan (2.8) menunjukkan bahwa amplitudo gelombang komposit ini merupakan fungsi dari x yang dinyatakan dengan adanya faktor $S(x)$, dan kita katakan bahwa amplitudo gelombang ini *terselubung* oleh fungsi $S(x) = \frac{2 \sin(x\Delta k/2)}{x}$.

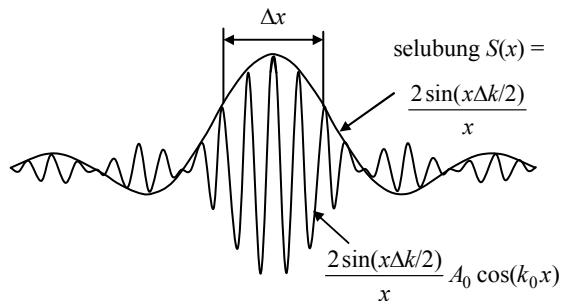
Bentuk gelombang (2.8) yang diperoleh untuk $t = 0$ ini merupakan bentuk gelombang sebagai fungsi x yang bebas dari waktu ($t = 0$) yang dapat dituliskan sebagai

$$u|_t = A(x)e^{-jk_0 x} = A(x)e^{sx} \quad (2.9)$$

Limit fungsi selubung

$$S(x) = \frac{2 \sin(x\Delta k/2)}{x}$$

adalah Δk jika $x \rightarrow 0$ dan 0 jika $x \rightarrow \infty$; jika digambarkan akan terlihat seperti pada Gb.2.1.



Gb.2.1. Paket gelombang.

Kita katakan bahwa gelombang komposit ini berada dalam *selubung* atau *paket* dan kita sebut sebagai *paket gelombang*. Paket gelombang ini mempunyai amplitudo maksimum di suatu titik dan nilainya menurun dengan cepat di luar titik tersebut. Bentuk gelombang

seperti inilah yang dapat dipakai untuk menyatakan partikel dengan pengertian bahwa posisi partikel adalah di sekitar nilai maksimum gelombang ini. Lebar daerah di sekitar nilai maksimum ini, yang kita sebut *lebar paket gelombang*, harus kita definisikan. Pendefinisian ini agak bebas sehingga kita tidak menentukan posisi elektron secara pasti melainkan menentukan rentang x di mana elektron mungkin berada; hal ini perlu kita sadari jika kita menyatakan elektron dengan fungsi gelombang. Jika kita ambil nilai $(\Delta k x / 2) = \pi / 2$ maka pada $x = \pm \pi / \Delta k$ amplitudo telah menurun sampai 63% dari nilai maksimumnya. Nilai x ini kita pakai sebagai batas lebar paket gelombang sehingga lebar paket gelombang pada Gb.2.4 adalah

$$\Delta x = 2 \times \frac{\pi}{\Delta k} \quad (2.10)$$

Hubungan antara *sebaran* bilangan gelombang, Δk , dan lebar paket gelombang, Δx , menjadi

$$\Delta k \Delta x = 2\pi \quad (2.11)$$

Dari persamaan gelombang komposit (2.5)

$$u = \left[\sum_n e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} = S(x, t) A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)}$$

kita dapat mendefinisikan dua macam kecepatan. Yang pertama adalah *kecepatan fasa* $v_f = \omega_0 / k_0$ seperti yang telah kita kenal pada gelombang tunggal. Yang kedua adalah *kecepatan group* yang dapat kita lihat dari amplitudo gelombang komposit $S(x, t) A_0$. Amplitudo gelombang ini akan mempunyai bentuk yang sama bila $S(x, t) = \text{konstan}$. Hal ini akan terjadi jika $(\Delta\omega_n)t = (\Delta k_n)x$ untuk setiap n . Dari sini didefinisikan kecepatan group sebagai

$$v_g = \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} = \frac{\partial\omega}{\partial k} \quad (2.12)$$

karena Δk dianggap cukup kecil. Kecepatan group ini merupakan kecepatan rambat paket gelombang. Karena paket ini mewakili elektron maka v_g juga merupakan kecepatan elektron.

2.3. Panjang Gelombang de Broglie, Momentum, Kecepatan

De Broglie memberikan relasi panjang gelombang yaitu relasi (1.34) yang kita tulis kembali sebagai (2.13)

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.13)$$

di mana h adalah konstanta Planck dan p adalah momentum elektron. Kita akan mencoba memahami formula (2.13) ini, melalui formulasi Einstein tentang kuantisasi energi.

Menurut Einstein gelombang elektromagnetik (cahaya) memiliki energi yang terkuantisasi dalam paket-paket energi yang disebut *photon*:

$$E_{ph} = hf = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega \quad (2.14)$$

dengan f adalah frekuensi siklus dan $\hbar = h / 2\pi$. Kalau energi gelombang dapat dinyatakan sebagai energi partikel photon dengan formula (2.14), maka energi partikel elektron yang dipandang sebagai gelombang haruslah dapat dinyatakan dengan menggunakan formula yang sama. Sebuah elektron-bebas, yang tidak mendapat pengaruh medan potensial apapun, jika dipandang sebagai gelombang harus memiliki energi

$$E = E_k = \hbar\omega \quad (2.15)$$

Kecepatan elektron v_e sama dengan kecepatan group v_g dari paket gelombang. Jadi energi kinetik elektron sebagai partikel $E_k = mv_e^2/2 = mv_g^2/2$ harus sama dengan energi elektron sebagai gelombang (2.15), sehingga

$$\frac{mv_g^2}{2} = \hbar\omega \quad (2.16)$$

Jika (2.16) diturunkan secara parsial terhadap k (bilangan gelombang) akan diperoleh

$$mv_g \frac{\partial v_g}{\partial k} = \hbar \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (2.17)$$

Karena menurut (2.11) $v_g = \partial\omega / \partial k$ maka (2.17) memberikan

$$mv_g \frac{\partial v_g}{\partial k} = \hbar v_g \quad \text{atau} \quad m \frac{\partial v_g}{\partial k} = \hbar \quad (2.18)$$

Integrasi (2.18) memberikan

$$mv_g = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda} \quad (2.19)$$

Dari (2.19) kita peroleh

$$\lambda = \frac{h}{mv_g} = \frac{h}{p} \quad (2.20)$$

Inilah relasi (2.13) yang diberikan oleh de Broglie; panjang gelombang ini disebut panjang gelombang de Broglie.

Dari (2.19) kita peroleh nilai momentum elektron sebagai gelombang

$$p = mv_g = \hbar k \quad (2.21)$$

dan kecepatan elektron sebagai gelombang

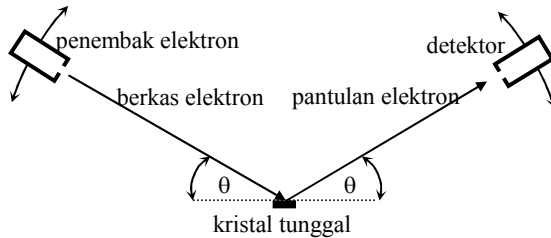
$$v_e = v_g = \frac{\hbar k}{m} = \frac{\hbar}{m} \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{m\lambda} \quad (2.22)$$

2.4. Percobaan Thomson

Pada 1927 George Paget Thomson (1892 -), fisikawan Inggris, melakukan percobaan untuk mempelajari perilaku berkas elektron yang ditembakkan menembus lapisan tipis material kristal. Berkas elektron ini, setelah menembus kristal, mengenai lempeng film. Gambar yang diperoleh pada lempeng film berupa lingkaran-lingkaran konsentris yang menunjukkan bahwa berkas elektron mengalami difraksi seperti halnya gelombang sinar-x yang didefraksi oleh material polikristal. Kesimpulan yang diperoleh: elektron berperilaku seperti gelombang.

2.5. Percobaan Davisson dan Germer

Davisson dan Germer menembakkan berkas elektron dengan energi tertentu pada permukaan kristal tunggal nikel. Skema percobaannya terlihat seperti pada Gb.2.2.



Gb.2.2. Skema percobaan Davisson dan Germer.[3].

Pantulan berkas elektron oleh permukaan kristal ternyata mencapai nilai maksimum pada sudut tertentu, sesuai dengan relasi Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.23)$$

dengan n adalah bilangan bulat, λ adalah panjang gelombang, dan d adalah jarak dua bidang kisi yang berurutan dalam kristal. Panjang gelombang λ tergantung dari energi elektron yang ditembakkan yang berarti tergantung dari tegangan akselerasi pada penembak elektron. Nilai maksimum ini ditafsirkan sebagai interferensi yang saling menguatkan, artinya gelombang pantulan mempunyai fasa yang sama.

Persamaan (2.23) menunjukkan bahwa perbedaan sudut antara dua pantulan maksimum yang berurutan, atau $\sin\theta$, tergantung dari λ/d . Jadi jika panjang gelombang terlalu kecil maka posisi pantulan maksimum akan sangat berdekatan. Untuk memperoleh resolusi yang baik, panjang gelombang harus mendekati jarak kisi kristal d yang kurang dari satu nanometer. Panjang gelombang ditentukan oleh tegangan akselerasi penembak elektron (karena tegangan akselerasi menentukan kecepatan elektron) melalui hubungan

$$\frac{mv_e^2}{2} = eV_{aksel} \quad (2.24)$$

dan kecepatan elektron akan menentukan λ melalui hubungan

$$v_e = \frac{h}{m\lambda} \quad (2.25)$$

Untuk memperoleh $\lambda = 0,1$ nm, tegangan akselerasi yang diperlukan adalah 150 V, dan pada tegangan sekitar inilah Davisson dan Germer

bekerja. Dengan demikian percobaan ini memberikan konfirmasi bahwa elektron *ber-perilaku* seperti gelombang.

2.6. Prinsip Ketidak-pastian Heisenberg

Dalam pernyataan elektron sebagai gelombang, posisi elektron ditentukan oleh posisi paket gelombang. Akan tetapi paket gelombang tidaklah menempati ruang yang cukup sempit, melainkan mempunyai lebar yang kita beri notasi Δx pada Gb.2.4. Jika posisi mengandung ketidak-pastian, maka kecepatan juga mengandung ketidak-pastian karena $v = dx / dt$. Jika kecepatan mengandung ketidak-pastian maka momentum pun mengandung ketidak-pastian. Heisenberg memberikan hubungan ketidak pastian momentum dan posisi sebagai

$$\Delta p \Delta x \geq h \quad (2.26)$$

yang dapat kita pahami sebagai berikut. Menurut (2.21) momentum elektron adalah $p = \hbar k$ yang berarti perubahan momentum $\Delta p = \hbar \Delta k$; sementara itu (2.9) memberikan relasi $\Delta k \Delta x = 2\pi$ (ingat bahwa kita agak bebas menentukan Δx). Dari kedua relasi ini dapat kita peroleh (2.26) dan inilah relasi ketidak-pastian Heizenberg yang terkenal. Relasi ini menunjukkan bahwa ketidak-pastian posisi elektron terkait dengan ketidak-pastian momentum. Jika kita hendak mengetahui posisi elektron dengan teliti maka ketidak-pastian momentum akan besar; demikian pula sebaliknya jika kita hendak mengetahui momentum dengan teliti maka ketidak-pastian posisi akan besar.

Karena perubahan momentum terkait pada perubahan energi maka terdapat pula ketidak-pastian energi. Dari relasi energi $E = hf$, kita mendapatkan bahwa perubahan energi sebanding dengan perubahan frekuensi, $\Delta E = h\Delta f = h / \Delta t$. Dari sini didapatkan relasi ketidak-pastian energi dan waktu sebagai

$$\Delta E \Delta t \geq h \quad (2.27)$$

2.7. Dualisme Pandangan Mengenai Elektron

Dalam dualisme antara elektron sebagai partikel dan elektron sebagai gelombang, beberapa hal perlu kita catat.

- Bahwa elektron dapat dipandang sebagai gelombang tidaklah berarti bahwa elektron adalah gelombang; akan tetapi kita dapat mempelajari gerakan elektron dengan menggunakan persamaan diferensial yang sama bentuknya dengan persamaan diferensial untuk gelombang.
- Elektron sebagai partikel mempunyai massa tertentu, m . Elektron sebagai gelombang mempunyai massa nol, tetapi memiliki panjang gelombang yang terkait dengan massa dan kecepatan elektron yaitu $\lambda = h / mv_e = h / mv_g$.
- Elektron sebagai partikel memiliki energi total yang terdiri dari energi potensial dan energi kinetik yaitu $E = E_p + E_k = E_p + mv_e^2 / 2$. Elektron sebagai gelombang mempunyai energi total $E = hf = \hbar\omega$.
- Elektron sebagai partikel mempunyai momentum $p = mv_e^2 / 2$. Elektron sebagai gelombang memiliki momentum $p = \hbar k = h / \lambda$.
- Kita tidak dapat menentukan *momentum* dan *posisi* elektron secara simultan dengan masing-masing mempunyai tingkat ketelitian yang kita inginkan secara bebas. Kita dibatasi oleh prinsip ketidakpastian Heisenberg: $\Delta p \Delta x \geq h$. Demikian pula halnya dengan *energi* dan *waktu*: $\Delta E \Delta t \geq h$.

BAB 3

Persamaan Gelombang Schrödinger

Schrödinger menyatakan bahwa perilaku elektron, termasuk tingkat-tingkat energi elektron yang diskrit dalam atom, mengikuti suatu persamaan diferensial untuk gelombang, yang kemudian dikenal sebagai *persamaan Schrödinger*. Persamaan ini biasanya tidak dibahas secara mendalam jika membicarakan masalah material, lebih-lebih pada buku ajar tingkat sarjana. Daniel D. Pollock membahas hal ini lebih mendalam dalam bukunya, namun ada satu langkah yang dihilangkan dalam mengintroduksi operator momentum maupun energi. Di sini kita akan mencoba menelusurinya dalam pembahasan yang agak terurai namun tetap sederhana.

3.1. Fungsi Hamilton

Jika gelombang dapat mewakili elektron maka *energi gelombang* dan *energi partikel elektron* yang diwakilinya haruslah sama. Sebagai partikel, satu elektron mempunyai energi total yang terdiri dari energi potensial dan energi kinetik. Seperti kita ketahui, energi potensial merupakan fungsi posisi x (dengan referensi koordinat tertentu) dan kita sebut $E_p(x)$, sedangkan energi kinetik adalah $E_k = \frac{1}{2}mv^2$ dengan m adalah massa elektron dan v adalah kecepatannya. Energi total elektron sebagai partikel menjadi $E = E_p + E_k$

$$E = \frac{mv^2}{2} + E_p(x) \quad \text{atau} \quad E = \frac{p^2}{2m} + E_p(x) \quad (3.1)$$

di mana $p = mv$ adalah momentum elektron.

Suatu fungsi yang menyatakan energi total suatu partikel dapat didefinisikan, dengan momentum p dan posisi x sebagai peubah. Fungsi tersebut adalah

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + E_p(x) \equiv E \quad (3.2)$$

$H(p, x)$ adalah sebuah fungsi yang disebut fungsi Hamilton (dari William Rowan Hamilton 1805 – 1865; matematikawan Irlandia),

dengan p dan x adalah peubah-peubah bebas.[4]. Turunan parsial fungsi ini terhadap p dan x masing-masing adalah

$$\frac{\partial H(p, x)}{\partial p} = \frac{p}{m} \quad \text{dan} \quad \frac{\partial H(p, x)}{\partial x} = \frac{dE_p(x)}{dx} \quad (3.3)$$

Peubah dalam fungsi Hamilton, yaitu p dan x , menyatakan momentum dan posisi dalam relasi fisika, maka kita peroleh

$$\frac{\partial H(p, x)}{\partial p} = \frac{p}{m} = v_e = \frac{dx}{dt} \quad \text{dan} \quad (3.4.a)$$

$$-\frac{\partial H(p, x)}{\partial x} = -\frac{\partial E_p(x)}{\partial x} = F(x) = m \frac{dv}{dt} = \frac{dp}{dt} \quad (3.4.b)$$

Jadi turunan $H(p, x)$ terhadap p memberikan turunan x terhadap t dan turunan $H(p, x)$ terhadap x memberikan turunan p terhadap t ; dan kita pahami bahwa p di sini adalah momentum, suatu besaran fisis dan bukan lagi sebuah peubah-bebas dalam fungsi Hamilton.

Dalam relasi fisika, $dx/dt = v$ adalah kecepatan, dan $dp/dt = F$ adalah gaya. Dengan demikian maka fungsi Hamilton, yang menetapkan hubungan antara peubah-peubah bebas p dan x untuk memperoleh E , dapat kita gunakan untuk menggantikan hubungan-hubungan fisik mengenai momentum, kecepatan, dan gaya yang biasa kita nyatakan sebagai $p = mv$;

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}; \quad F = m \frac{d^2x}{dt^2} = m \frac{dv}{dt} = \frac{dp}{dt}$$

3.2. Fungsi Hamilton dalam Mekanika Kuantum

Dalam mekanika kuantum, elektron dinyatakan sebagai gelombang. Jika fungsi Hamilton dapat diterapkan untuk elektron sebagai partikel, maka ia harus dapat diterapkan pula untuk elektron sebagai gelombang. Hal ini akan kita lihat sebagai berikut.

- Peubah p pada fungsi Hamilton, harus diganti dengan *operator momentum* agar jika dioperasikan terhadap suatu *fungsi gelombang* dapat menyatakan *momentum* elektron

yang tidak lagi dipandang sebagai partikel melainkan sebagai gelombang.

- E pada fungsi Hamilton, harus diganti dengan *operator energi* yang jika beroperasi pada fungsi gelombang dari elektron akan memberikan energi elektron.
- Peubah x yang akan menentukan posisi elektron sebagai partikel, akan terkait dengan posisi elektron sebagai gelombang sehingga peubah ini tidak berubah pada fungsi gelombang dari elektron. Dalam kaitan ini perlu kita ingat bahwa jika elektron kita pandang sebagai partikel maka momentum dan posisi mempunyai nilai-nilai yang akurat. Jika elektron kita pandang sebagai gelombang, maka kita dibatasi oleh prinsip ketidakpastian Heisenberg.

Operator Momentum dan Operator Energi. Kita akan mencoba menelusuri operator-operator yang diperlukan tersebut di atas dengan memperhatikan bentuk fungsi gelombang komposit, yaitu persamaan (2.5)

$$u = \left[\sum_n e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)}$$

Jika fungsi ini kita turunkan terhadap t kita peroleh

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} = & \left[\sum_n j\Delta\omega_n e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} \\ & + \left[\sum_n e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] j\omega_0 A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} \end{aligned}$$

yang dapat disederhanakan menjadi

$$\frac{\partial u}{\partial t} = j\omega_0 \left[\frac{\Delta\omega_n}{\omega_0} \sum_n e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} \quad (3.5.a)$$

Dalam selang sempit Δk maka $\omega_n / \omega_0 \approx 1$; dan jika ruas kiri dan kanan (3.5.a) dikalikan dengan \hbar dan mengingat bahwa energi $E = \hbar\omega$ maka kita akan memperoleh

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} u = j(\hbar\omega_0)u = jEu \quad \text{atau} \quad -j\hbar \frac{\partial}{\partial t} u = Eu \quad (3.5.b)$$

E adalah energi total elektron. Akan tetapi jika kita melihat (3.5.b) sebagai suatu persamaan matematik maka kita dapat mengatakan bahwa E merupakan sebuah operator yang beroperasi pada fungsi gelombang u dan

$$E \equiv -j\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (3.5.c)$$

Jika u kita turunkan terhadap x .

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= \left[\sum_n (-j\Delta k_n) e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} \\ &\quad + \left[\sum_n e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] (-jk_0) A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} \\ &= -jk_0 \left[\frac{k_n}{k_0} \sum_n e^{j[(\Delta\omega_n)t - (\Delta k_n)x]} \right] A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} \end{aligned}$$

Untuk $k_n / k_0 \approx 1$, jika ruas kiri dan kanan kita kalikan dengan \hbar akan kita peroleh

$$\hbar \frac{\partial}{\partial x} u = -j(\hbar k_0)u = -jpu \quad \text{atau} \quad j\hbar \frac{\partial}{\partial x} u = pu \quad (3.5.d)$$

Seperti halnya untuk E pada (3.5.b), p pada (3.3.5.d) kita pandang sebagai operator

$$p \equiv j\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.5.e)$$

Dengan demikian kita mendapatkan operator untuk E pada (3.5.c) dan p pada (3.5.e).

Jika fungsi gelombang kita sebut Ψ dan mengoperasikan $H(p,x)$ pada fungsi gelombang ini, maka

$$H(p,x)\Psi = E\Psi \quad \text{atau} \quad \left[\frac{p^2}{2m} + E_p(x) \right] \Psi = E\Psi ;$$

Dengan memasukkan operator p akan kita peroleh

$$\left[\frac{1}{2m} \left(-j\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-j\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) + E_p(x) \right] \Psi = E\Psi \quad \text{atau}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + E_p(x) \Psi = E\Psi \quad (3.6)$$

Inilah persamaan Schrödinger untuk satu dimensi.

Untuk tiga dimensi, persamaan Schrödinger itu akan menjadi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + E_p(x, y, z) \Psi = E\Psi \quad (3.7)$$

3.3. Persamaan Schrödinger Bebas-waktu

Aplikasi persamaan Schrödinger dalam banyak hal akan berkaitan dengan energi potensial, yaitu besaran yang merupakan fungsi posisi dan tidak merupakan fungsi waktu. Perhatian kita tidak tertuju pada keberadaan elektron dari waktu ke waktu, melainkan tertuju pada *kemungkinan dia berada* dalam selang waktu yang cukup panjang. Jadi jika faktor waktu dapat dipisahkan dari fungsi gelombang, maka hal itu akan menyederhanakan persoalan. Kita tinjau kasus satu dimensi dan menuliskan persamaan gelombang sebagai $\Psi(x, t) = \psi(x)T(t)$. Jika persamaan gelombang ini kita masukkan ke persamaan (3.6) dan kedua ruas kita bagi dengan $\psi(x)T(t)$ kita memperoleh

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + E_p(x) = -j\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} \quad (3.8)$$

Ruas kiri dari (3.8) merupakan fungsi x saja sedangkan ruas kanan merupakan fungsi t saja. Karena kedua ruas merupakan fungsi dengan peubah yang berbeda maka kedua ruas harus sama dengan suatu nilai konstan khusus, yang biasa disebut *eigenvalue*.

Kita lihat lebih dahulu ruas kanan, yang akan memberikan persamaan Schrödinger satu dimensi yang **tergantung waktu**:

$$-j\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = a = \text{konstan} \quad (3.8.a)$$

Mengingat bentuk gelombang yang mewakili elektron adalah (2.5)

$$u = S(x,t)A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} = S(x,t)A_0 e^{j\omega_0 t} e^{-jk_0 x}$$

sedangkan $S(x,t)$ adalah

$$S(x,t) = \sum_n e^{j(\Delta\omega_n)t} e^{-j(\Delta k_n)x}$$

maka kita dapat mengambil bentuk $T(t)$ sebagai $T(t) = B(t)e^{j\omega t}$ untuk kita masukkan ke (3.8.a), dan kita akan memperoleh

$$\begin{aligned} a &= -j\hbar \frac{1}{B(t)e^{j\omega t}} \frac{\partial B(t)e^{j\omega t}}{\partial t} \\ &= -j\hbar \frac{j\omega B(t)e^{j\omega t}}{B(t)e^{j\omega t}} = \hbar\omega = E \end{aligned} \quad (3.8.b)$$

Jadi konstanta a pada (3.8.a) adalah energi total elektron, E . Jika demikian halnya maka ruas kiri (3.8) juga harus sama dengan E , sehingga dapat kita tuliskan sebagai

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + E_p(x) &= E \quad \text{atau} \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + (E - E_p(x))\psi(x) &= 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Inilah persamaan Schrödinger satu dimensi yang **bebas-waktu**.

Untuk tiga dimensi persamaan (3.9) menjadi

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + (E - E_p(x, y, z))\Psi = 0 \quad (3.9.a)$$

Perlu kita sadari bahwa adanya persamaan Schrödinger bebas-waktu bukanlah berarti bahwa elektron atau partikel yang ingin kita pelajari dengan mengaplikasikan persamaan ini adalah partikel yang bebas-waktu. Partikel tersebut memiliki kecepatan gerak, dan kecepatan

adalah turunan terhadap waktu dari posisi. Oleh karena itu dalam memberi arti pada penurunan matematis dari persamaan Schrödinger bebas-waktu, dalam hal-hal tertentu kita perlu mempertimbangkan faktor waktu, sesuai dengan logika.

Dengan persamaan Schrödinger bebas-waktu (3.9) atau (3.9.a) fungsi gelombang yang dilibatkan dalam persamaan ini juga fungsi gelombang bebas-waktu, $\Psi(x)$. Dari bentuk gelombang komposit untuk elektron (2.5)

$$u = S(x, t) A_0 e^{j(\omega_0 t - k_0 x)} \quad \text{dengan} \quad S(x, t) = \sum_n e^{j(\Delta\omega_n)t} e^{-j(\Delta k_n)x}$$

kita dapat mengambil bentuk $\Psi(x)$ sebagai $\Psi(x) = A(x)e^{-jkx}$, dengan $A(x)$ adalah selubung paket gelombang, untuk mencari solusi persamaan Schrödinger.

Persamaan Schrödinger adalah persamaan gelombang dan yang kita maksudkan adalah gelombang sebagai representasi elektron atau partikel. Mencari solusi persamaan Schrödinger adalah untuk memperoleh fungsi gelombang yang selanjutnya digunakan untuk melihat bagaimana perilaku atau keadaan elektron. Hubungan antara momentum p dan energi E dengan besaran-besaran gelombang (k , ω , f , λ) adalah

$$p = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda} \qquad E = \hbar\omega = hf$$

3.4. Fungsi Gelombang

Persamaan Schrödinger adalah persamaan diferensial parsial dengan Ψ adalah fungsi gelombang, dengan pengertian bahwa

$$\Psi^* \Psi \, dx \, dy \, dz \qquad (3.10)$$

adalah probabilitas keberadaan elektron dalam volume $dx \, dy \, dz$ di sekitar titik (x, y, z) ; Ψ^* adalah konjugat dari Ψ . Jadi persamaan Schrödinger *tidak menentukan posisi* elektron melainkan *memberikan probabilitas* bahwa ia akan ditemukan di sekitar posisi tertentu. Kita juga tidak dapat mengatakan secara pasti bagaimana elektron bergerak

sebagai fungsi waktu karena posisi dan momentum elektron dibatasi oleh prinsip ketidakpastian Heisenberg.

Dalam kasus satu dimensi dengan bentuk gelombang

$$\Psi(x) = \frac{2 \sin(x\Delta k/2)}{x} A_0 e^{-jkx} \quad \text{dan} \quad \Psi^*(x) = \frac{\sin(x\Delta k/2)}{(x\Delta k/2)} \Delta k A_0 e^{+jkx}$$

maka

$$\Psi^* \Psi = A_0^2 \left(\frac{\sin(x\Delta k/2)}{x} \right)^2 \tag{3.11}$$

Apa yang berada dalam tanda kurung pada (3.11) adalah selubung paket gelombang yang merupakan fungsi x sedangkan A_0 memiliki nilai konstan. Jadi *selubung paket gelombang itulah yang menentukan probabilitas keberadaan elektron.*

Persyaratan Fungsi Gelombang. Fungsi gelombang $\Psi(x)$ hasil solusi persamaan Schrödinger harus memenuhi beberapa persyaratan agar ia mempunyai arti fisis. Syarat-syarat tersebut adalah sebagai berikut.

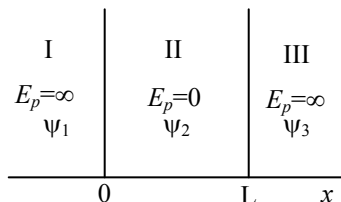
- Elektron sebagai suatu yang nyata harus ada di suatu tempat. Oleh karena itu fungsi gelombang (untuk satu dimensi) harus memenuhi $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = 1$.
- Fungsi gelombang $\Psi(x)$, harus kontinu sebab jika tidak-kontinu hal itu dapat ditafsirkan sebagai rusaknya elektron, suatu hal yang tidak dapat diterima.
- Turunan fungsi gelombang terhadap posisi, $d\Psi/dx$, juga harus kontinu. Kita telah melihat bahwa turunan fungsi gelombang terhadap posisi terkait dengan momentum elektron sebagai gelombang. Oleh karena itu persyaratan ini dapat diartikan sebagai persyaratan kekontinuan momentum.
- Fungsi gelombang harus bernilai tunggal dan terbatas sebab jika tidak, akan berarti ada lebih dari satu kemungkinan keberadaan elektron.
- Fungsi gelombang tidak boleh sama dengan nol di semua posisi sebab kemungkinan keberadaan elektron haruslah nyata, betapapun kecilnya.

3.5. Aplikasi Persamaan Schrödinger - Tinjauan Satu Dimensi

3.5.1. Elektron Berada Dalam Sumur Potensial Dalam

Pembahasan masalah ini dilakukan oleh Daniel D. Pollock dalam buku jilid pertamanya.[1]. Di sub-bab ini kita akan mencoba memahaminya melalui pendekatan yang lebih sederhana.

Sumur potensial adalah daerah yang tidak mendapat pengaruh potensial sedangkan daerah sekitarnya mendapat pengaruh potensial. Hal ini berarti bahwa elektron, selama ia berada dalam sumur potensial, merupakan elektron-bebas. Kita katakan bahwa elektron terjebak di sumur potensial, dan kita anggap bahwa dinding potensial sangat tinggi menuju ∞ , atau kita katakan sumur potensial sangat dalam. Gb.3.2. menggambarkan keadaan ini secara dua dimensi. Daerah I dan daerah III adalah daerah-daerah dengan $V = \infty$, sedangkan di daerah II, yaitu antara 0 dan L, $V = 0$. Kita katakan bahwa lebar sumur potensial ini adalah L.



Gb.3.2. Elektron dalam sumur potensial (daerah II).

Pada sumur potensial yang dalam, daerah I dan III adalah daerah dimana kemungkinan keberadaan elektron bisa dianggap nol, $\psi_1(x) = 0$ dan $\psi_3(x) = 0$. Persamaan Schrödinger untuk daerah II adalah, dengan $V(x) = 0$, menjadi

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + E\psi(x) = 0 \quad (3.12)$$

Solusi persamaan Schrödinger satu dimensi ini bisa kita duga berbentuk $\psi(x) = Be^{sx}$. Jika kita masukkan solusi dugaan ini ke

(3.12) akan kita dapatkan $\frac{\hbar^2}{2m} s^2 + E = 0$ yang memberikan dua nilai

$s, :$

$$s = \pm j \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \pm j\sqrt{\alpha}, \text{ dengan } \alpha = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Yang berarti ada dua solusi; jumlah kedua solusi juga merupakan solusi. $\sqrt{\alpha}$ tidak lain adalah bilangan gelombang, k , dengan nilai

$$k = \sqrt{\alpha} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.13)$$

sehingga jumlah dua solusi dapat kita tuliskan sebagai

$$\psi_2(x) = B_1 e^{-jk_2 x} + B_2 e^{jk_2 x} \quad (3.14)$$

Persyaratan kontinuitas di $x = 0$ mengharuskan

$$\psi_2(0) = B_1 + B_2 = \psi_1(0) = 0 \rightarrow B_1 = -B_2$$

dan persyaratan kontinuitas di L mengharuskan

$$\psi_2(L) = B_1 e^{-jk_2 L} + B_2 e^{jk_2 L} = \psi_3(0) = 0, \text{ sehingga}$$

$$\begin{aligned} \psi_2(L) &= B_2 \left(-e^{-jk_2 L} + e^{jk_2 L} \right) = 2jB_2 \left(\frac{-e^{-jk_2 L} + e^{jk_2 L}}{2j} \right) \\ &= 2jB_2 \sin(k_2 L) = 0 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Persamaan (3.15) mengharuskan $k_2 L = n\pi$ atau $k_2 = \frac{n\pi}{L}$ (dengan n bilangan bulat), sehingga fungsi gelombang di daerah II menjadi

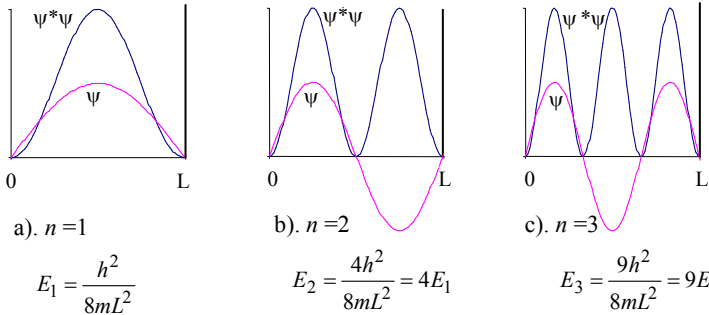
$$\psi_2(x) = 2jB_2 \left(\frac{-e^{-jk_2 x} + e^{jk_2 x}}{2j} \right) = 2jB_2 \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (3.16)$$

Probabilitas keberadaan elektron di daerah II ini adalah sebanding dengan

$$\psi_2^*(x)\psi_2(x) = 4B_2^2 \sin^2 \frac{n\pi}{L} x = K \sin^2 \frac{n\pi}{L} x \quad (3.17)$$

Untuk $n = 1$, fungsi ini bernilai nol di $x = 0$ dan $x = L$, dan maksimum di $x = L/2$. Untuk $n = 2$, nilai nol terjadi di $x = 0, L/2$, dan

L. Untuk $n = 3$, nilai nol terjadi di $x = 0, L/3, 2L/3,$ dan L ; dan seterusnya, seperti terlihat pada Gb.3.3. Selain di $x = 0$, jumlah titik simpul gelombang, yaitu titik di mana fungsinya bernilai nol, sama dengan nilai n .



Gb.3.3. Probabilitas keberadaan electron dalam sumur potensial.

Karena di daerah II $V = 0$, maka $k_2 = \sqrt{2mE / \hbar^2}$ atau $E = \hbar^2 k_2^2 / 2m$. Dengan memasukkan nilai k_2 kita peroleh energi elektron:

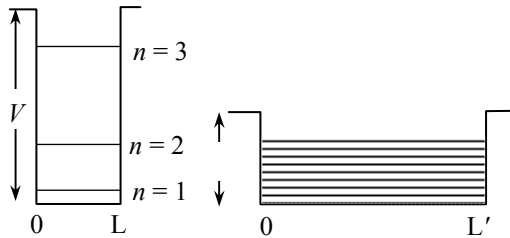
$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \tag{3.18}$$

Kita lihat di sini bahwa energi elektron mempunyai nilai-nilai tertentu yang diskrit, yang ditentukan oleh bilangan bulat n . Nilai diskrit ini terjadi karena pembatasan yang harus dialami oleh ψ_2 , yaitu bahwa ia harus berada dalam sumur potensial. Ia harus bernilai nol di batas-batas dinding potensial dan hal itu akan terjadi bila lebar sumur potensial L sama dengan bilangan bulat kali setengah panjang gelombang. Tingkat energi untuk $n = 1$ kita sebut tingkat energi yang pertama, tingkat energi yang kedua pada $n = 2$, tingkat energi yang ketiga pada $n = 3$ dan seterusnya. Jika kita kaitkan dengan bentuk gelombangnya, dapat kita katakan bahwa tingkat-tingkat energi tersebut sesuai dengan jumlah titik simpul gelombang.

Dengan demikian maka diskritisasi energi elektron terjadi secara wajar melalui pemecahan persamaan Schödinger. Hal ini berbeda dari

pendekatan Bohr yang harus membuat postulat mengenai momentum sudut yang harus diskrit agar kuantisasi energi terjadi.

Persamaan (3.25) memperlihatkan bahwa selisih energi antara satu tingkat dengan tingkat berikutnya, misalnya antara $n = 1$ dan $n = 2$, berbanding terbalik dengan kwadrat lebar sumur potensial. Makin lebar sumur ini, makin kecil selisih energi tersebut, artinya tingkat-tingkat energi semakin rapat. Untuk L sama dengan satu satuan misalnya, selisih energi untuk $n=2$ dan $n=1$ adalah $E_2 - E_1 = 3h^2 / 8m$ dan jika L sepuluh kali lebih lebar maka selisih ini menjadi $E_2 - E_1 = 0,03h^2 / 8m$. (lihat Gb.3.4). Jadi makin besar L maka perbedaan nilai tingkat-tingkat energi akan semakin kecil dan untuk L yang lebar maka tingkat-tingkat energi tersebut akan sangat rapat sehingga mendekati kontinyu.

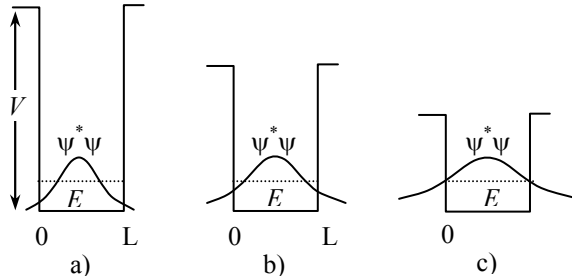


Gb.3.4. Pengaruh lebar sumur pada tingkat energi.

3.5.2. Elektron Di Dalam Sumur Potensial Dangkal

Kita tidak akan membahas hal ini secara rinci akan tetapi dengan pengertian yang kita peroleh pada pembahasan mengenai elektron yang bertemu dengan dinding potensial (sub-bab 3.5.3) kita akan mengerti kondisi berikut ini. Jika V tidak tinggi akan tetapi tetap masih $V > E$ maka fungsi gelombang di luar sumur berupa fungsi eksponensial yang menurun menuju nol. Hal ini diperlihatkan pada Gb.3.5.

Di $x = 0$ dan $x = L$ amplitudo gelombang tidak lagi nol dan demikian juga probabilitas keberadaannya. Selain itu penurunan amplitudo akan makin lambat jika sumur potensial makin dangkal. Hal ini berarti bahwa makin dangkal sumur potensial makin besar kemungkinan kita menemukan elektron di luar sumur, seperti diperlihatkan secara berturut-turut oleh Gb.3.5.a, b, dan c.

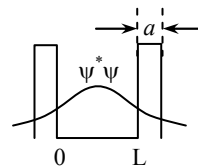


Gb.3.5. Pengaruh kedalaman sumur pada probabilitas keberadaan elektron.

3.5.3. Dinding Potensial Tipis Antara Dua Sumur Potensial

Situasi yang menarik adalah jika sumur potensial mempunyai dinding yang tidak terlalu tebal, misalnya a . Dengan perkataan lain sumur potensial ini berdekatan dengan sumur lain dan di antara keduanya terdapat dinding potensial yang *tipis*.

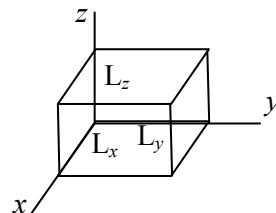
Situasi seperti ini diperlihatkan oleh Gb.3.6. Di luar dinding, probabilitas keberadaan elektron tidak nol. Dalam kasus ini kita masih memiliki probabilitas menemukan elektron di sumur lain tersebut walaupun energinya lebih rendah dari dinding potensial. Gejala ini disebut penembusan elektron pada dinding potensial (*electron tunneling*).



Gb.3.6. Sumur potensial berdinding tipis.

3.6. Elektron Dalam Sumur Potensial Tiga Dimensi

Kita akan melihat keadaan yang agak mendekati kenyataan, yaitu elektron yang terjebak dalam sumur potensial tiga dimensi. Sumur ini dibatasi oleh dinding potensial di arah sumbu x , y , z , dan akan lebih tepat jika kita sebut *kotak potensial*, seperti terlihat pada Gb.3.7. Elektron terjebak di dalam kotak potensial ini dan kita mengambil nilai $V = 0$ di dalam kotak dan $V = \infty$ di luar kotak.



Gb.3.7. Sumur tiga dimensi.

Karena $V = 0$, persamaan Schrödinger tiga dimensi yang bebas-waktu di dalam kotak menjadi

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + E\psi = 0 \quad (3.19)$$

dengan ψ adalah fungsi dari x , y , dan z . Kita akan melihat fungsi ini dalam bentuk peubah terpisah $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$. Hal ini tidak selalu dapat terjadi, akan tetapi kita mengambil langkah ini agar persamaan yang tidak mudah dipecahkan ini menjadi agak sederhana. Jika turunan kedua fungsi ini kita masukkan ke (3.26) kemudian kedua ruas dibagi dengan $\psi(x, y, z)$, dan dikalikan dengan $2m / \hbar^2$ maka akan kita peroleh

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E \quad (3.20)$$

Setiap suku di ruas kiri hanya merupakan fungsi dari satu peubah dan berbeda satu sama lain; jumlah ketiganya sama dengan suatu nilai konstan. Hal ini hanya akan terjadi jika masing-masing suku juga sama dengan suatu nilai konstan. Jadi

$$\begin{aligned} \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} &= -\frac{2m}{\hbar^2} E_x; \\ \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} &= -\frac{2m}{\hbar^2} E_y; \\ \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} &= -\frac{2m}{\hbar^2} E_z \end{aligned} \quad (3.21)$$

dengan E_x , E_y , dan E_z adalah nilai-nilai konstan dan $E = E_x + E_y + E_z$. Salah satu persamaan dari (3.21) dapat kita tuliskan sebagai

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_x X(x) = 0 \quad (3.22)$$

Persamaan ini adalah persamaan diferensial linier homogen orde kedua yang telah pernah kita temui pada waktu kita membahas

elektron yang terjebak dalam sumur potensial satu dimensi. Dengan cara pemecahan yang serupa, kita dapatkan

$$E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8mL_x^2} \quad \text{dan}$$

$$E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mL_y^2} ; \quad E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mL_z^2} \quad (3.23)$$

dengan n_x , n_y , dan n_z adalah bilangan-bilangan bulat.

Energi total elektron adalah

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x} + \frac{n_y^2}{L_y} + \frac{n_z^2}{L_z} \right) \quad (3.24)$$

Persamaan (3.24) menunjukkan bahwa energi elektron ditentukan oleh tiga macam bilangan bulat yang kita sebut bilangan kuantum, yaitu n_x, n_y, n_z .

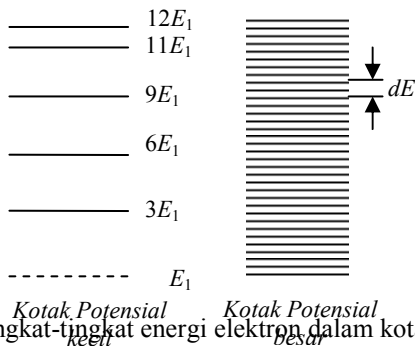
Bentuk fungsi gelombang dalam kotak potensial adalah

$$\psi = K \sin \frac{n_x \pi x}{L_x} \sin \frac{n_y \pi y}{L_y} \sin \frac{n_z \pi z}{L_z} \quad (3.25)$$

Jika kotak potensial berbentuk kubus, $L_x = L_y = L_z = L$, maka

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.26)$$

Pada persamaan (3.26) terlihat bahwa makin kecil ukuran kotak potensial, makin jauh jarak antara satu tingkat energi dengan tingkat energi berikutnya. Tetapi pada kotak potensial yang besar, tingkat-tingkat energi yang berurutan menjadi sangat berdekatan sehingga mereka dapat dianggap membentuk spektrum tingkat energi yang kontinyu. Hal ini diperlihatkan pada Gb.3.8.



Gb.3.8. Tingkat-tingkat energi elektron dalam kotak potensial.

3.8. Degenerasi

Persamaan (3.33) menunjukkan bahwa energi tergantung dari $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Hal ini berarti bahwa semua status yang ditentukan oleh semua nilai n_x , n_y , dan n_z yang memberikan jumlah nilai yang sama akan memberikan nilai energi yang sama pula. Akan tetapi setiap perubahan nilai n_x , n_y , dan n_z akan memberikan fungsi gelombang yang berbeda. Jadi satu tingkat energi mungkin berkaitan dengan beberapa macam fungsi gelombang. Jika hal ini terjadi kita katakan bahwa terjadi *degenerasi*. Orde degenerasi suatu tingkat energi ditentukan oleh berapa banyak fungsi gelombang yang berbeda untuk tingkat energi tersebut. Contoh untuk enam tingkat energi dari kotak potensial kubus diberikan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Tingkat Energi dan Degenerasi Dalam Kotak Potensial

Kubus. [3]. $E_1 = h^2 / 8mL^2$

Energi	Kombinasi $n_x, n_y,$ dan n_z	Degenerasi
$3 E_1$	(1,1,1)	1
$6 E_1$	(2,1,1) (1,2,1) (1,1,2)	3
$9 E_1$	(2,2,1) (2,1,2) (1,2,2)	3
$11 E_1$	(3,1,1) (1,3,1) (1,1,3)	3
$12 E_1$	(2,2,2)	1
$14 E_1$	(1,2,3) (3,2,1) (2,3,1) (1,3,2) (2,1,3) (3,1,2)	6

BAB 4

Aplikasi Persamaan Schrödinger Pada Atom Dengan Satu Elektron

Dalam bab ini kita akan melihat aplikasi persamaan Schrödinger pada atom yang hanya memiliki satu elektron seperti hidrogen, deuterium, tritium, ion helium He^+ , ion lithium Li^{2+} . Dalam buku Marcelo Alonso dan E.J Finn, persoalan ini dibahas secara detil, namun persamaan Schrödinger agak kurang terlihat aplikasinya. Dalam bab ini kita akan membahas persoalan tersebut secara lebih sederhana namun kita akan berangkat dari persamaan Schrödinger yang telah kita bahas dalam koordinat kartesian xyz ; perbedaannya adalah bahwa di sini kita melihat atom dengan menggunakan koordinat bola.

4.1. Persamaan Schrödinger Dalam Koordinat Bola

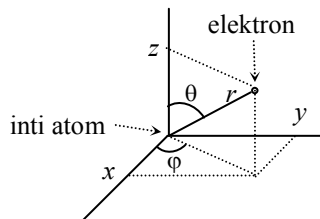
Gaya sentral oleh inti atom menyebabkan elektron berada dalam medan potensial yang membentuk simetri bola, yang merupakan fungsi jarak dari inti, r .

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.1)$$

Persamaan Schrödinger tiga dimensi bebas-waktu menjadi

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (4.2)$$

Dalam persoalan gaya sentral ini, kita akan bekerja dalam koordinat bola, dengan memposisikan inti atom pada titik asal seperti terlihat pada Gb.4.1.



Gb.4.1. Koordinat bola dengan inti atom di titik asal.

Fungsi gelombang dinyatakan dalam r , θ , dan φ , menjadi $\psi(r, \theta, \varphi)$. Energi potensial elektron, yang disebabkan oleh adanya pengaruh dari inti atom, hanya merupakan fungsi r .

Dalam koordinat bola, persamaan (4.2) menjadi

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{\cot \theta}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) + \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (4.3)$$

Seperti apa yang kita lakukan pada tinjauan sumur tiga dimensi xyz , kita tuliskan fungsi gelombang dalam koordinat bola sebagai

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (4.4)$$

dengan R , Θ , dan Φ adalah fungsi-fungsi dari satu peubah saja, berturut-turut r , θ , dan φ . Kita masukkan turunan-turunan parsial (4.4) ke (4.3) kemudian kita kalikan dengan $r^2 / \psi(r, \theta, \varphi)$, maka akan kita peroleh

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{r^2}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2r}{R} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{1}{\Theta} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \frac{\cot \theta}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \right) + \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = 0 \quad (4.5)$$

Ruas kiri (4.5) dapat kita kelompokkan dalam suku-suku yang mengandung peubah r dan yang tidak, sehingga (4.5) dapat dituliskan menjadi

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{r^2}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2r}{R} \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 \right] + \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\Theta} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \frac{\cot \theta}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \right) \right] = 0 \quad (4.6)$$

4.2. Energi Elektron

Energi elektron terkait dengan besar momentum sudutnya akan tetapi tidak dengan arah momentum. Ada satu kondisi di mana momentum tidak memiliki arah tertentu, yaitu kondisi simetri bola. Dalam kondisi ini fungsi gelombang tidak merupakan fungsi θ dan ϕ dan hal ini akan terjadi jika suku kedua ruas kiri (4.6) tidak memiliki peran sehingga dapat kita katakan sebagai bernilai nol. Dalam keadaan demikian kita memiliki persamaan:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{r^2}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2r}{R} \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 \right] = 0 \quad (4.7)$$

Jika (4.7) kita kalikan dengan R/r^2 maka akan kita peroleh

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = 0 \quad (4.8)$$

Jika kedua ruas (4.8) kita kalikan dengan $2mr/\hbar^2$ dan kita kelompokkan suku-suku yang berkoefisien konstan akan kita peroleh

$$2 \left(\frac{\partial R}{\partial r} + \frac{mZe^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} R \right) + r \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} R \right) = 0 \quad (4.9)$$

Salah satu keadaan agar persamaan (4.9) terpenuhi untuk semua nilai r adalah

$$\frac{\partial R}{\partial r} + \frac{mZe^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} R = 0 \quad (4.10.a)$$

$$\text{dan} \quad \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} R = 0 \quad (4.10.b)$$

Masing-masing persamaan pada (4.10) dapat diselesaikan secara terpisah tetapi dengan ketentuan bahwa solusi dari persamaan pertama harus pula merupakan solusi dari persamaan kedua. Bentuk solusi

adalah $R_1 = A_1 e^{sr}$ dengan $s = -\frac{mZe^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}$, yang juga harus memenuhi

$$s^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0. \text{ Dari sini kita peroleh formulasi untuk } E$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{mZe^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \right)^2 = -\frac{mZ^2e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \quad (4.11)$$

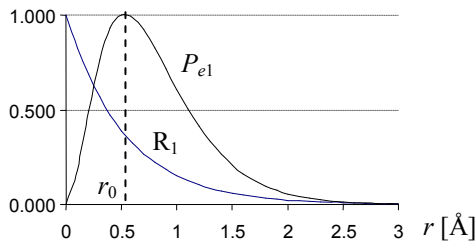
Inilah nilai E yang harus dipenuhi agar bentuk fungsi gelombang yang merupakan solusi persamaan (4.10.a) juga merupakan solusi persamaan (4.10.b).

4.3. Probabilitas Keberadaan Elektron

Fungsi gelombang berlaku untuk $0 < r < \infty$. Probabilitas keberadaan elektron dalam selang ini dapat dicari dengan menghitung probabilitas keberadaan elektron dalam suatu “*volume dinding*” bola yang mempunyai jari-jari r dan tebal dinding Δr . Di dalam volume itu probabilitas keberadaan elektron adalah

$$P_{el} = 4\pi r^2 \Delta r |R_1|^2 = A_1 r^2 e^{2s_1 r} \quad (4.12)$$

dengan R_1 adalah fungsi gelombang yang diperoleh pada pemecahan persamaan (4.9) yang juga memberikan relasi (4.11). Gb.4.2. memperlihatkan kurva R_1 dan P_{el} terhadap r dinormalisasikan.



Gb.4.2. Fungsi gelombang dan probabilitas keberadaan electron terhadap r .

Perhatikan bahwa kurva-kurva pada Gb.4.2. dinormalisasikan sehingga nilai maksimum R_1 maupun P_{el} adalah 1. Nilai-nilai maksimum sesungguhnya dapat diperoleh dengan memasukkan

besaran-besaran fisis pada persamaan $R_1 = A_1 e^{s_1 r}$ dengan

$$s_1 = -\frac{mZe^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}, \text{ dan } P_{e1} = 4\pi r^2 \Delta r |R_1|^2 = A_1 r^2 e^{2s_1 r}. \text{ Nilai } s_1$$

dalam hal ini adalah $-18,8334 \times 10^9$. Jika $R_{1\text{maks}} = 1$ (pada $r = 0$) maka $P_{e\text{maks}} = 4,78 \times 10^{-33}$ pada $r = 0,5 \text{ \AA}$.

Kurva ini menunjukkan probabilitas maksimum ada di sekitar suatu nilai r_0 sedangkan di luar r_0 probabilitas ditemukannya elektron dengan cepat menurun. Hal ini berarti bahwa keberadaan elektron terkonsentrasi di sekitar jari-jari r_0 . Inilah struktur atom yang memiliki hanya satu elektron di sekitar inti atomnya dan inilah yang disebut status dasar atau *ground state*.

Energi elektron pada status ini diberikan oleh persamaan (4.11), yang jika kita masukkan nilai-nilai e , m , h , dan $Z = 1$ untuk atom hidrogen, akan kita dapatkan nilai

$$E_0 = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J atau } E_0 = -13,6 \text{ eV} \quad (4.13)$$

Jari-jari r_0 dapat dicari melalui diferensiasi (4.12) yang disamakan dengan nol yang akan memberikan.

$$r_0 = -\frac{1}{s_1} = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_0}{e^2 m} = 0,528 \text{ \AA} \quad (4.14)$$

Pada model atom Bohr, inilah jari-jari dari orbital pertama yang dikemukakan oleh Bohr dan disebut jari-jari atom Bohr. Pada teori kuantum jari-jari ini adalah posisi di mana elektron paling mungkin ditemukan. Dengan (4.14) ini maka fungsi gelombang dapat ditulis sebagai

$$R_1 = A_1 e^{s_1 r} = A_1 e^{-r/r_0} \quad (4.15)$$

Fungsi gelombang ini mempunyai satu titik simpul yaitu titik di mana R_1 bernilai nol; titik simpul ini terletak di $r = \infty$, dan gelombang ini memberikan tingkat energi yang pertama yaitu E_0 .

Kita ingat bahwa dalam tinjauan satu dimensi, aplikasi persamaan Schrödinger untuk elektron di dalam sumur potensial menunjukkan bahwa ada keterkaitan antara tingkat energi dengan jumlah simpul fungsi gelombang yaitu jumlah titik di mana fungsi gelombang bernilai

nol. Dalam tinjauan tiga dimensi, pengertian mengenai titik simpul gelombang tentulah berubah menjadi bidang di mana fungsi gelombang bernilai nol. Fungsi gelombang (4.15) memiliki satu titik simpul yang terkait dengan tingkat energi E_0 . Solusi lain dari (4.7) berupa fungsi gelombang yang memiliki dua simpul, satu di $r = \infty$ dan satu lagi misalnya di $r = A_2/B_2$ dengan R_2 berbentuk

$$R_2 = (A_2 - B_2 r) e^{s_2 r} \quad (4.16)$$

Solusi yang lain lagi adalah fungsi gelombang yang memiliki tiga simpul, dengan bentuk R_3

$$R_3 = (A_3 - B_3 r + C_3 r^2) e^{s_3 r} \quad (4.17)$$

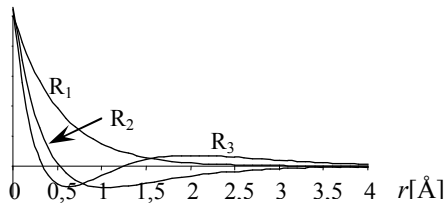
(tentang fungsi polinom lihat ref.[4]).

Secara umum solusi yang dapat diperoleh akan berbentuk

$$R_n = L_n(r) e^{s_n r} \quad (4.18)$$

dengan n mulai dari 1.

Perhitungan untuk memperoleh solusi ini tidak kita bahas; kita hanya akan melihat hasilnya saja. Bentuk fungsi gelombang $n = 1$ sampai dengan $n = 3$ diperlihatkan pada Gb.4.3.

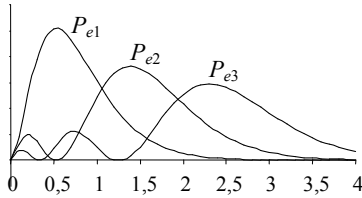


Gb.4.3. Bentuk gelombang dengan satu, dua, dan tiga simpul.[1,13]

Probabilitas keberadaan elektron adalah

$$P_{en} = 4\pi r^2 \Delta r \left| L_n(r) e^{s_n r} \right|^2 \quad (4.19)$$

Kurva probabilitas keberadaan elektron untuk ketiga bentuk fungsi gelombang yang diperlihatkan pada Gb.4.3. adalah seperti terlihat pada Gb.4.4. Kurva-kurva dalam gambar ini dinormalisasikan agar integral dari nol sampai tak hingga bernilai satu.



Gb.4.4. Kurva probabilitas keberadaan elektron untuk fungsi gelombang R_1, R_2, R_3 . [1,13].

Masing-masing fungsi gelombang memberikan tingkat energi tertentu yang terkait dengan R_n yaitu

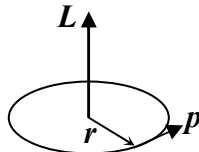
$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2}, \text{ dengan } n = 1, 2, 3, \quad (4.20)$$

Inilah tingkat-tingkat energi yang merupakan tingkat-tingkat energi utama pada atom dan bilangan n disebut *bilangan kuantum utama*. Hal ini telah pula kita lihat pada model atom Bohr.

4.4. Momentum Sudut

Sebagaimana telah kita lihat, bilangan kuantum utama n yang terkait dengan tingkat energi utama, muncul pada aplikasi persamaan Schrödinger pada bagian yang merupakan fungsi r . Pada benda yang bergerak, selain energi kita juga mengenal momentum; keduanya adalah besaran-besaran gerak. Jika energi terkuantisasi, seharusnya momentum juga terkuantisasi. Hal ini akan kita lihat.

Dalam persamaan Schrödinger, momentum sudut terkait dengan bagian fungsi gelombang yang tidak tergantung r yang berarti tidak tergantung dari potensial $V(r)$. *Besar* dan *arah* momentum sudut terkait dengan fungsi gelombang yang merupakan fungsi sudut φ, θ .



Gb.4.5. Vektor Momentum Sudut

Dalam mekanika klasik, vektor momentum sudut elektron yang beredar mengelilingi inti atom dapat kita tuliskan sebagai (Lihat Gb.4.5).

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

Dalam mekanika kuantum, kita memiliki operator momentum sudut, yaitu $\mathbf{L} = -j\hbar \mathbf{r} \times \nabla$. Operator ini dapat kita tuliskan sebagai

$$\mathbf{L} = -j\hbar \mathbf{r} \times \nabla = -j\hbar \begin{vmatrix} \mathbf{u}_x & \mathbf{u}_y & \mathbf{u}_z \\ x & y & z \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \end{vmatrix} \quad (4.21)$$

Komponen-komponen dari operator momentum ini adalah

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_x &= -j\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); & \mathbf{L}_y &= -j\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right); \\ \mathbf{L}_z &= -j\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Dari hubungan-hubungan dalam koordinat bola

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta$$

kita dapat memperoleh

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r \sin \theta \sin \varphi = -y; \quad \frac{\partial y}{\partial \varphi} = r \sin \theta \cos \varphi = x; \quad \frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0$$

sehingga

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y}$$

dan operator \mathbf{L}_z pada (4.22) dapat dituliskan

$$\mathbf{L}_z = -j\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (4.23)$$

Pernyataan (4.23) ini bersifat umum. Sumbu z bisa dipilih pada arah manapun dari posisi inti atom yang berada di titik asal. Oleh karena

itu dapat dikatakan bahwa operator momentum sudut pada arah manapun, adalah $-j\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ dengan φ adalah sudut yang diukur sekeliling arah tersebut. Jika operator L_z bekerja pada bagian fungsi gelombang Φ yang hanya tergantung dari φ , maka dapat kita tuliskan

$$L_z \Phi(\varphi) = L_z \Phi(\varphi) = -j\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) \quad (4.24)$$

Dalam relasi (4.24), untuk suatu $\Phi(\varphi)$ tertentu terdapat L_z yang merupakan nilai konstan; $\Phi(\varphi)$ yang memberikan nilai L_z konstan tersebut disebut fungsi *proper* dan L_z adalah nilai *proper*-nya. Dari (4.24) kita dapatkan persamaan

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = jm_l \Phi(\varphi) \quad (4.25)$$

dengan $m_l = \frac{L_z}{\hbar}$. Pada persamaan (4.25) turunan suatu fungsi sama dengan suatu nilai konstan kali fungsi itu sendiri; solusi dari (4.25) dapat kita duga berbentuk fungsi eksponensial

$$\Phi(\varphi) = A e^{jm_l \varphi} \quad (4.26)$$

Karena sifat periodiknya maka $e^{jm_l \varphi} = e^{jm_l(\varphi+2\pi)}$ dan haruslah $e^{j2\pi m_l} = 1$. Hal ini berarti bahwa m_l harus bernilai bulat positif ataupun negatif, termasuk nol. Jadi

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \text{dst} \quad (4.27)$$

Nilai A pada (4.26) dapat kita peroleh melalui normalisasi; probabilitas ditemukannya elektron pada kisaran sudut antara 0 sampai 2π adalah satu. Jadi $\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = 1$, sehingga

$$\int_0^{2\pi} \left(A e^{+jm_l \varphi} \right) \left(A e^{-jm_l \varphi} \right) d\varphi = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |A|^2 = 1$$

Jika A bernilai nyata maka $A = 1/\sqrt{2\pi}$. Dengan demikian maka fungsi *proper* (yang dinormalisir) dari L_z pada (4.24) adalah

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{jm_l\varphi} \text{ dengan } m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \text{dst} \quad (4.28)$$

dan nilai *proper*

$$L_z = m_l \hbar \quad (4.29)$$

Relasi ini menunjukkan bahwa komponen z dari momentum sudut adalah terkuantisasi, dan hal ini bersifat umum. Tanpa mengetahui komponen yang lain, kita dapat mengatakan bahwa *arah* momentum sudut *terkuantisasi* karena sudut yang dibentuk oleh vektor momentum \mathbf{L} dengan sumbu z tidaklah sembarang melainkan ditentukan oleh bilangan bulat m_l . Bagaimanakah dengan besar momentum?

Kita tidak menelusuri lebih lanjut persamaan yang terkait dengan momentum ini akan tetapi hanya akan melihat hasil yang telah diperoleh dalam analisis teoritis maupun eksperimental. Hasilnya adalah bahwa besar momentum sudut juga terkuantisasi.

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (4.30)$$

dengan $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ bilangan bulat positif

Dengan demikian maka momentum sudut ditentukan oleh dua macam bilangan bulat, yaitu l yang menentukan besar momentum sudut, dan m_l yang menentukan komponen z momentum sudut yang bermakna arah momentum sudut. Nilai m_l tidak akan melebihi nilai l sebab jika hal itu terjadi L_z akan lebih besar dari L , suatu hal yang tak dapat diterima. Nilai l dan m_l yang mungkin adalah sebagai berikut:

$$\begin{aligned} l = 0 &\Rightarrow m_l = 0; \\ l = 1 &\Rightarrow m_l = 0, \pm 1; \\ l = 2 &\Rightarrow m_l = 0, \pm 1, \pm 2; \text{ dst.} \end{aligned} \quad (4.31)$$

Bilangan bulat l dan m_l adalah bilangan-bilangan kuantum untuk momentum; l (yang menentukan besar momentum) disebut bilangan kuantum momentum sudut, atau bilangan kuantum *azimuthal*; m_l (yang menentukan arah momentum sudut) disebut bilangan kuantum magnetik. Bilangan kuantum l dinyatakan dengan simbol huruf untuk menghindari kerancuan dengan bilangan kuantum utama. Simbol huruf yang digunakan adalah seperti terlihat pada Tabel-4.1.

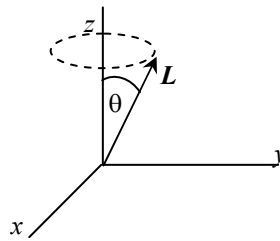
Tabel-4.1. Simbol Huruf Untuk Status Momentum Sudut

bilangan kuantum l	0	1	2	3	4	5
simbol	s	p	d	f	g	h

Dalam mekanika klasik momen sudut dibawah pengaruh gaya sentral mempunyai nilai dan arah konstan. Akan tetapi dalam mekanika kuantum tidaklah mungkin untuk mengetahui secara eksak lebih dari satu komponen momentum sudut. Oleh karena itu jika L_z diketahui, L_x dan L_y hanya dapat diketahui dalam ketidakpastian ΔL_x dan ΔL_y sesuai dengan relasi

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{\hbar^2 L_z}{2} \quad (4.32)$$

Relasi (4.32) ini mirip dengan relasi ketidakpastian posisi-momentum dan energi-waktu. Dengan demikian maka mengenai momentum sudut kita hanya dapat mengetahui besarnya, $|L|$, dan komponen-z-nya, L_z . Oleh karena itu jika kita menggambarkan momentum sudut ini kita dapat menggambarkan besar L dengan arah yang hanya ditentukan oleh sudut yang dibentuk oleh vektor L dengan sumbu z , seperti terlihat pada Gb.4.6.



Gb.4.6. Momentum Sudut

4.5. Bilangan Kuantum

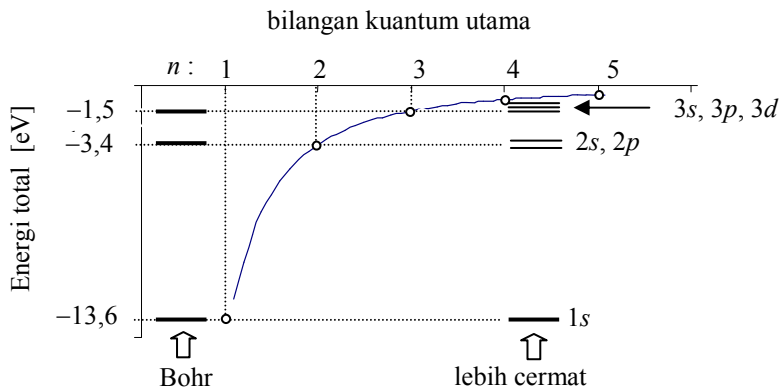
Pembahasan kita sampai kepada kesimpulan bahwa ada tiga bilangan kuantum. Bilangan kuantum yang pertama adalah bilangan kuantum *utama*, n , yang menentukan tingkat energi; bilangan kuantum yang kedua adalah bilangan kuantum momentum sudut, atau bilangan kuantum *azimuthal*, l ; dan yang ketiga adalah bilangan kuantum magnetik, m_l .

Setiap tingkat energi yang ditentukan oleh n , terdapat n momentum sudut yang memiliki energi yang sama, dengan nilai l mulai dari $l = 0$

sampai $l = (n - 1)$. Status momentum ini dinyatakan sebagai ns untuk $l = 0$, np untuk $l=1$, nd untuk $l=2$ dst.

Nilai $l = 0$ memberikan kondisi simetri bola yang disebutkan pada awal pembahasan energi elektron, atau dengan kata lain status s memberikan simetri bola. Pada status p ($l = 1$) ada tiga fungsi sudut yang menyatakan tiga kemungkinan arah momentum sudut yang terkait dengan $m_l = 0, +1, \text{ dan } -1$. Untuk status d ($l = 2$) ada lima fungsi sudut yang menyatakan lima kemungkinan arah momentum sudut, terkait dengan $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ dan seterusnya. Untuk n yang sama, semua elektron dengan status momentum sudut yang berbeda memiliki energi yang sama. Akan tetapi dalam teori yang lebih cermat yang memperhitungkan pengaruh lain seperti relativitas, status momentum sudut yang berbeda pada n yang sama memiliki energi yang berbeda walaupun perbedaan energi antara status momentum di n yang sama ini sangat kecil.

Gb.4.7. menjelaskan perbedaan pernyataan tingkat energi atom hidrogen menurut model atom Bohr dan pernyataan tingkat energi pada perhitungan yang lebih cermat.



Gb.4.7. Tingkat-tingkat energi atom hidrogen menurut Bohr dan perhitungan yang lebih cermat. [6].

4.6. Spin Elektron

Apabila seberkas atom ber-elektron tunggal melintasi *medan magnet tak homogen*, arah dan besar gaya pada atom tergantung dari perbedaan arah antara dipole magnet pada atom dengan arah medan magnet. Jika arah dipole magnet atom paralel dengan arah medan magnet, atom bergerak ke arah medan magnet yang lebih tinggi. Jika dipole magnet atom antiparalel dengan arah medan magnet, atom bergerak ke arah medan magnet yang lebih kecil. Gejala ini tetap terjadi walaupun atom berada pada *ground state* di mana momentum orbitalnya bernilai nol ($l = 0$), yang seharusnya tidak terpengaruh oleh medan magnet. Gejala ini dijelaskan dengan pengertian *spin elektron*. Gagasan mengenai spin elektron ini pertama kali dikemukakan oleh Uhlenbeck untuk menjelaskan perilaku tertentu dari atom yang memiliki elektron tunggal. Penjelasan tentang *spin elektron* tidak kita bicarakan lebih jauh.

4.7. Transisi Elektron Dalam Atom

Dengan tersedianya banyak tingkat energi dalam satu atom, maka dimungkinkan terjadinya transisi (perpindahan) elektron dari satu tingkat energi ke tingkat energi yang lain, jika keadaan memungkinkan. Dalam meninjau transisi (perpindahan status) elektron, perlu diperhatikan kenyataan bahwa setiap tingkat energi memiliki beberapa status momentum. Transisi elektron ini diikuti dengan emisi ataupun absorpsi photon, tergantung dari apakah elektron berpindah dari tingkat energi yang lebih tinggi ke tingkat yang lebih rendah atau sebaliknya. Photon yang di-emisi-kan ataupun yang di-absorpsi dalam proses transisi ini juga memiliki momentum. Karena dalam proses transisi elektron prinsip konservasi momentum tetap harus dipenuhi, maka terdapat kaidah transisi. Untuk gerakan yang dipengaruhi gaya sentral, kaidah seleksi transisi elektron adalah

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad (4.33)$$

Prinsip konservasi momentum sudut dan aturan penjumlahan momentum sudut sesungguhnya memperkenankan transisi $\Delta l = 0, \pm 1$. Akan tetapi hal lain (paritas fungsi gelombang) tidak memungkinkan terjadinya perpindahan dengan $\Delta l = 0$.

Menurut kaidah seleksi (4.33) transisi elektron bisa terjadi misalnya

- dari status $2p$ ke $1s$, dari $3s$ ke $2p$ tetapi tidak dari $3s$ ke $2s$
- dari $3p$ ke $2s$ tetapi tidak dari $3p$ ke $2p$
- dari $4d$ ke $3p$, dari $4d$ ke $2p$
- dari $4p$ ke $1s$, dari $3p$ ke $1s$ dst.

Status $1s$ adalah satu-satunya status yang berada di bawah status $2s$, namun transisi dari $2s$ ke $1s$ tidak diperkenankan. Oleh karena itu status $2s$ disebut *status metastabil*.

Telah disebutkan bahwa status s ($l = 0$) tidak terpengaruh oleh medan magnet, sedangkan status p , dibawah pengaruh medan magnet yang kuat terpecah menjadi tiga status sesuai dengan $m_l = +1, 0, \text{ dan } -1$. Oleh karena itu transisi p ke s merupakan transisi dengan tiga kemungkinan, yaitu transisi dari $m_l = 0$ ke $m_l = 0$ yang terjadi dengan frekuensi aslinya, dan dua kemungkinan lain yaitu transisi dari $m_l = \pm 1$ ke $m_l = 0$ yang terjadi dengan perbedaan frekuensi

$$\Delta f = \pm \frac{\mu_B \times B}{h} = 1,40 \times 10^{10} B \text{ Hz} \quad (4.34)$$

dengan $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ adalah magneton Bohr.

BAB 5

Konfigurasi Elektron Dalam Atom

Atom dengan lebih dari satu elektron akan memberikan persamaan Schrödinger yang rumit, karena setiap elektron tidak hanya mendapat gaya tarik dari inti atom saja melainkan juga terjadi gaya tolak antar elektron. Kita akan mencoba melihat persamaan yang masih bisa disederhanakan dengan pengabaian-pengabaian tertentu, yaitu atom dengan dua elektron. Setelah itu kita akan langsung mempelajari konfigurasi elektron dalam atom.

Marcelo Alonso dan J.D. Finn, dan juga Daniel D. Pollock, membahas konfigurasi elektron dalam atom ini dengan cukup rinci. [1,3]. Dalam pembahasan berikut ini kita akan menyertakan pula pemahaman mengenai *orbital* serta grup-grup unsur yang merupakan pelajaran kimia tingkat awal. Kita akan melihat pula pengertian mengenai energi ionisasi serta afinitas elektron unsur-unsur.

5.1. Atom Dengan Dua Elektron

Energi potensial dari keseluruhan atom dapat dinyatakan dengan

$$V(r) = \sum_{\substack{\text{semua} \\ \text{elektron}}} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \sum_{\substack{\text{semua} \\ \text{pasangan} \\ \text{elektron}}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5.1)$$

Suku kedua (5.1) selalu berubah karena posisi setiap elektron berubah setiap saat. Oleh karena itu kita tidak dapat mengetahui potensial dari setiap elektron dan tidak dapat menghitung energi masing-masing elektron secara terpisah melainkan hanya bisa melihat potensial atom secara keseluruhan. Persoalan atom dengan banyak elektron tidak dapat dipecahkan secara eksak.

Kita akan mengambil contoh atom dengan dua elektron. Misalkan r_1 dan r_2 berturut-turut adalah jarak ke inti atom dari elektron pertama dan elektron ke-dua, sedangkan r_{12} adalah jarak antara elektron pertama dan elektron ke-dua. Dengan dua elektron ini persamaan (5.1) menjadi

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (5.2)$$

Pemecahan persamaan hanya dapat dilakukan secara pendekatan. Sebagai pendekatan pertama kita mengabaikan adanya interaksi antara kedua elektron; ini berarti suku ke-3 ruas kanan (5.2) diabaikan. Dengan cara ini setiap elektron dapat di perlakukan seperti elektron pada atom yang hanya memiliki satu elektron. Menggunakan relasi (4.11), dengan $Z = 2$, dapat diperoleh energi elektron

$$E = -\frac{mZ^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -4 \times 13,6 = -54,4 \text{ eV}$$

5.2. Konfigurasi Elektron Dalam Atom Netral

Dalam mempelajari konfigurasi elektron dalam atom, pertama-tama kita perlu melihat kombinasi yang mungkin dari bilangan kuantum m_l dan m_s untuk setiap nilai dari momentum sudut l . Untuk setiap nilai l terdapat $2l + 1$ nilai m_l dan setiap pasangan l dan m_l dapat mengakomodasi dua elektron masing-masing dengan $m_s = +\frac{1}{2}$ dan $m_s = -\frac{1}{2}$. Dengan mengikuti prinsip Pauli, maka jumlah maksimum elektron yang bisa terakomodasi pada status nl adalah $2(2l + 1)$ seperti terlihat pada Tabel-5.1.

Tabel-5.1. Status Momentum Sudut dan Jumlah Elektron Maksimum

Status momentum sudut	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
Jumlah maksimum elektron	2	6	10	14	18

Sebagaimana telah kita pelajari, setiap tingkat energi yang ditentukan oleh n , terdapat n momentum sudut yang memiliki energi yang sama, dengan nilai l mulai dari $l = 0$ sampai $l = (n - 1)$. Tabel-5.2 menunjukkan jumlah elektron maksimum untuk setiap tingkat energi dan jumlah elektron yang dapat diakomodasi oleh sebuah atom sampai tingkat energi ke- n .

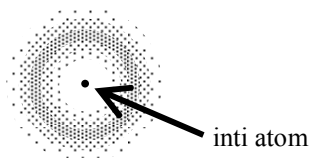
Tabel-5.2. Kandungan Elektron.

tingkat energi n	kandungan elektron setiap status momentum sudut				Jumlah elektron tiap tingkat n	Jumlah elektron s/d tingkat n
	s	p	d	f		
1	2				2	2
2	2	6			8	10
3	2	6	10		18	28
4	2	6	10	14	32	60

Jumlah elektron maksimum untuk setiap tingkat energi telah diperoleh. Persoalan berikutnya adalah bagaimana cara pengisian elektron di setiap tingkat energi tersebut. Kita akan melihat lebih dahulu atom netral.

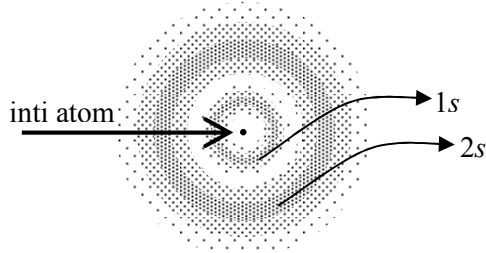
Orbital. Aplikasi persamaan Schrödinger memberikan pengertian kemungkinan keberadaan elektron di sekitar inti atom. Jadi kita tidak mengetahui dengan pasti di mana elektron berada. Kita katakan bahwa elektron berada dalam satu *orbital* tertentu. Pengertian *orbital* elektron berbeda dengan *orbit* planet. Kita ambil contoh atom H (hidrogen), yang memiliki satu elektron yang berada pada *orbital-nya* di sekeliling inti. Kita tidak bisa menggambarkan *orbital* ini secara tajam sebagaimana kita menggambarkan *orbit* bumi. *Orbital* electron lebih merupakan daerah atau ruangan di sekitar inti, di mana electron mungkin berada. Posisi elektron tidaklah pasti, akan tetapi ia berada dalam daerah yang kita sebut *orbital* tersebut.

Gb.5.1. memperlihatkan salah satu orbital yang disebut orbital 1s, yaitu orbital yang paling dekat dengan inti atom. Ruang yang diberi titik-titik adalah ruang di mana elektron mungkin berada. Makin rapat digambarkan titik-titik tersebut, makin besar kemungkinan elektron ditemukan di daerah itu. Dengan gambaran ini, orbital disebut pula *awan elektron* (*electron cloud*).



Gb.5.1. Orbital 1s

Orbital $1s$ memiliki simetri bola, yang diperlihatkan pada Gb.5.1. secara dua dimensi. Selain orbital $1s$, terdapat pula orbital $2s$, $3s$, dan seterusnya, dan mereka juga memiliki simetri bola. Orbital $1s$ adalah yang paling dekat dengan inti. Orbital $2s$ lebih jauh dari inti dibandingkan dengan $1s$. Orbital $3s$ lebih jauh lagi dari $2s$, dan seterusnya. Gb.5.2. menggambarkan situasi tersebut.



Gb.5.2. Orbital $1s$ dan $2s$

Angka-angka di depan huruf s menunjukkan tingkat energi ($n = 1, 2, 3$, dst), sedang huruf s itu sendiri adalah nama dari orbital, sesuai dengan status momentum sudut. Jadi $1s$ adalah orbital s pada tingkat energi yang pertama dan ini adalah satu-satunya orbital yang ada di tingkat energi yang pertama ini. Selanjutnya, $2s$ adalah orbital s pada tingkat energi yang kedua, namun ia bukan satu-satunya orbital; di tingkat energi yang kedua ini ada orbital lain yang disebut orbital p . Berikutnya, $3s$ adalah orbital s pada tingkat energi yang ketiga dan selain orbital s , pada tingkat energi ketiga ini ada orbital p dan orbital d . Jika orbital s memiliki simetri bola, tidak demikian halnya dengan orbital p ; orbital ini agak sulit untuk digambarkan. Walaupun demikian akan kita lihat pada saatnya nanti.

Setiap orbital s hanya dapat dihuni oleh dua elektron dan kedua elektron harus berkarakter berbeda, yaitu mereka harus memiliki *spin* yang berlawanan. Dengan demikian maka atom H (hidrogen) yang hanya memiliki satu elektron, akan menempatkan elektronnya di orbital $1s$. Atom He (helium) memiliki dua elektron dan keduanya berada di orbital yang sama yaitu $1s$, karena kedua electron ini memiliki spin yang berlawanan.

Atom Li (lithium) memiliki 3 elektron. Dua elektron menempati orbital $1s$ dan karena $1s$ adalah satu-satunya orbital di tingkat energi

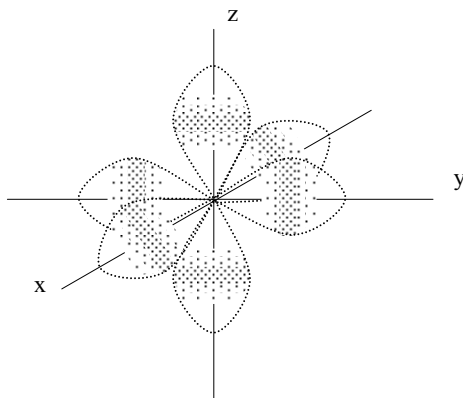
yang pertama ini, maka elektron yang ketiga harus menempati orbital di tingkat energi yang kedua, yaitu $2s$.

Atom Be (berilium) memiliki 4 elektron. Dua elektron akan menempati orbital $1s$, dua elektron lagi menempati $2s$. Dengan demikian maka orbital $1s$ dan $2s$ penuh terisi elektron.

Atom B (boron) memiliki 5 elektron. Dua elektron menempati $1s$, dua elektron menempati $2s$. Elektron kelima masih bisa berada pada tingkat energi yang kedua karena di tingkat energi ini masih tersedia orbital p . Jadi pada atom B, dua elektron di $1s$, dua elektron di $2s$, dan satu elektron di $2p$. Tidak seperti orbital s yang simetri bola, orbital p memiliki simetri mengerucut pada tiga arah yang tegak lurus satu sama lain yang biasanya di beri tanda arah x , y , z .

Gb.5.3. memperlihatkan posisi orbital $2p$ yang memiliki tiga arah yang biasa

disebut p_x , p_y , dan p_z . Masing-masing arah orbital ini mampu menampung dua elektron. Jadi untuk keseluruhan orbital p , ada enam elektron yang bisa ditampung. Oleh karena itu tingkat energi yang kedua dapat



Gb.5.3. Orbital $2p$.

menampung delapan elektron, dua di $2s$ dan enam di $2p$.

Atom C (karbon) memiliki 6 elektron. Dua di $1s$, dua di $2s$, dan dua di $2p$.

Atom N (nitrogen) memiliki 7 elektron. Dua di $1s$, dua di $2s$, dan tiga di $2p$.

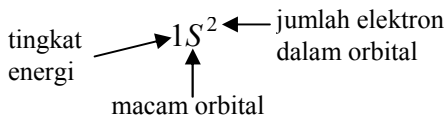
Atom O (oksigen) memiliki 8 elektron. Dua di $1s$, dua di $2s$, dan empat di $2p$.

Atom F (fluor) memiliki 9 elektron. Dua di $1s$, dua di $2s$, dan lima di $2p$.

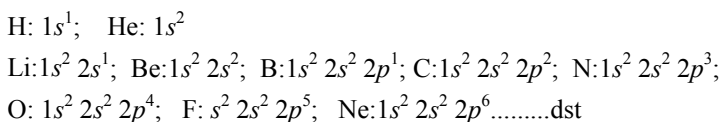
Atom Ne (neon) memiliki 10 elektron. Dua di $1s$, dua di $2s$, dan enam di $2p$. Sampai dengan atom Ne ini, tingkat energi yang kedua terisi penuh karena di sini ada orbital $2s$ dan $2p$, dan dua-duanya terisi penuh. Oleh karena itu untuk atom berikutnya, yaitu Na (natrium) yang memiliki 11 elektron, elektron yang ke-11 harus menempati tingkat energi yang lebih tinggi, yaitu tingkat energi ketiga, orbital $3s$.

Di tingkat energi yang ketiga, terdapat tiga macam orbital yaitu $3s$, $3p$, dan $3d$. Elektron ke-11 atom Na mengisi $3s$. Elektron ke-12 atom Mg (magnesium) mengisi $3s$, sehingga $3s$ menjadi penuh. Elektron ke-13 atom Al (aluminium) mulai mengisi $3p$. Demikian seterusnya atom-atom berikutnya mengisi elektron di $3p$ sampai orbital ini penuh, yang terjadi pada atom Ar (argon); total elektron atom Ar adalah 18, dua di $1s$, dua di $2s$, enam di $2p$, dua di $3s$, enam di $3p$. Atom-atom yang berikutnya akan kita lihat kemudian.

Penulisan Konfigurasi Elektron Unsur-Unsur. Dengan urutan pengisian orbital elektron seperti diuraikan di atas, dituliskan konfigurasi (susunan) elektron pada unsur-unsur dengan aturan sebagai berikut:

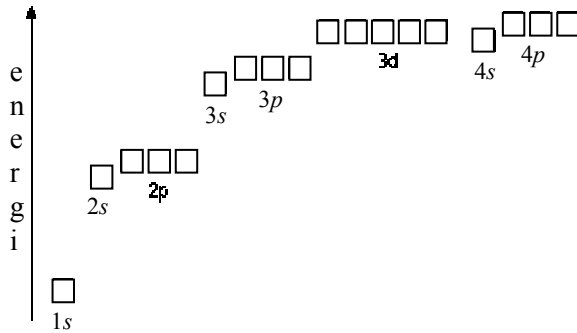


Dengan demikian maka kita tuliskan konfigurasi elektron unsur-unsur sebagai:



5.3. Diagram Tingkat Energi

Telah disebutkan di atas bahwa angka didepan huruf menunjukkan tingkat energi. Secara skematis tingkat energi tersebut diperlihatkan pada diagram Gb.5.4. berikut ini.

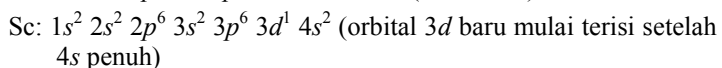
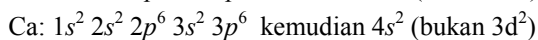
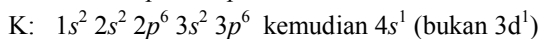
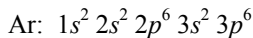


Gb.5.4. Diagram tingkat energi (tanpa skala)

Tingkat energi pertama adalah yang paling rendah; di atasnya, berturut-turut tingkat kedua, ketiga dan seterusnya. Orbital digambarkan dengan kotak-kotak. Perhatikan bahwa di tingkat pertama hanya ada orbital $1s$; di tingkat kedua ada $2s$ dan $2p$; di tingkat ketiga $3s$, $3p$, dan $3d$; di tingkat keempat $4s$, $4p$, $4d$, $4f$ ($4d$ dan $4f$ tak tergambar). Orbital p (yaitu $2p$, $3p$, $4p$) memiliki tiga kotak yang menunjukkan p_x , p_y , p_z , dan masing-masing kotak bisa diisi oleh 2 elektron dengan spin yang berlawanan. Dengan demikian tergambar bahwa orbital p mampu menampung 6 elektron. Orbital d digambarkan dengan lima kotak dan setiap kotak juga bisa menampung 2 elektron. Dengan demikian orbital d mampu menampung 10 elektron

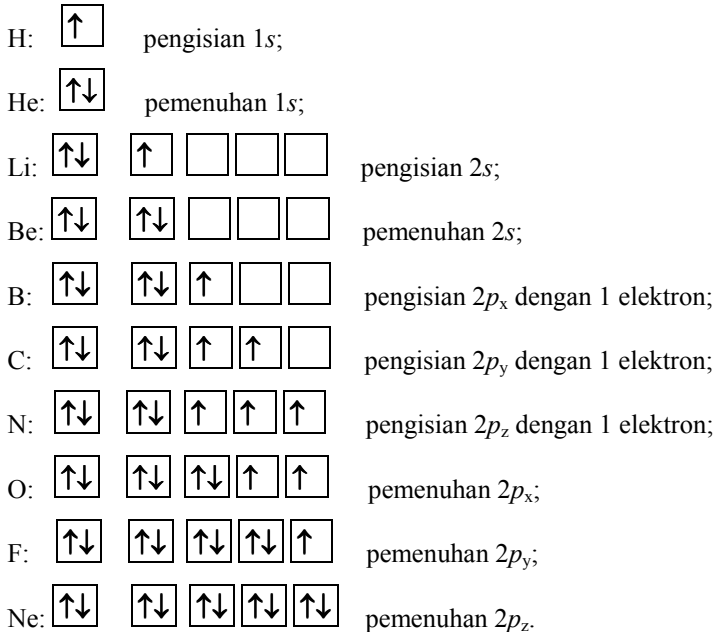
Perhatikan pula bahwa di suatu tingkat energi tertentu, orbital s selalu sedikit lebih rendah dari orbital p . Oleh karena itu terdapat kecenderungan bahwa orbital s akan terisi elektron terlebih dulu sebelum pengisian elektron meningkat ke orbital p .

Penyimpangan terjadi pada perubahan tingkat energi ketiga ke tingkat keempat; tingkat energi $4s$ lebih rendah dari $3d$. Hal ini terlihat pada perubahan konfigurasi dari Ar (argon) ke K (kalium).



Y: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ (dan unsur selanjutnya pengisian $3d$ sampai penuh)

Pada diagram tingkat energi Gb.5.4., orbital digambarkan dengan kotak-kotak. Orbital p misalnya, digambarkan dengan 3 kotak mewakili orbital p_x, p_y, p_z . Jika kita gambarkan pengisian elektron pada orbitalnya menggunakan kotak-kotak, akan terlihat sebagai berikut:

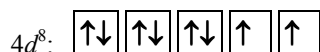
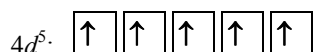


Perhatikan bahwa pada atom He, orbital $1s$ terisi penuh. Pada atom Li, orbital $2s$ mulai terisi dan menjadi penuh pada Be. Pada atom B orbital $2p_x$ mulai terisi dengan satu elektron; berikutnya pada atom C orbital $2p_y$ terisi satu elektron, dan kemudian pada atom N $2p_z$ terisi satu elektron. Baru kemudian pada atom O orbital $2p_x$ terisi kembali dan penuh. Seterusnya pada atom F $2p_y$ terisi penuh, dan kemudian pada atom Ne $2p_z$ terisi penuh.

Pada atom B, C, dan N terjadi pengisian satu elektron pada orbital $2p_x, 2p_y, 2p_z$. Pada atom B, pengisian satu elektron tersebut adalah normal karena seharusnya memang demikian. Akan tetapi pada C bukan $2p_x$

yang terisi untuk menjadi penuh melainkan $2p_y$ yang terisi dengan satu elektron. Demikian pula pada N, $2p_z$ terisi satu elektron. Hal ini terjadi karena pada konfigurasi demikianlah gaya tolak antar elektron dalam orbital p menjadi minimal. Jadi apabila tersedia orbital dengan tingkat energi yang sama, seperti p_x, p_y, p_z , pengisian dengan satu elektron akan terjadi sejauh mungkin (dalam hal ini 3 kali pengisian satu elektron) baru kemudian kembali untuk terjadinya pengisian penuh. Hal yang sama terjadi pada pengisian orbital d .

Pada orbital d , terjadi pengisian satu elektron sebanyak lima kali, baru kemudian kembali dari awal untuk terjadinya pengisian penuh. Perhatikan contoh berikut.



Dengan penggambaran dalam kotak, pengisian elektron pada orbitalnya terlihat lebih cermat. Namun dalam penulisan konfigurasi unsur, kita akan tetap menggunakan cara penulisan ringkas yang telah kita pelajari, misalnya N: $1s^2 2s^2 2p^3$ dan O: $1s^2 2s^2 2p^4$; isian orbital p tidak dirinci dalam tiga orbital namun kita harus mengerti akan hal ini. Tabel 5.2. di akhir bab ini memuat konfigurasi elektron unsur-unsur.

5.4. Blok-Blok Unsur.

Tabel 5.1. adalah Tabel Periodik yang dibuat hanya sampai dengan perioda ke-4 (tingkat energi keempat). Kita lihat pada tabel ini beberapa hal sebagai berikut:

Unsur di grup-1 dalam tabel periodik memiliki elektron terluar ns^1 dan unsur grup-2 memiliki elektron terluar ns^2 . Unsur-unsur di kedua grup ini disebut unsur blok s (pengisian elektron di orbital s). Semua unsur di grup-3 sampai gas mulia memiliki elektron terluar di orbital p (kecuali He); mereka disebut sebagai unsur-unsur blok p (pengisian elektron di orbital p).

Unsur blok d adalah unsur yang pengisian elektron-elektron terakhirnya terjadi di orbital d . Unsur pertama blok d di perioda-3 adalah Sc (scandium) dan yang terakhir adalah Zn (seng).

Perhatikan bahwa ada dua unsur yang “menyimpang dari keteraturan”, yaitu unsur Cr dan Cu. Elektron terakhir pada Cr mengatur posisi mereka sehingga terisi orbital $3d^5 4s^1$ dan bukan $3d^4 4s^2$. Pada Cu terjadi $3d^{10} 4s^1$ bukan $3d^9 4s^2$.

Dalam seri blok d terdapat kelompok unsur yang disebut sebagai *unsur transisi*; unsur-unsur transisi didefinisikan sebagai unsur yang memiliki orbital d yang *terisi sebagian*. Zn (anggota blok d paling kanan) tidak termasuk unsur transisi karena memiliki orbital d yang terisi penuh ($3d^{10}$).

Unsur-unsur di perioda-5 (tingkat energi ke-lima), yang memiliki urutan pengisian elektron lebih rumit, akan dibicarakan kemudian; di sini kita masih membatasi diri sampai unsur dengan tingkat energi keempat.

Tabel.5.1. Blok-Blok Unsur. [3].

1	H	1s ¹																2	He	1s ²
3	Li	[He] 2s ²																5	B	[He] 2s ² 2p ¹
4	Be	[He] 2s ²																6	C	[He] 2s ² 2p ²
11	Na	[Ne] 3s ¹																13	Al	[Ne] 3s ² 3p ¹
12	Mg	[Ne] 3s ²																14	Si	[Ne] 3s ² 3p ²
19	K	[Ar] 4s ¹																31	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
20	Ca	[Ar] 4s ²																30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
21	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²																29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²																28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²																27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹																26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
25	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²																32	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²																31	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²																30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²																29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹																32	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²																33	As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
31	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹																34	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
32	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²																35	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
33	As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³																36	Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
34	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴																35	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
35	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵																36	Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶

Blok s

Blok d

Blok p

5.5. Ionisasi dan Energi Ionisasi

Atom netral tersusun dari inti atom dan sejumlah elektron yang mengelilingi inti atom; kenetralan atom terjadi karena jumlah proton yang berada di inti atom sama dengan jumlah keseluruhan muatan elektron. Elektron yang mengelilingi inti atom terposisikan dalam orbital dengan tingkat-tingkat energi tertentu. Atom unsur blok *s* dan blok *p*, memiliki elektron terluar berturut-turut di orbital ns dan np . Elektron terluar inilah yang pada umumnya menentukan sifat-sifat unsur dalam bereaksi, karena mereka lebih longgar terikat ke inti dibandingkan dengan elektron-elektron yang berada pada tingkat energi yang lebih kecil (lebih dalam). Elektron yang lebih dalam ini lebih terikat pada inti dan kita sebut elektron inti.

Pada atom netral, jumlah elektron (muatan negatif) sama dengan jumlah proton (muatan positif). Atom Na (natrium) memiliki sebelas proton dalam intinya, dikelilingi oleh sebelas elektron; atom Cl (Chlor) memiliki tujuhbelas proton dalam intinya dan dikelilingi oleh tujuhbelas elektron.

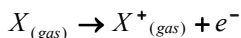
Apabila atom netral kehilangan satu atau lebih elektronnya, jumlah proton akan melebihi jumlah elektron, dan atom akan menjadi bermuatan positif, yang disebut ion positif. Atom Na yang kehilangan satu elektronnya, akan menjadi ion positif yang disebut juga *kation*, dituliskan dengan simbol Na^+ .

Apabila atom netral menerima elektron dari luar, jumlah elektron yang ada di sekitar inti lebih besar dari jumlah proton, dan atom menjadi bermuatan negatif yang disebut ion negatif, disebut juga *anion*. Atom Cl yang menerima elektron sehingga jumlah elektron yang mengelilingi intinya menjadi delapanbelas, menjadi ion negatif Cl^- .

Untuk melepaskan elektron dari atom netralnya (induknya) diperlukan sejumlah energi; energi yang diperlukan itu disebut *energi ionisasi*. Jika elektron yang dilepaskan itu adalah yang paling longgar terikat, energi ionisasi yang diperlukan disebut *energi ionisasi pertama*. Jika sudah terjadi ionisasi yang pertama, bisa saja terjadi ionisasi yang kedua, yang memerlukan energi yang lebih besar.

Energi ionisasi yang pertama didefinisikan sebagai energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron yang paling longgar terikat pada atom induk dari 1 mole atom netral dalam fasa gas agar terbentuk 1 mole ion bermuatan +1 dalam fasa gas.

Dalam bentuk persamaan, definisi ini akan lebih mudah terlihat:



Energi ionisasi adalah energi yang diperlukan untuk melakukan perubahan ini setiap mole dengan satuan kJ/mole.

Dalam buku ini, satuan untuk menyatakan energi ionisasi adalah elektron-volt, yang merupakan jumlah energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron terluar suatu unsur guna membentuk ion positif bermuatan +1. Energi ionisasi dalam satuan eV dinamakan juga *potensial ionisasi*.

Potensial ionisasi didefinisikan sebagai **energi** yang diperlukan untuk melepaskan elektron yang paling lemah terikat pada atom. Pada atom dengan banyak elektron, pengertian ini sering disebut sebagai *potensial ionisasi yang pertama*.

Potensial ionisasi sampai perioda ke-empat terlihat pada Tabel.5.2, dalam satuan elektron-volt (eV). Perhatikan bahwa penambahan satu elektron *s* hidrogen menjadi helium menyebabkan konfigurasi atom menjadi makin stabil; oleh karena itu potensial ionisasi meningkat dari 13,53 eV pada hidrogen menjadi 24,47 pada helium.

Tabel 5.2. Energi Ionisasi [eV]. [3]

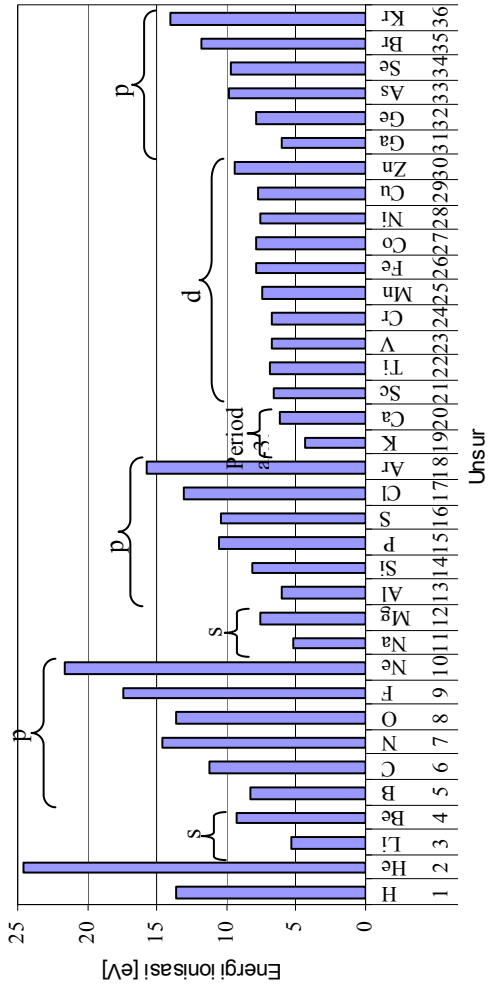
1 H 13, 59																				2 He 24, 58	
3 Li 5,3 9	4 Be 9, 32											5 B 8, 29	6 C 11, 26	7 N 14, 55	8 O 13, 61	9 F 17, 42	10 Ne 21, 56				
11 Na 5,1 4	12 Mg 7, 64											13 Al 5, 98	14 Si 8,1 5	15 P 10, 48	16 S 10, 36	17 Cl 13, 01	18 Ar 15, 76				
19 K 4,3 4	20 Ca 6, 11	21 Sc 6, 54	22 Ti 6, 83	23 V 6, 74	24 Cr 6, 76	25 Mn 7, 43	26 Fe 7, 87	27 Co 7, 86	28 Ni 7, 63	29 Cu 7, 72	30 Zn 9, 39	31 Ga 6, 00	32 Ge 7,8 8	33 As 9,8 1	34 Se 9,7 5	35 Br 11, 84	36 Kr 13, 99				

Penambahan elektron $2s$ dari helium ke Lithium menyebabkan potensial ionisasi menurun drastis, karena satu elektron di $2s$ pada lithium jauh lebih mudah lepas dibandingkan pada helium. Namun penambahan satu elektron $2s$ pada lithium akan membuat berilium lebih stabil dibanding lithium sehingga potensial ionisasi berilium lebih besar dari lithium.

Penambahan satu elektron $2p$ dari berilium ke boron menyebabkan boron memiliki potensial ionisasi lebih rendah dari berilium karena elektron $2p$ pada boron lebih mudah lepas dari elektron $2s$ pada berilium. Dari boron sampai neon potensial ionisasi selalu meningkat nilainya karena secara teratur terjadi penambahan satu elektron $2p$ yang menjadikan unsur makin stabil.

Kita amati juga pada Tabel-5.2. bahwa makin besar nomer atom, energi ionisasi unsur pada golongan yang sama cenderung menurun. Akan tetapi energi ionisasi setiap blok unsur cenderung meningkat jika kita bergerak dari kiri ke kanan, seperti terlihat pada Gb.5.5.

Variasi energi ionisasi cenderung meningkat, baik pada unsur blok s , blok p , maupun blok d , jika ditinjau dari kiri ke kanan. Variasi energi ini terkait dengan struktur atom. Energi ionisasi merupakan ukuran besar energi untuk melepaskan elektron dari atom induknya. Makin tinggi energi ionisasi berarti makin sulit pelepasan elektron tersebut, yang berarti pula bahwa atom makin stabil. Itulah sebabnya mengapa unsur-unsur mulia seperti He, Ne, Ar, dan Kr memiliki energi ionisasi paling tinggi dibandingkan unsur lain pada tingkat energi yang sama.



Gb.5.5. Variasi energi ionisasi

5.6. Afinitas Elektron

Kalau energi ionisasi terkait dengan pembentukan ion positif, maka afinitas elektron terkait dengan pembentukan ion negatif. Penggunaan pengertian afinitas elektron terbatas pada unsur grup 6 dan 7 dalam tabel periodik.

Afinitas elektron adalah energi yang dilepaskan jika atom netral menerima satu elektron membentuk ion negatif bermuatan -1 . Afinitas elektron dinyatakan dengan bilangan negatif, yang berarti pelepasan energi. Jika kita berjalan dari atas ke bawah di satu grup unsur, maka afinitas elektron makin kecil, kecuali unsur F.

Afinitas elektron merupakan ukuran kemampuan suatu unsur untuk menarik elektron, bergabung dengan unsur untuk membentuk ion negatif. Makin kuat gaya tarik ini, berarti makin besar energi yang dilepaskan. Gaya tarik ini dipengaruhi oleh jumlah muatan inti atom, jarak orbital ke inti, dan *screening* (tabir) elektron. Jika kita bergerak dari atas ke bawah di suatu grup unsur, jumlah proton inti atom akan bertambah. Namun ada pengaruh tabir elektron yang menyebabkan pengaruh muatan inti yang dirasakan oleh elektron terluar tidak lebih dari $+7$. Kita ambil beberapa contoh.

Inti atom F bermuatan $+9$. Elektron yang datang akan memasuki tingkat energi terluar yaitu tingkat energi ke-2. Ia hanya akan merasakan pengaruh $+7$ dari inti karena ada tabir elektron di tingkat energi pertama yang memuat 2 elektron.

Inti atom Cl bermuatan $+17$. Elektron yang akan bergabung, akan memasuki tingkat energi terluar yaitu tingkat energi ke-3. Ia hanya akan merasakan pengaruh $+7$ dari inti karena ada tabir elektron di tingkat energi pertama dan ke-2 yang memuat 10 elektron (dua di $1s$, dua di $2s$, enam di $2p$).

Di samping itu, makin tinggi tingkat energi, makin jauh pula jarak ke inti atom, dan makin berkurang pula pengaruh muatan inti atom.

Kita coba bandingkan unsur grup-6 yang memiliki muatan inti $+6$ dengan unsur grup-7 yang mempunyai muatan inti $+7$. Tabir elektron di kedua grup ini sama. Oleh karena itu elektron yang datang ke grup-6 menerima tarikan dari inti lebih kecil dibandingkan dengan tarikan inti unsur grup-7. Hal ini mengakibatkan afinitas elektron unsur grup-6 lebih kecil dibandingkan dengan unsur grup-7.

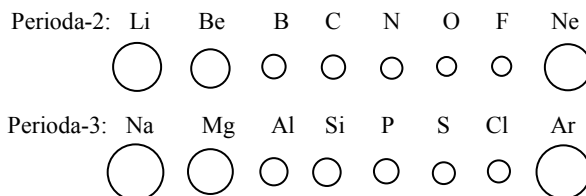
5.7. Ukuran Relatif Atom Dan Ion

Kita akan mencoba mencari gambaran mengenai ukuran atom dengan "mengukur" jari-jari atom. Atom tidak memiliki jari-jari tertentu yang tetap. Jari-jari atom hanya dapat diketahui dengan mengukur jarak dua atom yang "berdekatan", kemudian membagi dua jarak tersebut. Ada dua kemungkinan dua atom yang "berdekatan" tersebut, yaitu keduanya hanya *bersinggungan* atau keduanya *membentuk ikatan*. Perlu kita ingat pula bahwa kita tidak dapat menggambarkan jari-jari atom dengan garis yang tepat; elektron-elektron yang menyusun atom berada dalam suatu orbital.

Jika dua atom tepat saling bersinggungan, perhitungan jari-jari yang kita peroleh disebut *jari-jari van der Waals*. Disebut demikian karena antara mereka terjadi tarik menarik dengan gaya yang sangat lemah yang disebut gaya van der Waals. Contoh jari-jari van der Waals adalah jari-jari atom unsur mulia Ne dan Ar. Dua atom Ne maupun dua atom Ar tidak membentuk ikatan melainkan saling tarik dengan gaya van der Waals.

Jika dua atom yang "berdekatan" tersebut membentuk ikatan, maka perhitungan jari-jari akan menghasilkan *jari-jari metalik* ataupun *jari-jari kovalen*, tergantung dari jenis ikatan yang terjadi, apakah ikatan metal atau ikatan kovalen. Atom Al membentuk ikatan metal dengan atom Al yang lain dan jari-jari atom Al adalah jari-jari metalik. Atom H membentuk ikatan kovalen dengan atom H yang lain dan jari-jari atom H adalah jari-jari kovalen. Tentang ikatan antar atom akan kita bahas dalam bab selanjutnya.

Gb.5.6. memperlihatkan kecenderungan variasi ukuran atom (tanpa skala) yang memiliki orbital pada tingkat energi ke-2 (periode-2 dari Li sampai Ne) dan ke-3 (periode-3 dari Na sampai Ar).



Gb.5.6. Kecenderungan variasi jari-jari atom.

Jika unsur mulia tidak dimasukkan dalam deretan, maka terlihat bahwa jari-jari atom makin kecil jika kita bergerak dari kiri ke kanan.

Hal ini terjadi karena jumlah proton di inti atom makin bertambah sedangkan tabir elektron tetap. Pertambahan elektron terjadi di orbital yang sama, yaitu di $2s$ (Li, Be), di $2p$ (B sampai F), $3s$ (Na, Mg), dan $3p$ (Al sampai Cl).

Ukuran ion positif lebih kecil dari atom asalnya. Atom Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) misalnya, jika berubah menjadi ion Na^+ maka ia kehilangan satu-satunya elektron di $4s$; dengan kata lain ia juga kehilangan orbital $4s$ dan jumlah elektron yang tinggal 10 ditarik oleh 11 proton sehingga jari-jari ion Na^+ lebih kecil dari atom Na. Ukuran ion negatif lebih besar dari atom asalnya. Atom Cl ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) misalnya, menjadi ion negatif Cl^- dengan menerima satu tambahan elektron di orbital $3p$. Tambahan elektron ini, walaupun tetap di orbital $3p$, menyebabkan bertambahnya gaya tolak dengan inti sehingga jari-jari akan bertambah besar. Jumlah proton tetap 17, jumlah elektron menjadi 18.

5.9. Unsur Metal

Unsur metal merupakan unsur kimia yang membentuk ion positif jika senyawanya berada dalam larutan dan dengan air membentuk hidroksida, bukan membentuk asam. Sekitar 75% unsur kimia adalah metal yang terdapat dalam setiap grup dalam Tabel Periodik kecuali grup VIIA dan gas mulia.

Kebanyakan metal membentuk padatan kristal, memiliki kilat logam, merupakan konduktor listrik yang baik, dan mempunyai reaktivitas kimia yang cukup tinggi. Beberapa jenis metal cukup keras dan memiliki kekuatan fisik (mekanik dan thermal) yang tinggi.

Suatu metal dapat larut dalam metal yang lain (*metal alloy*). Kehadiran sedikit unsur lain (tidak harus metal) dalam metal sangat mempengaruhi sifat metal; misalnya karbon dalam besi. Metal merkuri, cesium, dan galium, berada dalam fasa cair pada temperatur kamar.

Metal Transisi. Yang disebut metal transisi (unsur transisi) adalah unsur yang dalam pengisian elektron di tingkat energi terluarnya tersela oleh masuknya orbital dibawahnya namun memiliki energi lebih tinggi untuk mencapai pengisian dari 8 ke 18 atau 32 elektron. Hanya unsur inilah yang membentuk ikatan melalui peran elektron di *tingkat energi terluar dan tingkat dibawahnya*. Semua unsur yang lain membentuk ikatan melalui peran elektron dalam tingkat energi terluar. Yang termasuk dalam kelompok metal transisi (unsur transisi) adalah unsur nomer 21 – 29 (Sc – Cu), 39 – 47 (Y – Ag), 57 – 79 (La – Au), 89 dst (Ac dst).

Kita lihat unsur nomer 21 sampai nomer 29 pada Tabel-5.3 di atas. Unsur ke 18 yaitu Argon memiliki tingkat energi terluar (tingkat ketiga) yang berisi 8 elektron, dengan konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Pengisian elektron berikutnya, pada unsur nomer 19 yaitu K, tidak terjadi pada orbital $3d$ melainkan pada $4s$ karena tingkat energi $4s$ lebih rendah dari $3d$ (lihat diagram tingkat energi Gb.5.4). Pengisian $4s$ diteruskan pada unsur nomer 20 yaitu Ca sehingga $4s$ penuh. Pengisian $4s$ terhenti, tidak dilanjutkan ke $4p$ melainkan kembali ke $3d$ pada unsur nomer 21 yaitu Sc.

Mulai dari sinilah terjadi pengisian $3d$ sampai penuh pada unsur nomer 29 yaitu Cu, sehingga tingkat energi ketiga penuh terisi 18

elektron. Unsur nomer 21 (Sc) sampai 29 (Cu) adalah unsur transisi. Mulai unsur nomer 30 (Zn) pengisian terjadi secara “teratur”. Setelah $4s$ penuh pada Zn, dilanjutkan ke $4p$ sampai $4p$ penuh pada unsur nomer 36, kemudian dilanjutkan ke pengisian $5s$ sampai $5s$ penuh di unsur nomer 38 (Sr). Unsur nomer 30 sampai 38 tidak termasuk unsur transisi.

Pengisian $5s$ terhenti tidak dilanjutkan ke $5p$ pada unsur nomer 39 (Y) namun pengisian elektron kembali ke $4d$. Pengisian $4d$ berlangsung sampai penuh pada unsur nomer 47 (Ag) sehingga tingkat energi keempat terisi 18 elektron. Unsur nomer 39 sampai 47 adalah metal transisi.

Ada sedikit ketidak-teraturan di sini, karena mulai unsur nomer 41 (Nb) orbital $5s$ kekurangan satu elektron dan kekurangan dua elektron pada unsur nomer 46 (Pd) karena $4s$ menampung 10 elektron; setelah $4d$ penuh pengisian dilanjutkan lagi mulai unsur nomer 47 (Ag). Unsur nomer 39 sampai 47 adalah unsur transisi.

Pengisian elektron pada unsur berikutnya nomer 48 Cd terjadi pada $5s$ sehingga orbital ini penuh. Pengisian dilanjutkan pada $5p$ sampai penuh kemudian dilanjutkan pada orbital $6s$ pada unsur nomer 55 (Cs) dan orbital $6s$ penuh pada unsur nomer 56 (Ba). Unsur nomer 48 sampai 56 tidak termasuk unsur transisi.

Pengisian orbital $6s$ terhenti pada unsur nomer 57 La untuk kembali pada pengisian $5d$ yang kemudian berlanjut dengan $4f$ sampai tingkat energi keempat penuh berisi 32 elektron pada unsur nomer 79 Au. Unsur nomer 57 sampai 79 adalah unsur transisi.

BAB 6

Ikatan Atom dan Susunan Atom

Tentang ikatan atom dibahas dalam buku Zbigniew D Jastrzebski dan juga oleh Robert M. Rose.[5,6]. Di bab ini kita akan membahasnya juga sebagai pengulangan dan juga agar kita tidak kehilangan “mata rantai” pembahasan menuju pada tinjauan tentang struktur padatan. Struktur padatan itu sendiri erat terkait dengan sifat-sifat material.

6.1. Energi Ikat

Ikatan antar atom ada yang kuat ada yang lemah. Pada ikatan atom yang kuat, elektron pada orbital paling luarlah yang berperan besar dalam pembentukan ikatan dan mereka disebut *elektron valensi*. Elektron pada orbital yang lebih dalam lebih erat terikat pada inti atom dan disebut *elektron inti*. Elektron inti tidak cukup berperan dalam pembentukan ikatan atom kecuali jika terjadi *promosi* dan *hibridisasi*.

Atom yang paling sederhana adalah atom H dengan konfigurasi elektron $1s^1$; atom ini hanya memiliki satu elektron dan elektron inilah satu-satunya elektron valensi yang berperan membentuk ikatan antara dua atom H menjadi molekul H_2 .

Atom He dengan konfigurasi $1s^2$ memiliki dua elektron pada orbital terluarnya; tetapi kedua elektron ini terikat erat ke inti atom karena orbital $1s$ merupakan orbital terluar atom ini dan terisi penuh oleh dua elektron tersebut. Atom He sulit membentuk ikatan dengan atom lain; ia adalah gas mulia; sekelompok atom He baru membentuk cairan pada temperatur yang sangat rendah.

Atom Li mempunyai konfigurasi $1s^2 2s^1$; orbital terluar adalah $2s$ yang sebenarnya mampu menampung dua elektron namun pada atom ini hanya setengah terisi, ditempati oleh satu elektron; elektron inilah merupakan elektron valensi sedangkan elektron di orbital $1s$ merupakan elektron inti.

Dua atom akan saling terikat jika ada gaya ikat antara keduanya. Dalam membahas ikatan atom, kita tidak menggunakan pengertian gaya ikat ini melainkan energi ikat. Ikatan antar atom terbentuk jika dalam pembentukan ikatan tersebut terjadi penurunan energi total.

Perubahan energi potensial terhadap perubahan jarak antar dua ion atau dua molekul dapat dinyatakan dengan persamaan

$$V_r = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (6.1)$$

dengan V_r = energi potensial total; r = jarak antar atom [nm];

a, b = konstanta tarik-menarik, konstanta tolak-menolak;

m, n = konstanta karakteristik jenis ikatan dan tipe struktur;

$-a/r^m = V_{tarik}$ adalah energi yang terkait dengan gaya tarik antar partikel;

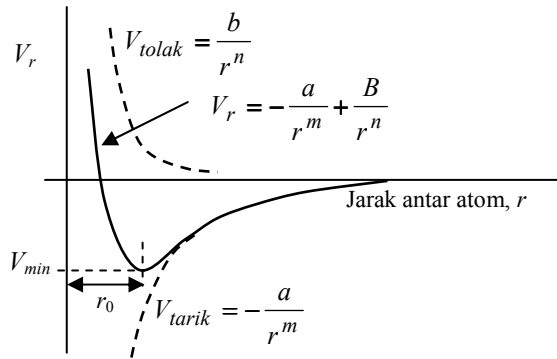
$b/r^n = V_{tolak}$ adalah energi yang terkait dengan gaya tolak.

Untuk ion $m = 1$, sedangkan untuk molekul $m = 6$; n disebut eksponen Born yang nilainya tergantung dari konfigurasi elektron, seperti tercantum pada Tabel-6.1.

Tabel-6.1. Eksponen Born [5]

Konfigurasi elektron	n
He ($1s^2$)	5
Ne ($2s^2 2p^6$)	7
Ar ($3s^2 3p^6$)	9
Kr ($4s^2 4p^6$)	10
Xe ($5s^2 5p^6$)	12

Gb.6.1. memperlihatkan bentuk kurva perubahan energi sebagai fungsi dari jarak antar ion. Jarak r_0 adalah jarak yang bersesuaian dengan energi minimum dan disebut *jarak ikat*. Karena ion selalu beresilasi maka posisi ion adalah sekitar jarak ikat r_0 . Oleh karena itu *energi ikat* dapat didefinisikan sebagai energi yang diperlukan untuk memisahkan ion dari jarak r_0 ke jarak tak hingga. *Energi disosiasi* sama dengan energi ikat tetapi dengan tanda berlawanan.



Gb.6.1. Kurva perubahan energi potensial.

6.2. Macam-Macam Ikatan

6.2.1. Ikatan Primer

Ada tiga macam ikatan yang dikelompokkan sebagai ikatan primer yaitu ikatan ion, ikatan kovalen, dan ikatan metal. Ketiga macam ikatan ini disebut sebagai *ikatan primer* karena ikatan ini kuat.

Ikatan Ion. Sesuai dengan namanya, ikatan ini terjadi karena adanya tarik-menarik antara dua ion yang berlawanan tanda. Ion itu sendiri terbentuk karena salah satu atom yang akan membentuk ikatan memberikan elektron kepada atom pasangannya yang memang memiliki kemampuan untuk menerima elektron. Dengan demikian terjadilah pasangan ion positif dan ion negatif, dan mereka saling terikat.

Atom nonmetal memiliki orbital p yang setengah terisi dan ia mampu menarik elektron luar ke dalam salah satu orbital yang setengah kosong tersebut. Atom F misalnya dengan konfigurasi $1s^2 2s^2 2p^5$ hanya memiliki satu dari tiga orbital p yang terisi satu elektron. Atom ini mampu menarik satu elektron luar untuk memenuhi orbital p dan menjadi ion F^- . Sebaliknya, atom metal memiliki satu atau lebih elektron yang terikat longgar yang berada di suatu tingkat energi yang terletak di atas tingkat energi yang terisi penuh; misalnya Li dengan konfigurasi $1s^2 2s^1$ memiliki satu elektron di orbital $2s$ yang berada di atas orbital $1s$ yang terisi penuh; atom Li mudah melepaskan satu

elektron dan menjadi ion Li^+ . Li dan F membentuk ikatan ion menjadi LiF.

Ikatan ion terbentuk oleh adanya gaya tarik elektrostatis antara ion positif dan ion negatif. Energi potensial V dari pasangan ion akan menjadi lebih negatif jika jarak radial r semakin kecil. Dengan $m = 1$, energi yang terkait dengan gaya tarik antar ion adalah

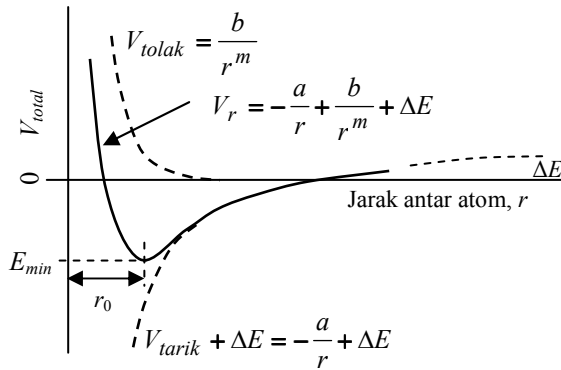
$$V_{\text{tarik}} = \frac{-a}{r} \quad (6.2)$$

Walaupun demikian, jika jarak semakin pendek awan elektron di kedua ion akan mulai tumpang-tindih. Pada tahap ini, sesuai dengan prinsip Pauli, beberapa elektron harus terpromosi ke tingkat yang lebih tinggi. Kerja harus dilakukan pada ion-ion ini agar mereka saling mendekat; kerja ini berbanding terbalik dengan pangkat tertentu dari jarak antara pusat ion. Dengan demikian energi potensial total dari kedua ion dapat dinyatakan sebagai

$$V_r = \frac{-a}{r} + \frac{b}{r^n} + \Delta E \quad (6.3)$$

dengan ΔE adalah energi yang diperlukan untuk mengubah kedua atom yang semula netral menjadi ion.

Bagaimana ikatan ion terbentuk antara atom A dan B dapat diuraikan secara singkat sebagai berikut. Jika $-E_A$ adalah energi elektron s terluar dari atom A, diperlukan energi sebesar $0 - (-E_A) = E_A$ untuk melepaskan elektron dari atom A sehingga atom A menjadi ion; E_A disebut *potensial ionisasi*. Setelah lepas dari atom A elektron tersebut menjadi elektron-bebas dengan potensial 0. Jika elektron ini kemudian masuk ke atom B, energinya akan menurun dari 0 menjadi $-E_B$; E_B disebut *afinitas elektron*. Jadi perubahan energi netto adalah $\Delta E = -E_B - (-E_A) = E_A - E_B$ yang akan bernilai positif jika potensial ionisasi atom A lebih besar dari afinitas elektron atom B. Gb.6.2. memperlihatkan perubahan energi dalam pembentukan ikatan ion.



Gb.6.2. Perubahan energi dalam pembentukan ikatan ion.

Pada gambar ini terlihat bahwa jika energi yang mengikat cukup besar (V_{tarik}), maka akan terjadi jumlah energi minimum dan energi minimum ini terjadi pada jarak antar ion r_0 . Pada jarak inilah terjadi keseimbangan antara gaya tarik dan gaya tolak antar ion. Penyimpangan jarak antar ion dari r_0 , baik mengecil maupun membesar, akan meningkatkan energi potensial sehingga selalu terjadi gaya yang mengarah ke posisi keseimbangan.

Ikatan ion adalah ikatan tak berarah. Setiap ion positif menarik semua ion negatif yang berada di sekelilingnya dan demikian pula sebaliknya. Jadi setiap ion akan dikelilingi oleh ion yang berlawanan sebanyak yang masih dimungkinkan; pembatasan jumlah ion yang mengelilingi ion lainnya akan terkait dengan faktor geometris dan terpeliharanya kenetralan listrik pada padatan yang terbentuk.

Ikatan Kovalen. Contoh yang paling sederhana untuk ikatan kovalen adalah ikatan dua atom H membentuk molekul hidrogen, H_2 . Atom H pada *ground state* memiliki energi paling rendah. Namun karena elektron bermuatan negatif, maka jika ada atom H kedua yang mendekat, elektron di atom yang pertama dapat lebih dekat ke inti atom H kedua. Demikian pula halnya dengan elektron di atom H kedua dapat lebih dekat ke inti atom H pertama. Kejadian ini akan menurunkan total energi dari kedua atom dan terbentuklah molekul H_2 . Syarat yang diperlukan untuk terjadinya ikatan semacam ini adalah bahwa kedua elektron yang terlibat dalam terbentuknya ikatan

tersebut memiliki *spin* yang berlawanan agar prinsip eksklusi Pauli dipenuhi.

Energi total terendah dari dua atom H yang berikatan tersebut tercapai bila kedua elektron menempati orbital *s* dari kedua atom. Hal ini terjadi pada jarak tertentu, yang memberikan energi total minimum. Apabila kedua inti atom lebih mendekat lagi akan terjadi tolak-menolak antar intinya; dan jika saling menjauh energi total akan meningkat pula. Oleh karena itu ikatan ini stabil.

Kombinasi Ikatan. Pada umumnya elektron valensi dari dua atom yang membentuk ikatan berada dalam orbital kedua atom. Oleh karena itu posisi elektron selalu berubah terhadap inti atomnya. Ketika kedua elektron berada di antara kedua atom dan menempati orbital *s*, ikatan kedua atom itu disebut *kovalen*. Namun sewaktu-waktu kedua elektron bisa berada lebih dekat ke salah satu inti atom dibandingkan dengan inti atom yang lain; pada saat demikian ini ikatan atom yang terjadi didominasi oleh gaya tarik antara ion positif dan ion negatif, yang disebut ikatan *ion*. Situasi seperti ini, yaitu ikatan atom merupakan kombinasi dari dua macam jenis ikatan, merupakan hal yang biasa terjadi. Ikatan kovalen murni dan ikatan ion murni merupakan dua keadaan ekstrem dari bentuk ikatan yang bisa terjadi antar atom.

Apakah suatu molekul terbentuk karena ikatan kovalen atau ikatan ion, tergantung dari mekanisme mana yang akan membuat energi total lebih kecil. Pada umumnya, makin elektropositif metal dan makin elektronegatif nonmetal maka ikatan ion akan makin dominan. Sebagai contoh: LiF berikatan ion; MgO berikatan ion dengan sedikit karakter ikatan kovalen; SiO₂ memiliki ikatan ion dan ikatan kovalen yang hampir berimbang.

Ikatan Metal. Terbentuknya ikatan metal pada dasarnya mirip dengan ikatan kovalen yaitu menurunnya energi total pada waktu terbentuknya ikatan. Perbedaannya adalah bahwa ikatan metal terjadi pada sejumlah besar atom sedangkan ikatan kovalen hanya melibatkan sedikit atom bahkan hanya sepasang. Perbedaan yang lain adalah bahwa ikatan metal merupakan ikatan tak berarah sedangkan ikatan kovalen merupakan ikatan berarah. Kumpulan dari sejumlah besar atom yang membentuk ikatan ini menyebabkan terjadinya tumpang-tindih tingkat-tingkat energi.

Atom metal memiliki elektron valensi yang tidak begitu kuat terikat pada intinya. Oleh karena itu jarak rata-rata elektron valensi terhadap inti atom metal (yang belum terikat dengan atom lain) bisa lebih besar dari jarak antar atom pada padatan metal. Hal ini berarti bahwa dalam padatan, elektron valensi selalu lebih dekat dengan salah satu inti atom lain dibandingkan dengan jarak antara elektron valensi dengan inti atom induknya dalam keadaan belum berikatan. Hal ini menyebabkan energi potensial dalam padatan menurun. Selain dari itu, energi kinetik elektron valensi juga menurun dalam padatan karena fungsi $\Psi^*\Psi$ lebih menyebar dalam ruang. Penurunan energi, baik energi potensial maupun energi kinetik, inilah yang menyebabkan terbentuknya ikatan metal. Karena setiap elektron valensi tidak terikat (tidak terkait) hanya antara dua inti atom (tidak seperti pada ikatan kovalen) maka ikatan metal merupakan ikatan tak berarah, dan elektron valensi bebas bergerak dalam padatan. Elektron pada padatan metal sering digambarkan sebagai “gas elektron” yang mempertahankan ion-ion positif tetap terkumpul.

Secara umum, makin sedikit elektron valensi yang dimiliki oleh satu atom dan makin longgar tarikan dari intinya, akan semakin mudah terjadi ikatan metal. Material dengan ikatan metal seperti tembaga, perak dan emas, memiliki konduktivitas listrik dan konduktivitas panas yang tinggi karena elektron valensi yang sangat mudah bergerak. Metal-metal ini *tak tembus pandang* karena “elektron-bebas” ini menyerap energi photon. Mereka juga memiliki reflektivitas tinggi karena “elektron-bebas” melepaskan kembali energi yang diserapnya pada waktu mereka kembali pada tingkat energi yang lebih rendah.

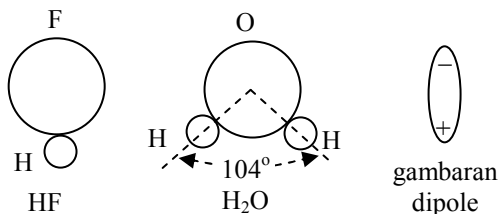
Makin banyak elektron valensi yang dimiliki atom dan makin erat terikat pada inti atom, ikatan atom cenderung menuju ikatan kovalen walaupun ikatan metal masih terjadi. Metal-metal transisi (yaitu atom-atom dengan orbital *d* yang tidak penuh terisi elektron seperti besi, nikel, tungsten, dan titanium) memiliki karakter ikatan kovalen yang melibatkan hibridisasi elektron pada orbital yang lebih dalam.

6.2.2. Ikatan-Ikatan Sekunder.

Ikatan *sekunder* merupakan ikatan yang lemah dibandingkan dengan ikatan primer. Ikatan sekunder terbentuk oleh adanya gaya tarik elektrostatik antar dipole.

Ikatan Hidrogen. Ikatan hidrogen terbentuk oleh hidrogen antara dua atom atau grup atom yang sangat elektronegatif seperti oksigen, nitrogen, dan fluor. Atom hidrogen menjadi ujung positif dari dipole, dan membentuk ikatan yang agak kuat (walaupun masih jauh dari ikatan primer) dengan ujung negatif dari dipole yang lain. Dipole adalah molekul di mana titik pusat muatan positif tidak berimpit dengan titik pusat muatan negatif. Ikatan hidrogen hanya terbentuk antara atom yang sangat elektronegatif, karena atom inilah yang dapat membentuk dipole yang kuat. Ikatan hidrogen merupakan ikatan berarah.

Molekul HF misalnya, ikatan kovalen yang terjadi antara atom F ($1s^2 2s^2 2p^5$) dan atom H ($1s^1$) menghasilkan dipole dengan atom F sebagai ujung yang bermuatan negatif dan atom H sebagai ujung yang bermuatan positif. Ujung positif dari molekul HF akan menarik ujung negatif molekul HF yang lain, dan terbentuklah ikatan dipole antara kedua molekul.



Gb.6.3. Dipole pada molekul HF dan H₂O.

Contoh lain adalah molekul H₂O. Atom O ($1s^2 2s^2 2p^4$) memiliki dua orbital *p* yang setengah terisi untuk berikatan kovalen dengan dua atom H. Karena elektron yang membentuk ikatan kovalen lebih sering berada di antara atom O dan H, maka atom O cenderung menjadi ujung negatif dari dipole sedangkan atom H menjadi ujung positif. Setiap ujung positif molekul H₂O menarik ujung negatif dari molekul H₂O yang lain, dan terbentuklah ikatan dipole antara molekul-molekul H₂O.

Terbentuknya momen dipole merupakan konsekuensi dari perbedaan elektronegatifitas unsur-unsur yang membentuk ikatan kovalen. Molekul yang membentuk dipole disebut *molekul polar*. Momen dipole yang terjadi adalah

$$\mu = z \times e \times s \tag{6.3}$$

z adalah faktor fraksi muatan elektron e , dan s adalah jarak dipole. Besar momen dipole adalah dalam orde 16×10^{-30} C.m. Momen dipole makin besar jika perbedaan elektronegatifitas dari unsur-unsur yang membentuk ikatan makin meningkat. Jika μ_1 dan μ_2 adalah momen dipole dari dua molekul maka energi interaksi antara kedua molekul dapat diestimasi menggunakan formula

$$V_{dipol} = -\frac{\mu_1\mu_2}{s^3} \quad (6.4)$$

Ikatan van der Waals. Selain ikatan hidrogen yang merupakan ikatan yang terbentuk antara dipole-dipole permanen dan merupakan ikatan berarah, terdapat ikatan antar dipole yang terjadi antara dipole-dipole yang tidak permanen dan disebut *ikatan van der Waals*. Ikatan ini merupakan ikatan tak berarah dan jauh lebih lemah dari ikatan hidrogen.

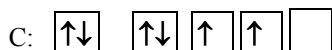
Dipole tidak permanen terbentuk karena pada saat-saat tertentu ada lebih banyak elektron di satu sisi dari inti atom dibandingkan dengan sisi yang lain. Pada saat-saat itulah pusat muatan positif atom tidak berimpit dengan pusat muatan negatif dan pada saat-saat itulah terbentuk dipole. Jadi dipole ini adalah dipole yang fluktuatif. Pada saat-saat dipole terbentuk, terjadilah gaya tarik antar dipole.

Ikatan van der Waals terjadi antar molekul gas, yang menyebabkan gas menyimpang dari hukum gas ideal. Ikatan ini pulalah yang memungkinkan gas membeku pada temperatur yang sangat rendah.

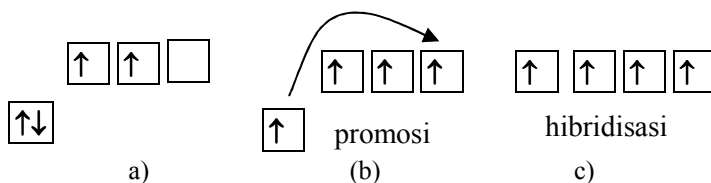
Walaupun ikatan sekunder lebih lemah dari ikatan primer, namun sering kali cukup kuat untuk menjadi penentu susunan akhir dari atom dalam padatan. Ikatan sekunder ini berperan penting terutama pada penentuan struktur dan beberapa sifat polimer, yang akan kita lihat lebih lanjut.

6.3. Promosi Elektron Dan Hibridisasi.

Hibridisasi Atom C. Dalam pembentukan ikatan, bisa terjadi *promosi elektron* dan *hibridisasi*. Atom karbon kita ambil sebagai contoh. Konfigurasi atom karbon ditulis dengan menggunakan kotak orbital adalah sebagai berikut:



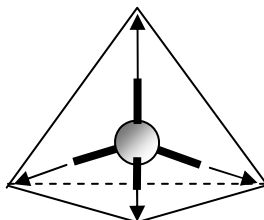
Kita telah melihat di bab sebelumnya bahwa di setiap tingkat energi, orbital s berada sedikit di bawah p . Kecilnya perbedaan energi antara keduanya memungkinkan terjadinya promosi elektron dari $2s$ ke $2p$, dengan hanya sedikit tambahan energi. Jika promosi ini terjadi maka konfigurasi tingkat energi kedua atom C yang semula digambarkan seperti pada Gb.6.4.a. akan berubah menjadi seperti pada Gb.6.4.b.



Gb. 6.4. Promosi dan hibridisasi

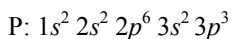
Setelah promosi, terjadilah *hibridisasi*, yaitu penyusunan kembali orbital sedemikian rupa sehingga orbital $2s$ dan $2p$ menjadi empat orbital hibrid yang sama, yang disebut hibrida sp^3 (terdiri dari satu s dan tiga p) seperti digambarkan pada Gb.6.4.c.

Melalui hibridisasi ini atom C membentuk ikatan sama kuat dengan empat unsur lain, misalnya unsur H dan membentuk molekul CH_4 (methane). Empat ikatan sama kuat ini terjadi karena hibridisasi sp^3 pada karbon membentuk arah ikatan tetrahedral (Gb.6.5).



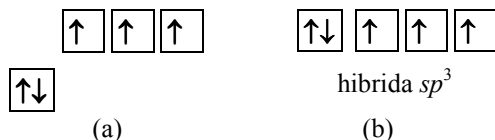
Gb.6.5. Arah ikatan tetrahedral.

Hibridisasi Atom P. Hibridisasi juga terjadi pada P (phosphor). Konfigurasi atom P adalah



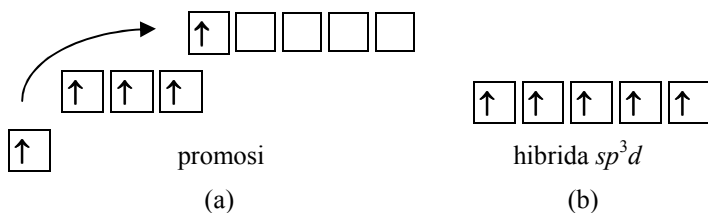
Orbital terluarnya (tingkat energi ke-3) dapat digambarkan seperti terlihat pada Gb.6.6.a. Hibrida sp^3 terjadi seperti pada karbon dengan

perbedaan bahwa pada orbital 3s terdapat 2 elektron (Gb.6.6.b). Hibridisasi ini mengantar pada pembentukan molekul PCl_3 .



Gb. 6.6. Hibrida sp^3 pada atom Phosphor.

Selain hibrida sp^3 , atom P juga dapat membentuk hibrida sp^3d . Promosi elektron terjadi dari 3s ke 3d. Terjadinya hibrida sp^3d mengantarkan terbentuknya molekul PCl_5 . (Gb.6.7)



Gb.6.7. Hibrida sp^3d pada Phosphor

6.4. Elektronegatifitas Dan Elektropositifitas

Elektronegatifitas atom dapat difahami sebagai kemampuan atom untuk menarik elektron. Pada Tabel Periodik, elektronegatifitas meningkat jika kita bergerak dari kiri ke kanan atau dari bawah ke atas. Sebaliknya jika kita bergerak dari kanan ke kiri atau dari atas ke bawah unsur bersifat makin elektropositif.

Energi ikatan kovalen tunggal dari atom A dan atom B dapat didekati dengan formula

$$U_{(A-B)} = \sqrt{U_{A-A} \times U_{B-B}} \quad (6.5)$$

Kelebihan energi dalam terbentuknya ikatan kovalen ini adalah

$$\Delta_{A-B} = 96,49(X_A - X_B)^2 \text{ kJ/mol} \quad (6.6)$$

dengan X_A dan X_B masing-masing adalah elektronegatifitas unsur A dan B dalam [eV] dan 96,49 adalah faktor konversi ke kJ/mol. Dengan demikian maka energi total terbentuknya ikatan kovalen adalah

$$U_{(A-B)} = \sqrt{U_{A-A} \times U_{B-B}} + \Delta_{A-B} \quad (6.7)$$

Contoh energi ikatan kovalen tunggal beberapa unsur diberikan pada Tabel-6.2 berikut ini.

Tabel-6.2. Energi Ikatan Kovalen Tunggal, kJ/mol. [5].

Ikatan	Energi	Ikatan	Energi	Ikatan	Energi	Ikatan	Energi
H-H	436,3	C-C	347,9	C-S	259,6	Si-F	541,4
H-F	563,4	C-H	413,7	C-F	441,3	Si-Cl	358,8
H-Cl	432,1	C-Si	290,2	C-Cl	328,7	Si-Br	289,3
H-Br	366,4	C-N	291,8	Si-O	369,3	P-Cl	331,2
H-I	299,0	C-O	351,7	Si-S	226,9	P-Br	273,8

Jika ikatan kovalen terbentuk antara dua unsur identik atau antara unsur berbeda tetapi memiliki elektronegatifitas sama, maka ikatan yang terbentuk adalah murni kovalen. Jika ikatan terbentuk antara unsur berbeda, yang salah satunya lebih elektronegatif dibanding yang lain, maka elektron akan cenderung berada dekat dengan unsur yang kurang elektronegatif. Ikatan mengandung karakter ikatan ion.

6.5. Susunan Atom Dalam Padatan

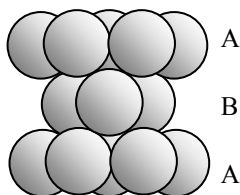
Kita menggunakan istilah *susunan atom* dan bukan *susunan molekul* walaupun atom yang kita maksudkan di sini mungkin berikatan dengan atom lain membentuk molekul.

6.5.1. Atom Dengan Ikatan Tak-Berarah

Ikatan ion, ikatan metal, dan ikatan van der Waals, merupakan ikatan tak berarah. Dalam membentuk padatan, atom-atom dengan ikatan tak berarah ini pada umumnya akan *tersusun* sedemikian rupa sehingga terjadi susunan yang rapat, sesuai dengan aturan-aturan geometris yang terkait dengan ukuran-ukuran atom yang membentuk susunan tersebut. Dengan susunan yang rapat ini, energi per satuan volume akan minimal.

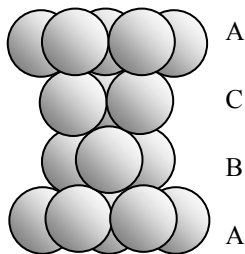
Atom Berukuran Sama Besar. Jika atom-atom berukuran sama besar kita pandang sebagai bola-bola keras (hanya sebagai pendekatan) maka pada susunan tiga dimensi yang rapat akan ada satu bola yang dikelilingi oleh 12 bola dan mereka saling bersinggungan satu sama lain. Ada dua susunan rapat di mana semua atom saling bersinggungan yaitu susunan *hexagonal close-packed* (HCP) dan susunan *face-centered cubic* (FCC), seperti terlihat pada Gb.6.8.

Susunan atom dapat kita lihat sebagai terdiri dari lapisan-lapisan barisan atom. Baik pada HCP maupun FCC, di setiap lapisan ada satu atom yang dikelilingi oleh enam atom yang saling bersinggungan. Pada HCP, di atas lapisan pertama (A) terdapat lapisan kedua (B) yang semua atomnya menyentuh atom di lapisan pertama. Di atas lapisan kedua terdapat lapisan ketiga yang susunan atomnya tepat di atas susunan atom lapisan pertama (A). Susunan lapisan HCP menjadi AB-AB-AB.....



Hexagonal Close-Packed (HCP)

Lapis A: 6 atom mengelilingi 1 atom.
Lapis B: digambar 3 atom di atas lapis A
Lapis berikutnya sama dengan lapis A



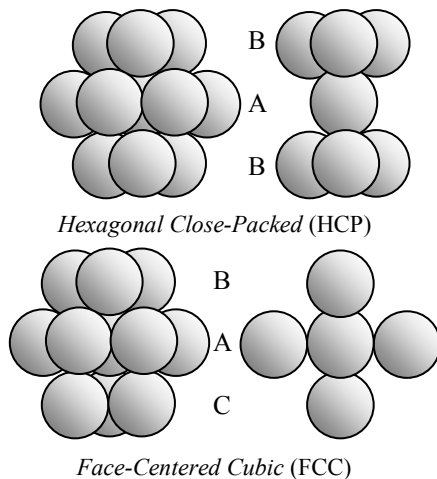
Face-Centered Cubic (FCC)

Lapis A: 6 atom mengelilingi 1 atom.
Lapis B: digambar 3 atom di atas lapis A
Lapis C: digambar 3 atom di atas lapis B
Lapis berikutnya sama dengan lapis A.

Gb. 6.8. Susunan atom pada HCP dan FCC.

Pada FCC, lapisan pertama (A) sama seperti pada HCP. Lapisan kedua (B) sama seperti pada HCP. Lapisan ketiga (C) atom-atom menyentuh atom di lapisan kedua akan tetapi pada posisi berselang-seling terhadap posisi atom di lapisan pertama (tidak tepat di atas posisi atom di lapis pertama). Lapisan keempat kembali pada susunan atom di lapisan pertama. Susunan lapisan FCC menjadi ABC-ABC-ABC.....Kadang-kadang FCC disebut juga *cubic close-packed* (CCP).

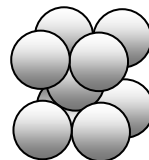
Bentuk hexagonal pada HCP maupun bentuk kubus pada FCC kurang terbayang pada Gb.6.8. Untuk menjelaskannya, Gb.6.8. kita gambar lagi dengan menempatkan lapisan A ditengah, seperti terlihat pada Gb.6.9. Dengan memperlihatkan susunan atom 3-1-3 pada HCP terlihat bahwa 7 atom tersusun dalam prisma segitiga yang akan membentuk hexagon dengan lima prisma lain pada posisi yang sesuai. Pada FCC, dengan mengambil 5 atom tersusun 1-3-1 terlihat 5 atom yang akan menempati bidang sisi kubus, empat di titik sudut kubus dan satu di tengah bidang sisi.



Gb.6.9. Pembentuk HCP dan FCC.

Dalam keadaan padat, kebanyakan metal dan gas mulia yang membeku, memiliki struktur HCP ataupun FCC. Atom sesungguhnya tidaklah bulat benar sehingga bentuk HCP bisa lebih panjang atau lebih pendek dibanding panjang sisinya.

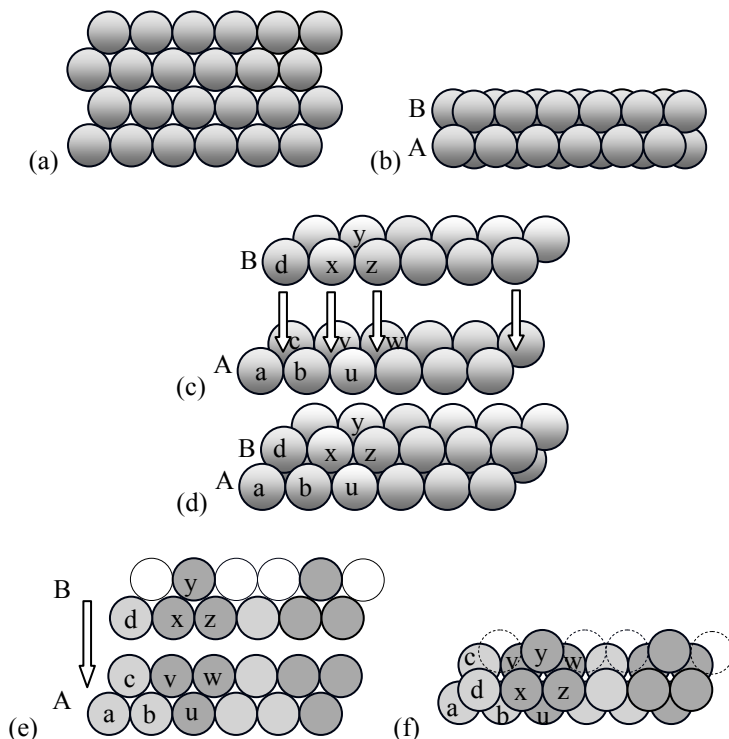
Sebagian metal yang lain tidak tersusun dalam HCP ataupun FCC melainkan tersusun dalam *body-centered cubic* (BCC), seperti terlihat pada Gb.6.10. Susunan atom yang termasuk dalam kelompok ini adalah atom alkali (Na, K, dsb.) dan metal transisi (Fe, Cr, W, dsb.). Penyebab tidak tersusunnya metal alkali



Gb.6.10. Susunan BCC

membentuk HPC atau FCC, diduga kuat adalah pengaruh energi thermal. Hal ini terlihat dari kenyataan bahwa jika mereka didinginkan sampai pada temperatur yang cukup rendah, mereka berubah dari BCC ke HCP atau BCC. Sedangkan susunan BCC pada metal transisi kemungkinan disebabkan oleh adanya kombinasi ikatan. Atom-atom dengan ikatan tak berarah mungkin saja mengandung unsur ikatan berarah (kovalen); hal demikian dapat menyebabkan tidak terbentuknya susunan HCP maupun FCC.

Cara Pandang Lain Pada Susunan Atom Yang Rapat. Kita akan meninjau susunan rapat atom-atom yang dianggap sebagai bola-bola yang sama besar.



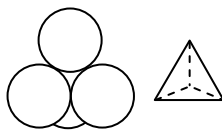
Gb.6.11. Susunan rapat bola-bola.

Susunan rapat bola-bola berdiameter sama diperoleh jika setiap bola saling bersinggungan dengan bola disampingnya. Jika kita meletakkan bola-bola di satu bidang datar maka formasi yang harus dipenuhi (jika dipandang dari atas) adalah seperti terlihat pada Gb.6.11.a. Jika satu lagi formasi yang sama disusun di atasnya, maka akan terlihat susunan seperti Gb.6.11.b. yang merupakan susunan dua lapis (dilihat dari depan).

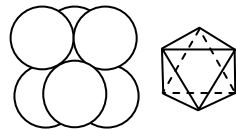
Pada Gb.6.11.c, kita menggambarkan dua baris bola dari lapisan bawah (A) dan dua baris dari lapisan atas (B). Beberapa bola ditandai dengan huruf, agar terlihat formasinya pada waktu kedua lapis itu tersusun. Susunan terlihat pada Gb.6.11.d.

Bola d berada di atas bola a-b-c dan bola x-y-z berada di atas bola u-v-w. Hal ini jelas terlihat jika dipandang dari atas seperti digambarkan pada Gb.6.11.e dan Gb.6.11.f. Bola-bola a-b-c-d membentuk formasi tetrahedron sedangkan bola-bola u-v-w-x-y-z membentuk formasi oktahedron. Hal ini harus terjadi agar seluruh bola di lapisan bawah terikutkan dalam pembentukan susunan walaupun hanya sebagian bola yang terikutkan dari lapisan atas. Bola-bola yang belum terikutkan dalam pembentukan formasi ini, digambarkan dengan warna putih pada Gb.6.11.e, sesungguhnya membentuk formasi dengan bola-bola yang berada pada deretan dan lapisan berikutnya, yang tidak digambarkan. Jadi dengan hanya mengambil dua lapis susunan dan dua baris bola yang tersusun rapat, baik tetrahedra maupun oktahedra akan terbentuk. Hal ini berarti bahwa pengisian penuh suatu ruang dengan bola-bola akan terlaksana jika baik formasi tetrahedra maupun oktahedra terbentuk; selain itu jumlah formasi tetrahedron sama dengan jumlah formasi oktahedron. Secara sendiri-sendiri mereka tidak akan mengisi penuh suatu volume.

Tetrahedron adalah prisma segitiga sama-sisi, memiliki empat sudut puncak seperti terlihat pada Gb.6.12.a; masing-masing ditempati oleh satu bola. Keempat bola saling bersinggungan satu sama lain, dengan masih menyisakan ruang sela di antara keempat bola tersebut.



(a) tetrahedron

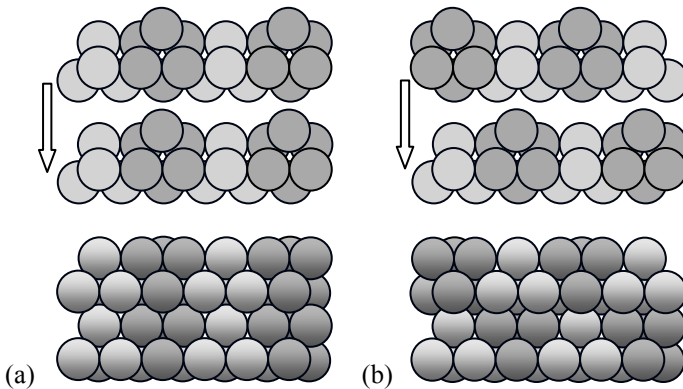


(b) oktahedron

Gb.6.12. Formasi tetrahedron dan oktahedron.

Oktahedron adalah bentuk yang memiliki enam sudut puncak seperti terlihat pada Gb.6.12.b, dan masing-masing ditempati oleh satu bola. Keenam bola saling bersinggungan satu sama lain, dengan masih menyisakan ruang sela di antara keenam bola tersebut.

Jika diatas susunan dua lapis bola yang terlihat di Gb.6.11. (d) dan (f) kita tumpukkan dua susunan yang sama, maka ada dua kemungkinan susunan formasi yang akan terjadi yaitu tetrahedron bertumpu di atas tetrahedron atau oktahedron bertumpu di atas tetrahedron. Hal ini diperlihatkan pada Gb.6.13.



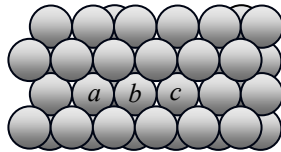
Gb.6.13. Dua kemungkinan terbentuknya susunan formasi.

Pada Gb.6.13.a, digambarkan formasi tetrahedron yang bertumpu di atas tetrahedron. Perhatikan bahwa bola sentral yang membentuk formasi tetrahedron (di lapis kedua misalnya) bersinggungan dengan tiga bola di bawahnya dan tiga bola di atasnya; posisi tiga bola yang di atas tepat di atas tiga bola yang di bawah. Inilah formasi yang telah kita kenal membentuk susunan atom HCP. Hal yang mirip terjadi pada bola-bola yang membentuk formasi oktahedron; bola-bola (pada posisi yang sesuai) pada oktahedron tumpukan atas (lapis ke-tiga dan ke-empat) tepat berada di atas bola-bola oktahedron bawah (lapis pertama dan ke-dua).

Pada Gb.6.13.b, setiap bola di lapis kedua juga bersinggungan dengan tiga bola di bawahnya dan tiga bola di atasnya; akan tetapi posisi tiga bola yang di atas tidak tepat di atas tiga bola yang di bawah melainkan

berselang-seling. Inilah formasi yang telah kita kenal membentuk susunan atom FCC.

Di antara bola-bola yang tersusun rapat terdapat ruang-sela. Ruang-sela ini dalam susunan material mungkin terisi oleh kation, mungkin terisi oleh atom asing, atau mungkin juga kosong. Formasi ruang-sela ini dijelaskan dengan Gb.6.14.



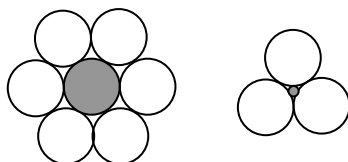
Gb.6.14. Susunan bola-bola rapat.

Pada susunan bola-bola yang rapat, tanpa mempedulikan formasi bola-bola apakah bola-bola ini membentuk formasi tetrahedron ataupun oktahedron, kita dapat memandang bahwa bola *a* membentuk tiga ruang sela dengan tiga bola di bawahnya dan satu ruang sela dengan tiga bola di atasnya. Empat ruang sela ini membentuk formasi tetrahedron dengan satu titik puncak yang berposisi di atas bidang dasarnya, yang kita sebut tetrahedron tegak. Bola *b* dapat kita pandang membentuk tiga ruang sela dengan tiga bola di atasnya dan satu ruang sela dengan tiga bola di bawahnya. Empat ruang sela ini membentuk formasi tetrahedron dengan satu titik puncak yang berposisi di bawah bidang dasarnya, yang kita sebut tetrahedron terbalik. Sementara itu bola *c* membentuk tiga ruang sela dengan tiga bola di bawahnya dan tiga ruang sela dengan tiga bola di atasnya; enam ruang sela ini membentuk formasi oktahedron.

Jadi dalam susunan bola-bola yang rapat terdapat tiga macam formasi ruang sela yaitu tetrahedron tegak, tetrahedron terbalik, dan oktahedron. Jumlah formasi yang mungkin terbentuk dari ketiga macam formasi ini adalah sama. Namun perlu diingat bahwa dalam kenyataan (susunan atom) belum tentu semua ruang sela terisi kation; jumlah ruang sela yang terisi kation ditentukan oleh ikatan kimia dari atom-atom. Dengan demikian jumlah ruang sela yang terisi kation bisa lebih kecil dari jumlah ruang sela yang tersedia.

Atom Berukuran Tak Sama Besar. Jika atom cukup jauh berbeda ukuran, seperti perbedaan ukuran antara kation dan anion, akan terjadi bentuk susunan atom yang berbeda dari atom yang berukuran sama

besar. Perpindahan elektron dari atom elektropositif ke atom elektronegatif membentuk anion dan kation yang menyebabkan anion berukuran lebih besar dari kation. Jumlah anion yang mengelilingi kation dapat dinyatakan dengan *bilangan koordinasi* yaitu bilangan yang menunjukkan jumlah anion yang mengelilingi kation. Makin besar perbedaan ukuran tersebut, makin kecil bilangan koordinasi sebagaimana terlihat secara dua dimensi pada Gb.6.15. Dalam struktur tiga dimensi, nilai bilangan koordinasi yang mungkin terjadi adalah 2, 3, 4, 6, 8, dan 12.



Gb.6.15. Gambaran dua dimensi atom-atom bersinggungan.

Perbandingan antara radius kation dan anion di mana sesuatu nilai bilangan koordinasi akan menjadikan suatu susunan stabil, dapat dihitung dengan anggapan bahwa kation dan anion berada pada jarak keseimbangannya, tidak terjadi overlap antar anion (jarak antar intinya tidak lebih kecil dari diameternya), dan setiap kation cenderung untuk dikelilingi oleh sebanyak mungkin anion. Hasil perhitungan termuat dalam Tabel-6.3. Tabel-6.4. memberikan bilangan koordinasi yang teramati dan yang dihitung pada beberapa senyawa.

Tabel-6.3. Perhitungan Teoritis Bilangan Koordinasi [2]

Bilangan Koordinasi	Rasio Radius Kation/Anion	Koordinasi
2	0 – 0,155	garis
3	0,155 – 0,225	segitiga
4	0,225 – 0,414	tetrahedron
6	0,414 – 0,732	oktahedron
8	0,732 – 1,0	kubus
12	1,0	<i>twinned cubo-octahedron</i> <i>cubo-octahedron</i>

Tabel-6.4. Bilangan Koordinasi .[2].

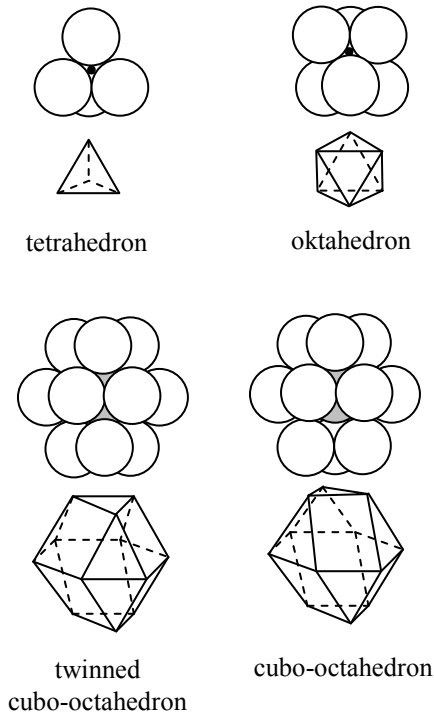
Senyawa / Metal	$r_{\text{Kation}} / r_{\text{Anion}}$	Bilangan Koordinasi	
		teramati	perhitungan
Ba ₂ O ₃	0,14	3	2
BeO	0,23	4	3 – 4
SiO ₂	0,29	4	4
NaCl	0,53	6	6
CaO	0,71	6	6
CaCl	0,93	8	8
Metal BCC, FCC, HCP	1,0	8	8 – 12

Beberapa hal yang mungkin menyebabkan perbedaan antara hasil pengamatan dan hasil perhitungan adalah gaya tolak antar anion dan bentuk atom yang tidak sepenuhnya bulat seperti bola. Jarak antar atom dalam keadaan berikatan juga tidak sama dengan dua kali jari-jari atom bebas, sebagaimana dibahas dalam Bab-5 tentang ukuran atom.

Polihedron Koordinasi. Polyhedron yang terbentuk dengan menghubungkan pusat-pusat anion yang mengelilingi kation sentral disebut *polihedron anion* atau *polihedron koordinasi*. Bentuk polihedra yang biasa dijumpai diperlihatkan pada Gb.6.16.

Polihedron koordinasi bukanlah besaran fisis tetapi hanya merupakan unit yang lebih mudah dibayangkan daripada atom. Dengan menggunakan pengertian polihedron koordinasi dapat dilakukan pembahasan mengenai *struktur lokal* material, terpisah dari struktur keseluruhan. Polihedra ini dapat dilihat sebagai sub-unit yang jika disusun akan membentuk struktur padatan tiga dimensi. Cara bagaimana mereka tersusun akan menentukan apakah material berstruktur kristal atau nonkristal dan jika kristal bentuk kristalnya akan tertentu. Tentang struktur kristal dan nonkristal akan kita pelajari di bab selanjutnya.

Suatu polihedron koordinasi dapat berperan sebagai *suatu sub-unit* dengan atom-atom yang berikatan kuat jika valensi atom sentral *lebih dari setengah* valensi total atom yang terikat padanya. Jika valensi atom sentral *sama* dengan valensi total atom yang mengelilinginya maka sub-unit itu adalah *molekul*.



Gb. 6.16. Polihedra Koordinasi.

Sifat fisis material terkait dengan struktur lokal yang dimilikinya jika ikatan dalam sekelompok atom yang membentuk struktur lokal ini lebih erat dibanding dengan ikatan antara kelompok ini dengan sekelilingnya. Titik leleh suatu material misalnya, tergantung pada kekuatan ikatan atom di struktur lokal; ia makin rendah jika polihedra sub-unit merupakan kelompok atom yang diskrit, yang terikat dengan sub-unit lain dengan ikatan sekunder yang lemah.

6.5.2. Atom Dengan Ikatan Berarah

Dari pembahasan mengenai ikatan atom kita lihat bahwa ikatan kovalen dan ikatan antar dipol permanen merupakan ikatan berarah. Dalam ikatan kovalen, arah ikatan ditentukan oleh status kuantum dari elektron yang berperan dalam terbentuknya ikatan. Berbeda dengan

atom-atom dengan ikatan tak-berarah, atom-atom dengan ikatan berarah akan tersusun sedemikian rupa sehingga arah ikatan (yang membentuk sudut-sudut tertentu) tetap terjaga.

Kita telah melihat bahwa atom H memiliki satu elektron di orbital $1s$ yang berarti memiliki simetri bola, sehingga ikatan kovalen yang terjadi pada molekul H_2 tidak memiliki arah tertentu. Jika ikatan kovalen terbentuk oleh elektron pada orbital yang tidak memiliki simetri bola maka ikatan tersebut akan memiliki arah spasial tertentu. Orbital p memiliki arah tegak lurus satu sama lain. Oleh karena itu ikatan kovalen yang terbentuk oleh elektron pada orbital ini akan memiliki *sudut ikatan* yang tidak jauh dari 90° seperti tertera pada Tabel-6.5.

Tabel-6.5. Sudut Ikatan Pada Ikatan Kovalen .[2].

unsur / senyawa	sudut	sudut ikatan [$^\circ$]
P	P-P-P	99
As	As-As-As	97
S	S-S-S	107
H_2S	H-S-H	92
H_2O	H-O-H	104

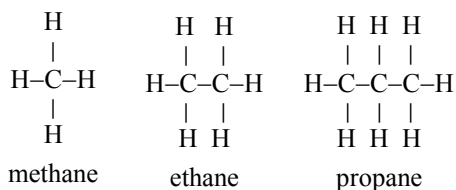
*) Unsur lain dapat dilihat pada ref. [2].

Sudut ikatan ini tidak tepat sama dengan 90° karena biasanya ikatan yang terbentuk tidaklah murni kovalen melainkan ada karakter ikatan ion. H_2O misalnya, memiliki sudut ikatan 104° . H_2S memiliki sudut ikatan 92° .

Ikatan antar unsur juga tidak tepat 90° seperti misalnya unsur P dengan sudut ikatan P-P-P sebesar 99° , unsur S dengan sudut ikatan S-S-S 107° , dan juga beberapa unsur yang lain. Hal ini kemungkinan besar disebabkan oleh terjadinya hibridisasi, sebagaimana yang terjadi pada karbon. Hibridisasi pada karbon membentuk ikatan terarah tetrahedral seperti terlihat pada Gb.6.5.

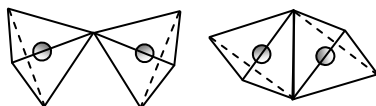
Karena ikatan kovalen adalah diskrit dalam jumlah maupun arah maka terdapat banyak kemungkinan struktur ikatan, tergantung dari ikatan mana yang digunakan oleh setiap atom. Berbagai variasi struktur ini bisa dilihat pada banyaknya variasi struktur molekul hidrokarbon

walaupun molekul hidrokarbon ini tersusun hanya dari dua macam atom saja yaitu karbon dan hidrogen. Kita ambil beberapa contoh.



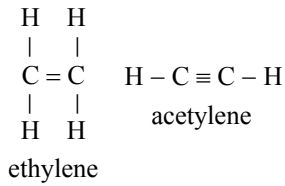
Pada methane, CH_4 , atom karbon membentuk ikatan tetrahedral dengan empat atom H. Pada ethane, C_2H_6 , dua atom karbon saling terikat dengan ikatan tunggal C-C dan masing-masing atom karbon juga mengikat tiga atom hidrogen. Pada propane, C_3H_8 , terdapat dua ikatan tunggal atom karbon C-C, satu karbon di tengah mengikat juga dua atom hidrogen sedangkan dua atom karbon di ujung masing-masing mengikat tiga atom hidrogen.

Ikatan tunggal dua atom karbon, C-C, dapat dipandang sebagai dua tetrahedra yang berhubungan sudut ke sudut. Sebagaimana kita lihat pada Gb.6.5, bentuk tetrahedra adalah bentuk piramida segitiga yang semua bidang-bidang sisinya berbentuk segitiga samasisi. Hubungan sudut ke sudut dari dua tetrahedra diperlihatkan pada Gb.6.17.



Gb.6.17. Hubungan sudut ke sudut dan sisi ke sisi

Selain terhubung sudut ke sudut, dua tetrahedra dapat terhubung sisi ke sisi; dalam hal ini dua atom karbon membentuk ikatan rangkap, $\text{C} = \text{C}$, misalnya yang terjadi pada ethylene, C_2H_4 . Dua tetrahedra juga bisa terhubung bidang ke bidang; di sini dua atom karbon membentuk ikatan rangkap tiga, seperti yang terjadi pada acetylene, C_2H_2 . Dua atom karbon yang berikatan rangkap memiliki ikatan atom lebih kuat dari pada yang berikatan tunggal; yang berikatan rangkap tiga lebih kuat dari yang berikatan rangkap dua dan jarak ikatpun makin pendek.



Pada Gb.6.17. terlihat bahwa dua tetrahedra yang terhubung sudut ke sudut masih menyisakan tiga sudut bebas di masing-masing tetrahedron. Dua tetrahedra yang terhubung sisi ke sisi menyisakan dua sudut bebas di masing-masing tetrahedron. Walaupun tidak digambarkan, kita dapat mengerti bahwa dua tetrahedra yang terhubung bidang ke bidang masih akan menyisakan satu sudut bebas di masing-masing tetrahedron. Sudut-sudut bebas inilah yang ditempati atom H pada struktur hidrokarbon.

BAB 7

Kristal dan Nonkristal

Penjelasan mengenai struktur padatan dapat dilihat dalam buku William G. Moffatt dan buku Zbigniew D Jastrzebski.[2,5]. Di bab ini kita akan melihat struktur kristal dan nonkristal, sebatas pada bentuk-bentuk, macam, dan ketidak-sempurnaan kristal, tanpa terlalu jauh mempelajari kristalografi. Demikian pula halnya dengan struktur nonkristal; kita hanya akan melihat bentuk susunan dan macam-macamnya.

7.1. Struktur Kristal

Kristal merupakan susunan atom-atom yang teratur dalam ruang tiga dimensi. Keteraturan susunan tersebut terjadi karena harus terpenuhinya kondisi geometris, ketentuan ikatan atom, serta susunan yang rapat. Walaupun tidak mudah untuk menyatakan bagaimana atom tersusun dalam padatan, namun ada hal-hal yang bisa menjadi faktor penting yang menentukan terbentuknya polihedra koordinasi susunan atom-atom. Secara ideal, susunan polihedra koordinasi paling stabil adalah yang memungkinkan terjadinya energi per satuan volume yang minimum. Keadaan tersebut dicapai jika:

- (1) kenetralan listrik terpenuhi,
- (2) ikatan kovalen yang diskrit dan terarah terpenuhi,
- (3) gaya tolak ion-ion menjadi minimal,
- (4) susunan atom serapat mungkin.

7.1.2. Kisi Ruang Bravais

Kisi ruang (*space lattice*) adalah susunan titik-titik dalam ruang tiga dimensi di mana setiap titik memiliki lingkungan yang serupa. Titik dengan lingkungan yang serupa itu disebut *simpul kisi* (*lattice points*). Simpul kisi dapat disusun hanya dalam 14 susunan yang berbeda, yang disebut *kisi-kisi Bravais*.

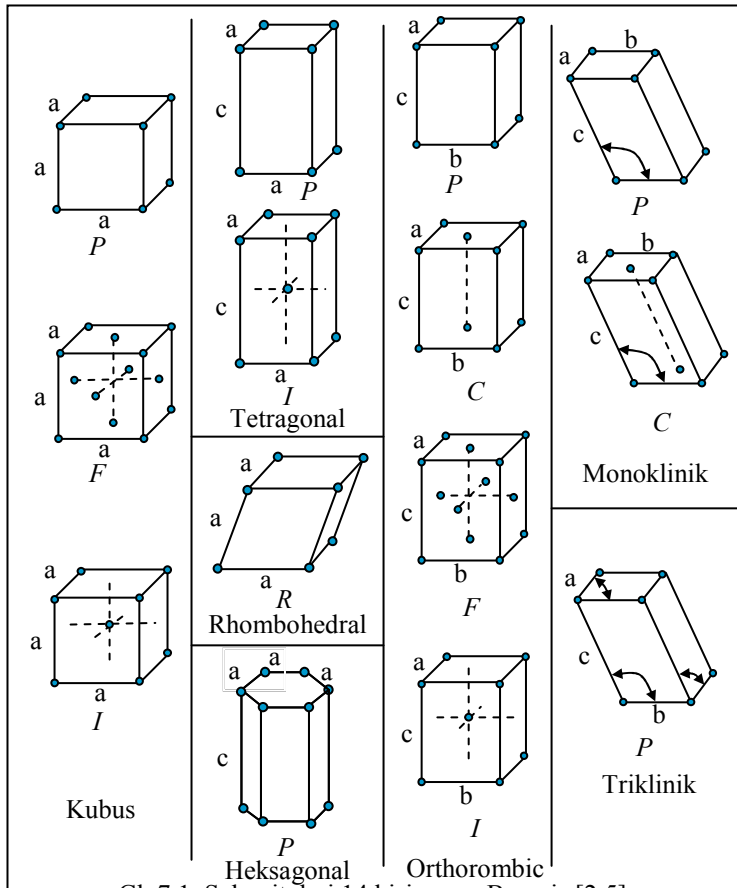
Jika atom-atom dalam kristal membentuk susunan teratur yang berulang maka atom-atom dalam kristal haruslah tersusun dalam salah satu dari 14 bentuk kisi-kisi tersebut. Perlu dicatat bahwa setiap simpul kisi bisa ditempati oleh lebih dari satu atom, dan atom atau

kelompok atom yang menempati tiap-tiap simpul kisi haruslah identik dan memiliki orientasi sama sesuai dengan pengertian simpul kisi.

Karena kristal yang sempurna merupakan susunan atom secara teratur dalam kisi ruang, maka susunan atom tersebut dapat dinyatakan secara lengkap dengan menyatakan posisi atom dalam suatu kesatuan yang berulang. Kesatuan yang berulang itu disebut *sel unit (unit cell)*. Rusuk dari suatu sel unit dalam struktur kristal haruslah merupakan translasi kisi, yaitu vektor yang menghubungkan dua simpul kisi. Jika sel unit disusun bersentuhan antar bidang sisi, mereka akan mengisi ruangan tanpa meninggalkan ruang kosong dan membentuk kisi ruang. Satu kisi ruang yang sama mungkin bisa dibangun dari sel unit yang berbeda; akan tetapi yang disebut sel unit dipilih yang memiliki geometri sederhana dan mengandung hanya sejumlah kecil simpul kisi. Sel unit dari 14 kisi Bravais diperlihatkan pada Gb.7.1.

Jika kita pilih tiga rusuk non-paralel pada suatu sel sedemikian rupa sehingga simpul kisi hanya terletak pada sudut-sudut sel, sel itu disebut *sel sederhana* atau *sel primitif*. Pada Gb.7.1. sel primitif diberi tanda huruf *P*. Sel primitif hanya berisi satu simpul kisi; jika kita lakukan translasi sepanjang rusuknya, simpul kisi yang semula ada pada sel menjadi tidak lagi berada pada sel tersebut. Sel dengan simpul kisi yang terletak pada pusat dua bidang sisi yang paralel diberi tanda *C (center)*; sel dengan simpul kisi di pusat setiap bidang kisi diberi tanda *F (face)*; sel dengan simpul kisi di pusat bagian dalam sel unit ditandai dengan huruf *I*. Huruf *R* menunjuk pada sel primitif rhombohedral.

Sel unit yang paling sederhana adalah kubus yang semua rusuk dan sudutnya sama yaitu, $a = a = a, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ada tiga variasi pada kubus ini yaitu kubus sederhana (*primitive*), *face centered cubic*, dan *body centered cubic*. Jika salah satu rusuk tidak sama dengan dua rusuk yang lain tetapi sudut tetap sama 90° , kita dapatkan bentuk tetragonal, $a = a = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; ada dua variasi seperti terlihat pada Gb.7.1. Jika rusuk-rusuk tidak sama tetapi sudut tetap sama 90° kita dapatkan bentuk orthorombic dengan 4 variasi. Selanjutnya lihat Gb.7.1.



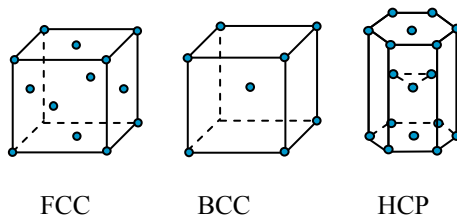
Gb.7.1. Sel unit dari 14 kisi ruang Bravais.[2,5].

7.1.3. Kristal Unsur

Untuk unsur, dua dari empat keadaan yang harus dipenuhi untuk terbentuknya struktur kristal sebagaimana disebutkan pada sub-bab 7.1, telah terpenuhi yaitu kenetralan listrik dan gaya tolak antar ion yang minimal. Dua keadaan lagi yang harus dipenuhi adalah ikatan kovalen yang diskrit dan terjadinya susunan yang rapat.

Unsur grup VIII dan Metal. Gas mulia, Ne dengan konfigurasi ($[\text{He}] 2s^2 2p^6$), dan Ar ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$), serta Kr ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$), memiliki delapan elektron di kulit terluarnya. Konfigurasi ini sangat mantap. Oleh karena itu mereka tidak membentuk ikatan dengan sesama atom atau dengan kata lain atom-atom ini merupakan atom bebas. Dalam membentuk padatan (membeku) atom-atom gas mulia tersusun dalam susunan yang rapat.

Selain gas mulia, atom metal juga membentuk susunan rapat dalam padatan. Hal ini disebabkan karena ikatan metal merupakan ikatan tak berarah sehingga terjadinya susunan yang rapat sangat dimungkinkan. Tiga sel satuan yang paling banyak dijumpai pada metal dan gas mulia dalam keadaan beku adalah FCC, HCP, dan BCC yang diperlihatkan pada Gb.7.2.

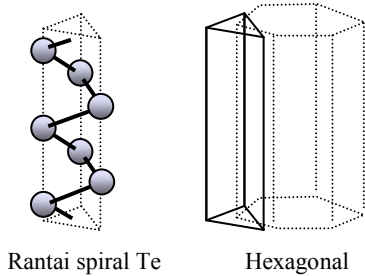


Gb.7.2. Sel unit FCC, BCC, dan HCP.

Unsur grup VII. Atom Cl ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$), Br ($[\text{Ar}] 4s^2 4p^5$), J ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$), memuat 7 elektron di kulit terluarnya (tingkat energi terluar). Oleh karena itu pada umumnya mereka berikatan dengan hanya 1 atom dari elemen yang sama membentuk molekul diatomik (Cl_2 , Br_2 , J_2); dengan ikatan ini masing-masing atom akan memiliki konfigurasi gas mulia, yaitu delapan elektron di kulit terluar. Molekul-molekul diatomik tersebut berikatan satu dengan yang lain melalui ikatan sekunder yang lemah, membentuk kristal. Karena ikatan antar molekul yang lemah ini maka titik-leleh mereka rendah.

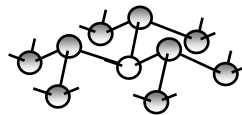
Unsur grup VI. Atom S ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$), Se ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$), Te ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$), memiliki 6 elektron di kulit terluarnya. Setiap atom akan mengikat dua atom lain untuk memenuhi konfigurasi gas mulia dengan delapan elektron di kulit terluar masing-masing atom. Ikatan semacam ini dapat dipenuhi dengan membentuk molekul rantai spiral atau cincin di mana setiap atom berikatan dengan dua atom yang lain dengan sudut ikatan tertentu. Molekul rantai spiral atau cincin ini berikatan satu sama lain dengan ikatan sekunder yang lemah

membentuk kristal. Contoh ikatan telurium yang membentuk spiral diberikan pada Gb.7.3. Satu rantaian spiral ikatan Te bergabung dengan spiral Te yang lain membentuk kristal hexagonal.



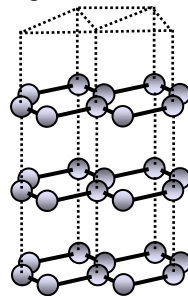
Gb.7.3. Rantai spiral Te membentuk kristal hexagonal.[2].

Unsur Grup V. Atom P ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$), As ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$), Sb ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$), dan Bi ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$) memiliki 5 elektron di kulit terluarnya dan setiap atom akan berikatan dengan tiga atom lain dengan sudut ikatan tertentu. Atom-atom berikatan membentuk lapisan bergelombang dan lapisan-lapisan ini berikatan satu dengan lainnya melalui ikatan yang lemah. Contoh salah satu lapisan dari kristal As diperlihatkan pada Gb.7.4.



Gb.7.4. Salah satu lapisan kristal As.

Unsur Grup IV. Pada Grup IV hanya unsur ringan yang membentuk kristal dimana semua ikatan yang menyatukan kristal adalah kovalen. Ikatan ini merupakan hasil dari orbital hibrida sp^3 tetrahedral dan membentuk kristal kubik pada C (intan), Si, Ge, Sn. Sebagian dari unsur grup ini dapat pula membentuk struktur dengan ikatan bukan kovalen, seperti pada grafit. Atom-atom pada grafit terikat secara kovalen heksagonal membentuk bidang datar yang terikat dengan bidang yang lain melalui ikatan yang lemah. (Gb.7.5.). Ikatan kovalen terjadi antar orbital sp^2 sedangkan ikatan antar bidang lebih bersifat ikatan metal. Oleh karena itu grafit lebih mudah mengalirkan arus listrik dan panas pada arah sejajar dengan bidang ini dibandingkan dengan arah tegak lurus.



Gb.7.5. Kristal grafit

7.1.4. Kristal Ionik

Walau sangat jarang ditemui kristal yang 100% ionik, namun beberapa kristal memiliki ikatan ionik yang sangat dominan sehingga dapat disebut sebagai kristal ionik. Contoh: NaCl, MgO, SiO₂, LiF. Dalam kristal ionik, polihedra anion (polihedra koordinasi) tersusun sedemikian rupa sehingga tercapai kenetralan listrik dan energi ikat per satuan volume menjadi minimum, seimbang dengan terjadinya gaya tolak antar muatan yang sejenis. Gaya tolak yang terbesar terjadi antar kation karena muatan listriknya terkonsentrasi dalam volume yang kecil; oleh karena itu polihedra koordinasi harus tersusun sedemikian rupa sehingga kation saling berjauhan. Jika polihedra koordinasi berdimensi kecil sedangkan anion mengelilingi kation yang bermuatan besar, maka polihedra haruslah terhubung sudut ke sudut agar kation saling berjauhan; hubungan sisi ke sisi sulit diharapkan apalagi hubungan bidang ke bidang.

Jika bilangan koordinasi besar dan muatan kation kecil, atom-atom bisa tersusun lebih rapat yang berarti hubungan sisi ke sisi bahkan bidang ke bidang antar polihedron koordinasi bisa terjadi, tanpa menyebabkan jarak antar kation terlalu dekat. Kation membentuk polihedra koordinasi kation yang berbentuk oktahedron, tetrahedron tegak, ataupun tetrahedron terbalik. Pada kristal dengan karakter ionik yang sangat dominan, posisi kation yang menempati sebagian dari ruang sela yang tersedia adalah sedemikian rupa sehingga jarak antar kation rata-rata menjadi maksimal. Pada kristal yang tidak murni ionik, posisi ion ditentukan juga oleh adanya ikatan kovalen atau metal.

7.1.5. Kristal Molekul

Jika dua atau lebih atom terikat dengan ikatan primer, baik berupa ikatan ion ataupun ikatan kovalen, mereka merupakan molekul yang diskrit. Dalam membentuk struktur kristal, ikatan yang terjadi antar molekul sub-unit ini berupa ikatan yang kurang kuat. Kristal yang terbentuk pada situasi ini adalah kristal molekul, yang sangat berbeda dari kristal unsur dan kristal ionik.

Pada es (H₂O), ikatan primernya adalah ikatan kovalen dan ikatan sekunder antar sub-unit adalah ikatan dipole yang lemah. Atom O ([He] 2s² 2p⁴) memiliki enam elektron di kulit terluar dan akan mengikat dua atom H (1s¹). Oleh karena itu molekul air terdiri dari

satu atom oksigen dengan dua ikatan kovalen yang dipenuhi oleh dua atom hidrogen dengan sudut antara dua atom hidrogen adalah 104° . Dalam bentuk kristal, atom-atom hidrogen mengikat molekul-molekul air dengan ikatan ionik atau ikatan dipole hidrogen.

7.1.6. Ketidak-Sempurnaan Kristal

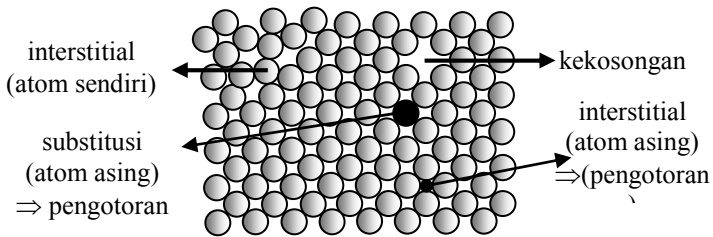
Dalam kenyataan, kristal tidaklah selalu merupakan susunan atom-atom identik yang tersusun secara berulang di seluruh volumenya. Kristal biasanya mengandung ketidak-sempurnaan, yang kebanyakan terjadi pada kisi-kisi kristalnya. Karena kisi-kisi kristal merupakan suatu konsep geometris, maka ketidak-sempurnaan kristal juga diklasifikasikan secara geometris. Kita mengenal ketidak-sempurnaan berdimensi nol (ketidak-sempurnaan titik), ketidak-sempurnaan berdimensi satu (ketidak-sempurnaan garis), ketidak-sempurnaan berdimensi dua (ketidak-sempurnaan bidang). Selain itu terjadi pula ketidak-sempurnaan volume dan juga ketidak-sempurnaan pada struktur elektronik.

Ketidak sempurnaan titik. Ketidak-sempurnaan titik terjadi karena beberapa sebab, seperti ketiadaan atom matriks (yaitu atom yang seharusnya ada pada suatu posisi dalam kristal yang sempurna), hadirnya atom asing, atau atom matriks yang berada pada posisi yang tidak semestinya. Ketidak-sempurnaan yang umum terjadi pada kristal unsur murni adalah seperti digambarkan pada Gb.7.6.

Kekosongan: tidak ada atom pada tempat yang seharusnya terisi.

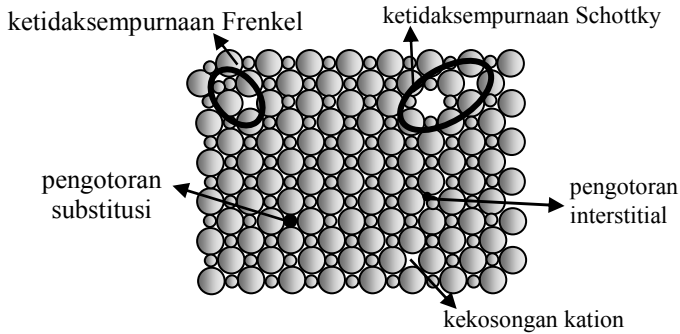
Interstitial: atom dari unsur yang sama (unsur sendiri) berada di antara atom matriks yang seharusnya tidak terisi atom, atau atom asing yang menempati tempat tersebut (pengotoran).

Substitusi: atom asing menempati tempat yang seharusnya ditempati oleh unsur sendiri (pengotoran).



Gb.7.6. Ketidak sempurnaan titik.

Selain ketidak-sempurnaan tersebut di atas, dalam kristal ionik terdapat ketidak-sempurnaan Frenkel dan Schotky seperti digambarkan pada Gb.7.7.



Gb.7.7. Ketidak-sempurnaan titik pada kristal ionik.

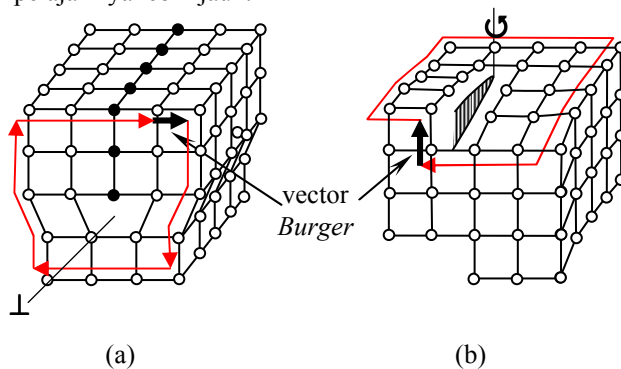
Dalam kristal ionik, kation dapat meninggalkan tempat di mana seharusnya ia berada dan masuk ke tempat di antara anion; pasangan tempat kosong yang ditinggalkan dan kation yang meninggalkannya disebut ketidak-sempurnaan *Frenkel*. Jika kekosongan kation berpasangan dengan kekosongan anion, pasangan ini disebut ketidak-sempurnaan *Schotky*. Ketidak-sempurnaan *Schotky* lebih umum terjadi dibandingkan dengan ketidak-sempurnaan *Frenkel*. Ketidak-sempurnaan kristal juga bisa terjadi pada tingkat atom, yaitu apabila elektron dalam atom berpindah pada tingkat energi yang lebih tinggi (karena mendapat tambahan energi dari luar); ketidak-sempurnaan yang terakhir ini bukan bersifat geometris.

Dislokasi. Kita hanya akan melihat secara geometris mengenai dislokasi ini. Dislokasi merupakan ketidak-sempurnaan kristal karena penempatan atom yang tidak pada tempat yang semestinya. Gb.7.8. memperlihatkan dua macam dislokasi.

Dislokasi tipe (a) disebut dislokasi sisi (*edge dislocation*) yang memperlihatkan satu bidang susunan atom yang terputus di satu sisi, yang “terselip” di antara dua bidang yang lain. Dislokasi tipe (b) disebut dislokasi puntiran (*screw dislocation*).

Dislokasi dinyatakan dengan vektor *Burger* yang menggambarkan baik besar maupun arah dislokasi. Suatu untai atom ke atom mengelilingi sumbu dislokasi akan terputus oleh vektor *Burger*.

Hal ini diperlihatkan pada Gb.7.8 namun kita tidak mempelajarinya lebih jauh.



Gb.7.8. Dislokasi.[8].

7.2. Struktur Nonkristal

Pada susunan nonkristal, energi per satuan volume tidaklah serendah pada susunan kristal. Namun demikian struktur nonkristal dapat dengan mudah terbentuk, dan ia juga stabil. Struktur nonkristal tidaklah seratus persen tidak teratur. Atom-atom dari padatan ini masih menunjukkan keteraturan susunan dalam skala sub-unit. Akan tetapi susunan antar sub-unit terjadi secara tak beraturan.

Melihat strukturnya, material nonkristal dapat dikelompokkan menjadi dua kelompok utama, yaitu:

- struktur yang terbangun dari molekul berbentuk rantai panjang;
- struktur yang terbangun dari jaringan tiga dimensi;

Molekul berbentuk rantai panjang akan mudah saling berbelit dan membentuk material nonkristal walaupun bagian-bagian tertentu dari rantai panjang ini dapat tersusun sejajar membentuk susunan teratur. Pada fasa cair mobilitas sangat rendah sehingga sekali material ini menjadi dingin, strukturnya akan tetap nonkristal, sebab untuk membentuk struktur kristal diperlukan mobilitas atom yang cukup agar penyusunan atau pengaturan kembali dapat terjadi.

Jaringan tiga dimensi terbentuk bila sub-unit berupa polihedra koordinasi yang saling berikatan sudut. Ikatan antar polihedron merupakan ikatan diskrit dengan karakter kovalen yang dominan dan

rantainya ini cukup fleksible sehingga mudah saling berbelit satu sama lain. Hanya sedikit polihedra dari rantainya ini yang dapat tersusun secara teratur membentuk kristal; kebanyakan mereka tersusun secara tidak teratur sehingga material yang terbentuk merupakan material nonkristal.

7.2.1. Perilaku Umum Material Nonkristal

Struktur nonkristal bisa juga terbentuk dari kombinasi kedua struktur utama tersebut di atas. Mereka bisa terbangun dari unsur ataupun senyawa (kompon). Walaupun terdapat perbedaan-perbedaan, pada umumnya material nonkristal menunjukkan perilaku yang mirip, seperti: tidak memiliki titik leleh tertentu melainkan menjadi lunak bila temperatur ditingkatkan dan mengeras secara berangsur-angsur jika didinginkan; sifat fisik dan mekanis juga mirip jika diukur pada temperatur yang sebanding dengan energi ikat yang dimiliki.

Semua material nonkristal memiliki karakter umum yaitu bahwa setiap sub-unit pada fasa cair sangat mudah saling berbelit; dan sekali hal ini terjadi hampir tidak mungkin untuk diuraikan kembali. Walaupun cara terjadinya belitan antar sub-unit tersebut bisa berbeda-beda, namun pada dasarnya dapat dikelompokkan menjadi dua kelompok sebagaimana telah disebutkan di atas.

Pengaruh Temperatur. Struktur dan ikatan yang mirip antara berbagai material nonkristal, menyebabkan mereka memiliki perilaku yang hampir sama terhadap perubahan temperatur. Material nonkristal tidak memiliki titik beku tertentu. Mereka menunjukkan viskositas yang berangsur berubah dalam selang temperatur tertentu. Hal ini dapat dipandang sebagai proses pembekuan yang berlangsung secara bertahap karena setiap sub-unit memiliki lingkungan berbeda dan energi ikat yang berbeda pula. Pembentukan fasa padat akan dimulai dari sub-unit yang memiliki energi ikat terendah, yang kemudian disusul oleh yang memiliki energi ikat yang lebih tinggi, seiring dengan menurunnya temperatur. Oleh karena itu terdapat selang temperatur dimana proses pembentukan struktur padat itu terjadi.

Temperatur pertengahan dalam selang transisi proses pembentukan struktur padat disebut *temperatur transisi gelas* (*glass transition temperature*), T_p . Di bawah temperatur ini material akan menjadi *regas* seperti gelas, dan pada temperatur yang lebih tinggi ia

cenderung untuk meleleh seperti cairan yang memiliki viskositas tinggi.

Transparansi. Banyak material nonkristal transparan, baik pada keadaan cair maupun padat. Sifat ini muncul karena tak ada unsur asing dalam material ini, tak ada *hole*, tak ada permukaan internal yang akan merefleksikan gelombang elektromagnet, tidak ada elektron-bebas yang akan menyerap energi.

7.2.2. Material Nonkristal Dari Unsur

Pada temperatur kamar, hanya *sulfur* dan *selenium* yang dapat membentuk material nonkristal. Kedua unsur ini adalah dari grup-6 pada tabel periodik (nomer atom 16 dan 34); mereka mempunyai dua elektron valensi. Ikatan antar atom terutama adalah kovalen dengan *overlapping* orbital *p*. Ikatan ini membentuk rantai panjang, yang dalam keadaan cair akan saling berbelit, dan jika didinginkan dengan cepat akan membentuk material nonkristal.

Unsur grup-6 yang lain seperti *tellurium* dan *polonium* (nomer atom 52 dan 84) tidak membentuk material nonkristal pada temperatur kamar. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh terjadinya ikatan yang kurang berarah dan kurang diskrit mengingat bahwa elektron valensi kurang erat terikat pada atom; atom dan molekul lebih mudah bergerak. Secara umum, jika ikatan atom makin lemah, atom makin mudah bergerak, pembentukan struktur kristal akan lebih mudah terjadi dan sulit terbentuk struktur gelas yang nonkristal.

7.2.3. Molekul Rantai Panjang - Organik

Material dengan molekul rantai panjang disebut *polimer* (kadang-kadang disebut *resin* atau *plastik*). Struktur nonkristal relatif mudah terbentuk karena molekul rantai panjang yang fleksibel ini mudah berbelit satu sama lain. Molekul rantai panjang ini kebanyakan jenuh, dan sering mengikat gugus atom pada sisinya dan oleh karenanya jarang terjadi susunan yang rapat; dan hal ini memudahkan terbentuknya struktur nonkristal. Beberapa faktor yang mendorong terbentuknya struktur nonkristal adalah:

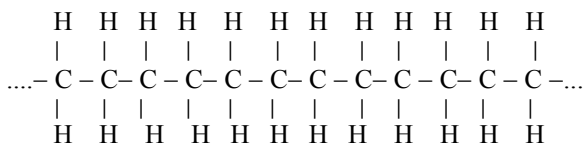
- a) molekul rantai yang panjang dan bercabang;
- b) kelompok atom yang terikat secara tak beraturan sepanjang sisi molekul;

- c) rantaian panjang yang merupakan kombinasi dari dua atau lebih polimer, yang disebut *kopolimer*;
- d) adanya unsur *aditif*, yang akan memisahkan satu rantaian dari rantaian yang lain; unsur aditif ini biasa disebut *plasticizer*.

Kita ambil contoh senyawa hidrokarbon ethylene dengan rumus molekul C_2H_4 ; molekul ini mempunyai ikatan double antara dua atom karbon dan masing-masing atom karbon mengikat dua atom hidrogen.

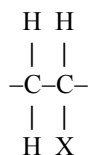


Ikatan double dua atom C pada ethylene dapat terbuka untuk membentuk ikatan dengan atom C lain yang juga memiliki ikatan double yang terbuka. Dengan cara ini terbentuklah rantaian panjang polyethylene:

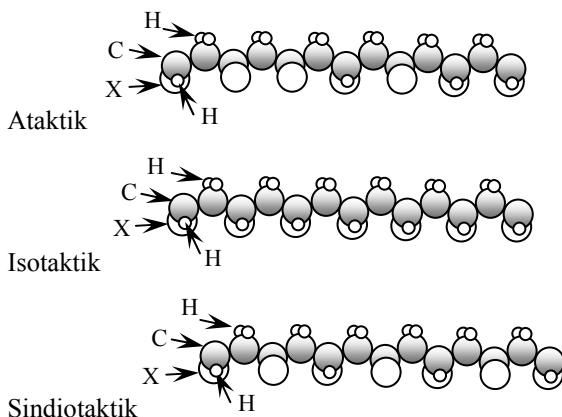


Polyethylene bisa dipandang sebagai rantaian panjang *paraffin*, yang merupakan senyawa hidrokarbon dengan rumus molekul C_nH_{2n+1} dengan berat molekul sekitar seribu; paraffin ini membentuk kristal. Dalam struktur ini polyethylene disebut *linear polyethylene* yang juga membentuk kristal (walaupun tidak sempurna paraffin).

Keadaan jauh berbeda jika molekul polyethylene bercabang. Makin bercabang, polyethylene makin nonkristal. Pengaruh adanya cabang ini bisa dilihat pada *vinyl polymer*, yaitu polymer dengan unit berulang C_2H_3X . Cabang X ini bisa berupa gugus atom yang menempati posisi di mana atom H seharusnya berada. Ada tiga kemungkinan cara tersusunnya cabang ini yang diperlihatkan pada Gb.7.9, yaitu



- (a) ataktik (*atactic*), atau acak;
- (b) isotaktik (*isotactic*), semua cabang berada di salah satu sisi rantai;
- (c) sindiotaktik (*syndiotactic*), cabang-cabang secara teratur bergantian dari satu sisi ke sisi yang lain.



Gb.7.9. Susunan ataktik, isotaktik, sindiotaktik.

Jika gugus cabang tersebut kecil, seperti misalnya pada *polyvinyl alcohol* di mana $X = OH$, dan rantaian linier, maka polimer ini dengan mudah membentuk kristal. Akan tetapi jika gugus cabang ini besar, polimer akan berbentuk nonkristal seperti pada *polyvinyl chloride*, di mana $X = Cl$; juga pada *polystyrene*, di mana $X = \text{benzena}$ yang secara acak terdistribusi sepanjang rantaian (*atactic*). Polimer *isotactic* dan *syndiotactic* biasanya membentuk kristal, bahkan jika cabang cukup besar.

Kopolimerisasi atau pembentukan kopolimer, selalu menyebabkan ketidak-teraturan dan oleh karena itu mendorong terbentuknya struktur nonkristal. Berikut ini beberapa cara tersusunnya kopolimer.

- (a) dua macam polimer tersusun secara acak sepanjang rantai seperti gambar berikut. (Bola-bola menunjukkan unit polimer dan bukan mewakili atom tertentu).



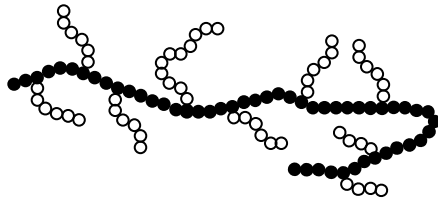
- (b) susunan berselang-seling secara teratur;



- (c) susunan kopolimer secara *blok*;

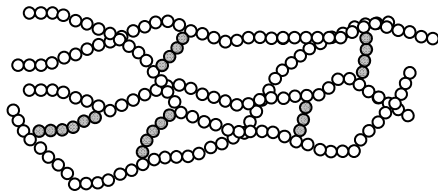


(d) salah satu macam polimer menjadi cabang rantai macam polimer yang lain.

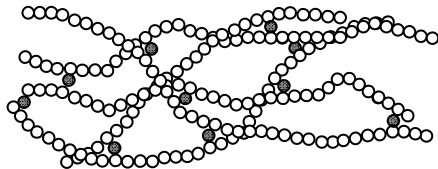


Plasticizer. Penambahan *plasticizer* mencegah terjadinya kristalisasi karena *plasticizer* membuat rantai saling terpisah. Kelemahan *plasticizer* adalah bahwa ia memiliki berat atom yang terlalu kecil sehingga ada tendensi untuk berdifusi dalam padatan dan menguap; hal ini mengakibatkan padatan kehilangan sifat plastisnya dan timbul retak-retak dengan berjalannya waktu.

Cross-Linking. *Cross-linking* merupakan ikatan antar rantai panjang yang terjadi di berbagai titik, dan ikatan ini merupakan ikatan primer. *Cross-link* bisa terbentuk oleh segmen kecil dari rantai seperti berikut:



Cross-link bisa juga terbentuk oleh atom atau molekul asing.



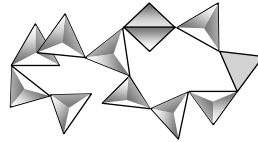
7.2.4. Jaringan Tiga Dimensi - Anorganik

Material nonkristal dengan susunan berbentuk jaringan tiga dimensi yang paling banyak ditemui adalah gelas anorganik, berupa oksida. Seperti halnya pada polimer molekul rantai panjang, susunan yang longgar pada jaringan tiga dimensi juga cenderung membentuk struktur nonkristal. Pada oksida, gaya saling tolak antar kation menjadi kuat jika polihedra koordinasi menempati volume yang kecil

dan muatan pada kation besar. Suatu senyawa anorganik cenderung membentuk struktur nonkristal jika:

- setiap anion terikat pada hanya dua kation;
- tidak lebih dari empat anion mengelilingi satu kation;
- polihedra anion berhubungan sudut ke sudut, tidak sisi ke sisi dan tidak pula bidang ke bidang;
- senyawa memiliki sejumlah besar atom penyusun yang terdistribusi secara tak menentu di seluruh jaringan.

Jika muatan kation besar, seperti misalnya silika Si^{+4} , dengan polihedron anion yang kecil, maka struktur nonkristal mudah sekali terbentuk. Kebanyakan gelas anorganik berbahan dasar silika, SiO_2 , dengan sub-unit berbentuk tetrahedra yang pada gelas silika murni terhubung sudut ke sudut seperti digambarkan pada Gb.7.11.



Gb.7.11. Skema struktur gelas silika.

Penambahan oksida alkali pada struktur yang demikian ini dapat memutus rantai tetrahedra; atom oksigen dari oksida ini menyelip pada titik dimana dua tetrahedra terhubung dan memutus hubungan tersebut sehingga masing-masing tetrahedron mempunyai satu sudut bebas. Terputusnya hubungan antar tetrahedra dapat menyebabkan turunnya viskositas, sehingga gelas lebih mudah dibentuk.

7.3. Struktur Padatan

Dalam dua sub-bab di atas, kita mengenal struktur padatan dilihat dalam skala atom atau molekul yaitu padatan kristal dan nonkristal. Sesungguhnya kebanyakan padatan memiliki detail struktur yang lebih besar dari skala atom ataupun molekul, yang terbangun dari kelompok-kelompok kristal ataupun nonkristal tersebut. Ada banyak cara bagaimana *kelompok* kristal ataupun nonkristal ini tersusun. Kelompok-kelompok ini dengan jelas dapat dibedakan antara satu dengan lainnya dan disebut *fasa*; bidang batas antara mereka disebut *batas fasa*. Secara formal, fasa adalah daerah dari suatu padatan yang secara fisis dapat dibedakan dari daerah yang lain dalam padatan tersebut. Pada dasarnya berbagai fasa yang hadir dalam suatu padatan dapat dipisahkan secara mekanis.

Dalam satu unit kristal jarak antara atom dengan atom hanya beberapa angstrom. Jika unit-unit kristal tersusun *secara homogen* membentuk padatan maka padatan yang terbentuk memiliki bangun yang sama dengan bangun unit kristal yang membentuknya namun dengan ukuran yang jauh lebih besar, dan disebut sebagai kristal tunggal; *padatan* ini merupakan padatan *satu fasa*. Pada umumnya susunan kristal dalam padatan satu fasa tidaklah homogen. Dislokasi dan perbedaan orientasi terjadi antara kristal-kristal. Padatan jenis ini merupakan padatan polikristal, walaupun tetap merupakan padatan satu fasa. Kristal-kristal yang membentuk padatan ini biasa di sebut *grain*, dan batas antara grain disebut *batas grain*. Pada padatan nonkristal sulit mengenali adanya struktur teratur dalam skala lebih besar dari beberapa kali jarak atom. Oleh karena itu kebanyakan padatan nonkristal merupakan padatan satu fasa.

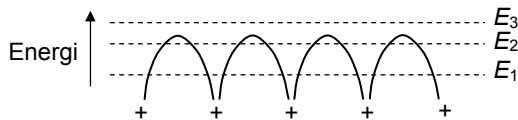
Padatan dapat tersusun dari dua fasa atau lebih. Padatan demikian disebut sebagai padatan *multifasa*. Padatan multifasa bisa terdiri hanya dari satu komponen (komponen tunggal) atau lebih (multikomponen). Tentang padatan ini akan kita bahas lebih lanjut di Bab-13.

BAB 8

Teori Pita Energi dan Teori Zona Tentang Padatan

Setelah mempelajari bagaimana atom tersusun membentuk padatan, dalam bab ini kita akan mempelajari elektron dalam padatan. Dalam padatan dengan struktur kristal, terjadi sumur potensial di sekitar ion, yang berulang secara periodik, seperti digambarkan secara dua dimensi pada Gb.8.1. Gambar ini hanya memperlihatkan keadaan di bagian dalam material dan tidak memperhatikan bagaimana bentuk dinding potensial di permukaan. Mencari fungsi gelombang dengan persamaan Schrödinger pada sumur potensial periodik ini tentulah amat rumit. Namun kita tidak kembali ke persamaan Schrödinger; kita cukup melakukan penilaian secara kualitatif tentang elektron-elektron dalam padatan ini, berdasarkan pengertian-pengertian yang telah kita peroleh pada struktur sumur potensial yang lebih sederhana di bab-bab sebelumnya.

Pada Gb.8.1. elektron dengan energi E_1 terjebak di dalam sumur potensial; ia terikat kuat oleh inti atom dan sulit untuk berpindah ke sumur potensial di sebelahnya karena ia menghadapi dinding sumur potensial yang tinggi; terobosan melalui mekanisme *tunneling* juga sulit terjadi jika dinding potensial cukup tebal.

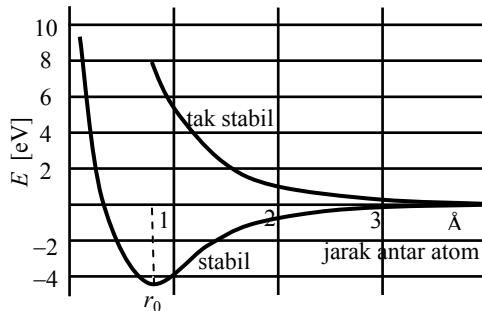


Gb.8.1. Sumur potensial periodik.

Elektron dengan energi E_2 lebih longgar terikat pada inti atom; penambahan energi yang tidak terlalu besar cukup untuk digunakan melewati dinding potensial dan berpindah ke sumur potensial di sebelahnya. Sementara itu elektron dengan energi E_3 tidak terikat oleh sesuatu inti atom; ia dapat bergerak hampir bebas dalam material dan secara kolektif menentukan sifat material, misalnya konduktivitas listrik dan konduktivitas thermal. Elektron ini pula yang secara kolektif berperan mengikat ion-ion yang membentuk struktur kristal.

8.1. Teori Pita Energi

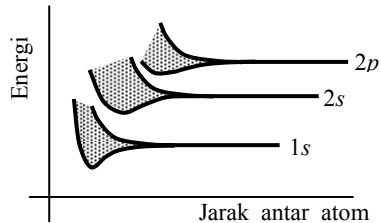
Dalam pembahasan mengenai ikatan atom kita telah melihat bahwa tingkat energi dua atom yang berdekatan akan terpecah menjadi dua, sebagaimana diperlihatkan oleh Gb.8.2. Satu kurva akan diikuti oleh terbentuknya ikatan stabil dan satu kurva lagi menggambarkan situasi yang tidak memungkinkan tercapainya ikatan stabil; dalam hal terakhir ini kedua elektron yang seharusnya berperan dalam pembentukan ikatan, memiliki spin berlawanan. Dua atom H misalnya, akan membentuk H_2 yang stabil, jika keduanya berada pada jarak keseimbangan r_0 dimana dua elektron dengan spin berlawanan menempati orbital $1s$.



Gb.8.2. Energi pada H_2 sebagai fungsi jarak atom.[5].

Jika dua atom H berdekatan diikuti oleh terpecahnya tingkat energi s menjadi dua, maka jika ada enam atom H tingkat energi tersebut akan terpecah menjadi enam (terjadinya banyak atom hidrogen berdekatan adalah di sekitar titik beku; gas hidrogen membeku pada $-252,7^\circ\text{C}$). Jika ada N atom hidrogen, maka tingkat energi s akan terpecah menjadi N . Jika N makin besar maka perbedaan antara dua tingkat yang berdekatan akan semakin kecil dan mendekati kontinyu.

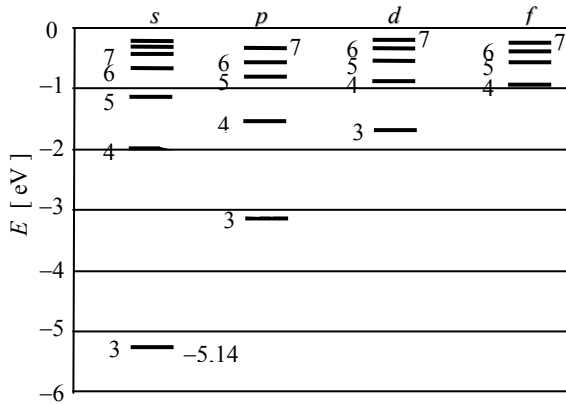
Kita katakan bahwa *orbital s* telah berubah menjadi *pita energi s*. Terbentuknya pita energi tidak hanya terjadi pada orbital s , tetapi terjadi pada semua orbital. Jadi kita memperoleh pita energi $1s$, $2s$, $2p$, dan seterusnya, yang ditunjukkan secara skematis pada Gb.8.3.



Gb.8.3. Pita Energi (tanpa skala)

Peristiwa terbentuknya pita energi tentu tidak hanya terjadi pada atom H saja, akan tetapi terjadi pula pada kumpulan sejumlah besar atom-atom yang menyusun padatan. Pengertian terbentuknya pita energi inilah yang menjadi dasar dikembangkannya teori pita energi yang akan kita bahas berikut ini.

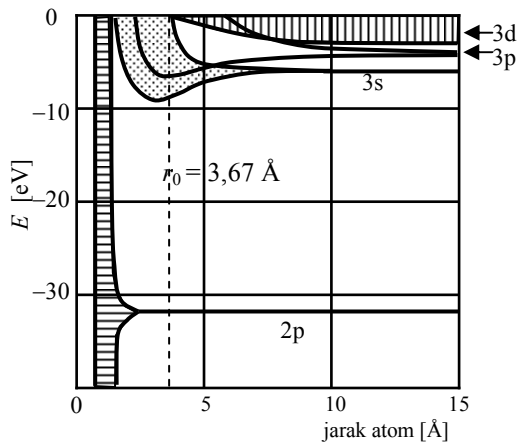
Tingkat-tingkat energi elektron dalam atom makin rumit jika nomer atom makin besar. Gb.8.4. memperlihatkan tingkat-tingkat energi atom Na yang memiliki konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Orbital terluar yang ditempati elektron adalah $3s$.



Gb.8.4. Tingkat energi pada atom Na. [6].

Jika ada N atom Na maka tingkat-tingkat energi terpecah menjadi N tingkat dengan perbedaan energi yang kecil antara tingkat-tingkat energi tersebut, sehingga tingkat energi berubah menjadi pita energi, seperti diperlihatkan oleh Gb.8.5.

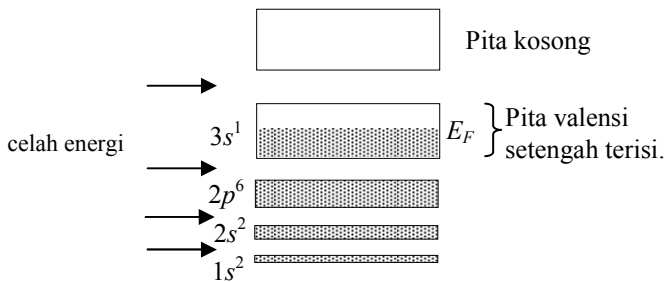
Gambar ini memperlihatkan pita-pita energi yang terbentuk pada tingkat energi ke-2 dan ke-3 dari Na. Perhatikan bahwa mulai pada jarak atom tertentu, pita $3s$ bertumpang-tindih dengan pita $3p$; pita $3p$ bertumpang-tindih dengan pita $3d$ mulai pada jarak atom tertentu pula. Kita perhatikan pula bahwa tumpang-tindih pita energi sudah terjadi pada jarak r_0 , yaitu jarak keseimbangan antar atom.



Gb.8.5. Pita energi pada Na.[6].

8.1.1. Pita Energi Pada Material Konduktor

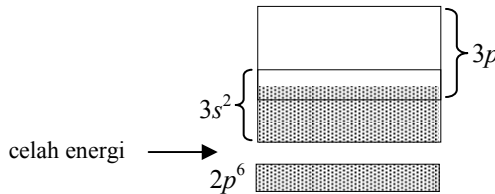
Sesudah membentuk padatan, *diagram pita energi* padatan Na dapat digambarkan seperti terlihat pada Gb.8.6. Konfigurasi atom Na adalah $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.



Gb.8.6. Diagram pita energi padatan Na.

Pada atom Na orbital $3s$ yang seharusnya dapat memuat 2 elektron hanya terisi 1 elektron; inilah elektron valensi atom Na. Oleh karena itu pita energi $3s$ pada padatan Na hanya setengah terisi, dan disebut pita valensi. Orbital berikutnya $3p$ tidak terisi elektron (kosong). Diantara pita-pita energi terdapat celah energi yang merupakan celah terlarang bagi elektron.

Sesungguhnya pembagian pita-pita energi padatan Na agak lebih rumit dari Gb.8.6. Jika kita kembali ke Gb.8.5 akan kita lihat bahwa pada jarak antar atom r_0 , yang merupakan jarak keseimbangan antar atom, pita $3s$ telah bertumpang tindih dengan pita $3p$. Akibatnya adalah bahwa elektron di pita konduksi $3s$ mempunyai peluang lebih banyak bertemu dengan orbital yang belum terisi. Keadaan bertumpang tindihnya pita energi semacam ini biasa terjadi pada metal. Kita ambil contoh padatan magnesium. Konfigurasi elektron atom Mg adalah $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; orbital $3s$ terisi penuh. Pita valensi $3s$ pada padatan juga akan terisi penuh. Akan tetapi pada jarak keseimbangan antar atom, pita $3s$ telah bertumpang tindih dengan pita $3p$. Diagram pita valensi padatan ini dapat kita gambarkan seperti pada Gb.8.7. yang memperlihatkan bertumpang tindihnya pita $3s$ dan $3p$.



Gb.8.7. Diagram pita energi padatan Mg.

Sebagian elektron di $3s$ akan menempati bagian bawah $3p$ sampai keseimbangan tercapai. Jumlah tingkat energi elektron di $3s$ semula adalah $2N$ dan dengan bertumpang tindihnya $3s$ dan $3p$ tersedia sekarang $2N + 6N = 8N$ tingkat energi. Oleh karena itu padatan Mg adalah konduktor yang baik. Jadi elemen yang memiliki orbital terisi penuh, dapat juga menjadi padatan yang bersifat sebagai konduktor jika terjadi tumpang tindih antara pita energi yang terisi penuh dengan pita energi yang kosong.

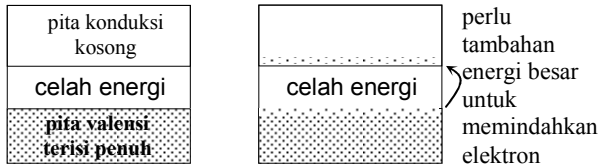
Pita energi yang tumpang-tindih dapat dipandang sebagai pelebaran pita. Elektron yang berada pada pita yang tumpang-tindih mempunyai kesempatan lebih luas untuk berpindah tingkat energi karena adanya tambahan tingkat energi dari orbital yang lebih tinggi. Dalam kasus atom Na, elektron di orbital $3s$ dengan mudah “pindah” ke $3p$ dan $3d$; elektron ini berada dalam “pita energi gabungan” yang jauh lebih lebar dari pita s dimana semula ia berada.

Pada 0 °K elektron terdistribusi dalam pita valensi sampai tingkat tertinggi yang disebut tingkat Fermi, E_F (tentang energi Fermi ini akan kita bahas di bab berikutnya). Pada temperatur kamar elektron di sekitar tingkat energi Fermi mendapat tambahan energi dan mampu naik ke orbital di atasnya yang masih kosong. Elektron yang naik ini relatif bebas sehingga medan listrik dari luar akan menyebabkan elektron bergerak dan terjadilah arus listrik. Oleh karena itu material dengan struktur pita energi seperti ini, di mana pita energi yang tertinggi tidak terisi penuh, merupakan konduktor yang baik. Pita valensi 3s pada padatan yang setengah terisi disebut juga *pita konduksi*, seperti misalnya pada Na.

Terbentuknya pita energi dapat pula kita lihat sebagai terjadinya perluasan kotak potensial sebagai akibat kotak-kotak yang tumpang-tindih. Ruang di sekitar suatu ion dapat kita pandang sebagai kotak potensial. Dalam kotak inilah elektron terjebak. Jika ion-ion tersusun secara rapat, maka kotak-kotak potensial ini saling tumpang-tindih sehingga membentuk kotak potensial yang lebih besar. Dengan membesarnya kotak potensial maka tingkat-tingkat energi menjadi rapat sebagaimana telah kita lihat di Bab-3. Rapatnya tingkat energi memudahkan elektron berpindah ke tingkat energi yang lebih tinggi dengan hanya sedikit tambahan energi, misalnya dari medan listrik. Inilah yang terjadi pada metal dan oleh karena itu metal memiliki konduktivitas listrik yang tinggi.

8.1.2. Pita Energi Pada Material Isolator

Kita lihat sekarang situasi di mana pita valensi terisi penuh dan tidak tumpang-tindih dengan pita di atasnya. Diagram pita energi digambarkan pada Gb.8.8. Karena pita valensi terisi penuh maka elektron dalam pita ini tidak dapat berganti status. Satu-satunya cara untuk berganti status adalah dengan melompati celah energi dan masuk ke pita konduksi. Namun jika celah energi cukup lebar, beberapa eV, perpindahan ini hampir tidak mungkin terjadi kecuali ditambahkan energi yang cukup besar misalnya dengan pemanasan. Material yang memiliki diagram pita energi seperti ini tidak mudah menghantarkan arus listrik; mereka termasuk dalam kelompok *material isolator* seperti misalnya intan, quartz, dan kebanyakan padatan dengan ikatan kovalen dan ikatan ion.



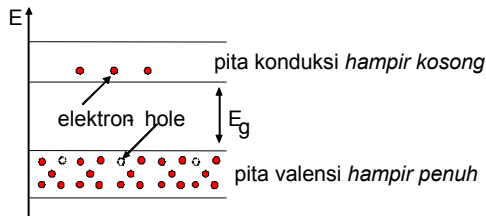
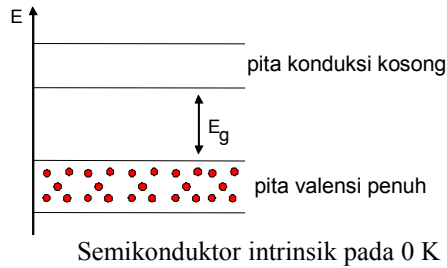
Gb.8.8. Diagram pita energi material isolator.

Intan merupakan kristal karbon C yang memiliki konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^2$; tingkat energi kedua sebenarnya mampu memuat sampai 8 elektron, yaitu 2 di $2s$ dan 6 di $2p$, namun elektron yang ada di tingkat kedua ini hanya 4. Jika jarak atom makin dekat, $2s$ dan $2p$ mulai tumpang tindih. Pada jarak atom yang lebih kecil lagi pita energi ini pecah lagi menjadi dua pita yang masing-masing dapat menampung 4 elektron. Oleh karena itu 4 elektron yang ada akan menempati empat tingkat energi terendah dan menyisakan empat tingkat energi yang lebih tinggi yang kosong. Dalam jarak keseimbangan, celah energi antara pita yang terisi dan pita yang kosong di atasnya adalah sekitar 5 eV. Oleh karena itu intan merupakan material isolator.

8.1.3. Pita energi Pada Material Semikonduktor

Diagram pita energi untuk material semikonduktor mirip dengan material isolator akan tetapi berbeda pada lebar celah energinya. Celah energi pada semikonduktor hanya sekitar 1 eV. Germanium dan silikon adalah material semikonduktor. Konfigurasi atom Ge $[Ar] 3d^{10}4s^24p^2$ dan Si $[Ne] 3s^2 3p^2$; kedua macam atom ini memiliki 4 elektron di tingkat energi terluarnya. Tumpang-tindih pita energi di tingkat energi terluar akan membuat pita energi terisi penuh 8 elektron.

Karena celah energi sempit maka jika temperatur naik, sebagian elektron di pita valensi naik ke pita konduksi dengan meninggalkan tempat kosong (*hole*) di pita valensi. Keadaan ini digambarkan pada Gb.8.9. Baik elektron yang telah berada di pita konduksi maupun *hole* di pita valensi akan bertindak sebagai pembawa muatan untuk terjadinya arus listrik. Konduktivitas listrik naik dengan cepat dengan naiknya temperatur.



Pada temperature kamar, sejumlah electron terstimulasi thermis dan mampu naik ke pita konduksi dan meninggalkan *hole* (tempat lowong) di pita valensi

Gb.8.9. Diagram pita energi semikonduktor. Sejumlah elektron naik ke pita konduksi pada temperatur kamar.

Konduktivitas listrik tersebut di atas disebut *konduktivitas intrinsik*. Konduktivitas material semikonduktor juga dapat ditingkatkan dengan penambahan atom asing tertentu (pengotoran, *impurity*). Jika atom pengotor memiliki 5 elektron terluar (misalnya P atau As) maka akan ada kelebihan satu elektron tiap atom. Kelebihan elektron ini akan menempati tingkat energi sedikit di bawah pita konduksi (beberapa persepuluh eV) dan dengan sedikit tambahan energi akan sangat mudah berpindah ke pita konduksi dan berkontribusi pada konduktivitas listrik. Atom pengotor seperti ini disebut *donor* (karena ia memberikan elektron lebih) dan semikonduktor dengan donor disebut semikonduktor tipe *n*.

Jika atom pengotor memiliki 3 elektron terluar (misalnya B atau Al) maka akan ada kelebihan satu *hole* tiap atom. Kelebihan *hole* ini akan menempati tingkat energi sedikit di atas pita valensi dan dengan sedikit tambahan energi akan sangat mudah elektron berpindah dari pita valensi ke *hole* di atasnya dan meninggalkan *hole* di pita valensi yang akan berkontribusi pada konduktivitas listrik. Atom pengotor

seperti ini disebut *akseptor* (karena ia menerima elektron dari pita valensi) dan semikonduktor dengan akseptor disebut semikonduktor tipe *p*.

Untuk membuat perubahan konduktivitas yang memadai di material semikonduktor, cukup ditambahkan sekitar 1 pengotor per sejuta atom semikonduktor.

8.2. Energi Fermi (Tingkat Fermi) dan Temperatur Fermi

Pengisian elektron pada tingkat-tingkat energi dalam atom dimulai dari tingkat energi paling rendah. Hal yang sama berlaku pada pengisian elektron pada tingkat-tingkat energi dalam padatan. Pada temperatur 0 K, elektron akan menempati tingkat-terbawah sampai tingkat-teratas sesuai dengan jumlah elektron yang ada. Tingkat energi di atas tingkat-teratas tersebut akan kosong karena seluruh elektron telah tertampung. Tingkat energi teratas yang ditempati elektron pada 0 K ini disebut tingkat Fermi atau energi Fermi.

Kita ingat dalam pembahasan persamaan Schrödinger untuk sumur potensial tiga dimensi $L_x \times L_y \times L_z$, energi elektron dinyatakan oleh persamaan (3.31) yang kita tulis kembali sebagai (8.1)

$$\begin{aligned}
 E = E_x + E_y + E_z &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x} + \frac{n_y^2}{L_y} + \frac{n_z^2}{L_z} \right) \\
 &= \frac{1}{2m} \left(\left(\frac{n_x h}{2L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y h}{2L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z h}{2L_z} \right)^2 \right)
 \end{aligned}
 \tag{8.1}$$

Jika energi dinyatakan dalam momentum, maka akan didapatkan

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}
 \tag{8.2}$$

Dari (8.1) dan (8.2) kita peroleh

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \left(\frac{n_x h}{2L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y h}{2L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z h}{2L_z} \right)^2
 \tag{8.3}$$

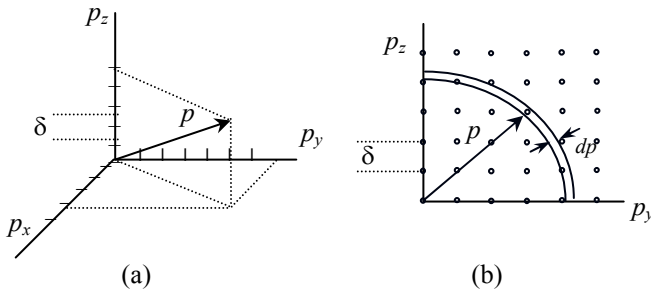
atau dapat dituliskan secara singkat

$$p_i = \pm \frac{n_i h}{2L_i} \quad (8.4)$$

dengan $i = x, y, z$. Tanda \pm pada (8.4) secara fisik terkait dengan arah momentum yang bisa positif maupun negatif. Dalam persamaan ini p_i adalah komponen-komponen momentum sedangkan L_i adalah sisi sumur potensial tiga dimensi. Jika sumur potensial berbentuk kubus dengan rusuk L maka

$$p_i = \pm n_i \frac{h}{2L} = \pm n_i \delta \quad (8.5)$$

dengan $\delta = h/2L$ yang bisa dijadikan sebagai momentum satuan. Persamaan (8.5) ini memperlihatkan kuantisasi momentum *dalam ruang momentum* p_x - p_y - p_z , dengan satuan ruang momentum $\delta^3 = (h/2L)^3$, seperti digambarkan pada Gb.8.10.



Gb.8.10. Ruang momentum, untuk p_x, p_y, p_z positif.

Kita tinjau seperdelapan ruang kulit bola dimana p_i bernilai positif (p_x, p_y, p_z bernilai positif) seperti pada Gb.8.10.a. Setiap posisi titik $[n_x \delta, n_y \delta, n_z \delta]$ menunjukkan satu vektor momentum p ; titik ini menempati ruang sebesar $\delta^3 = (h/2L)^3$. Jika kerapatan status momentum adalah N_p maka dalam volume seperdelapan ruang kulit bola berjari-jari p dan tebal dp (yang ditunjukkan secara dua dimensi oleh Gb.8.10.b) terdapat jumlah status momentum sebesar volume ini dibagi dengan volume satuan ruang momentum. Jadi

$$N_p dp = \frac{(4\pi p^2 / 8) dp}{h^3 / 8L^3} = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3 / L^3} = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad (8.6)$$

dengan $V = L^3$ adalah volume satu sumur potensial kubus.

Momentum dapat dikonversikan menjadi energi dengan relasi

$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = (2mE)^{1/2} \quad \text{dan} \quad (8.7)$$

$$\Rightarrow dp = m(2mE)^{-1/2} dE$$

Dengan relasi (8,7) ini maka (8,6) menjadi

$$N_E dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2mE)m(2mE)^{-1/2} dE = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^2 (2m)^{-1/2} E^{1/2} dE \quad (8.8)$$

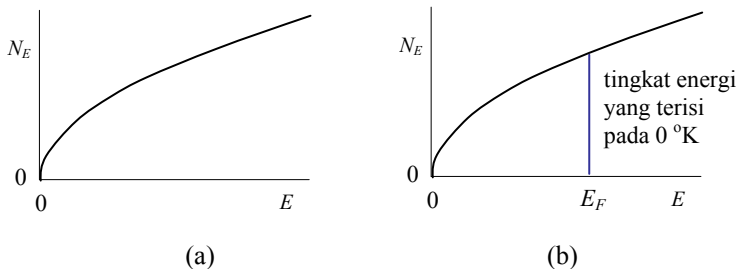
$$= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE = dN$$

N_E adalah kerapatan status energi, dN adalah jumlah status dalam volume kulit bola dengan ketebalan dE . Dalam relasi (8.8) ini massa elektron m adalah massa efektif yang biasa dituliskan sebagai m^* . Tentang massa efektif ini akan kita bahas lebih lanjut.

Dari (8.8) kita dapatkan kerapatan status energi

$$N_E = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \quad (8.9)$$

Kerapatan status energi berbanding lurus dengan akar E . Kurva N_E sebagai fungsi E terlihat pada Gb.8.11.a.



Gb.8.11. Kerapatan Status Energi.

Makin besar E kerapatan status energi makin besar. Namun tidak semua status akan terisi. Karena cara pengisian status mengikuti urutan sederhana yaitu mulai dari tingkat terendah, maka jumlah status yang terisi tergantung dari energi tertinggi yang dimiliki elektron. Oleh karena itu timbullah pertanyaan tentang bagaimana elektron terdistribusi dalam status energi yang kerapatan statusnya dinyatakan oleh (8.9) tersebut di atas.

Pengisian Status Pada 0 °K. Pada pembahasan mengenai ikatan atom telah disebutkan bahwa ikatan antar atom terjadi karena peran elektron valensi. Tingkat-tingkat energi yang tersedia dalam padatan, dengan kerapatan N_E akan terisi oleh elektron-elektron valensi tersebut. Pengisian elektron pada tingkat-tingkat energi yang tersedia tetap mengikuti urutan sederhana yaitu bahwa tingkat energi paling rendah akan terisi terlebih dulu dan kemudian disusul dengan tingkat terendah berikutnya dan demikian seterusnya. Jika kita meninjau keadaan pada 0 °K, maka setiap tingkat energi akan terisi penuh sampai suatu tingkat energi tertinggi; tingkat energi di atas tingkat tertinggi ini akan kosong (tidak terisi).

Energi Fermi. Tingkat energi tertinggi yang terisi pada temperatur 0 K disebut *tingkat Fermi* atau *energi Fermi*. Jadi pada temperatur 0 K, tingkat-tingkat energi yang tersedia terisi penuh sampai ke tingkat energi Fermi; dan tingkat-tingkat energi di atas energi Fermi tidak terisi (kosong). Keadaan ini digambarkan pada Gb.8.11.b.

Untuk menghitung jumlah tingkat energi yang tersisi (pada 0 °K) dapat digunakan model bola seperti yang digunakan pada penghitungan kerapatan tingkat energi untuk memperoleh relasi (8.7), sebagaimana digambarkan pada Gb.8.10. Perbedaannya adalah bahwa vektor momentum untuk perhitungan ini berawal dari titik asal dan berujung pada tingkat energi paling luar yang ditempati elektron. Satuan momentum diperoleh dari relasi de Broglie, yaitu

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}$$

dimana λ adalah panjang gelombang.

Kita ingat dalam pembahasan mengenai aplikasi persamaan Schrödinger di Bab-3 bahwa energi berbanding terbalik dengan kuadrat lebar sumur potensial, L . Karena energi berbanding lurus dengan kuadrat momentum, maka momentum berbanding terbalik dengan L . Dengan demikian maka satuan ruang momentum dapat dinyatakan sebagai $\delta = h/\lambda$. Dengan menggunakan model bola, dapat dihitung jumlah status yang terisi, N , yaitu volume bola berjari-jari p dibagi dengan δ^3 kemudian dikalikan dengan dua

$$N = 2 \times \frac{(4\pi/3)p^3}{\delta^3} = \frac{8\pi p^3 V}{3h^3} \quad (8.10)$$

Faktor 2 pada (8.10) diperlukan untuk memperhitungkan adanya dua elektron dengan spin berlawanan dalam setiap status energi. Jika momentum pada (8.10) dikonversi menjadi energi dengan menggunakan relasi (8.7) akan diperoleh

$$N = \frac{8\pi(2m)^{3/2} E^{3/2} V}{3h^3} \quad (8.11)$$

Catatan: Relasi (8.11) ini dapat juga diperoleh melalui integrasi (8.8). Jika E pada (8.11) diganti dengan tingkat energi tertinggi yang terisi yaitu energi Fermi E_F , maka akan diperoleh

$$E_F^{3/2} = \frac{1}{8} \frac{3N}{\pi V} \left(\frac{1}{2m} \right)^{3/2} h^3$$

dan dari sini diperoleh

$$E_F = \frac{1}{4} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{2m} \right) h^2 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (8.12)$$

Inilah relasi untuk menghitung energi Fermi. Dalam relasi ini N adalah jumlah status yang terisi, dan V adalah volume sumur potensial. Jadi N/V adalah jumlah status yang terisi per sumur potensial.

Estimasi terhadap E_F bisa dilakukan bila kita ingat bahwa dalam ikatan metal atom-atom metal tersusun secara rapat. Bila diameter atom metal sekitar 3 \AA , dan volume atom metal diambil pula sebagai volume sumur potensial yaitu sekitar $9 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, maka untuk ion metal monovalen akan diperoleh nilai energi Fermi

$$E_F \approx 4 \text{ eV}$$

Hasil perhitungan E_F untuk beberapa unsur metal diberikan dalam Tabel-8.1.

Temperatur Fermi. Pengertian temperatur Fermi terkait dengan pengertian klasik tentang elektron dimana energi elektron dinyatakan dengan $E_e = k_B T_e$ dengan $k_B = 8,6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ adalah konstanta Boltzmann dan T_e temperatur elektron dalam derajat K. Jika elektron memiliki energi sebesar $E_F = 4 \text{ eV}$ maka kita dapat menghitung temperatur Fermi

$$T_F \approx 4 / 8,6 \times 10^{-5} \approx 47000 \text{ }^\circ\text{K}$$

Jadi elektron dalam padatan yang berada pada tingkat energi Fermi, memiliki temperatur sangat tinggi, yaitu sekitar 50.000 °K. Penambahan energi thermal pada suhu kamar sekitar 300 °K hampir tak ada artinya dibandingkan dengan energi thermal elektron yang berada di sekitar tingkat energi Fermi. Lihat Tabel-8.1.

Tabel-8.1. Energi Fermi dan Temperatur Fermi. [1].

Unsur	E_F [eV]	T_F [°K]
Cu	7,0	82000
Ag	5,5	64000
Au	5,5	64000
Li	4,7	55000
Na	3,1	37000
K	2,1	24000
Rb	1,8	21000
Cs	1,5	18000

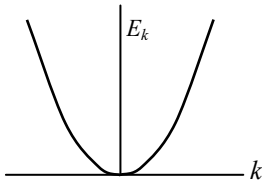
8.3. Model Zona atau Model Mekanika Gelombang

Pita-pita energi seperti kita bahas di sub-bab sebelumnya dapat pula kita peroleh dengan menerapkan karakter gelombang dari elektron. Fungsi gelombang dari elektron-bebas dibawah pengaruh medan sentral adalah $\psi = e^{j\mathbf{k}r}$ dengan \mathbf{k} adalah vektor bilangan gelombang yang searah dengan rambatan gelombang.

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \lambda : \text{panjang gelombang} \quad (8.13)$$

Hubungan antara energi kinetik elektron sebagai gelombang, E_k , dan bilangan gelombang k diberikan oleh persamaan (3.15) yaitu

$$E_k = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (8.14)$$

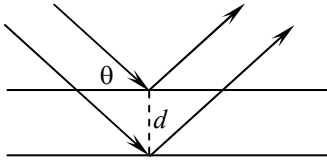


Relasi seperti ini memberikan nilai E_k yang berubah secara kontinu sebagai fungsi k seperti terlihat pada Gb.8.12.

Gb.8.12. Kurva kontinu: $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$

Kalau elektron berperilaku seperti gelombang, maka ia harus mengikuti hukum pantulan Bragg, yaitu pantulan gelombang cahaya oleh kisi-kisi

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8.15)$$



dengan θ adalah sudut antara berkas elektron yang datang dengan bidang kristal, d adalah jarak antara bidang kristal, dan n adalah bilangan bulat. (Gb.8.13).

Gb.8.13. Pantulan Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta .$$

Persamaan (8.15) dan (8.13) memberikan

$$|\mathbf{k}| = \frac{n\pi}{d \sin \theta} \equiv \pm k \quad (8.16)$$

Karena n bilangan bulat maka harus ada nilai-nilai k tertentu yang dapat memenuhi persamaan ini, di mana elektron akan dipantulkan oleh bidang kristal. Hal ini tentulah berlaku tidak hanya untuk berkas elektron yang datang ke bidang kristal tetapi juga elektron-elektron dalam kristal, yaitu elektron valensi. Elektron valensi yang dipantulkan oleh bidang kristal atau electron valensi yang tidak dapat menembus bidang kristal sama artinya dengan elektron yang tidak diperkenankan memasuki celah energi dalam model pita energi yang kita bahas sebelumnya.

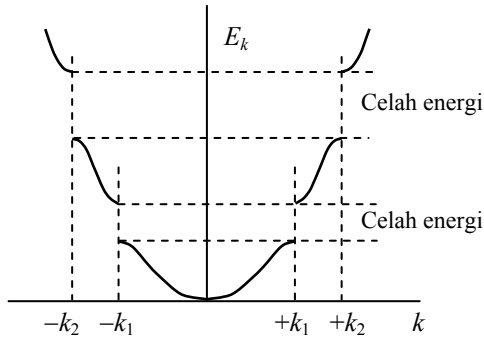
Nilai-nilai $\pm k$ yang tidak memungkinkan elektron menembus bidang kristal memberikan batas-batas energi yang tidak dapat dimiliki oleh elektron. Persamaan (8.14) menunjukkan bahwa paling tidak ada satu seri nilai k yang akan menjadi batas celah energi. Untuk $n = 1$

misalnya, kita dapatkan $k_1 = \frac{\pi}{d \sin \theta}$ yang menuju nilai minimum

pada waktu $\sin\theta$ mendekati 1 dan menuju maksimum pada waktu $\sin\theta$ mendekati 0. Turunan E_k terhadap k pada (8.12) memberikan

$E_k = 2\hbar^2 k^2 / 2m$ dan untuk nilai k menuju $\pm k_1$ kurva E_k menuju konstan (mendatar); demikian juga jika k menuju 1 maka kurva E_k juga menuju nilai konstan. Hal yang sama terjadi untuk $n = 2$, dan 3 dan seterusnya. Oleh karena itu kurva energi kinetik E_k sebagai fungsi

k pada Gb.8.12. harus dimodifikasi. Modifikasi dilakukan dengan menambahkan celah energi seperti ditunjukkan pada Gb.8.14; nilai energi di k_1 antara $n = 1$ dan $n = 2$ adalah celah energi. Demikian juga nilai energi di k_2 antara $n = 2$ dan $n = 3$, dan seterusnya.



Gb.8.14. Modifikasi kurva E_k dengan adanya celah energi.

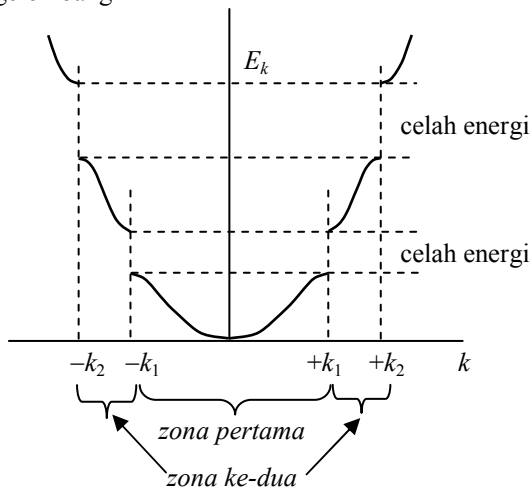
Peningkatan energi kinetik di sekitar celah energi makin lambat dengan meningkatnya k dan menjadi nol pada nilai k kritis. Hal ini terkait dengan pantulan yang makin menguat pada waktu k mendekati nilai kritis.

Elektron-bebas yang ditinjau di sini adalah elektron valensi yaitu elektron terluar dari setiap atom; sedangkan tingkat atom individual ini telah berkembang menjadi pita energi. Sementara elektron inti tetap terikat pada inti atom, elektron valensi bergerak sepanjang kristal padatan dan sepanjang perjalanannya akan menemui sumur-sumur potensial seperti pada Gb.8.1. Gejala pantulan yang terjadi pada elektron tentulah disebabkan oleh adanya sumur-sumur potensial periodik tersebut.

Di sekitar ion-ion terdapat sumur potensial yang dalam; hal ini terkait dengan adanya gaya Coulomb oleh ion tersebut. Ukuran sumur potensial, yaitu amplitudo rata-rata dari dinding potensial yang periodik, haruslah terkait dengan lebar celah energi. Jika sumur potensial makin dalam, celah energi makin lebar. Ion-ion multivalen dalam kristal memiliki gaya tarik elektrostatis lebih besar dibanding dengan ion valensi tunggal. Jadi secara umum makin tinggi valensi ion dalam padatan akan semakin lebar celah energinya.

Brillouin Zones. Zona Brillouin adalah representasi tiga dimensi dari nilai k yang diperkenankan. Sebagaimana telah dibahas, nilai kritis bilangan gelombang k tergantung dari sudut antara datangnya elektron dengan bidang kristal, θ . Oleh karena itu dalam kristal tiga dimensi k_{kritis} tergantung dari arah gerakan elektron relatif terhadap kisi kristal, dan kemungkinan adanya susunan bidang kristal yang berbeda.

Kita lihat lebih dulu kasus satu dimensi. Jika jarak antar ion dalam padatan adalah a , maka dari persamaan (8.14) kita dapatkan nilai kritis bilangan gelombang



Gb.8.15. Gambaran satu dimensi Zona Brillouin pertama dan kedua.

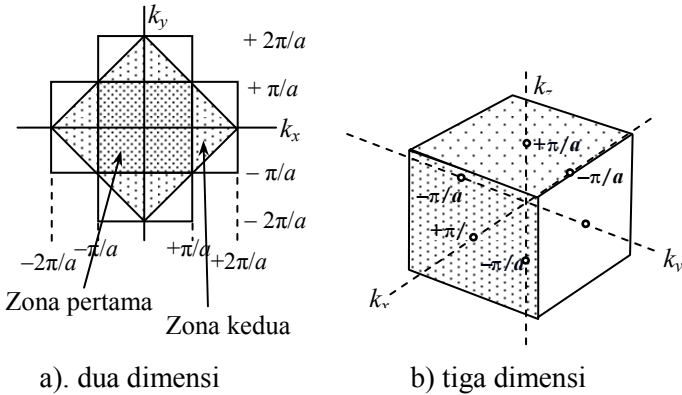
Untuk kasus satu dimensi adalah

$$k_{\text{kritis}} = \frac{n\pi}{a} \quad \text{dengan } n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (8.17)$$

Daerah antara $-k_1$ dan $+k_1$ disebut *zona Brillouin pertama*; antara $+k_1$ dan $+k_2$ serta antara $-k_1$ dan $-k_2$ disebut *zona Brillouin kedua*, dan seterusnya. Gb.8.15 memperlihatkan situasi satu dimensi yang menggambarkan dua zona yang pertama. Elektron-elektron hanya bisa menempati zona-zona ini. Apabila suatu zona tidak terisi penuh sedangkan zona berikutnya kosong, maka situasi ini ekuivalen dengan pita konduksi yang tidak terisi penuh.

Pada kasus dua dimensi kita melihat gambaran nilai-nilai batas k pada sumbu koordinat x - y pada Gb.8.16.a. Karena baik bidang vertikal maupun horizontal dapat memantulkan elektron, maka kita memiliki relasi

$$k_x n_1 + k_y n_2 = \frac{\pi}{a} (n_1^2 + n_2^2) \quad (8.18)$$



Gb.8.16. Gambaran zona Brillouin.

Pada kasus tiga dimensi, zona Brillouin untuk kisi kristal kubus sederhana relasi (8.18) berubah menjadi

$$k_x n_1 + k_y n_2 + k_z n_3 = \frac{\pi}{a} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (8.19)$$

Gb.8.16.b. memperlihatkan gambaran tiga dimensi zona Brillouin pertama pada kisi kristal kubus sederhana. Zona kedua berbentuk piramida dengan dasar yang terletak pada bidang-bidang sisi kubus, seperti posisi gambaran dua dimensi. Untuk kisi-kisi kristal BCC, FCC, dan HCP, dapat dilakukan perhitungan serupa tetapi dengan situasi yang lebih rumit dan tidak dilakukan di sini. Pembaca dapat melihatnya pada buku referensi yang disebutkan di bagian akhir buku ini.

Massa Efektif Elektron. Dengan elektron dipandang sebagai gelombang, kita akan melihat bagaimana massa elektron melalui analisis pengaruh medan listrik. Elektron sebagai gelombang bergerak

dengan kecepatan group seperti diberikan oleh persamaan (2.12) yang kita tulis lagi sebagai (8.20)

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = 2\pi \frac{df}{dk} \quad (8.20)$$

di mana f adalah frekuensi de Broglie dan k bilangan gelombang. Karena energi elektron adalah $E = hf$ maka (8.20) dapat kita tulis

$$v_g = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk} \quad (8.21)$$

Jika electron mendapat percepatan sebesar a , maka percepatan tersebut adalah

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{2\pi}{h} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right) \frac{dk}{dt} \quad (8.22)$$

Persamaan (8.22) dapat kita baca bahwa percepatan elektron termanifestasikan sebagai laju perubahan bilangan gelombang serta perubahan energi seiring adanya perubahan bilangan gelombang. Jika percepatan ini timbul karena medan listrik sebesar \mathcal{E} , maka perubahan energi dalam selang dt adalah

$$dE = e\mathcal{E}dx = e\mathcal{E}v_g dt = e\mathcal{E} \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk} dt$$

yang memberikan $\frac{dk}{dt} = e\mathcal{E} \frac{2\pi}{h}$ (8.23)

Percepatan yang dialami elektron (8.22) menjadi

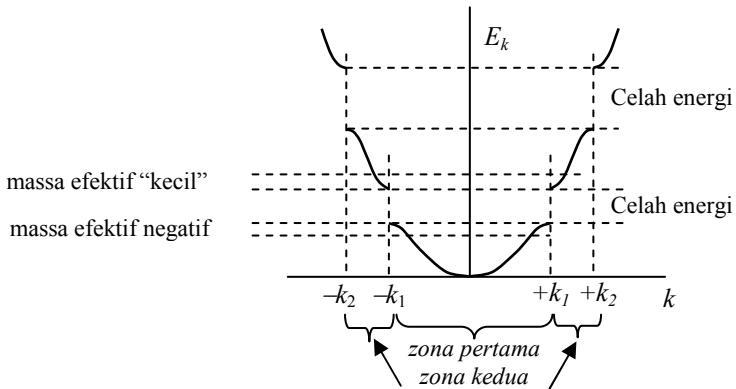
$$a = \frac{4\pi^2}{h^2} e\mathcal{E} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right) \quad (8.24)$$

Dalam (8.24) $e\mathcal{E}$ adalah gaya yang bekerja pada elektron dan jika relasi (8.24) ini kita bandingkan dengan relasi klasik yang sudah kita kenal yaitu $F = ma$, maka kita dapatkan

$$\frac{4\pi^2}{h^2} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right) = \frac{1}{m^*} \quad \text{atau} \quad m^* = \frac{h^2 / 4\pi^2}{\left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)} \quad (8.24)$$

m^* adalah *massa efektif* elektron. Massa efektif ini merupakan turunan kedua energi terhadap bilangan gelombang. Kita kembali pada kurva

energi terhadap bilangan gelombang, zona Brillouin Gb.8.15. yang kita gambar lagi seperti pada Gb.8.18.



Gb.8.18. Kurva energi terhadap bilangan gelombang.

Pada Gb.8.18. terlihat daerah (selang) energi di mana dE/dk cenderung menurun yang berarti d^2E/dk^2 negatif; inilah daerah energi di mana elektron mempunyai massa efektif negatif. Daerah ini berada sedikit di bawah celah energi. Di daerah sedikit di atas celah energi dE/dk cenderung meningkat yang berarti d^2E/dk^2 positif namun dengan nilai lebih kecil dari bagian kurva yang parabolik; inilah daerah di mana elektron memiliki massa efektif positif yang "kecil". Jadi massa efektif elektron tergantung dari energinya; elektron dengan energi sedikit di bawah celah energi mempunyai massa efektif "ringan" sedangkan yang memiliki energi sedikit di atas pita energi memiliki massa efektif negatif.

Kita ingat diagram pita energi semikonduktor Gb.8.9. Sejumlah electron yang terstimulasi thermis mampu naik ke pita konduksi dan meninggalkan *hole* (tempat lowong) di pita valensi. Elektron yang mampu naik ke pita konduksi berada sedikit di atas celah energi. Elektron-elektron ini mempunyai massa efektif positif yang "kecil". Sementara itu *hole* yang tertinggal di pita valensi berada sedikit di bawah celah energi. Mereka adalah elektron dengan massa efektif negatif. "Hole" dan "elektron bermassa efektif negatif" adalah dua pernyataan untuk satu pengertian yang sama.

BAB 9

Sifat Listrik Metal

Berbeda dengan jenis material yang lain, metal memiliki konduktivitas listrik dan konduktivitas thermal yang tinggi. Dalam upaya memahami mekanisme konduktivitas listrik Drude dan Lorentz mengembangkan teori yang secara kuantitatif menerangkan tentang konduktivitas metal. Teori klasik ini belum memuaskan dalam memberikan estimasi jumlah elektron-bebas, namun kita akan membahasnya lebih dulu.

9.1. Teori Klasik Tentang Metal oleh Drude-Lorentz

Pada teori ini elektron dalam metal dianggap sebagai partikel elektron yang dapat bergerak bebas dalam potensial internal kristal yang konstan. Dinding potensial hanya terdapat pada batas permukaan metal, yang mencegah elektron untuk meninggalkan metal. Hal ini berarti energi elektron dalam metal haruslah lebih rendah dari dinding potensial di permukaan metal. Perbedaan energi ini merupakan *fungsi-kerja* sebagaimana dibahas dalam peristiwa photo-listrik di Bab-1.

Elektron-bebas (elektron valensi) dalam metal dianggap berada pada tingkat-tingkat energi yang berubah secara kontinyu (tidak diskrit). Gerakan elektron hanya terhambat oleh benturan dengan ion metal sementara interaksi antar elektron tidak dipersoalkan. Elektron-bebas seperti ini berperilaku seperti gas ideal yang mengikuti prinsip ekuipartisi Maxwell-Boltzmann.

Molekul gas ideal memiliki tiga derajat kebebasan. Energi kinetik rata-rata per derajat kebebasan adalah $\frac{1}{2}k_B T$ sehingga energi rata-rata per elektron adalah $E = \frac{3}{2}k_B T$.

Konduktivitas Listrik. Aplikasi medan listrik pada metal *menyebabkan seluruh elektron-bebas* bergerak dalam metal, sejajar dan berlawanan arah dengan arah medan listrik. Gerakan elektron sejajar medan listrik ini merupakan tambahan pada gerak thermal yang acak, yang telah dimiliki elektron sebelum ada medan listrik. Gerak thermal yang acak tersebut memiliki nilai rata-rata nol sehingga

tidak menimbulkan arus listrik. Jika terdapat medan listrik sebesar E_x maka medan ini akan memberikan percepatan pada elektron sebesar

$$a_x = \frac{F}{m} = \frac{E_x e}{m} \quad (9.1)$$

dengan e adalah muatan elektron, m adalah massa elektron, dan F adalah gaya yang bekerja pada elektron. Percepatan pada elektron memberikan kecepatan pada elektron sebesar v yang kita sebut *kecepatan hanyut (drift velocity)*. Dalam perjalanannya sejajar arah medan, elektron ini membentur ion, dan elektron dianggap kehilangan seluruh energi kinetiknya sesaat setelah benturan sehingga ia mulai lagi dengan kecepatan nol sebelum mendapat percepatan lagi. Dengan demikian kecepatan hanyut elektron berubah dari nol (sekuat setelah benturan) sampai maksimum sesaat sebelum benturan.

Jika jarak rata-rata antara satu benturan dengan benturan berikutnya adalah L , yang disebut *jalan bebas rata-rata*, dan kecepatan hanyut rata-rata adalah v_r , sedangkan kecepatan thermal rata-rata adalah μ , maka waktu rata-rata antara dua benturan adalah

$$t = \frac{L}{\mu + v_r} \quad (9.2)$$

Kecepatan hanyut rata-rata v_r ini jauh lebih kecil dari kecepatan thermal. Oleh karena itu

$$t \approx \frac{L}{\mu} \quad (9.3)$$

Kecepatan hanyut berubah dari nol (sekuat setelah benturan) sampai maksimum sesaat sebelum benturan. Kecepatan hanyut rata-rata adalah

$$v_r = \frac{v_{maks}}{2} = \frac{a_x t}{2} = \frac{E_x e}{2m} t = \frac{E_x e L}{2m \mu} \quad (9.4)$$

Jika kerapatan elektron per satuan volume adalah n , maka kerapatan arus listrik yang terjadi adalah

$$j = nev_r = ne \frac{E_x e L}{2m \mu} = \frac{ne^2 L E_x}{2m \mu} \quad (9.5)$$

Menurut hukum Ohm, kerapatan arus adalah

$$j = \frac{E_x}{\rho_e} = E_x \sigma_e \quad (9.6)$$

dengan ρ_e adalah resistivitas material dan $\sigma_e = 1/\rho_e$ adalah konduktivitas listrik. Dengan membandingkan (9.5) dan (9.6) diperoleh

$$\rho_e = \frac{2m\mu}{ne^2L} ; \quad \sigma_e = \frac{ne^2L}{2m\mu} \quad (9.7)$$

Persamaan (9.7) adalah formulasi untuk resistivitas dan konduktivitas listrik metal. Dalam praktek diketahui bahwa resistivitas tergantung temperatur. Pengaruh temperatur pada formula (9.7) muncul pada perubahan kecepatan thermal μ . Relasi antara μ dengan temperatur, diambil dari relasi energi untuk gas ideal adalah

$$E = \frac{m\mu^2}{2} = \frac{3}{2}k_B T \quad (9.8)$$

dengan k_B adalah konstanta Boltzmann. Relasi (9.8) memberikan

$$\mu = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (9.9)$$

Dengan relasi (9.9) maka resistivitas (9.7) menjadi

$$\rho_e = \frac{2m}{ne^2L} \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} = \frac{2}{ne^2L} (3mk_B T)^{1/2} \quad (9.10)$$

Inilah relasi yang menunjukkan resistivitas metal yang merupakan fungsi dari temperatur. Dari relasi (9.10) kita mengharapkan bahwa resistivitas merupakan fungsi dari $T^{1/2}$. Hal ini berbeda dengan kenyataan, yang memperlihatkan bahwa resistivitas metal, mulai dari temperatur tertentu, berbanding lurus dengan kenaikan temperatur. Walaupun formulasi ini tidak sesuai dengan kenyataan namun pada temperatur kamar perhitungan ρ_e dengan menggunakan (9.10) tidak jauh berbeda dengan hasil eksperimen.

Catatan: Ketidak-sesuaian relasi (9.10) dengan kenyataan dapat kita fahami karena banyak pendekatan yang dilakukan dalam memperoleh relasi ini, seperti misalnya pada penghitungan jalan bebas rata-rata dan waktu tempuh antar benturan elektron dengan ion, t .

9.2. Pendekatan Statistik

Pada temperatur di atas 0 K, elektron-elektron mendapat tambahan energi sehingga sejumlah elektron yang semula berada di bawah namun dekat dengan energi Fermi naik ke atas dan meninggalkan beberapa tingkat energi kosong yang semula ditempatinya. Perhitungan distribusi elektron pada temperatur di atas 0 K dilakukan dengan pendekatan statistik.

Pada 0 K, semua tingkat energi sampai dengan tingkat energi Fermi terisi penuh sedangkan tingkat energi di atas energi Fermi kosong. Suatu fungsi $f(E, T)$, yang berlaku untuk seluruh nilai energi dan temperatur baik di bawah maupun di atas 0 K, dapat didefinisikan sedemikian rupa sehingga memberikan nilai 1 dan untuk $E < E_F$, dan memberikan nilai 0 untuk $E > E_F$. Artinya pada $T = 0$ K tingkat energi di bawah E_F pasti terisi sedangkan tingkat energi di atas E_F pasti kosong. Energi E dalam fungsi tersebut terkait dengan energi elektron dalam sumur potensial dan oleh karena itu prinsip ketidak-pastian Heisenberg serta prinsip eksklusi Pauli harus diperhitungkan. Pembatasan-pembatasan pada sifat elektron seperti ini tidak terdapat pada pendekatan *klasik*, yang memandang partikel-partikel dapat diidentifikasi, posisi dan energi partikel dapat ditentukan dengan pasti, dan tidak ada pembatasan mengenai jumlah partikel yang boleh berada pada tingkat energi tertentu.

Statistik kuantum yang diaplikasikan untuk metal adalah statistik Fermi-Dirac. Walau demikian, berikut ini kita akan melihat statistik klasik lebih dulu sebagai introduksi, baru kemudian melihat statistik kuantum; statistik klasik tersebut dikenal sebagai statistik Maxwell-Boltzmann. Statistik kuantum yang lain yaitu statistik Bose-Einstein belum akan kita tinjau. Hal ini kita lakukan karena dalam pembahasan metal akan digunakan statistik Fermi-Dirac.

Distribusi Maxwell-Boltzmann. Dalam statistik ini setiap tingkat energi dianggap dapat ditempati oleh partikel mana saja dan setiap tingkat energi memiliki probabilitas yang sama untuk ditempati. Mencari probabilitas penempatan partikel adalah mencari *jumlah cara* bagaimana partikel tersebut ditempatkan. Jika N adalah jumlah keseluruhan partikel yang terlibat dalam sistem ini, maka cara penempatan partikel adalah sebagai berikut: untuk menempatkan partikel pertama ada N cara (karena ada N partikel yang terlibat); untuk menempatkan partikel yang kedua

ada $(N - 1)$ cara (karena sesudah penempatan partikel pertama tinggal terdapat $(N - 1)$ partikel); untuk menempatkan partikel yang ketiga ada $(N - 2)$ cara, dan seterusnya. *Jumlah cara* untuk menempatkan n_1 dari N partikel di tingkat E_1 adalah

$$N(N - 1)(N - 2)(N - 3)\dots(N - n_1) \text{ atau } \frac{N!}{(N - n_1)!}$$

Setelah n_1 partikel menempati tingkat energi E_1 urutan penempatan n_1 partikel ini tidak ada artinya lagi; sebagai misal, urutan tiga partikel $abc, acb, bca, bac, cab, cba$, memberikan keadaan yang sama dalam menempati tingkat E_1 . Jadi jumlah cara penempatan n_1 partikel di tingkat E_1 yang telah diperoleh harus dibagi dengan $n_1!$ menjadi $\frac{N!}{n_1!(N - n_1)!}$. Jumlah cara ini

diperoleh dengan asumsi bahwa setiap tingkat energi memiliki probabilitas yang sama untuk ditempati. Jika kita ambil asumsi bahwa tingkat energi E_1 memiliki *probabilitas intrinsik* g_1 untuk ditempati, maka jumlah cara untuk menempatkan n_1 partikel di tingkat energi E_1 menjadi

$$P_1 = \frac{g_1^{n_1} N!}{n_1!(N - n_1)!} \quad (9.11)$$

Jika tingkat energi ke dua, E_2 , ditempati oleh n_2 partikel sedangkan probabilitas intrinsiknya adalah g_2 maka jumlah cara untuk menempatkan n_2 partikel di tingkat E_2 ini adalah

$$P_2 = \frac{g_2^{n_2} (N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \text{ dan juga } P_3 = \frac{g_3^{n_3} (N - n_1 - n_2)!}{n_3!(N - n_1 - n_2 - n_3)!}$$

dan seterusnya sampai seluruh N menempati posisinya. Probabilitas untuk terjadinya distribusi yang demikian ini, yaitu n_1 partikel menempati E_1 , n_2 partikel menempati E_2 , n_3 partikel menempati E_3 , n_4 partikel menempati E_4 dan seterusnya, adalah

$$P = P_1 P_2 P_3 \dots = \frac{N! g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (9.12)$$

Sekarang diambil asumsi bahwa partikel-partikel adalah *identik* dan *tidak dapat dibedakan*, artinya pertukaran tempat partikel antar tingkat energi bisa saja terjadi tanpa mengubah distribusi

yang sudah ada. Dengan asumsi ini maka (9.12) harus dibagi dengan $N!$ sehingga diperoleh

$$P = P_1 P_2 P_3 \dots = \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (9.13)$$

Persamaan (9.13) inilah probabilitas distribusi dalam statistik Maxwell-Boltzmann.

Keadaan keseimbangan, yang terkait dengan distribusi yang paling mungkin terjadi, dapat kita peroleh dengan mencari nilai maksimum dari P pada (9.13). Pencarian maksimum P tidak langsung dilakukan dengan membuat $dP = 0$ melainkan membuat $d \ln P = 0$ karena $d \ln P = (1/P)dP$ sehingga jika $dP = 0$ maka juga $d \ln P = 0$.

$$\ln P = \ln \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots} = \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln n_i!$$

Jika n_i cukup besar, maka formula Stirling dapat digunakan untuk mencari pendekatan nilai $\ln n_i!$ yaitu $\ln n_i! \approx n_i \ln n_i - n_i$ sehingga

$$\begin{aligned} \ln P &= \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \\ &= \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i (n_i \ln n_i) + \sum_i n_i \\ &= N - \sum_i n_i \ln(n_i / g_i) \end{aligned} \quad (9.14)$$

dan

$$d(\ln P) = dN - \sum_i (dn_i) \ln(n_i / g_i) - \sum_i dn_i \quad (9.15)$$

Jika jumlah partikel N tidak berubah sehingga $dN = 0$, dapat dianggap pula $\sum_i dn_i = 0$ sehingga dari (9.15) diperoleh

$$-d(\ln P) = \sum_i (\ln(n_i / g_i)) dn_i = 0 \quad (9.16)$$

Jika perubahan dn_i sembarang, persamaan (9.16) bisa terpenuhi jika $\ln(n_i / g_i) = 0$ yang berarti $n_i = g_i$. Akan tetapi perubahan dn_i tidaklah sepenuhnya sembarang; sebab jika kita pertimbangkan

energi total E yang juga dapat kita anggap konstan, maka dn_i tidak bisa sembarang. Jika E kita anggap konstan maka ada suatu nilai rata-rata E_r yang konstan yaitu

$$E_r = \frac{E}{N} \quad \text{atau} \quad N = \frac{E}{E_r} = \frac{1}{E_r} \sum_i n_i E_i \quad \text{sehingga}$$

$$dN = \frac{1}{E_r} \sum_i E_i dn_i \quad (9.17)$$

E_i adalah tingkat energi yang ditempati oleh n_i . Dengan (9.17) ini maka (9.15) menjadi

$$d(\ln P) = \frac{1}{E_r} \sum_i E_i dn_i - \sum_i (dn_i) \ln(n_i / g_i) - \sum_i dn_i \quad (9.18)$$

Lagrange memasukkan parameter α dan β sedemikian rupa sehingga

$$\sum_i dn_i = \alpha dn_i \quad \text{dan} \quad \frac{1}{E_r} \sum_i E_i dn_i = \beta E_i \quad (9.19)$$

Untuk kondisi $d(\ln P) = 0$, dari (9.18) dan (9.19) didapatkan

$$\sum_i (\ln(n_i / g_i) + \alpha + \beta E_i) dn_i = 0 \quad (9.20)$$

Keseimbangan distribusi tercapai bila apa yang berada dalam tanda kurung (9.20) sama dengan nol yaitu

$$\ln(n_i / g_i) + \alpha + \beta E_i = 0 \quad \text{atau} \quad \ln(n_i / g_i) = -\alpha - \beta E_i$$

sehingga

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i} \quad (9.21)$$

Karena $N = \sum_i n_i$ maka

$$\begin{aligned} N &= \sum_i n_i = \sum_i g_i e^{-\alpha - \beta E_i} = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \\ &= e^{-\alpha} Z \end{aligned} \quad (9.22)$$

dengan $Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$

Z disebut *fungsi partisi*. Dengan (9.22) ini kita dapat menyatakan $e^{-\alpha} = N / Z$ sehingga (9.21) dapat kita tuliskan

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i} \quad (9.23)$$

Inilah formulasi distribusi Maxwell-Boltzmann. Parameter β terkait dengan energi rata-rata electron $\beta \sim 1/E_r$. Dari teori kinetik gas diambil $E_r = k_B T$ dengan k_B adalah konstanta Boltzmann; maka dimasukkan $\beta = 1/k_B T$ sehingga (9.23) menjadi

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/k_B T} \quad (9.24)$$

Distribusi Fermi-Dirac. Dalam tinjauan ini partikel dianggap identik dan tak dapat dibedakan satu terhadap lainnya; partikel-partikel ini juga mengikuti prinsip eksklusi Pauli sehingga tidak lebih dari dua partikel berada pada status yang sama. Partikel dengan sifat demikian ini biasa disebut *fermion* (Enrico Fermi 1901-1954).

Untuk gerak partikel dibawah pengaruh gaya sentral (tinjauan pada aplikasi persamaan Schrödinger pada struktur atom di Bab-4), energi tidak tergantung dari orientasi momentum sudut di orbital sehingga terjadi degenerasi sebesar $2l + 1$ dan ini merupakan probabilitas intrinsik dari tingkat energi yang bersangkutan. Jika partikel memiliki spin maka total degenerasi adalah $2(2l + 1)$. Prinsip eksklusi tidak memperkenankan lebih dari dua partikel berada pada satu status energi dengan bilangan kuantum yang sama, maka jumlah probabilitas intrinsik merupakan jumlah maksimum partikel (*fermion*) yang boleh berada pada tingkat energi tersebut. Pengertian mengenai *probabilitas intrinsik* yang kita kenal dalam pembahasan statistik klasik Maxwell-Boltzmann berubah menjadi *status kuantum* dalam pembahasan statistik kuantum ini. Jika g_i adalah jumlah status dalam suatu tingkat energi E_i , dan n_i adalah jumlah partikel pada tingkat energi tersebut, maka haruslah $n_i \leq g_i$.

Cara penempatan partikel adalah sebagai berikut. Partikel pertama dapat menempati salah satu diantara g_i ; partikel kedua dapat menempati salah satu dari $(g_i - 1)$; partikel ketiga dapat menempati salah satu dari $(g_i - 2)$ dan seterusnya. Jumlah cara untuk menempatkan n_1 partikel di tingkat E_1 , adalah $\frac{g_1!}{(g_1 - n_1)!}$. Karena

partikel tidak dapat dibedakan satu sama lain, maka jumlah cara untuk menempatkan n_1 partikel di tingkat E_1 menjadi

$$P_1 = \frac{g_1!}{n_1!(g_1 - n_1)!} \quad (9.25)$$

dan $P_2 = \frac{g_2!}{n_2!(g_2 - n_2)!}$; $P_3 = \frac{g_3!}{n_3!(g_3 - n_3)!}$; dst. sampai P_i .

Jumlah keseluruhan cara untuk menempatkan partikel adalah

$$P = P_1 P_2 P_3 \dots = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (9.26)$$

Seperti halnya pada distribusi Maxwell-Boltzmann, kita cari maksimum P melalui $\ln P$. Dengan menggunakan pendekatan Stirling $\ln x! = x \ln x - x$ kita peroleh

$$\ln P = \sum_i g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) \quad (9.27)$$

$$-d(\ln P) = \sum_i [\ln n_i - \ln(g_i - n_i)] dn_i = 0$$

Dengan mengintroduksi parameter α dan β seperti pada distribusi Maxwell-Boltzmann, diperoleh

$$\ln n_i - \ln(g_i - n_i) + \alpha + \beta \quad \text{atau} \quad \frac{n_i}{g_i - n_i} = e^{-\alpha - \beta E_i}$$

Dari sini diperoleh distribusi Fermi Dirac

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1} \quad (9.28)$$

Parameter β berperan sama seperti pada distribusi Maxwell-Boltzmann, $\beta = 1/k_B T$. Parameter α berkaitan dengan E_F melalui hubungan $E_F = \alpha k_B T$ sehingga (9.28) menjadi

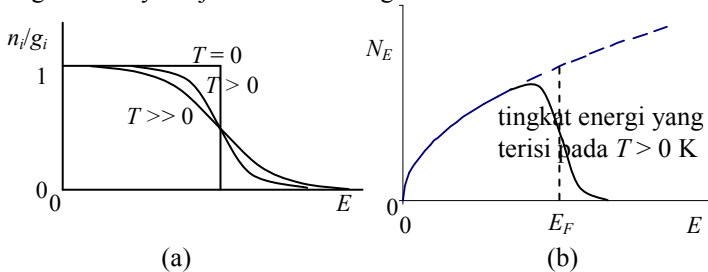
$$n_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - E_F)/k_B T} + 1} \quad (9.29)$$

Jika kita perhatikan persamaan (9.29), kita lihat

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} e^{(E_i - E_F)/k_B T} &= 0 \quad \text{untuk} \quad (E_i - E_F) < 0 \\ &= \infty \quad \text{untuk} \quad (E_i - E_F) > 0 \end{aligned}$$

Oleh karena itu persamaan (9.29) ini menunjukkan bahwa jika $T = 0$ maka $n_i = g_i$ yang berarti semua tingkat energi sampai E_F terisi penuh dan di atas E_F tidak terisi ($n_i = 0$). E_F inilah tingkat Fermi.

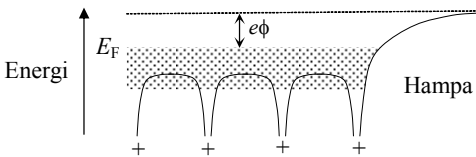
Jika kita gambarkan kurva n_i/g_i terhadap E kita peroleh bentuk kurva seperti pada Gb.9.1.a. sedangkan Gb.9.1.b. memperlihatkan pengisian tingkat energi pada temperatur diatas 0 K. Bila dibandingkan dengan pengisian pada 0 K, terlihat bahwa pada temperatur > 0 K perubahan pengisian hanya terjadi di sekitar tingkat Fermi.



Gb.9.1. n_i/g_i pada tiga temperatur berbeda menurut statistik Fermi-Dirac dan pengisian tingkat-tingkat energi pada $T > 0$ K.

9.3. Aplikasi Distribusi Fermi-Dirac Untuk Menghitung Emisi Thermal Pada Metal

Pada temperature kamar, electron dalam metal tidak meninggalkan metal. Gb.9.2. memperlihatkan energi potensial didalam dan di luar metal. Sumur-sumur potensial terbentuk di sekitar inti atom. Di permukaan metal dinding sumur potensial jauh lebih tinggi dari dinding potensial di sekitar ion dalam metal. Oleh karena itu elektron yang bebas dalam metal tidak meninggalkan metal.



Gb.9.2. Pengisian pita konduksi pada metal.

Pada temperatur kamar elektron menempati tingkat energi di pita konduksi sampai di sekitar tingkat Fermi, seperti diperlihatkan pada Gb.9.1.b. Untuk mengeluarkan elektron dari dalam metal diperlukan tambahan energi; di Gb.9.2 tambahan energi ini ditunjukkan oleh $e\phi$ dan ϕ disebut *work function* dari metal.

Pada temperatur yang tinggi, tambahan energi yang diterima elektron di sekitar energi Fermi cukup besar sehingga ia mampu melewati dinding potensial di permukaan metal. Peristiwa keluarnya elektron dari metal karena pengaruh thermal ini disebut *emisi thermal*. Menggunakan distribusi Fermi-Dirac untuk menghitung jumlah elektron yang mampu mencapai permukaan metal untuk kemudian meninggalkan metal, diperoleh relasi

$$j = \frac{4\pi m_e}{h^3} (k_B T)^2 e^{-e\phi/k_B T} = AT^2 e^{-e\phi/kT} \quad (9.30)$$

dengan j adalah kerapatan arus. Persamaan (9.30) dikenal sebagai persamaan *Richardson-Dushman*. Perlu kita ingat bahwa persamaan tersebut tidak sepenuhnya terpenuhi karena beberapa hal:

- emisi elektron di permukaan sangat sensitif terhadap kondisi permukaan;
- emisi elektron juga sensitif terhadap arah normal permukaan terhadap kisi kristal dalam metal;
- work function* berubah terhadap temperatur; makin tinggi temperatur banyak elektron yang makin jauh dari tingkat Fermi.

$$\phi = \phi_0 + \alpha T$$

ϕ_0 adalah *work function* pada 0 K; α adalah koefisien temperatur, $\alpha = d\phi/dT$

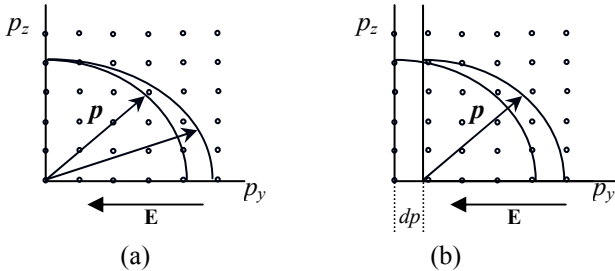
Beberapa macam metal yang biasa digunakan sebagai katoda (yang dipanaskan) untuk memperoleh sumber elektron diberikan pada Tabel-9.1.

Tabel.9.1. Beberapa metal sebagai katoda sumber elektron.[6].

Material katoda	titik leleh [K]	temperatur kerja [K]	<i>work function</i> [eV]	konstanta A [$10^6 \text{ amp/m}^2 \text{ K}^2$]
W	3683	2500	4,5	0,060
Ta	3271	2300	4,1	0,4 – 0,6
Mo	2873	2100	4,2	0,55
Th	2123	1500	3,4	0,60
Ba	983	800	2,5	0,60
Cs	303	293	1,9	1,62

9.4. Konduktivitas dan Resistivitas Metal Murni

Medan listrik, \vec{E} , mempengaruhi status momentum dalam padatan. Elektron-elektron dengan energi tinggi (di sekitar energi Fermi) mendapat tambahan momentum sejajar \vec{E} sehingga terjadilah pergeseran ruang momentum seperti diperlihatkan pada Gb.9.5.



Gb.9.3. Pergeseran ruang momentum oleh medan listrik.

Setiap elektron yang menerima pengaruh medan \vec{E} akan menerima gaya sebesar

$$F = e\vec{E} \tag{9.31}$$

Karena gaya $F = \frac{\partial p}{\partial t}$ maka (9.31) memberikan perubahan momentum sebesar

$$\partial p = e\vec{E}\partial t \tag{9.32}$$

Elektron yang semula bergerak acak dengan total momentum nol, dengan adanya tambahan momentum sejajar \vec{E} ini gerak acak elektron memiliki total momentum neto tertentu, tidak lagi nol. Tambahan momentum ini menyebabkan terjadinya kecepatan neto sejajar \vec{E} , namun kecepatan ini tidak terus-menerus bertambah menjadi tak-hingga. Dalam perjalanannya, jika kita bayangkan elektron sebagai partikel, akan membentur ion, serta bagian-bagian kristal yang tak sempurna sebagaimana dibahas di Bab-7. Akibatnya adalah bahwa sesaat setelah terjadi benturan kecepatan elektron akan turun drastis menjadi nol atau hampir nol.

Untuk elektron sebagai gelombang, de Broglie memberikan relasi antara momentum dan bilangan gelombang sebagai $p = \hbar\vec{k}$. Dengan relasi ini (9.32) akan memberikan pergeseran bilangan gelombang di ruang bilangan gelombang sebesar

$$\partial \bar{k} = \frac{1}{\hbar} \partial p = \frac{e \bar{\mathbf{E}}}{\hbar} \partial t \quad (9.33)$$

Jika waktu rata-rata yang diperlukan oleh elektron, antara saat awal mendapat percepatan oleh $\bar{\mathbf{E}}$ dan saat interaksinya dengan ion atau cacat-cacat kristal adalah τ_F , maka perubahan kecepatan elektron dapat didekati dengan

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \approx \frac{e \bar{\mathbf{E}} \tau_F}{m} \quad (9.34)$$

τ_F disebut *waktu relaksasi* dimana $\tau_F \approx \partial t$ dan ini merupakan waktu terjadinya pergeseran ruang momentum, yang semula simetris (bola) menjadi tak simetris dan kembali lagi menjadi simetris.

Relasi (9.34) terkait dengan pengertian *mobilitas elektron*, μ , yaitu perubahan kecepatan elektron per satuan kuat medan

$$\mu \equiv \frac{\Delta v}{\bar{\mathbf{E}}} = \frac{e \tau_F}{m} \quad (9.35)$$

Kerapatan arus listrik adalah kerapatan elektron yang berpartisipasi dalam timbulnya arus listrik, yaitu kerapatan elektron yang memiliki pertambahan kecepatan Δv kali muatan elektron e . Jika kerapatan elektron ini adalah n_F maka kerapatan arus adalah

$$j = n_F e \Delta v = \frac{n_F e^2 \bar{\mathbf{E}} \tau_F}{m} \quad (9.36)$$

Konduktivitas metal ditentukan melalui hukum Ohm $j = \sigma_e \times \bar{\mathbf{E}}$ sehingga

$$\sigma_e = \frac{j}{\bar{\mathbf{E}}} = \frac{n_F e^2 \tau_F}{m} \quad (9.37)$$

Resistivitas, ρ_e , adalah kebalikan dari konduktivitas, yang dapat kita peroleh dari (9.37) $\sigma_e = 1/\rho_e$. Tabel-9.2. memuat resistivitas beberapa unsur pada suhu di sekitar suhu kamar.

Tabel-9.2. Resistivitas (ρ_e) unsur sekitar suhu kamar. [1].

Unsur	ρ_e [Ω .cm.]	Unsur	ρ_e [Ω .cm.]	Unsur	ρ_e [Ω .cm.]
Ag	$1,59 \times 10^{-6}$	Na	$4,2 \times 10^{-6}$	Hg	$98,4 \times 10^{-6}$
Al	$2,6548 \times 10^{-6}$	Ni	$6,84 \times 10^{-6}$	In	$8,37 \times 10^{-6}$
Au	$2,35 \times 10^{-6}$	Pb	$20,648 \times 10^{-6}$	Ir	$5,3 \times 10^{-6}$
Be	4×10^{-6}	Pd	$10,8 \times 10^{-6}$	Li	$8,55 \times 10^{-6}$
Bi	$106,8 \times 10^{-6}$	Pt	$10,6 \times 10^{-6}$	Ta	$12,45 \times 10^{-6}$
C (grafit)	$13,75 \times 10^{-6}$	Re	$19,3 \times 10^{-6}$	Th	13×10^{-6}
Ca	$3,91 \times 10^{-6}$	Rh	$4,51 \times 10^{-6}$	Ti	42×10^{-6}
Cd	$6,83 \times 10^{-6}$	Sb	$39,0 \times 10^{-6}$	Tl	18×10^{-6}
Co	$6,24 \times 10^{-6}$	Si ^{x)}	10×10^{-6}	U	11×10^{-6}
Cr	$12,9 \times 10^{-6}$	Sn	11×10^{-6}	W	$5,65 \times 10^{-6}$
Cu	$1,6730 \times 10^{-6}$	Fe	$9,71 \times 10^{-6}$	Zn	$5,916 \times 10^{-6}$
Mg	$4,45 \times 10^{-6}$	Ge ^{x)}	46×10^{-6}	^{x)} tidak murni	

9.5. Resistivitas Metal Tidak Murni

Menurut teori mekanika gelombang, electron bebas dalam kristal dapat bergerak tanpa kehilangan energi. Akan tetapi karena adanya pengotoran, dislokasi, dan ketidak-sempurnaan kristal yang cukup banyak terjadi akan mengganggu pergerakan elektron sehingga material memiliki resistansi listrik. Adanya resistansi ini teramati sampai temperatur sangat rendah mendekati 0 K. Dalam metal, resistivitas listrik terdiri dari dua komponen, yaitu resistivitas thermal (ρ_T) yang timbul karena terjadinya hambatan pergerakan elektron akibat vibrasi atom dalam kisi-kisi kristal, dan resistivitas residu (ρ_r) yang timbul karena adanya pengotoran dan ketidak sempurnaan kristal. Resistivitas thermal tergantung temperatur sedangkan resistivitas residu tidak tergantung pada temperatur. Resistivitas total menjadi

$$\rho = \rho_T + \rho_r = \frac{1}{\sigma_e} \quad (9.38)$$

Persamaan (9.38) ini disebut *kaidah Matthiessen*. Verifikasi secara eksperimental atas kaidah ini telah dilakukan pada alloy Cu-Ni pada persentase Ni dari 0 sampai sekitar 3%. Hasilnya adalah bahwa resistivitas meningkat dengan meningkatnya persentase Ni. Namun pada persentase pengotoran yang tinggi, kaidah ini tidak akurat.

Di atas temperatur Debye $\theta_D = \frac{hf_D}{k_B}$, komponen thermal berubah secara linier terhadap temperatur, dan dapat dinyatakan dengan

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha(T - T_{R,T})) + \dots \quad (9.39)$$

dengan ρ_0 adalah resistivitas pada temperatur kamar. Nilai α untuk metal murni adalah sekitar 0,004 per °C sedangkan untuk metal alloy pada umumnya lebih rendah. Persamaan (9.39) ini tidak berlaku untuk temperatur yang sangat tinggi.

Pada temperatur sangat rendah (helium cair 4,2 K), komponen thermal tidak lagi berperan sehingga $\rho \approx \rho_r$. Hal ini memberikan cara untuk menilai kemurnian konduktor, yaitu dengan membandingkan resistansi pada temperatur kamar dengan resistansi pada suhu 4,2 K. Pada material komersial nilai perbandingan itu cukup rendah, sampai di bawah 100 bahkan bisa mencapai 1 pada beberapa alloy. Makin tinggi pengotoran makin tinggi pula resistansi residu pada temperatur 4,2K sehingga makin rendah nilai perbandingan itu berarti persentase pengotoran makin tinggi.

Resistivitas residu tergantung dari konsentrasi pengotor. Jika x adalah konsentrasi pengotor (pada pengotor tunggal), resistivitas residu dapat dinyatakan dengan formula

$$\rho_r(x) = Ax(1 - x) \quad (9.40)$$

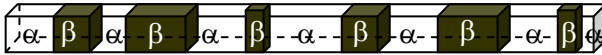
dengan A adalah konstanta yang tergantung dari jenis pengotor dan material induk. Relasi (9.40) disebut *kaidah Nordheim*. Pada campuran metal yang sangat lunak, di mana $x \ll 1$, relasi (9.40) menjadi

$$\rho_r(x) \approx Ax \quad (9.41)$$

9.6. Resistivitas Larutan Padat

Berikut ini kita akan melihat resistivitas listrik dari logam yang merupakan larutan padat dari dua komponen. (Tentang larutan padat dibahas di Bab-13). Untuk logam seperti ini kita dapat membuat model untuk batang logam sebagai terdiri dari *filamen-filamen kecil*. Sebatang logam dengan luas penampang A dan panjang L , terbagun dari filamen-filamen yang masing-masing mempunyai luas penampang A_{fil} . Setiap filamen merupakan “sambungan” silih berganti antara komponen α dan β , seperti diperlihatkan pada Gb.9.4. Panjang

total filamen adalah L sama dengan panjang batang logam, sedangkan panjang *setiap bagian fasa* adalah l_α dan l_β .



Gb.9.4. Filamen padatan campuran $\alpha+\beta$.

Resistansi filamen ini adalah resistansi seri α dan β , yaitu

$$R_{fil} = \frac{\rho_\alpha \sum l_\alpha}{A_{fil}} + \frac{\rho_\beta \sum l_\beta}{A_{fil}} = \frac{\rho_\alpha L_{\alpha fil}}{A_{fil}} + \frac{\rho_\beta L_{\beta fil}}{A_{fil}} \quad (9.42)$$

dengan ρ_α dan ρ_β masing-masing adalah resistivitas komponen α dan β , dan $L_{\alpha fil}$ dan $L_{\beta fil}$ adalah panjang total setiap komponen dalam setiap filamen.

Jika padatan merupakan campuran homogen, kita dapat melakukan pendekatan bahwa proporsi volume α dan β dalam setiap filamen sama dengan proporsi volume masing-masing komponen dalam keseluruhan padatan. Oleh karena itu proporsi panjang total setiap komponen di setiap filamen akan sama dengan proporsi panjang total setiap komponen terhadap panjang padatan. Karena filamen-filamen ini terhubung paralel dalam membentuk padatan homogen tersebut, maka jika terdapat N filamen dalam padatan dapat kita tuliskan resistansi padatan

$$R_{padat} = \frac{R_{fil}}{N} = \frac{(\rho_\alpha L_\alpha + \rho_\beta L_\beta)}{NA_{fil}} = \frac{(\rho_\alpha L_\alpha + \rho_\beta L_\beta)}{A_{padat}} \quad (9.43)$$

Relasi (9.43) ini mirip dengan relasi resistansi konduktor yang sudah kita kenal. Namun panjang masing-masing komponen L_α dan L_β tidak dapat diukur dan harus dihitung dengan relasi

$$L_\alpha = \frac{V_\alpha}{A_{padat}} \quad \text{dan} \quad L_\beta = \frac{V_\beta}{A_{padat}} \quad (9.44)$$

Perlu diingat pula bahwa dalam pencampuran material biasanya dilakukan melalui perbandingan massa sehingga perlu dilakukan perhitungan ulang dengan mengingat massa jenis.

BAB 10

Sifat Listrik Dielektrik

Berbeda dari konduktor, material ini tidak memiliki elektron-bebas yang dapat bergerak dengan mudah didalam material; elektron dalam dielektrik merupakan elektron terikat. Dibawah pengaruh medan listrik, pada suhu kamar, pergerakan elektron hampir tidak terdeteksi. Namun pada temperatur tinggi aliran arus bisa terdeteksi jika diberikan medan listrik pada dielektrik. Arus ini bukan saja ditimbulkan oleh elektron yang bergerak tetapi juga oleh pergerakan ion dan pergerakan molekul polar yaitu molekul yang membentuk dipole. Dalam kaitan ini, suatu teknik yang disebut *thermostimulated current* merupakan salah satu teknik untuk mempelajari perilaku dielektrik.[7, 8].

Peristiwa pergerakan elektron, ion, dan molekul-molekul polar di dalam dielektrik yang diakibatkan oleh adanya medan listrik disebut *peristiwa polarisasi*. Peristiwa polarisasi menyebabkan dielektrik *terpolarisasi*, suatu keadaan di mana dua sisi yang berlawanan dari selambar dielektrik mengandung muatan yang berlawanan; dielektrik dalam keadaan seperti ini disebut *elektret*.

Dalam teknologi elektro dielektrik banyak digunakan pada kapasitor dan sebagai material isolasi. Kita akan mengawali pembahasan di bab ini dengan melihat tiga faktor yang digunakan untuk melihat kualitas dielektrik yaitu permitivitas relatif, faktor desipasi, dan kekuatan dielektrik.

10.1. Permitivitas Relatif

Permitivitas relatif suatu dielektrik (disebut juga konstanta dielektrik), ϵ_r , didefinisikan sebagai perbandingan antara permitivitas dielektrik, ϵ , dengan permitivitas ruang hampa, ϵ_0 .

$$\epsilon_r \equiv \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (10.1)$$

Jika suatu dielektrik dengan permitivitas relatif ϵ_r disisipkan di antara elektroda kapasitor pelat paralel yang memiliki luas A dan

berjarak d , maka kapasitansi pelat paralel yang semula (sebelum disisipi dielektrik)

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\epsilon_{\text{udara}} \approx \epsilon_0) \quad (10.2)$$

berubah menjadi

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (10.3)$$

atau

$$C = \epsilon_r C_0 \quad (10.4)$$

Jadi penyisipan dielektrik pada kapasitor pelat paralel akan meningkatkan kapasitansi sebesar ϵ_r kali.[9]. Nilai permitivitas relatif untuk beberapa polimer termuat dalam Tabel-10.1.

Tabel-10.1. Permitivitas Relatif. [10].

Material	Permitivitas Relatif, ϵ_r	
	60 Hz	10^6 Hz
Polypropylene	2,2	2,2
Polystyrene	2,5	2,4
Polysulfone	3,1	3,0
Polycarbonate	3,2	3,0
Polyethersulfone	3,5	3,5
Acrylic	3,7	2,2
Nylon 11	3,9	3,1
Nylon 6/6	8,0	4,6

10.2. Faktor Desipasi

Jika kapasitor diberi tegangan yang berubah terhadap waktu, v_C , maka arus yang mengalir melalui kapasitor, i_C , adalah

$$i_C = C \frac{dv_C}{dt} \quad (10.5)$$

Jika muatan pada kapasitor adalah, q_C , maka

$$i_C = \frac{dq_C}{dt} = C \frac{dv_C}{dt} \quad \text{atau} \quad q_C = Cv_C \quad (10.6)$$

Jika arus yang melalui kapasitor adalah i_C maka tegangan yang timbul pada kapasitor adalah

$$v_C = \int \frac{i_C dt}{C} \quad (10.7)$$

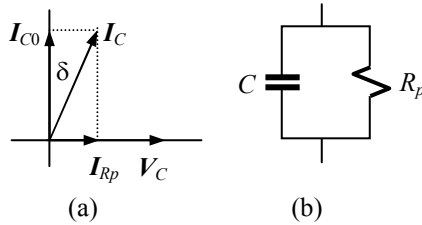
Jika tegangan yang diterapkan adalah tegangan bolak-balik sinusoidal, $v_C = V_0 \sin \omega t$ dengan $\omega = 2\pi f$ di mana f adalah frekuensi, maka arus kapasitor

$$\begin{aligned} i_C &= CV_0 \frac{d \sin \omega t}{dt} = CV_0 \cos \omega t \\ &= CV_0 \sin(\omega t + 90^\circ) \end{aligned} \quad (10.8)$$

Jadi arus bolak-balik pada kapasitor mendahului tegangannya sebesar 90° . Hal ini hanya berlaku jika tidak terjadi kehilangan daya pada dielektrik. Dalam kenyataan arus kapasitor mendahului tegangan dengan sudut kurang dari 90° , yaitu $(90^\circ - \delta)$. Jadi

$$i_C = CV_0 \sin(\omega t + 90^\circ - \delta) \quad (10.9)$$

Diagram fasor dari situasi ini terlihat pada Gb.10.1.a; I_C adalah fasor arus kapasitor dan V_C adalah fasor tegangan kapasitor. (Tentang fasor dapat dipelajari pada Ref.[9]). I_C terdiri dari dua komponen yaitu I_{C0} yang 90° mendahului V_C , dan I_{Rp} yang sefasa dengan V_C . Arus yang sefasa dengan tegangan akan memberikan daya yang diserap oleh kapasitor; arus ini dapat digambarkan sebagai arus yang mengalir melalui suatu resistansi R_p yang terhubung parallel dengan kapasitor. Dengan demikian suatu kapasitor dapat digambarkan dengan rangkaian ekuivalen seperti pada Gb.10.1.b.



Gb.10.1. Diagram fasor dan rangkaian ekivalen kapasitor.

Nilai R_p untuk rangkaian ekivalen ini adalah

$$R_p = \frac{V_C}{I_{R_p}} = \frac{V_C}{I_C \tan \delta} = \frac{1}{\omega C \tan \delta} \quad (10.10)$$

Daya yang diserap kapasitor adalah

$$p_C = I_{R_p}^2 R_p = \frac{V_C^2}{R_p} = \omega C V_C^2 \tan \delta \quad (10.11)$$

Daya ini adalah daya yang diserap oleh dielektrik dalam kapasitor. Persamaan (10.11) dapat kita tulis

$$p_C = \omega C_0 V_C^2 \epsilon_r \tan \delta \quad (10.12)$$

$\tan \delta$ disebut *faktor desipasi* dan $\epsilon_r \tan \delta$ disebut *faktor rugi-rugi dielektrik*.

Tabel-10.2 memuat faktor desipasi beberapa dielektrik polimer. Seperti halnya permitivitas relatif, faktor desipasi juga diberikan dalam dua nilai frekuensi. Sesungguhnya bahwa kedua besaran ini, yaitu ϵ_r dan $\tan \delta$, tergantung dari frekuensi. Selain frekuensi mereka juga tergantung dari temperatur. Kedua hal ini akan kita bahas lebih lanjut.

Dielektrik yang memiliki ϵ_r besar biasanya memiliki faktor rugi-rugi besar pula. Nylon dan acrylic yang memiliki ϵ_r tinggi, ternyata juga memiliki $\tan \delta$ besar pula; jadi faktor rugi-rugi, $\epsilon_r \tan \delta$, juga besar. Suatu kompromi diperlukan dalam pemanfaatannya.

Tabel-10.2. Faktor Desipasi, $\tan\delta$. [10].

Material	Faktor Desipasi, $\tan\delta$.	
	60 Hz	10^6 Hz
Polystyrene	0,0001	0,0001
Polypropylene	< 0,0005	< 0,0005
Polysulfone	0,0008	0,0034
Polyethersulfone	0,001	0,004
Polycarbonate	0,009	0,010
Nylon 11	0,04	0,05
Acrylic	0,05	0,3
Nylon 6/6	0,2	0,1

10.3. Kekuatan Dielektrik

Kekuatan dielektrik (*dielectric strength* disebut juga *breakdown strength*); ia didefinisikan sebagai gradien tegangan maksimum yang masih mampu ditahan oleh dielektrik sebelum terjadi kegagalan fungsi. Nilai hasil pengukuran kekuatan dielektrik ini sangat tergantung dari geometri spesimen, elektroda, dan prosedur pengukuran. Walaupun hasil pengukuran bervariasi, namun data hasil pengukuran setidaknya-tidaknya memberi ancar-ancar dalam menilai dan menggunakan material dielektrik. Tabel-10.3 memuat kekuatan dielektrik untuk beberapa material yang permitivitas dan faktor desipasinya diberikan dalam tabel sebelumnya.

Breakdown diawali oleh munculnya sejumlah elektron di pita valensi. Elektron ini mendapat percepatan dari medan listrik yang tinggi dan mencapai energi kinetik yang tinggi. Dalam perjalanannya sejajar medan listrik, mereka berbenturan dengan elektron valensi dan mentransfer sebagian energinya sehingga elektron valensi mendapat tambahan energi untuk naik ke pita konduksi. Jika elektron awal cukup banyak, maka bisa terjadi *banjiran (avalanche)* elektron dan arus listrik meningkat dengan cepat. Kenaikan arus ini bisa menyebabkan terjadinya kerusakan lokal dalam dielektrik, seperti pelelehan, hangus, maupun penguapan.

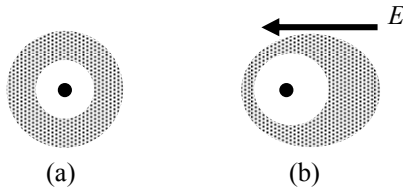
Tabel-10.3. Kekuatan Dielektrik, volt/mil. [10].
(spesimen 125 mils)

Material	Kekuatan Dielektrik volt/mil
Polypropylene	600
Nylon 6/6	600 (kering)
Polystyrene	500
Acrylic	500
Nylon 11	425 (kering)
Polysulfone	425
Polyethersulfone	400
Polycarbonate	380

10.4. Mekanisme Polarisasi

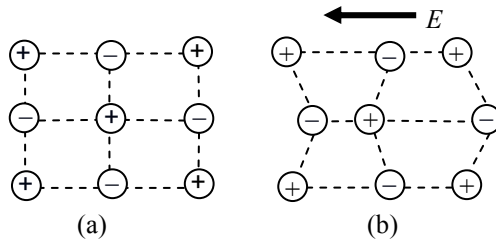
Kenaikan kapasitansi dari C_0 menjadi $\epsilon_r C_0$ apabila kapasitor disisipi material dielektrik sebagaimana kita bahas secara makro di sub-bab 10.1 dihasilkan oleh terjadinya polarisasi. Dalam skala molekul kita membedakan dua macam dielektrik, yaitu *dielektrik polar* dan *dielektrik non-polar*. Dielektrik non-polar tidak mengandung molekul dipole permanen, sedangkan dielektrik polar mengandung dipole permanen. Peristiwa polarisasi dapat terjadi baik pada dielektrik polar maupun dielektrik non-polar.

Polarisasi Elektronik. Polarisasi elektronik terjadi pada semua jenis dielektrik. Polarisasi ini terjadi karena pergeseran awan elektron pada atom atau molekul karena adanya medan listrik; pusat muatan listrik positif dan negatif yang semula berimpit menjadi terpisah sehingga terbentuk dipole. Pemisahan titik pusat muatan ini berlangsung sampai terjadi keseimbangan dengan medan listrik yang menyebabkannya. Dipole yang terbentuk merupakan dipole tidak permanen; artinya dipole terbentuk selama ada pengaruh medan listrik saja. Jika medan listrik hilang maka titik-titik pusat muatan kembali berimpit lagi. Apabila medan yang diberikan adalah medan searah, dipole terbentuk hampir seketika dengan hadirnya medan listrik. Oleh karena itu polarisasi elektronik bisa terjadi pada medan listrik bolak-balik berfrekuensi tinggi. Lihat Gb.10.2.



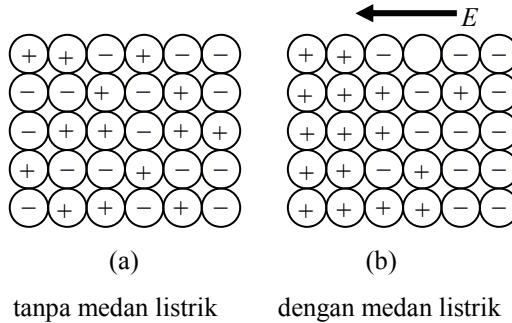
(a) tanpa medan listrik dengan medan listrik
 Gb.10.2. Polarisasi elektronik.

Polarisasi Ion. Polarisasi jenis ini hanya teramati pada material dengan ikatan ion. Polarisasi terjadi karena pergeseran ion-ion yang berlawanan tanda oleh pengaruh medan listrik. Gb 10.3. menggambarkan peristiwa ini. Sebagaimana halnya dengan polarisasi elektronik, dipole yang terbentuk dalam polarisasi ion juga merupakan dipole tidak permanen. Namun polarisasi ion terjadi lebih lambat dari polarisasi elektronik. Apabila di berikan medan searah, diperlukan waktu lebih lama untuk mencapai keadaan seimbang; demikian pula jika medan dihilangkan posisi ion akan kembali pada posisi semula dalam waktu lebih lama dari polarisasi elektronik. Oleh karena itu pada medan bolak-balik polarisasi masih bisa berlangsung namun pada frekuensi yang lebih rendah.



(a) tanpa medan listrik dengan medan listrik
 Gb.10.3. Polarisasi ion.

Polarisasi Muatan Ruang. Polarisasi ini terjadi karena pemisahan muatan-muatan ruang, yang merupakan muatan-muatan bebas dalam ruang dielektrik. Dengan proses ini terjadi pengumpulan muatan sejenis di dua sisi dielektrik. Lihat Gb.10.4. Polarisasi ini berlangsung lebih lambat lagi dan pada waktu medan listrik dihilangkan muatan ruang dapat menempati posisi yang baru, tidak seluruhnya kembali pada posisi awal.

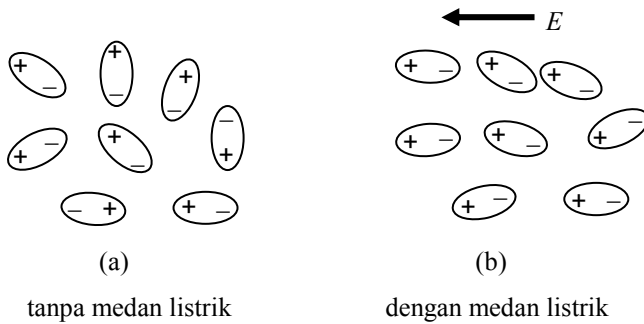


Gb.10.4. Polarisasi Muatan ruang.

Polarisasi akan lebih mudah terjadi jika dilakukan pada temperatur yang agak tinggi. Pada polyimide misalnya, polarisasi dapat dilakukan pada temperatur 200°C dan keseimbangan sudah bisa tercapai dalam waktu satu jam. Jika temperatur diturunkan lagi ke temperatur kamar dalam keadaan medan tidak dihilangkan, maka ion-ion akan terjebak pada posisi yang baru; dielektrik akan menjadi *elektret*. [8].

Polarisasi Orientasi. Polarisasi ini terjadi pada material yang memiliki molekul asimetris yang membentuk momen dipole permanen. Dipole-dipole permanen ini akan cenderung mengarahkan diri sejajar dengan medan listrik; namun tidak semua dipole akan sejajar dengan arah medan. Kebanyakan dipole permanen ini membentuk sudut dengan arah medan. Lihat Gb.10.5. Waktu yang diperlukan untuk mencapai keseimbangan juga cukup lama.

Seperti halnya polarisasi muatan ruang, terjadinya polarisasi orientasi juga dapat dipermudah pada temperatur tinggi. Pembentukan elektret juga dapat terjadi jika dengan tetap mempertahankan medan polarisasi, temperatur diturunkan sampai temperatur kamar. Posisi dipole dapat kembali hampir pada posisi semula jika dilakukan pemanasan lagi. [8,9,11].



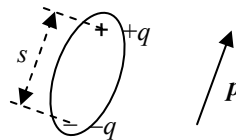
Gb.10.5. Polarisasi orientasi.

10.5. Momen Dipole dan Polarisasi Per Satuan Volume

Jika dipole terbentuk dengan jarak antara muatan positif $+q$ dan negatif $-q$ adalah d , maka didefinisikan momen dipole \mathbf{p} (besaran vektor) sebagai

$$\mathbf{p} = q\mathbf{s} \tag{10.13}$$

Arah momen dipole digambarkan dari muatan negatif ke muatan positif. Gb.10.6 memperlihatkan momen dipole pada satu molekul. Tanpa pengaruh medan listrik, arah dipole ini acak. Jika terpolarisasi masing-masing dipole cenderung mensejajarkan diri dengan arah medan listrik. Jika jumlah molekul per satuan volume adalah N , maka polarisasi per satuan volume, \mathbf{P} , adalah



Gb.11.6. Momen Dipole

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} \tag{10.14}$$

Dalam (10.14) \mathbf{p} adalah momen dipole rata-rata, baik rata-rata besarnya maupun rata-rata arahnya. Pada dielektrik non-polar, di mana dipole-dipole yang terbentuk berarah sejajar dengan arah medan listrik, kita dapat menuliskan

$$P = Np \tag{10.15}$$

10.6. Arus Polarisasi Dan Arus Depolarisasi

Muatan-muatan dalam dielektrik yang terlibat dalam proses polarisasi merupakan *muatan-terikat*, sebagai imbalan dari *muatan-bebas* yang kita temui dalam metal. Kalau pergerakan muatan-bebas dalam logam menimbulkan arus listrik, maka gerakan muatan-terikat dalam dielektrik juga akan terdeteksi di rangkaian luar berupa arus listrik. Jika arus listrik ini terdeteksi pada waktu proses polarisasi kita sebut *arus polarisasi*, dan jika terdeteksi pada waktu molekul kembali ke posisi semula kita sebut *arus depolarisasi*. Jika kita terapkan medan searah pada dielektrik, arus polarisasi dapat terdeteksi karena terjadinya pemisahan muatan-muatan. Polarisasi ion, muatan ruang, maupun polarisasi orientasi pada dielektrik polar, memerlukan waktu untuk menuju ke keseimbangan dalam mensejajarkan posisi dengan medan yang diberikan. Arus yang terdeteksi di rangkaian luar sebanding dengan laju pertambahan polarisasi per satuan volume, P . Jika J_p adalah kerapatan arus polarisasi, maka

$$J_p = \frac{\partial P}{\partial t} \quad (10.16)$$

Arus depolarisasi sebanding dengan pengurangan P . Jika J_d adalah kerapatan arus depolarisasi, maka

$$J_d = -\frac{\partial P}{\partial t} \quad (10.17)$$

Memperhatikan (10.16) dan (10.17) tidak berarti bahwa $J_p = -J_d$ sebab laju polarisasi tidak sama dengan laju depolarisasi. Dalam teknik *arus stimulasi termis (thermo-stimulated current)* arus depolarisasi dideteksi pada waktu dielektrik yang terpolarisasi dinaikkan temperaturnya dengan laju kenaikan temperatur yang rendah, misalnya 1°C per menit. Perubahan arus direkam terhadap waktu; karena laju kenaikan temperatur cukup rendah, maka kurva arus depolarisasi (yang merupakan fungsi waktu) menggambarkan pula perubahan arus terhadap temperatur. Kurva arus depolarisasi sangat khas untuk setiap dielektrik dan oleh karena itu teknik arus stimulasi termis digunakan untuk mempelajari karakter dielektrik.

10.7. Dielektrik Non-Polar Dalam Medan Homogen

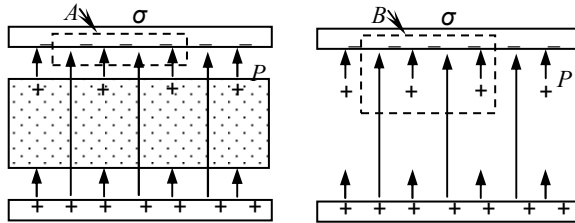
Kita akan melihat dielektrik non-polar yang berada dalam medan listrik homogen yaitu medan di antara elektroda pelat paralel. Medan listrik homogen dipilih untuk menyederhanakan tinjauan. Luas elektroda dianggap cukup besar dibanding dengan jarak elektroda sehingga efek pinggir dapat diabaikan. Pada dielektrik non-polar, yaitu dielektrik yang tidak memiliki dipole permanen, dipole yang terbentuk dalam proses polarisasi berarah sejajar dengan arah medan listrik.

Karena dipole-dipole berarah sejajar dengan arah medan maka kita mudah membayangkan adanya nilai rata-rata *momen dipole* per molekul, walaupun polarisasi yang terjadi bisa merupakan kombinasi polarisasi elektronik, ion, dan polarisasi muatan ruang. Polarisasi per satuan volume adalah $P = Np$ dengan p adalah momen dipole rata-rata. Gb.10.7. berikut ini memperlihatkan dielektrik non-polar yang berada di dalam medan listrik homogen yang dibangkitkan oleh muatan-muatan bebas pada elektroda pelat paralel. Kita misalkan ruang antara permukaan dielektrik dan permukaan elektroda merupakan ruang hampa.

Polarisasi yang terjadi dalam dielektrik menyebabkan terjadinya lapisan muatan negatif di permukaan dielektrik yang menghadap pada elektroda positif, dan muatan positif pada permukaan dielektrik yang menghadap elektroda negatif. Kerapatan muatan di permukaan dielektrik ini adalah P , sama dengan polarisasi per satuan volume, seperti digambarkan pada Gb.10.7.a.

Teorema Gauss memberikan relasi antara kuat *medan homogen* di ruang hampa antara dielektrik dan elektroda (misalnya dengan mengambil ruang tertutup A Gb.10.7.a) sebagai

$$E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad \text{atau} \quad \epsilon_0 E_0 = \sigma \quad (10.18)$$



Gb.10.7. Dielektrik dalam medan listrik homogen.

Situasi di luar dielektrik tidak akan berubah seandainya dielektrik digantikan oleh suatu ruang hampa yang mengandung muatan yang terdistribusi tepat sama seperti distribusi muatan yang terjadi dalam dielektrik; hal ini diperlihatkan pada Gb.10.7.b. Jika kerapatan muatan di permukaan elektroda adalah σ , maka menurut teorema Gauss (misalnya dengan mengambil ruang tertutup B pada Gb10.7.b) kuat medan homogen di dalam dielektrik adalah

$$E = \frac{\sigma - P}{\epsilon_0} \quad \text{atau} \quad \epsilon_0 E + P = \sigma \quad (10.19)$$

Displacement. Kita lihat pada (10.19) bahwa $(\epsilon_0 E + P)$ hanya tergantung dari kerapatan muatan di elektroda yaitu σ ; inilah yang disebut sebagai *displacement* dengan simbol D .

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (10.20)$$

Displacement disebut juga *induksi listrik (electric induction)*.

Dengan pengertian *displacement* ini, maka kuat medan homogen dalam dielektrik adalah

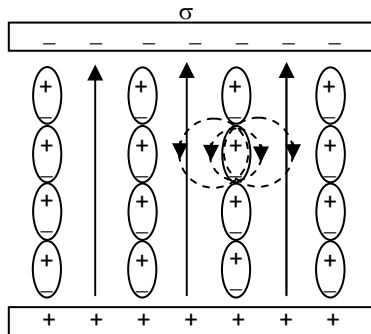
$$E = \frac{D}{\epsilon_0} - \frac{P}{\epsilon_0} \quad (10.21)$$

Jadi kuat medan dalam dielektrik terdiri dari dua komponen yaitu D/ϵ_0 dan P/ϵ_0 . Komponen pertama dapat kita telusuri melalui persamaan (10.18) dan pengertian tentang displacement (10.21), yang akan memberikan

$$D = \epsilon_0 E + P = \sigma = \epsilon_0 E_0$$

yang berarti bahwa D/ϵ_0 hanya tergantung pada E_0 atau hanya tergantung dari σ/ϵ_0 yaitu muatan-bebas pada elektroda. Dengan kata lain komponen pertama dari kuat medan dalam dielektrik hanya tergantung dari muatan-bebas pada elektroda. Komponen kedua tergantung pada P yang merupakan muatan-terikat dalam dielektrik, disebut pula *muatan polarisasi* atau *muatan induksi*.

Medan Lokal. Setiap molekul yang terpolarisasi akan membangkitkan medannya sendiri; medan dari salah satu dipole digambarkan pada Gb.10.8.



Gb.10.8. Medan dipole.

Kalau kita meninjau satu molekul, molekul yang terpolarisasi yang berada di sekitar molekul yang kita tinjau, akan memberikan pengaruh medan listriknya. Kuat medan listrik yang dialami oleh satu molekul di dalam dielektrik disebut *kuat medan lokal*, E_{lok} , yaitu kuat medan di lokasi tempat molekul seandainya molekul tersebut tidak berada di tempatnya. Kuat medan lokal ini lebih besar dari kuat medan makroskopis E karena E_{lok} diperhitungkan tanpa kehadiran medan dipole yang ditinjau. Momen dipole p yang terinduksi pada satu molekul adalah sebanding dengan medan lokal ini. Kalau kita ambil pendekatan bahwa molekul berbentuk bola dengan jari-jari R sama dengan setengah jarak muatan dalam dipole, maka kuat medan molekul rata-rata adalah

$$E_{mol} \approx -\frac{\mathbf{P}}{4\pi\epsilon_0 R^2} \approx -\frac{\mathbf{P}}{4\pi\epsilon_0 N R^2} \approx -\frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0 N v_m} \quad (10.22)$$

$v_m = \text{volume bola}$

Karena N adalah jumlah molekul per satuan volume, sedangkan v_m adalah volume bola maka kita akan melakukan pendekatan sekali lagi yaitu $v_m \approx 1/N$. Dengan pendekatan ini maka kita peroleh kuat medan lokal E_{lok} yang merupakan superposisi dari kuat medan makroskopis E dan kuat medan molekul $-E_{mol}$.

$$E_{lok} \approx E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (10.23)$$

yang secara umum kita tuliskan sebagai

$$E_{lok} = E + b \frac{P}{\epsilon_0} \quad (10.24)$$

di mana b adalah suatu konstanta yang besarnya tergantung dielektrik.

10.6. Polarisabilitas

Polarisabilitas molekul merupakan ukuran seberapa jauh molekul dapat terpolarisasi. Mengingat ada empat macam mekanisme polarisasi, kita akan melihat polarisabilitas ini terkait dengan masing-masing jenis polarisasi.

Polarisabilitas Elektronik. Dipole yang terbentuk pada polarisasi elektronik merupakan dipole tidak permanen. Polarisasi yang terjadi merupakan pergeseran awan elektron seperti digambarkan pada Gb.10.2.b. di mana arah dipole sejajar dengan arah medan. Peristiwa polarisasi terjadi *di dalam* atom sehingga kita bisa mengabaikan adanya medan lokal dan setiap atom dipengaruhi oleh medan makro E . Karena dipole sejajar dengan arah medan, maka momen-dipole dapat kita tuliskan sebagai

$$p_e = \alpha_e E \quad (10.25)$$

dengan α_e adalah polarisabilitas elektronik. Jika N adalah jumlah atom per satuan volume maka polarisasi elektronik per satuan volume adalah

$$P_e = Np = \alpha_e NE \quad (10.26)$$

Tentang polarisabilitas elektronik ini dibahas dalam buku Daniel D Pollock. [11].

Polarisabilitas Ion dan Muatan Ruang. Polarisasi suatu molekul terjadi oleh pengaruh medan lokal dan bukan hanya medan makroskopis E . Dengan pengertian medan lokal seperti (10.24) maka pemisahan muatan pada molekul (momen dipole) dapat dinyatakan sebagai

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{lok} = \alpha \left(\mathbf{E} + b \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \right) \quad (10.27)$$

dengan α adalah *polarisabilitas molekul*, yang merupakan ukuran seberapa jauh molekul dapat terpolarisasi. Momen dipole per satuan volume pada dielektrik yang demikian ini adalah

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} = N\alpha \left(\mathbf{E} + b \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \right) = N\alpha \mathbf{E} + \frac{N\alpha b}{\epsilon_0} \mathbf{P} \quad \text{atau}$$

$$\mathbf{P} = \frac{\epsilon_0 N\alpha \mathbf{E}}{(\epsilon_0 - N\alpha b)} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (10.28)$$

dengan χ_e adalah *suseptibilitas listrik* dielektrik yang merupakan konstanta tanpa dimensi. Persamaan (10.28) memberikan hubungan antara P yang terjadi dalam dielektrik dengan E , keduanya merupakan besaran makroskopis.

Dielektrik yang memiliki momen dipole yang linier terhadap medan lokal seperti pada persamaan (10.28) disebut *dielektrik linier* dan *isotropis*. Selain itu kebanyakan dielektrik juga homogen (dibuat sehomogen mungkin untuk memenuhi berbagai keperluan).

Dielektrik Polar. Dielektrik polar memiliki dipole permanen. Molekul yang membentuk dipole permanen ini didalam medan listrik akan cenderung mengarahkan diri sejajar dengan kuat medan. Di samping itu ia juga mungkin mengalami induksi listrik sehingga mengandung juga muatan induksi; namun dalam tinjauan ini adanya muatan induksi kita abaikan lebih dulu.

Tidak semua molekul polar akan bisa sejajar dengan arah medan; oleh karena itu persamaan (10.13) tidak dapat digunakan di sini. Dipole permanen molekul polar yang membentuk sudut θ dengan arah medan akan mendapat torka yang cenderung mensejajarkan

molekul dengan arah medan. Oleh karena itu molekul polar yang tidak berhasil sejajar dengan arah medan akan memiliki energi potensial lebih tinggi dari molekul yang tersejajarkan.

Untuk menghitung energi potensial, kita tetapkan arah referensi yaitu arah dipole di mana energi potensialnya nol. Arah ini adalah arah $\theta = 90^\circ$, yaitu jika dipole tegak lurus pada arah medan lokal. Kehilangan energi dipole yang berubah sudut orientasinya dari 90° menjadi θ adalah $E_{lok}qd \cos\theta$, sehingga energi potensial adalah

$$W = -p \times E_{lok} \cos\theta \quad (10.29)$$

BAB 11

Sifat-Sifat Thermal

Sejumlah energi bisa ditambahkan ke dalam material melalui pemanasan, medan listrik, medan magnet, bahkan gelombang cahaya seperti pada peristiwa photo listrik yang telah kita kenal. Tanggapan padatan terhadap macam-macam tambahan energi tersebut tentulah berbeda. Pada penambahan energi melalui pemanasan misalnya, tanggapan padatan termanifestasikan mulai dari kenaikan temperatur sampai pada emisi thermal tergantung dari besar energi yang masuk. Pada peristiwa photolistrik tanggapan tersebut termanifestasikan sebagai emisi elektron dari permukaan metal tergantung dari frekuensi cahaya yang kita berikan, yang tidak lain adalah besar energi yang sampai ke permukaan metal.

Dalam mempelajari sifat non-listrik material, kita akan mulai dengan sifat thermal, yaitu tanggapan material terhadap penambahan energi secara thermal (pemanasan). Dalam padatan, terdapat dua kemungkinan penyimpanan energi thermal; yang pertama adalah penyimpanan dalam bentuk vibrasi atom / ion di sekitar posisi keseimbangannya, dan yang kedua berupa energi kinetik yang dikandung oleh elektron-bebas. Ditinjau secara makroskopis, jika suatu padatan menyerap panas maka *energi internal* yang ada dalam padatan meningkat yang diindikasikan oleh kenaikan temperaturnya. Jadi perubahan energi pada atom-atom dan elektron-bebas menentukan sifat-sifat thermal padatan. Sifat-sifat thermal yang akan kita bahas adalah *kapasitas panas, panas spesifik, pemuaian, dan konduktivitas panas.*

11.1. Kapasitas Panas

Kapasitas panas (*heat capacity*) adalah jumlah panas yang diperlukan untuk meningkatkan temperatur padatan sebesar satu derajat K. (Lihat pula bahasan tentang termodinamika di Bab-12).

Konsep mengenai kapasitas panas dinyatakan dengan dua cara, yaitu

- a. Kapasitas panas pada volume konstan, C_v , dengan relasi

$$C_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_v \quad (11.1)$$

dengan E adalah energi internal padatan yaitu total energi yang ada dalam padatan baik dalam bentuk vibrasi atom maupun energi kinetik elektron-bebas.

- b. Kapasitas panas pada tekanan konstan, C_p , dengan relasi

$$C_p = \left. \frac{dH}{dT} \right|_p \quad (11.2)$$

dengan H adalah *enthalpi*. Pengertian enthalpi dimunculkan dalam termodinamika karena sesungguhnya adalah amat sulit meningkatkan kandungan energi internal pada tekanan konstan. Jika kita masukkan energi panas ke sepotong logam, sesungguhnya energi yang kita masukkan tidak hanya meningkatkan energi internal melainkan juga untuk melakukan *kerja* pada waktu pemuaian terjadi. Pemuaian adalah perubahan volume, dan pada waktu volume berubah dibutuhkan energi sebesar perubahan volume kali tekanan udara luar dan energi yang diperlukan ini diambil dari energi yang kita masukkan. Oleh karena itu didefinisikan enthalpi guna mempermudah analisis, yaitu

$$H = E + PV \quad (11.3)$$

dengan P adalah tekanan dan V adalah volume. Relasi (11.3) memberikan

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T} + V \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T} \quad (11.4)$$

karena pada tekanan konstan $\frac{\partial P}{\partial T} = 0$. Jika perubahan

volume juga bisa diabaikan maka $\frac{\partial H}{\partial T} \approx \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v$, di mana

kapasitas panas pada tekanan konstan dapat dianggap sama dengan kapasitas panas pada volume konstan.

11.2. Panas Spesifik

Panas spesifik (*specific heat*) adalah kapasitas panas per satuan massa per derajat K, yang juga sering dinyatakan sebagai kapasitas panas per mole per derajat K. Untuk membedakan dengan kapasitas panas yang ditulis dengan huruf besar (C_v dan C_p), maka panas spesifik dituliskan dengan huruf kecil (c_v dan c_p).

Perhitungan Klasik. Menurut hukum Dulong-Petit (1820), panas spesifik padatan unsur adalah hampir sama untuk semua unsur, yaitu sekitar 6 cal/mole K. Boltzmann kemudian menunjukkan bahwa angka yang dihasilkan oleh Dulong-Petit dapat ditelusuri melalui pandangan bahwa energi dalam padatan tersimpan dalam atom-atomnya yang bervibrasi. Energi atom-atom ini diturunkan dari teori kinetik gas.

Dalam teori kinetik gas, molekul gas ideal memiliki tiga derajat kebebasan dengan energi kinetik rata-rata per derajat kebebasan

adalah $\frac{1}{2}k_B T$ sehingga energi kinetik rata-rata dalam tiga

dimensi adalah $\frac{3}{2}k_B T$. Energi per mole adalah

$$E_{k/mole} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} RT, \quad (N \text{ bilangan Avogadro})$$

yang merupakan energi internal gas ideal.

Dalam padatan, atom-atom saling terikat; atom bervibrasi sekitar titik kesimbangannya. Oleh karena itu, selain energi kinetik terdapat pula energi potensial sehingga energi rata-rata per derajat kebebasan

bukan $\frac{1}{2}k_B T$ melainkan $k_B T$. Energi per mole padatan menjadi

$$E_{tot/mole\ padat} = 3RT \quad \text{cal/mole} \quad (11.5)$$

Panas spesifik pada volume konstan

$$c_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_v = 3R = 5,96 \quad \text{cal/mole}^\circ\text{K} \quad (11.6)$$

Angka inilah yang diperoleh oleh Dulong-Petit. Pada umumnya hukum Dulong-Petit cukup teliti untuk temperatur di atas temperatur kamar. Namun beberapa unsur memiliki panas spesifik pada temperatur kamar yang lebih rendah dari angka Dulong-Petit, misalnya Be ($[\text{He}] 2s^2$), B ($[\text{He}] 2s^2 2p^1$), C ($[\text{He}] 2s^2 2p^2$), Si ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$). Unsur-unsur ini orbital terluarnya tersisi penuh atau membuat ikatan kovalen dengan unsur sesamanya. Oleh karena itu pada temperatur kamar hampir tidak terdapat elektron bebas dalam material ini. Lebih rendahnya kapasitas panas yang dimiliki material ini disebabkan oleh tidak adanya kontribusi elektron bebas dalam peningkatan energi internal.

Sebaliknya pada unsur-unsur yang sangat elektropositif seperti Na ($[\text{Ne}] 3s^1$) misalnya, kapasitas panas pada temperatur tinggi melebihi prediksi Dulong-Petit karena adanya kontribusi elektron bebas dalam penyimpanan energi internal.

Pada temperatur yang sangat rendah panas spesifik semua unsur menuju nol.

Perhitungan Einstein. Einstein melakukan perhitungan panas spesifik dengan menerapkan teori kuantum. Ia menganggap padatan terdiri dari N atom, yang masing-masing bervibrasi (osilator) secara bebas pada arah tiga dimensi, dengan frekuensi f_E . Mengikuti hipotesa Planck tentang terkuantisasinya energi, energi osilator adalah

$$E_n = nhf_E \quad (11.7)$$

dengan n adalah bilangan kuantum, $n = 0, 1, 2, \dots$

Jika jumlah osilator tiap status energi adalah N_n dan N_0 adalah jumlah asilator pada status 0, maka menuruti fungsi Boltzmann

$$N_n = N_0 e^{-(E_n/k_B T)} \quad (11.8)$$

Jumlah energi per status energi adalah $N_n E_n$ dan total energi dalam padatan adalah $E = \sum_n N_n E_n$ sehingga energi rata-rata osilator adalah

$$\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{\sum_n N_n E_n}{\sum_n N_n} = \frac{\sum_n N_0 e^{-(nhf_E/k_B T)} nhf_E}{\sum_n N_0 e^{-(nhf_E/k_B T)}} \quad (11.9)$$

Untuk memudahkan penulisan, kita misalkan $x = -hf_E/k_B T$ sehingga (11.9) dapat ditulis menjadi

$$\bar{E} = \frac{\sum_n e^{-nx} nhf_E}{\sum_n e^{-nx}} = \frac{hf_E (0 + e^x + e^{2x} + e^{3x} + \dots)}{1 + e^x + e^{2x} + e^{3x} + \dots} \quad (11.9.a)$$

Pada (11.9.a) terlihat bahwa pembilang adalah turunan dari penyebut, sehingga dapat dituliskan

$$\bar{E} = hf_E \frac{d}{dx} \ln(1 + e^x + e^{2x} + e^{3x} + \dots) \quad (11.9.b)$$

Apa yang berada dalam tanda kurung (11.9.b) merupakan deret yang dapat dituliskan sebagai

$$1 + e^x + e^{2x} + e^{3x} + \dots = \frac{1}{1 - e^x}$$

sehingga

$$\begin{aligned} \bar{E} &= hf_E \frac{d}{dx} \ln\left(\frac{1}{1 - e^x}\right) = hf_E \frac{(1 - e^x)}{-(1 - e^x)^2} = hf_E \left(\frac{1}{e^x - 1}\right) \\ &= \frac{hf_E}{e^{-hf_E/k_B T} - 1} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Dengan N atom yang masing-masing merupakan osilator bebas yang beresilasi tiga dimensi, maka didapatkan total energi internal

$$E = 3N\bar{E} = \frac{3Nhf_E}{e^{(hf_E/k_B T)} - 1} \quad (11.11)$$

Panas spesifik adalah

$$c_v = \left. \frac{dE}{dt} \right|_v = 3Nk_B \left(\frac{hf_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{hf_E/k_B T}}{\left(e^{hf_E/k_B T} - 1 \right)^2} \quad (11.12)$$

Frekuensi f_E , yang kemudian disebut *frekuensi Einstein*, ditentukan dengan cara mencocokkan kurva dengan data-data eksperimental. Hasil yang diperoleh adalah bahwa pada temperatur rendah kurva Einstein menuju nol jauh lebih cepat dari data eksperimen.

Perhitungan Debye. Penyimpangan tersebut, menurut Debye, disebabkan oleh asumsi yang diambil Einstein bahwa atom-atom bervibrasi secara bebas dengan frekuensi sama, f_E . Analisis yang perlu dilakukan adalah menentukan spektrum frekuensi $g(f)$ dimana $g(f)df$ didefinisikan sebagai jumlah frekuensi yang diizinkan yang terletak antara f dan $(f + df)$ (yang berarti jumlah osilator yang memiliki frekuensi antara f dan $f + df$). Debye melakukan penyederhanaan perhitungan dengan menganggap padatan sebagai medium merata yang bervibrasi dan mengambil pendekatan pada vibrasi atom sebagai spectrum-gelombang-berdiri sepanjang kristal.

$$g(f) = \frac{4\pi f^2}{c_s^3} \quad (11.13)$$

dengan c_s , kecepatan rambat suara dalam padatan.

Debye juga memberikan postulat adanya frekuensi osilasi maksimum, f_D , karena jumlah keseluruhan frekuensi yang diizinkan tidak akan melebihi $3N$ (N adalah jumlah atom yang bervibrasi tiga dimensi). Panjang gelombang minimum adalah $\lambda_D = c_s / f_D$ tidak lebih kecil dari jarak antar atom dalam kristal. Dengan mengintegrasikan $g(f)df$ kali energi rata-rata yang diberikan oleh (11.10) ia memperoleh energi internal untuk satu mole volume kristal

$$E = \frac{9N}{f_D^3} \int_0^{f_D} \frac{hf}{e^{hf/k_B T} - 1} f^2 df \quad (11.14)$$

Jika didefinisikan $hf_D / k_B T \equiv \theta_D / T$, dimana $\theta_D = \frac{hf_D}{k_B}$ adalah apa yang kemudian disebut *temperatur Debye*, maka panas spesifik menurut Debye adalah

$$c_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_v = 9Nk_B \left[\left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \right]$$

atau

$$c_v = 3Nk_B D(\theta_D / T) \quad (11.15)$$

dengan $D(\theta_D / T)$ adalah *fungsi Debye* yang didefinisikan sebagai

$$D(\theta_D / T) = 3 \times \left[\left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \right] \quad (11.16)$$

Walaupun fungsi Debye tidak dapat diintegrasikan secara analitis, namun dapat dicari nilai-nilai limitnya.

$$D(\theta_D / T) \rightarrow 1 \quad \text{jika } T \rightarrow \infty \quad (11.16.a)$$

$$D(\theta_D / T) \rightarrow \frac{4\pi^2}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad \text{jika } T \ll \theta_D \quad (11.16.b)$$

Dengan nilai-nilai limit ini, pada temperatur tinggi c_v mendekati nilai yang diperoleh Einstein.

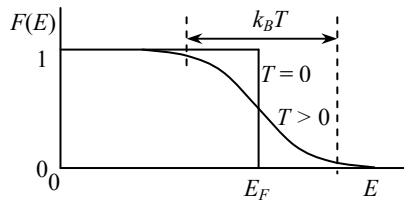
$$c_v = 3Nk_B = 3R \quad (11.17)$$

sedangkan pada temperatur rendah

$$c_v = 3Nk_B \frac{4\pi^2}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (11.18)$$

Phonon. Dalam analisisnya, Debye memandang padatan sebagai kumpulan *phonon* karena perambatan *suara* dalam padatan merupakan gejala gelombang elastis. Spektrum frekuensi Debye yang dinyatakan pada persamaan (11.11) sering disebut *spektrum phonon*. Phonon adalah kuantum energi elastik analog dengan photon yang merupakan kuantum energi elektromagnetik.

Kontribusi Elektron. Hanya elektron di sekitar energi Fermi yang terpengaruh oleh kenaikan temperatur dan elektron-elektron inilah yang bisa berkontribusi pada panas spesifik. Pada temperatur tinggi, elektron menerima energi thermal sekitar $k_B T$ dan berpindah pada tingkat energi yang lebih tinggi jika tingkat energi yang lebih tinggi kosong. Energi elektron pada tingkat Fermi, E_F , rata-rata mengalami kenaikan energi menjadi $(E_F + k_B T)$ yang kemungkinan besar akan berhenti pada posisi tingkat energi yang lebih rendah dari itu.



Gb.11.1. Distribusi pengisian tingkat energi pada $T > 0K$

E_F pada kebanyakan metal adalah sekitar 5 eV; sedangkan pada temperatur kamar $k_B T$ adalah sekitar 0,025 eV. Jadi pada temperatur kamar kurang dari 1% elektron valensi yang dapat berkontribusi pada panas spesifik. Jika diasumsikan ada sejumlah $N(k_B T/E_F)$ elektron yang masing-masing berkontribusi menyerap energi sebesar $k_B T/2$, maka kontribusi elektron dalam panas spesifik adalah

$$c_{v \text{ elektron}} \cong \left(\frac{3Nk_B}{E_F} \right) T \quad (11.19)$$

dengan N adalah jumlah elektron per mole. Jadi kontribusi elektron sangat kecil dan naik secara linier dengan naiknya temperatur.

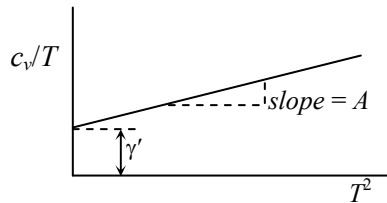
Panas Spesifik Total. Panas spesifik total adalah

$$c_{v \text{ total}} = c_{v \text{ ion}} + c_{v \text{ elektron}} \quad (11.20)$$

Dengan menggunakan persamaan (11.18) dan (11.20) untuk temperatur rendah, dapat dituliskan

$$c_v = AT^3 + \gamma'T \quad \text{atau} \quad \frac{c_v}{T} = \gamma' + AT^2 \quad (11.21)$$

Jika c_v/T di plot terhadap T^2 akan diperoleh kurva garis lurus yang akan memberikan nilai γ' dan A .



Gb.11.2. Kurva terhadap T^2 .

Panas Spesifik Pada Tekanan Konstan, c_p . Hubungan antara c_p dan c_v diberikan dalam thermodinamika

$$c_p - c_v = TV \frac{\alpha_v^2}{\beta} \quad (11.22)$$

V adalah volume molar, α_v dan β berturut-turut adalah koefisien muai volume dan kompresibilitas yang ditentukan secara eksperimental.

$$\alpha_v \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \quad (11.23)$$

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp} \right)_T \quad (11.24)$$

c_p untuk beberapa beberapa material termuat dalam Tabel-11.1.

Faktor-Faktor Lain Yang Turut Berperan. Memasukkan energi panas ke padatan tidak hanya menaikkan energi vibrasi atom maupun elektron. Pada padatan tertentu terjadi proses-proses lain yang juga memerlukan energi dan proses-proses ini akan berkontribusi pada kapasitas panas. Proses-proses seperti perubahan susunan molekul dalam *alloy*, pengacakan spin elektron dalam material magnetik, perubahan distribusi elektron dalam material superkonduktor, akan meningkatkan panas spesifik material yang bersangkutan. Proses-proses ini akan membuat kurva panas spesifik terhadap temperatur tidak monoton; di atas temperatur di mana proses-proses ini telah tuntas, panas spesifik kembali pada nilai normalnya.

11.3. Pemuaiian

Koefisien muai volume, α_v , adalah tiga kali koefisien muai panjang, α_L . Pengukuran α_L dilakukan pada tekanan konstan dengan relasi

$$\alpha_L = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p \quad (11.25)$$

Berikut ini adalah analisis koefisien muai panjang dengan menggunakan model Debye, yang melibatkan kapasitas panas molar c_v , kompresibilitas β , dan volume molar V .

$$\alpha_v = 3\alpha_L = \frac{\gamma c_v \beta}{V} \quad (11.26)$$

dengan γ adalah *konstanta Gruneisen*. γ , α_L , dan c_p yang untuk beberapa material tercantum dalam Tabel-11.1.

Tabel-11.1. c_p , α_L , γ , untuk beberapa material.[6].

Material	c_p (300 K) cal/g K	α_L (300 K) 1/K $\times 10^6$	γ (konst. Gruneisen)
Al	0,22	24,1	2,17
Cu	0,092	17,6	1,96
Au	0,031	13,8	3,03
Fe	0,11	10,8	1,60
Pb	0,32	28,0	2,73
Ni	0,13	13,3	1,88
Pt	0,031	8,8	2,54
Ag	0,056	19,5	2,40
W	0,034	3,95	1,62
Sn	0,54	23,5	2,14
Tl	0,036	6,7	1,75

11.4. Konduktivitas Panas

Laju perambatan panas pada padatan ditentukan oleh konduktivitas panas, σ_T , dan gradien temperatur, dq/dT . Jika didefinisikan q sebagai jumlah kalori yang melewati satu satuan luas (A) per satuan waktu ke arah x maka

$$q = \frac{Q}{A} = -\sigma_T \frac{dT}{dx} \quad (11.27)$$

Tanda minus pada (11.27) menunjukkan bahwa aliran panas berjalan dari temperatur tinggi ke temperatur rendah.

Konduktivitas thermal dalam kristal tunggal tergantung dari arah kristalografis. Dalam rekayasa praktis, yang disebut konduktivitas thermal merupakan nilai rata-rata konduktivitas dari padatan polikristal yang tersusun secara acak. Tabel-11.2 memuat konduktivitas panas beberapa macam material.

Pada temperatur kamar, metal memiliki konduktivitas thermal yang baik dan konduktivitas listrik yang baik pula karena elektron-bebas berperan dalam berlangsungnya transfer panas. Pada material dengan ikatan ion ataupun ikatan kovalen, di mana elektron kurang dapat bergerak bebas, transfer panas berlangsung melalui phonon. Walaupun phonon bergerak dengan kecepatan suara, namun phonon memberikan konduktivitas panas yang jauh di bawah yang diharapkan. Hal ini disebabkan karena dalam pergerakannya phonon selalu berbenturan sesamanya dan juga berbenturan dengan ketidak-sempurnaan kristal. Sementara itu dalam polimer perpindahan panas terjadi melalui rotasi, vibrasi, dan translasi molekul.

Tabel-11.2. σ_T untuk beberapa material pada 300 K .[6].

Material	σ_T cal/(cm sec K)	$L=\sigma_T/\sigma_e T$ (volt/K) ² ×10 ⁸
Al	0,53	2,2
Cu	0,94	2,23
Fe	0,19	2,47
Ag	1,00	2,31
C (Intan)	1,5	-
Ge	0,14	-

Konduktivitas Panas Oleh Elektron. Dengan menggunakan pengertian klasik, kontribusi elektron dalam konduktivitas panas dihitung sebagai berikut ini. Aplikasi hukum ekuipartisi gas ideal memberikan energi kinetik elektron $E = \frac{3}{2} k_B T$. Jika kita turunkan relasi ini terhadap x yaitu arah rambatan panas, akan kita dapatkan

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{3}{2} k_B \frac{\partial T}{\partial x} \quad (11.28)$$

Jika L adalah jalan bebas rata-rata elektron, maka transmisi energi per elektron adalah

$$\frac{\partial E}{\partial x} L = \frac{3}{2} k_B \frac{\partial T}{\partial x} L \quad (11.29)$$

Kecepatan thermal rata-rata elektron adalah μ dan ini merupakan kecepatan ke segala arah secara acak. Jika dianggap bahwa probabilitas arah kecepatan adalah sama untuk semua arah, maka kecepatan rata-rata untuk suatu arah tertentu (arah x misalnya) adalah $\frac{1}{3} \mu$. Kecepatan ini memberikan fluksi atau jumlah elektron per satuan luas persatuan waktu sebesar $n\mu/3$ dengan n adalah kerapatan elektron. Jika jumlah energi yang ter-transfer ke arah x adalah Q , maka

$$Q = \frac{n\mu}{3} \frac{3}{2} k_B \frac{\partial T}{\partial x} L \quad (11.30)$$

Energi thermal yang ditransfer melalui dua bidang paralel tegak-lurus arah x dengan jarak δx pada perbedaan temperatur δT adalah

$$\Delta E = \sigma_T \frac{\partial T}{\partial x} \quad (11.31)$$

σ_T adalah konduktivitas panas yang dapat dinyatakan dengan

$$Q = \sigma_T \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{atau} \quad \sigma_T = \frac{Q}{\partial T / \partial x} \quad (11.32)$$

Persamaan (11.30) dan (11.32) memberikan

$$\sigma_T = \frac{n\mu}{2} k_B L \quad (11.33)$$

Rasio Wiedemann-Franz. Formulasi untuk konduktivitas listrik (11.7) di bab berikut, dan konduktivitas thermal (11.33) memberikan rasio

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_e} = \frac{\frac{n\mu}{2} k_B L}{\frac{ne^2 L}{2m\mu}} = \frac{m\mu^2 k_B}{e^2} \quad (11.34)$$

Nilai μ diberikan oleh persamaan (11.9). Relasi (11.34) dapat disederhanakan menjadi

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_e} = L_0 T \quad (11.35)$$

L_0 adalah konstanta yang disebut *Lorentz number* yang hampir sama untuk kebanyakan metal (lihat Tabel-11.2). Rasio yang didapatkan secara eksperimen untuk kebanyakan metal sedikit lebih tinggi dari yang diberikan oleh (11.35).

Penyederhanaan Tinjauan. Berikut ini penyederhanaan tinjauan mengenai konduktivitas thermal, baik yang diperankan oleh elektron maupun phonon. Elektron dan phonon dibayangkan sebagai *gas* dengan partikel yang bergerak dengan kecepatan rata-rata v_s . Dalam pergerakan, mereka dipantulkan oleh terjadinya benturan antar elektron, antar phonon, benturan dengan partikel pengotor, atau ketidak-sempurnaan kristal. Dalam peristiwa benturan ini mereka memberikan sebagian energi yang dimiliki sesaat sebelum terjadinya benturan. Dengan asumsi ini maka konduktivitas thermal padatan dapat dipandang sebagai konduktivitas thermal dalam gas. Dalam teori kinetik gas, konduktivitas thermal diberikan dalam relasi

$$\sigma_T = \frac{1}{3} n c_v v_s L \quad (11.37)$$

dengan n adalah kerapatan elektron-bebas atau photon, c_v adalah panas spesifik per elektron atau photon, dan L adalah jarak rata-rata antara benturan.

Dengan persamaan (11.37) ini beberapa gejala konduktivitas thermal material akan kita lihat. Metal dengan konduktivitas thermal yang secara dominan diperankan oleh elektron-bebas, seperti misalnya perak dan tembaga, kecepatan maupun jalan bebas rata-rata elektron berkisar antara 10 sampai 100 kali dibandingkan dengan kecepatan maupun jalan bebas rata-rata phonon. Akan tetapi panas spesifik elektron hanya 1/100 kali panas spesifik phonon. Oleh karena itu persamaan (11.37) untuk material ini memberikan konduktivitas thermal elektron hanya 10 sampai 100 kali konduktivitas thermal oleh phonon.

Beberapa kristal non-metal yang murni dan sempurna yang konduktivitas thermalnya diperankan oleh phonon menunjukkan

bahwa mereka memiliki konduktivitas thermal setara dengan metal dalam selang temperatur tertentu. Dalam kristal semacam ini jarak bebas rata-rata phonon cukup panjang dan sangat sedikit lokasi ketidak-sempurnaan kristal. Itulah sebabnya mengapa pada temperatur kamar intan memiliki konduktivitas thermal lebih baik dibandingkan perak (lihat Tabel-11.2).

Sementara itu, metal *alloy* dengan kandungan metal lain yang tinggi memiliki konduktivitas thermal yang rendah, kurang dari 1/10 konduktivitas thermal metal dasarnya. Dalam material *alloy* semacam ini, atom-atom yang terlarut dalam metal dasar memantulkan baik elektron maupun phonon sehingga jalan bebas rata-rata mengecil yang berakibat menurunnya konduktivitas thermal.

Secara umum, kenaikan temperatur akan menyebabkan meningkatnya energi maupun kecepatan rata-rata sedangkan jalan bebas rata-rata menurun, baik elektron maupun phonon. Kedua gejala ini cenderung saling meniadakan pada metal murni sehingga konduktivitas thermal cenderung konstan, kecuali pada temperatur rendah. Pada temperatur rendah jalan bebas rata-rata phonon dibatasi oleh ketidak-sempurnaan kristal dan juga oleh pengotoran; dalam hal demikian ini jika panas spesifik masih cenderung naik dengan naiknya temperatur, maka σ_T akan naik.

11.5. Isolator Thermal

Isolator thermal yang baik adalah material yang *porous*. Rendahnya konduktivitas thermal disebabkan oleh rendahnya konduktivitas udara yang terjebak dalam pori-pori. Namun penggunaan pada temperatur tinggi yang berkelanjutan cenderung terjadi pepadatan yang mengurangi kualitasnya sebagai isolator thermal.

Isolator thermal yang paling baik adalah ruang hampa, karena panas hanya bisa dipindahkan melalui radiasi. Material polimer yang *porous* bisa mendekati kualitas ruang hampa pada temperatur sangat rendah; gas dalam pori yang membeku menyisakan ruang-ruang hampa yang bertindak sebagai isolator. Material isolator jenis ini banyak digunakan dalam aplikasi *cryogenic*.

11.6. Ringkasan

Dua bentuk utama energi panas dalam padatan adalah vibrasi atom sekitar posisi kesesimbangannya dan energi kinetik elektron bebas. Oleh karena itu sifat-sifat thermal padatan yang penting seperti kapasitas panas, pemuaian, dan konduktivitas thermal, tergantung dari perubahan-perubahan energi atom dan elektron bebas. Kenaikan kapasitas panas terkait dengan kemampuan phonon dan elektron untuk meningkatkan energinya. Prinsip eksklusi membatasi kebebasan elektron untuk menaikkan energinya karena kenaikan energi tergantung ketersediaan tingkat energi yang masih kosong. Hanya elektron di sekitar tingkat energi Fermi yang memiliki akses ke tingkat energi yang lebih tinggi, sehingga kontribusi elektron pada kapasitas panas secara relatif tidaklah besar.

Pemuaian terjadi karena ketidak-simetrisan gaya ikat antar atom. Gaya yang diperlukan untuk memperpanjang jarak atom adalah lebih kecil dari gaya untuk memperpendek jarak. Oleh karena itu penyerapan energi thermal akan cenderung memperpanjang jarak atom.

Konduksi panas dalam metal lebih diperankan oleh elektron dari pada phonon, walaupun dalam hal kapasitas panas phonon lebih berperan.

BAB 12

Pengertian Dasar Thermodinamika

Sampai dengan Bab-11, kita membahas material dengan melihat perilaku elektron dan molekul-molekul dalam material. Mulai bab ini kita akan melihat material secara makroskopis; kita mengawalinya dengan introduksi pada thermodinamika. Thermodinamika adalah cabang ilmu pengetahuan yang mencakup permasalahan transfer energi dalam skala makroskopis. Thermodinamika tidak membahas hal-hal mikroskopis (seperti atom, molekul) melainkan membahas besaran-besaran makroskopis yang secara langsung dapat diukur, seperti tekanan, volume, temperatur, komposisi kimia.

12.1. Sistem dan Status Sistem

Kita mulai dengan pengertian tentang sistem dalam thermodinamika. *Sistem* adalah *obyek* atau *kawasan* yang menjadi perhatian kita. Kawasan di *luar sistem* disebut *lingkungan*. Sistem mungkin berupa sejumlah materi atau suatu daerah yang kita bayangkan dibatasi oleh suatu *bidang batas*, yaitu bidang yang membatasi sistem terhadap lingkungannya. Bidang batas ini dapat kita bayangkan pula mampu mengisolasi sistem dari lingkungannya ataupun memberikan suatu cara interaksi tertentu antara sistem dan lingkungannya.

Dengan adanya bidang batas antara sistem dan lingkungannya, beberapa kemungkinan bisa terjadi.

- a). Jika bidang batas tidak memberikan kemungkinan untuk terjadinya transfer apapun antara sistem dan lingkungannya, baik transfer energi maupun transfer materi, kita katakan bahwa sistem tersebut adalah *sistem terisolasi*.
- b). Jika bidang batas memberikan fasilitas untuk terjadinya *transfer energi tetapi tidak transfer materi* maka sistem tersebut kita sebut *sistem tertutup*. Pada sistem tertutup ini massa sistem tidak berubah.

c). Jika bidang batas memberikan fasilitas untuk terjadinya *transfer materi* maka kita katakan bahwa sistem tersebut adalah sistem *terbuka*.

Sistem tertutup dan sistem terbuka disebut juga *sistem tidak terisolasi*.

Jika *sistem terisolasi* maka ia tidak dapat dipengaruhi oleh lingkungannya. Walaupun demikian perubahan-perubahan mungkin saja terjadi di dalam sistem dan perubahan-perubahan ini dapat dideteksi dari luar dengan menggunakan alat ukur. Perubahan-perubahan tersebut misalnya temperatur dan tekanan. Namun demikian perubahan yang terjadi dalam sistem yang terisolasi seperti ini tidak dapat berlangsung terus tanpa batas; suatu saat akan tercapai kondisi *keseimbangan internal* yaitu kondisi di mana perubahan-perubahan dalam sistem sudah berhenti.

Jika sistem merupakan *sistem tertutup*, sistem dapat berinteraksi dengan lingkungannya dan perubahan dalam sistem akan dibarengi dengan perubahan di lingkungannya. Titik akhir perubahan tercapai tidak saja dalam kondisi *keseimbangan internal* tetapi juga *keseimbangan eksternal* yaitu keseimbangan antara sistem dengan lingkungannya. Apabila keseimbangan telah tercapai, tidak lagi terjadi perubahan-perubahan di dalam sistem dan juga tidak lagi terjadi transfer apapun antara sistem dengan lingkungannya.

Konsep keseimbangan ini sangat penting dalam termodinamika karena pada konsep ini terkait konsep *status*. Kata “status“ sering kita dengar misalnya “status sosial“ yang bermakna “moda eksistensi” yang ditentukan oleh berbagai situasi yang melekat pada kondisi sosial seperti misalnya kedudukan, pangkat, kekayaan, dan sebagainya. *Status termodinamik sistem* merupakan spesifikasi lengkap susunan dan sifat fisis suatu sistem. Sifat fisis ini ditentukan oleh satu set tertentu peubah-peubah termodinamik. Tidak semua peubah termodinamik harus ditentukan nilainya (diukur) guna menentukan sifat sistem. Apabila jumlah tertentu besaran fisis yang diukur dapat digunakan untuk menentukan besaran-besaran fisis yang lain maka jumlah pengukuran tersebut dikatakan sudah lengkap. Hal ini berarti bahwa jumlah besaran fisis yang diukur tersebut sudah dapat menentukan status sistem, walaupun jumlah itu hanya sebagian dari seluruh besaran fisis yang menentukan status. Dengan demikian dapat kita katakan bahwa eksistensi sistem dapat kita nyatakan

melalui sifat-sifat fisis yang dimilikinya secara lengkap atau dengan kata lain eksistensi sistem ditentukan oleh *status*-nya, sedangkan jumlah peubah yang perlu ditentukan agar status sistem dapat ditentukan tergantung dari sistem itu sendiri. Pengukuran atau set pengukuran peubah yang menentukan status tersebut harus dilakukan dalam kondisi *keseimbangan*; keseimbangan sistem tercapai apabila semua peubah yang menentukan sifat sistem tidak lagi berubah.

12.2. Energi

Dari Bab-1 kita telah mengenal dua macam bentuk energi yaitu energi kinetik dan energi potensial. Energi kinetik terkait dengan obyek yang bergerak sedangkan energi potensial terkait dengan posisi atau kondisi obyek. Energi kinetik dapat dikonversi ke menjadi energi potensial, dan energi potensial dapat dikonversi menjadi energi kinetik.

Energi Internal Sistem. Energi internal, E , adalah sejumlah energi yang merupakan *besaran intrinsik* suatu sistem yang berada dalam keseimbangan termodinamis, dan merupakan *fungsi status*. Perubahan nilai suatu fungsi status, seperti E ini, hanya tergantung dari nilai status awal dan status akhir saja dan tidak tergantung dari alur perubahan dari status awal menuju status akhir. Energi internal sangat berbeda dari energi kinetik maupun energi potensial karena baik energi kinetik maupun energi potensial merupakan *energi eksternal*.

Panas. Panas adalah bentuk energi yang pada sistem tertutup dapat menembus bidang batas bila antara sistem dan lingkungannya terdapat gradien temperatur. Sejumlah panas, dengan simbol q , dapat ditransfer dari sistem ke lingkungan atau sebaliknya dari lingkungan ke sistem. Panas *bukanlah besaran intrinsik* sistem; ia bisa masuk ke sistem dan juga bisa keluar dari sistem. Dalam menuliskan formula termodinamik, q diberi tanda positif jika ia masuk ke sistem dan diberi tanda negatif jika ia keluar dari sistem.

Kerja. Kerja adalah bentuk energi yang ditranfer antara sistem dengan lingkungannya karena ada interaksi gaya antara sistem dan lingkungannya. Kerja, dengan simbol w , juga bukan besaran intrinsik sistem; bisa masuk ataupun keluar dari sistem. Dalam menuliskan formula termodinamik, w diberi tanda positif jika ia masuk ke sistem karena lingkungan melakukan kerja terhadap sistem. Sebaliknya w

diberi tanda negatif jika ia keluar dari sistem karena sistem melakukan kerja terhadap lingkungannya.

Konservasi Energi. Energi total sistem dan lingkungannya adalah terkonservasi. Energi tidak dapat hilang begitu saja ataupun diperoleh dari sesuatu yang tidak ada; namun energi dapat terkonversi dari satu bentuk ke bentuk yang lain. Namun perlu dicatat, walaupun panas dan kerja adalah dua macam bentuk energi, panas tidak serta-merta dapat diubah menjadi kerja; kita tidak dapat menggerakkan peluru dengan hanya memanaskannya.

12.3. Hukum Termodinamika Pertama dan Enthalpi

Bayangkan suatu sistem yang *terisolasi* dari lingkungannya. Transfer energi dari sistem ke lingkungan ataupun sebaliknya dari lingkungan ke sistem, tidak terjadi. Jika status sistem berubah melalui alur (cara) perubahan tertentu, maka energi internal sistem ini berubah. Jika kemudian sistem kembali pada status semula melalui alur perubahan yang berbeda dari alur perubahan sebelumnya, maka energi internal akan kembali pada nilai awalnya. Perubahan neto dari energi internal adalah nol sebab jika tidak, akan menyalahi prinsip konservasi energi. Jadi perubahan energi internal, yang mengikuti terjadinya perubahan status sistem, tidak tergantung dari alur perubahan status tetapi hanya tergantung dari status awal dan status akhir. Setiap besaran yang merupakan fungsi bernilai tunggal dari status termodinamik adalah *fungsi status*. Perubahan nilai suatu fungsi status hanya tergantung dari nilai status awal dan status akhir saja dan tidak tergantung dari alur perubahan dari status awal menuju status akhir. Hal ini sesuai dengan Hukum Termodinamika Pertama yang juga disebut hukum kekekalan energi. Ingat bahwa kasus yang sedang kita bicarakan ini adalah kasus *sistem terisolasi*.

Kita lihat sekarang suatu *sistem tertutup*. Pada sistem tertutup (massa konstan) tranfer energi antara sistem dan lingkungan dapat terjadi. Satu-satunya bentuk perubahan energi yang bisa terjadi *di dalam sistem* adalah perubahan energi internal, karena hanya energi internal yang merupakan besaran intrinsik sistem. Jika q adalah panas yang ditransfer *masuk* ke sistem dan w adalah kerja yang dilakukan oleh sistem terhadap lingkungan sebagai akibat masuknya q , maka dapat kita tuliskan

$$\Delta E = q - w \quad (12.1)$$

ΔE adalah perubahan energi internal sistem, q adalah energi panas yang masuk ke sistem, dan w adalah kerja yang dilakukan oleh sistem terhadap lingkungan. Relasi (12.1) merupakan pernyataan secara matematis dari Hukum Termodinamika Pertama. Kita perhatikan bahwa dalam relasi (12.1), E adalah sifat atau besaran khas sistem dan merupakan fungsi status sedangkan q dan w bukanlah besaran khas sistem. ΔE menunjukkan perbedaan energi internal antara status awal sistem yang berada dalam keseimbangan dan status akhir sistem setelah mencapai keseimbangan yang baru.

12.3.1. Enthalpi

Jika hanya tekanan atmosfer yang bekerja pada sistem, maka jika energi panas sebesar dq masuk ke sistem maka energi internal sistem berubah sebesar

$$dE = dq - PdV \quad (12.2)$$

P adalah tekanan atmosfer yang dapat kita anggap konstan, dV adalah perubahan volume sistem sehingga sistem melakukan kerja pada lingkungan sebesar PdV . Kita tekankan di sini bahwa *hanya tekanan atmosfer yang bekerja pada sistem* karena pada umumnya proses-proses baik di laboratorium maupun kejadian sehari-hari, berlangsung pada tekanan atmosfer yang boleh dikatakan konstan.

Membuat tekanan konstan selama proses berlangsung merupakan pekerjaan yang tidak terlalu sulit dilakukan. Akan tetapi membuat volume konstan sangatlah sulit. Oleh karena itu diperkenalkan peubah baru yang disebut *enthalpi*. Enthalpi suatu sistem, H , didefinisikan sebagai

$$H \equiv E + PV \quad (12.3)$$

P dan V adalah peubah termodinamik yang menentukan status sistem, sedangkan E adalah fungsi status, maka H juga fungsi bernilai tunggal dari status. Oleh karena itu enthalpi juga merupakan fungsi status seperti halnya E . Namun enthalpi langsung berhubungan dengan hasil pengukuran dibandingkan dengan E , sehingga lebih sesuai untuk melakukan perhitungan-perhitungan dengan menggunakan data-data hasil pengukuran. Dengan pendefinisian enthalpi ini, maka kita dapat mengatakan bahwa *suatu sistem memiliki enthalpi H di samping*

mengatakan bahwa *sistem memiliki energi internal E*. Jika sistem menerima masukan energi panas maka enthalpi-nya meningkat.

Karena enthalpi merupakan fungsi status maka perubahan enthalpi tidak tergantung dari alur perubahan melainkan tergantung hanya dari enthalpi awal dan enthalpi akhir. Jadi perubahan enthalpi pada sistem, ΔH , untuk semua proses adalah

$$\Delta H = H_{akhir} - H_{awal} \quad (12.4)$$

H_{akhir} adalah enthalpi sistem pada akhir proses sedangkan H_{awal} adalah enthalpi pada awal proses dan keduanya diukur dalam keadaan keseimbangan termodinamik.

12.3.2. Contoh Kasus: Perubahan Enthalpi Pada Reaksi Kimia

Kita mengambil kasus perubahan enthalpi pada reaksi kimia untuk menjelaskan perubahan-perubahan pada sistem dengan melihat perubahan enthalpinya. Penerapan persamaan (12.4) pada suatu reaksi kimia memberikan pengertian-pengertian sebagai berikut.

Jika $H_{akhir} > H_{awal}$ maka ΔH pada sistem adalah positif yang berarti terjadi penambahan enthalpi pada sistem; transfer energi terjadi dari lingkungan ke sistem dan proses ini disebut proses *endothermis*.

Sebaliknya apabila $H_{akhir} < H_{awal}$ transfer energi terjadi dari sistem ke lingkungannya; enthalpi sistem berkurang dan proses ini merupakan proses *eksothermis*.

Dalam reaksi kimia, reagen (*reactant*, unsur / materi yang akan bereaksi) merupakan status awal sistem dan hasil reaksi merupakan status akhir sistem. Jadi untuk suatu reaksi kimia dapat kita tuliskan formula perubahan enthalpi

$$\Delta H = H_{hasil\ reaksi} - H_{reagen} \quad (12.5)$$

Apabila suatu reaksi kimia merupakan jumlah dua atau lebih reaksi, maka perubahan enthalpi total untuk seluruh proses merupakan jumlah dari perubahan enthalpi reaksi-reaksi pendukungnya. Ini adalah *hukum Hess* dan hal ini merupakan konsekuensi dari hukum kekekalan energi.

Hukum Hess terjadi karena perubahan enthalpi untuk suatu reaksi adalah *fungsi status*, suatu besaran yang nilainya ditentukan oleh status sistem. Perubahan enthalpi yang terjadi baik pada proses fisika maupun proses kimia tidak tergantung pada alur proses dari status awal ke status akhir; perubahan enthalpi hanya tergantung pada enthalpi pada status awal dan pada status akhir. Penentuan perubahan enthalpi suatu reaksi kimia dilakukan melalui teknik kalorimetri; ada dua jenis kalorimeter untuk keperluan ini yaitu *kalorimeter-pembakaran* (kalorimeter pada volume konstan, yang dikenal dengan *bomb calorimeter*) dan *kalorimeter-reaksi* (kalorimeter pada tekanan konstan yang dikenal dengan *coffee-cup calorimeter*). Kita tidak mendalami teknik kalorimetri ini, namun uraian singkat berikut ini dapat memberi gambaran.

Kalorimeter-pembakaran digunakan untuk mengukur panas-pembakaran yang berkembang mengikuti suatu reaksi. Suatu contoh materi yang telah ditimbang diletakkan dalam silinder tertutup dan silinder ini diisi dengan oksigen; silinder beserta isinya dimasukkan dalam bejana air. Dengan menggunakan bunga api listrik, materi dalam silinder disulut agar terjadi pembakaran materi dalam silinder. Kenaikan temperatur silinder dan air lingkungannya diukur secara elektronik. Hukum konservasi energi memberikan persamaan

$$q_{reaksi} = -(q_{air} + q_{silinder})$$

q_{reaksi} adalah panas yang timbul dari reaksi pembakaran materi; q_{air} adalah panas yang diterima air, dan $q_{silinder}$ adalah panas yang diterima silinder.

$$q_{air} = C_{air} m_{air} \Delta T_{air}, \quad q_{silinder} = C_{silinder} m_{silinder} \Delta T_{silinder}$$

dengan $\Delta T_{air} = \Delta T_{silinder}$; m adalah massa, dan C adalah kapasitas panas dengan mengingat bahwa proses transfer panas ke silinder berlangsung pada volume konstan.

Berbeda dengan kalorimeter-pembakaran, pada kalorimeter-reaksi transfer panas dari materi yang ber-reaksi berlangsung pada tekanan konstan dan transfer panas ini hanya diterima oleh massa yang mengisi cawan reaksi karena cawan reaksi terbuat dari material isolasi panas.

$$q_{reaksi} = -q_{campuran\ reagen}$$

12.4. Proses *Reversible* dan *Irreversible*

Jika suatu sistem bergeser dari status keseimbangannya, sistem ini menjalani suatu proses dan selama proses berlangsung sifat-sifat sistem berubah sampai tercapai keseimbangan status yang baru. Proses *reversible* merupakan suatu proses perubahan yang bebas dari desipasi (rugi) energi dan dapat ditelusur balik dengan tepat. Sulit ditemui suatu proses yang *reversible* namun jika proses berlangsung sedemikian rupa sehingga pergeseran keseimbangan sangat kecil maka proses ini dapat dianggap sebagai proses yang *reversible*; proses yang demikian ini dianggap dapat berlangsung dalam arah yang berlawanan mengikuti alur proses yang semula diikuti. Sedangkan proses yang *irreversible* (tidak *reversible*) merupakan proses yang dalam perjalanannya mengalami rugi (desipasi) energi sehingga tidak mungkin ditelusur balik secara tepat.

Analisis mengenai proses *reversible* dan proses *irreversible* mengantar terbentuknya teorema Clausius yang langsung akan kita manfaatkan, tanpa mengulas balik lagi. Teorema Calusius secara matematis dinyatakan dengan persamaan

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0 \quad (12.6)$$

Integral pada (12.6) adalah integral tertutup, yaitu integral satu siklus proses dari satu status awal menuju status yang lain dan kembali pada

status awal. Dalam proses *reversible* $\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$ dan dalam proses

irreversible $\oint \frac{dq_{irrev}}{T} < 0$. Dengan demikian proses *reversible*

merupakan proses yang paling efisien, tanpa rugi (desipasi) energi, sedangkan proses *irreversible* memiliki efisiensi lebih rendah.

12.5. Entropi, Hukum Termodinamika Ke-dua dan Ke-tiga

12.5.1. Entropi

Kita lihat kembali proses *reversible* yang diberikan oleh (12.6) yaitu

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (12.7)$$

Persamaan ini menunjukkan proses yang berlangsung dalam satu siklus. Kita pandang sekarang sebagian dari proses *reversible* di mana proses berjalan tidak penuh satu siklus, melainkan berjalan dari status *A* ke status *B*. Karena alur perjalanan proses dari *A* ke *B* adalah sembarang, maka integral dari *A* ke *B* hanya tergantung dari status *A* dan *B* dan kita dapat menuliskan untuk proses ini sebagai

$$\int_A^B \frac{dq_{rev}}{T} = \int_A^B dS \quad (12.8)$$

q_{rev} adalah panas yang masuk ke sistem apabila proses yang terjadi adalah proses *reversible*. Karena masuknya energi panas menyebabkan enthalpi sistem meningkat sedangkan enthalpi merupakan fungsi status maka $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ juga merupakan fungsi status; *S* adalah peubah status yang disebut *entropi*.

12.5.2. Hukum Termodinamika Ke-dua

Kita ketahui bahwa antara proses satu siklus *reversible* dan *irreversible* selalu terdapat ketidaksamaan

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} > \oint \frac{dq_{irrev}}{T}$$

yang berarti $dq_{rev} > dq_{irrev}$ (12.9)

yang juga harus berlaku pada proses yang berlangsung tidak satu siklus tetapi pada selang perubahan status yang sama, misalnya dari *A* ke *B*. Proses yang umum terjadi merupakan proses *irreversible* sehingga pada umumnya dapat kita nyatakan bahwa jika kita berikan panas sebesar dq ke sistem maka panas dq yang kita berikan itu adalah dq_{irrev} . Oleh karena itu selalu

$$dq < dq_{rev} \quad (12.10)$$

Sementara itu entropi sistem berubah sebesar dS_{sistem} dan sesuai dengan definisinya maka

$$dS_{sistem} = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (12.11)$$

tanpa mempedulikan apakah proses yang terjadi *reversible* atau *irreversible*.

Dalam sistem tertutup, jika dq cukup kecil maka pergeseran status yang terjadi di lingkungan akan kembali ke status semula. Dengan mengabaikan perubahan-perubahan kecil lain yang mungkin juga terjadi, proses di lingkungan dapat dianggap *reversible*. Perubahan entropi lingkungan menjadi

$$dS_{lingkungan} = \frac{-dq}{T} \quad (12.12)$$

Perubahan entropi neto dalam proses ini menjadi

$$dS_{neto} = dS_{sistem} + dS_{lingkungan} = \frac{dq_{rev} - dq}{T} \geq 0 \quad (12.13)$$

yang akan bernilai positif jika proses yang terjadi adalah proses *irreversible* karena dalam proses *irreversible* $dq < dq_{rev}$ sebagaimana ditunjukkan oleh (12.10). Proses *reversible* hanya akan terjadi jika $dS_{neto} = 0$.

Suatu proses spontan, yang terjadi secara alamiah, merupakan proses *irreversible*, karena jika tidak proses itu tidak akan terjadi. Kita ingat bahwa proses *reversible* adalah proses yang hampir tidak bergeser dari keseimbangannya atau dengan kata lain tidak ada perubahan yang cukup bisa diamati. Oleh karena itu proses spontan tidak mungkin *reversible* atau selalu *irreversible*. Karena proses spontan adalah proses *irreversible* di mana $dS_{neto} > 0$ maka dalam proses spontan total entropi selalu bertambah. Ini adalah pernyataan Hukum Termodinamika Kedua.

Suatu catatan perlu diberikan mengenai istilah proses spontan. Proses spontan merupakan proses alamiah tanpa intervensi apapun; namun tidak berarti proses ini selalu berlangsung dengan cepat. Proses

spontan selalu memerlukan waktu untuk berlangsung, entah waktu tersebut pendek atau panjang.

12.5.3. Hukum Termodinamika Ke-tiga

Melalui perasamaan (12.8) didefinisikan $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$. Jika ruas kiri dan kanan kita integrasikan terhadap T dalam suatu batas integrasi tertentu kita peroleh nilai perubahan entropi dalam batas-batas integrasi tersebut. Atas usulan Planck, Nernst pada 1906 menyatakan bahwa pada temperatur 0 K entropi dari semua sistem harus sama. Konstanta universal ini di-set sama dengan nol sehingga

$$S|_{T=0} = 0 \quad (12.14)$$

Persamaan (12.14) ini biasa disebut sebagai Hukum Termodinamika Ke-tiga. Persamaan ini memungkinkan dilakukannya perhitungan nilai absolut entropi dari suatu sistem dengan membuat batas bawah integrasi adalah 0 K. Integrasi itu sendiri dilakukan dengan mengingat relasi $dq = C_p dT$, di mana C_p adalah kapasitas panas pada tekanan konstan. Dengan demikian maka entropi S pada temperatur T dari suatu sistem adalah

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{\tau} d\tau \quad (12.15)$$

12.5.4. Contoh Kasus: Arah Reaksi Kimia

Proses reaksi dari beberapa reagen menghasilkan hasil reaksi. Jika suatu reaksi menghasilkan jumlah hasil reaksi yang dominan terhadap jumlah reagen dalam waktu yang tidak lama, maka reaksi tersebut disebut sebagai *reaksi spontan*. Apabila jumlah reagen tetap dominan terhadap hasil reaksi dalam waktu yang lama, maka disebut *reaksi nonspontan*; dalam reaksi yang demikian ini diperlukan upaya tertentu agar diperoleh hasil reaksi yang dominan. Reaksi spontan disebut juga *product-favored reaction* sedang reaksi nonspontan disebut juga *reactant-favored reaction*.

Pada umumnya, reaksi eksothermis yang terjadi pada temperatur kamar adalah reaksi spontan. Dalam reaksi spontan, energi potensial yang tersimpan dalam sejumlah (relatif) kecil atom atau molekul dari

reagen menyebar ke sejumlah (relatif) besar atom atau molekul hasil reaksi di tambah atom dan molekul lingkungannya. Penyebaran energi lebih mungkin terjadi daripada pemusatan (konsentrasi) energi.

Di samping energi, materi yang sangat terkonsentrasi juga cenderung untuk menyebar. Dengan demikian ada dua cara untuk suatu sistem menuju kepada status yang lebih mungkin terjadi, yaitu

- 1). melalui penyebaran energi ke jumlah partikel yang lebih besar;
- 2). melalui penyebaran partikel sehingga susunan partikel menjadi lebih acak.

Ada empat kemungkinan proses yang terjadi dengan dua cara tersebut.

- a). Jika reaksi adalah eksothermis dan susunan materi menjadi lebih acak, maka reaksi ini merupakan reaksi spontan pada semua temperatur.
- b). Jika reaksi adalah eksothermis tetapi susunan materi menjadi lebih teratur, maka reaksi ini cenderung merupakan reaksi spontan pada suhu kamar akan tetapi menjadi reaksi nonspontan pada temperatur tinggi. Hal ini berarti bahwa penyebaran energi dalam proses terjadinya reaksi kimia lebih berperan dibandingkan dengan penyebaran partikel
- c). Jika reaksi adalah endothermis dan susunan materi menjadi lebih acak, maka reaksi ini cenderung merupakan reaksi nonspontan pada temperatur kamar tetapi cenderung menjadi spontan pada temperatur tinggi.
- d). Jika reaksi adalah endothermis dan susunan materi menjadi lebih teratur, maka tidak terjadi penyebaran energi maupun penyebaran partikel yang berarti proses reaksi cenderung nonspontan pada semua temperatur.

Karena reaksi spontan merupakan proses *irreversible* di mana terjadi kenaikan entropi maka kenaikan entropi menjadi pula ukuran/indikator *penyebaran partikel*.

12.5.5. Kapasitas Panas dan Nilai Absolut Entropi

Kapasitas panas padatan untuk menghitung entropi pada formula (12.15) dilakukan dengan formula

$$C_p = a + b \times 10^{-3} T \quad (12.16)$$

dengan konstanta *a* dan *b* tergantung dari material; untuk beberapa padatan formula (12.16) terdiri dari tiga suku. Namun di sini kita hanya mengambil dua suku. Contoh beberapa padatan diberikan pada Tabel-12.1; rentang temperatur di mana formulasi ini berlaku juga diberikan pada tabel ini.

Tabel-12.1. Konstanta Untuk Menentukan Kapasitas Panas Padatan menggunakan formula (12.16). [12].
cal/mole/K

Material	<i>a</i>	<i>b</i>	Rentang Temperatur K
Ag	5,09	2,04	298 – titik leleh
AgBr	7,93	15,40	298 – titik leleh
AgCl	14,88	1,00	298 – titik leleh
SiO ₂	11,22	8,20	298 – 848

Nilai absolut entropi untuk beberapa padatan terlihat pada Tabel-12.2. Nilai ini ditentukan dalam kondisi standar tekanan atmosfer dan temperatur 298 K (25 °C).

Tabel-12.2. Entropi Absolut Pada Kondisi Standar
cal/mole derajat [12]

Material	<i>S</i>	Material	<i>S</i>
Ag	10,20 ± 0,05	Fe	6,49 ± 0,03
Al	6,77 ± 0,05	Ge	10,1 ± 0,2
Au	11,32 ± 0,05	Grafit	1,361 ± 0,005
Intan	0,583 ± 0,005	Si	4,5 ± 0,05

12.6. Energi Bebas (*free energies*)

Kelvin memformulasikan bahwa pada umumnya alam tidak memperkenankan panas dikonversikan menjadi kerja tanpa disertai oleh perubahan besaran yang lain. Kalau formulasi Kelvin ini kita bandingkan dengan pernyataan Hukum Termodinamika Ke-dua, maka besaran lain yang berubah yang menyertai konversi panas menjadi kerja adalah perubahan entropi. Perubahan neto entropi, yang selalu meningkat dalam suatu proses, merupakan energi yang tidak dapat diubah menjadi kerja, atau biasa disebut *energi yang tak dapat diperoleh (unavailable energy)*.

Sesuai Hukum Termodinamika Pertama, jika kita masukkan energi panas ke dalam sistem dengan maksud untuk mengekstraknya menjadi kerja maka yang bisa kita peroleh dalam bentuk kerja adalah energi yang masuk ke sistem dikurangi energi yang tak bisa diperoleh, yang terkait dengan entropi. Karena mengubah energi menjadi kerja adalah proses *irreversible*, sedangkan dalam proses *irreversible* entropi selalu meningkat, maka energi yang tak dapat diperoleh adalah TS di mana S adalah entropi dan T adalah temperatur dalam kondisi keseimbangan. Energi yang bisa diperoleh disebut energi bebas yang yang diformulasikan oleh *Helmholtz* sebagai

$$A \equiv E - TS \quad (12.16)$$

A disebut *Helmholtz Free Energy*. Jika persamaan (12.16) ini didiferensiasi diperoleh

$$dA \equiv dE - TdS - SdT \quad (12.17)$$

Penerapan hukum termodinamika pertama memberikan persamaan (12.2) yang dapat kita tuliskan $dE = dq - dw$ sedangkan definisi entropi dinyatakan oleh persamaan (12.11) $dS_{sistem} = \frac{dq_{rev}}{T}$, maka (12.17) dapat dituliskan

$$dA = dq - dw - dq_{rev} - SdT \quad (12.18)$$

Jika temperatur konstan dan tidak ada kerja yang dilakukan oleh sistem pada lingkungan maupun dari lingkungan pada sistem, maka (12.18) menjadi

$$dA|_{w,T} = dq - dq_{rev} \quad (12.19)$$

Karena $dq \leq dq_{rev}$ menurut hukum Termodinamika Ke-dua, maka

$$dA|_{w,T} \leq 0 \quad (12.20)$$

Jadi pada proses isothermal di mana tidak ada kerja, energi bebas Helmholtz menurun dalam semua proses alamiah dan mencapai nilai minimum setelah mencapai keseimbangan. Pernyataan ini mengingatkan kita pada peristiwa dua atom yang saling berdekatan membentuk ikatan atom. Ikatan terbentuk pada posisi keseimbangan yang merupakan posisi di mana energi potensial kedua atom mencapai nilai minimum. Demikian pula halnya dengan sejumlah atom yang tersusun menjadi susunan kristal; energi potensial total atom-atom ini mencapai nilai minimum. Melalui analogi ini, *energi bebas* dipahami juga sebagai *potensial termodinamik*.

Membuat temperatur konstan dalam suatu proses bisa dilakukan di laboratorium. Tetapi tidaklah mudah membuat sistem tidak memuai pada waktu energi panas masuk ke dalamnya. Lagi pula sekiranya pemuaian dapat diabaikan seperti pada kasus pemanasan dielektrik, polimerisasi ataupun depolimerisasi akan terjadi di dalam dielektrik sehingga kerja selalu diperlukan. Untuk mengatasi kesulitan ini Gibbs (Josiah Willard Gibbs 1839 – 1903) mengajukan formulasi energi bebas, yang selanjutnya disebut energi bebas Gibbs (*Gibbs Free Energy*), G , dengan memanfaatkan definisi *enthalpi*

$$G \equiv H - TS = E + PV - TS \quad (12.21)$$

Relasi (12.21) memberikan

$$\begin{aligned} dG &= dE + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= dq - dw + PdV + VdP - dq_{rev} - SdT \end{aligned} \quad (12.22)$$

Jika hanya tekanan atmosfer yang bekerja pada sistem, maka $dw = PdV$, sehingga

$$dG = dq + VdP - dq_{rev} - SdT \quad (12.23)$$

Jika tekanan dan temperatur konstan, yang tidak terlalu sulit untuk dilakukan, maka (12.23) menjadi

$$dG|_{P,T} = dq - dq_{rev} \quad (12.24)$$

dan $dG|_{P,T} \leq 0 \quad (12.25)$

karena kebanyakan proses adalah *irreversible* di mana $dq \leq dq_{rev}$. Jadi jika temperatur dan tekanan dibuat konstan, energi bebas Gibb mencapai minimum pada kondisi keseimbangan.

BAB 13

Sistem Multifasa

Pengertian tentang fasa telah kita singgung dalam Bab-7 tentang struktur padatan. Di bab ini kita akan membahas lebih lanjut tentang sistem multifasa, komponen tunggal maupun multi-komponen. Fasa-fasa yang hadir dalam keseimbangan di suatu sistem ditentukan oleh peubah-peubah termodinamik.

13.1. Pengertian-Pengertian

Fasa. Fasa adalah daerah materi dari suatu sistem yang secara fisis dapat dibedakan dari daerah materi yang lain dalam sistem tersebut; fasa memiliki struktur atom dan sifat-sifat sendiri yang apabila terjadi perubahan temperatur, komposisi, atau peubah termodinamik yang lain, akan berubah secara kontinyu (tidak berubah mendadak). Pada dasarnya berbagai fasa yang hadir dalam suatu sistem dapat dipisahkan secara mekanis. Pengertian ini memperluas pengertian fasa yang telah lama kita kenal yaitu fasa padat, cair, dan gas.

Sistem yang terdiri dari beberapa fasa bisa berada dalam keseimbangan termodinamis, dan disebut *sistem multi-fasa*. Sistem yang hanya terdiri dari satu fasa disebut *sistem satu-fasa*.

Homogenitas. Dalam keseimbangan, setiap fasa adalah homogen. Gas dapat tercampur satu sama lain dengan mudah dan akan selalu menjadi campuran homogen; demikian juga cairan yang mudah tercampur satu sama lain akan membentuk campuran homogen. Padatan dapat pula tercampur satu sama lain akan tetapi karena mobilitas atom dalam padatan pada umumnya terbatas, maka proses untuk terjadinya campuran homogen sangat lambat. Oleh karena itu kebanyakan padatan yang biasa ditemui adalah tidak dalam keseimbangan.

Pernyataan bahwa “dalam keseimbangan, setiap fasa adalah homogen” *tidak berarti sebaliknya* yaitu “sistem dalam keseimbangan merupakan sistem satu fasa”. Sistem dalam keseimbangan termodinamik hanya akan merupakan sistem satu fasa jika sistem itu merupakan campuran gas. Pada cairan dan padatan, sistem dalam

keseimbangan termodinamik bisa merupakan sistem satu fasa atau lebih.

Komponen Sistem. Komponen sistem adalah unsur atau senyawa yang membentuk satu sistem. Sistem yang terdiri dari hanya satu komponen disebut *sistem komponen-tunggal*; yang terdiri dari lebih dari satu komponen disebut *sistem multi-komponen*.

Karena suatu sistem bisa merupakan sistem satu-fasa atau sistem multi-fasa, maka kita mengenal sistem satu-fasa komponen tunggal, sistem satu-fasa multi-komponen, sistem multi-fasa komponen-tunggal dan sistem multi-fasa multi-komponen.

Diagram Keseimbangan. Diagram keseimbangan merupakan diagram di mana kita bisa membaca fasa-fasa apa saja yang hadir dalam keseimbangan pada berbagai nilai peubah termodinamik. Pada sistem komponen-tunggal, peubah termodinamik yang terlibat dalam penggambaran diagram ini adalah temperatur dan tekanan. Pada sistem multi-komponen, komposisi dari komponen-komponen yang membentuk sistem juga menjadi salah satu peubah.

Derajat Kebebasan. Derajat kebebasan (*degree of freedom*) didefinisikan sebagai jumlah peubah termodinamik yang dapat divariasikan secara tidak saling bergantung tanpa mengubah jumlah fasa yang berada dalam keseimbangan.

13.2. Larutan Padat

Istilah “larutan padat” agak asing karena yang biasa kita jumpai adalah larutan cair atau gas. Namun pengertiannya tidak berbeda yaitu bahwa atom atau molekul dari satu komponen terakomodasi di dalam struktur komponen yang lain. Larutan padat bisa terjadi secara *substitusional* yaitu jika atom terlarut menempati posisi atom pelarut, ataupun secara *interstisial* yaitu jika atom terlarut menempati ruang sela antara atom-atom pelarut.

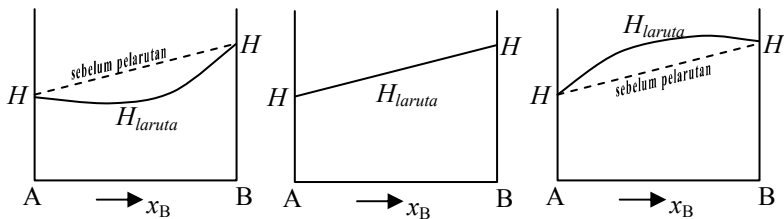
Berbagai derajat kelarutan bisa terjadi. Dua komponen dikatakan membentuk larutan menyeluruh atau saling melarutkan jika status keseimbangan termodinamik dari sembarang komposisi dari keduanya membentuk sistem satu fasa. Hanya larutan substitusional yang dapat mencapai keadaan ini. Ada persyaratan tertentu yang harus

dipenuhi untuk mencapai keadaan ini, yang dikenal sebagai kaidah Hume-Rothery, yaitu:

1. Perbedaan ukuran atom pelarut dan atom terlarut kurang dari 15%.
2. Struktur kristal dari komponen terlarut sama dengan komponen pelarut.
3. Elektron valensi zat terlarut dan zat pelarut tidak berbeda lebih dari satu.
4. Elektronegativitas zat terlarut dan pelarut kurang-lebih sama, agar tidak terjadi senyawa sehingga larutan yang terjadi dapat berupa larutan satu fasa.

Jika kaidah Hume-Rothery tidak terpenuhi, maka yang terjadi bisa berupa campuran atau fasa peralihan yang memiliki susunan kristal berbeda dari susunan kristal kedua komponen yang membentuknya. Terkait dengan persyaratan ke-dua, yaitu perubahan enthalpi pada terbentuknya larutan, kita akan melihat lebih jauh sebagai berikut.

Enthalpi Larutan. Kita ingat pada perubahan enthalpi suatu reaksi kimia: jika $H_{akhir} > H_{awal}$ maka ΔH pada sistem adalah positif yang berarti terjadi penambahan enthalpi pada sistem; transfer energi terjadi dari lingkungan ke sistem dan proses ini merupakan proses *endothermis*. Sebaliknya apabila $H_{akhir} < H_{awal}$ transfer energi terjadi dari sistem ke lingkungannya; enthalpi sistem berkurang dan proses ini merupakan proses *eksothermis*. Dalam peristiwa pelarutan terjadi hal yang mirip yaitu perubahan enthalpi bisa negatif bisa pula positif, seperti diperlihatkan secara skematis pada Gb.13.5 a) dan c). Dalam keadaan ideal pelarutan terjadi tanpa ada perubahan enthalpi, seperti digambarkan pada Gb.13.5.b).

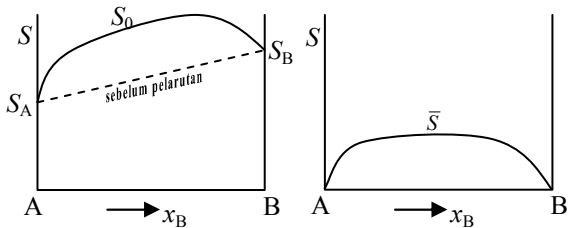


a) perubahan H negatif b) keadaan ideal c) perubahan H positif

Gb.13.5. Perubahan enthalpi pada pelarutan.[12].

Jika keadaan ideal tidak kita pertimbangkan, maka pelarutan akan mengikuti perubahan enthalpi seperti tergambar pada Gb.13.6.a. atau seperti digambarkan pada Gb.13.6.c. Konsekuensi dari keduanya atas kemungkinan terjadinya pelarutan, terkait erat dengan perubahan entropi karena perubahan enthalpi dan entropi memberikan perubahan energi bebas. Perubahan energi bebas inilah yang akan menentukan fasa larutan yang terjadi.

Entropi Larutan. Sebagaimana kita ketahui, entropi dalam proses *irreversible* akan meningkat. Oleh karena itu entropi larutan akan lebih tinggi dari entropi masing-masing komponen sebelum larutan terjadi, karena pelarutan merupakan proses *irreversible*. Jika S_A adalah entropi komponen A tanpa kehadiran B, dan S_B adalah entropi komponen B tanpa kehadiran A, maka sebelum terjadi pelarutan, jumlah entropi keduanya akan berubah secara linier sebanding dengan komposisinya. Misalkan



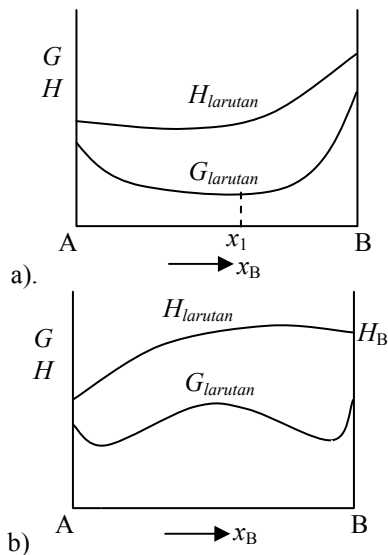
Gb.13.6. Perubahan entropi pada

$S_B > S_A$, maka dengan kenaikan proporsi komponen B entropi akan meningkat secara linier dari entropi komponen A menuju entropi komponen B seperti yang digambarkan secara kualitatif pada Gb.13.6. Jika pelarutan terjadi maka entropi total akan naik yang ditunjukkan oleh kurva S_0 . Selisih entropi antara sebelum dan sesudah pelarutan terjadi disebut *entropi pelarutan*, \bar{S} . Perubahan entropi ini menentukan perubahan energi bebas.

Energi Bebas Larutan. Larutan satu fasa yang stabil akan terbentuk jika dalam pelarutan itu terjadi penurunan energi bebas. Kurva perubahan energi bebas G diperoleh dengan mengurangi kurva enthalpi pada Gb.13.7 dengan kurva entropi pada Gb.13.6 yang dikalikan dengan T , sesuai relasi

$$G = H - TS$$

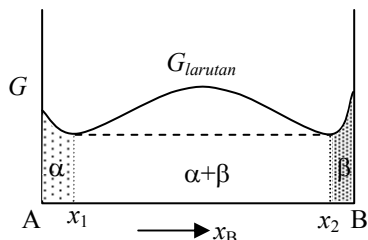
Jika dalam pelarutan terjadi perubahan H negatif seperti Gb.13.5.a, maka pegurangan dengan TS akan memberikan kurva $G_{larutan}$ yang berada di bawah kurva $H_{larutan}$ seperti terlihat pada Gb.13.7.a. Jika dalam pelarutan terjadi perubahan enthalpi positif seperti pada Gb.13.5.c, kurva $G_{larutan}$ juga berada di bawah kurva $H_{larutan}$ namun dengan perbedaan bahwa pada komposisi di mana $H_{larutan}$ tinggi, kurva $G_{larutan}$ bisa berada di atas kurva $G_{larutan}$ pada komposisi di mana peningkatan $H_{larutan}$ tidak terlalu tinggi; hal ini digambarkan secara skematis pada Gb.13.7.b.



Gb.13.7. Kurva $G = H - TS$.

Dalam kasus seperti yang tergambar pada Gb.13.7.a, energi bebas larutan menurun sampai pada komposisi x_1 ; artinya komponen A melarutkan komponen B sampai pada komposisi x_1 dan larutan merupakan larutan satu fasa yang stabil. Untuk proporsi komponen B lebih besar dari x_1 kurva energi bebas meningkat jika kita lihat dari arah kiri, akan tetapi kurva tersebut menurun jika kita lihat dari arah kanan; artinya komponen B melarutkan komponen A sampai komposisi x_1 dan larutan merupakan larutan yang stabil. Dengan demikian komponen A dan B yang saling melarutkan membentuk larutan yang stabil untuk semua komposisi.

Dalam kasus yang tergambar pada Gb.13.7.b, kurva energi bebas memiliki dua nilai minimum. Dua nilai minimum inilah yang memberikan larutan stabil dengan komposisi x_1 dan x_2 . Guna memperjelas pembahasan, Gb.13.7.b kita gambarkan lagi seperti diperlihatkan oleh Gb.13.8 di samping ini.



Gb.13.8. Komposisi menentukan jenis larutan.

Dengan meningkatnya proporsi B terhadap A dari 0 sampai x_1 , $G_{larutan}$ menurun dan oleh karena itu sampai dengan komposisi x_1 terbentuk larutan α yang merupakan larutan padat yang stabil. Pada penurunan proporsi B dari 100% sampai x_2 , $G_{larutan}$ juga menurun; larutan β terbentuk dan menjadi larutan padat yang juga stabil. Antara x_1 dan x_2 $G_{larutan}$ meningkat baik dari arah kiri maupun dari arah kanan; di daerah ini larutan padat yang terbentuk adalah campuran dari larutan padat α dan β .; padatan ini merupakan padatan dua fasa. Jadi x_1 adalah komposisi maksimum larutan B ke A membentuk α , dan x_2 adalah komposisi minimum untuk terjadinya larutan B ke A membentuk β yang berarti komposisi maksimum untuk terjadinya larutan A ke B membentuk β .

13.3. Kaidah Fasa dari Gibbs

Sistem Multifasa. Jumlah fasa (F) yang hadir dalam keseimbangan dalam satu sistem, jumlah derajat kebebasan (D), dan jumlah minimum komponen yang membentuk sistem (K), memiliki relasi yang dinyatakan sebagai *kaidah fasa*:

$$F + D = K + 2 \quad (13.1)$$

Sistem satu-fasa ($F = 1$) komponen tunggal ($K = 1$) akan memiliki dua derajat kebebasan. Sistem dengan dua fasa dalam keseimbangan memiliki satu derajat kebebasan; sementara sistem dengan tiga fasa dalam keseimbangan akan berderajat kebebasan nol dan disebut *invariant*.

Sistem Komponen Tunggal. Kaidah fasa pada sistem multifasa dinyatakan oleh persamaan (13.1). Untuk sistem komponen tunggal, karena $K = 1$ maka komposisi tidak menjadi peubah dan kita dapat menggambarkan perubahan-perubahan fasa dengan mengambil temperatur T sebagai ordinat dan tekanan P sebagai absis (seperti pada besi dan air dalam contoh di atas). Perhatikan bahwa ruas kanan (13.1) berisi peubah termodinamik; K adalah komposisi dan bilangan 2 menunjukkan adanya dua derajat kebebasan yaitu peubah T dan P . Karena pada umumnya operasi untuk memproses material dilakukan sekitar tekanan atmosfer, maka terjadinya perubahan tekanan P tidak memberikan pengaruh yang signifikan pada jalannya proses, termasuk proses terjadinya sistem dua komponen (*biner*). Oleh karena itu dapat ditetapkan tekanan P sebagai satu atmosfer. Dengan penetapan ini maka P tidak lagi berkontribusi pada jumlah derajat kebebasan dan persamaan (13.1) berubah menjadi

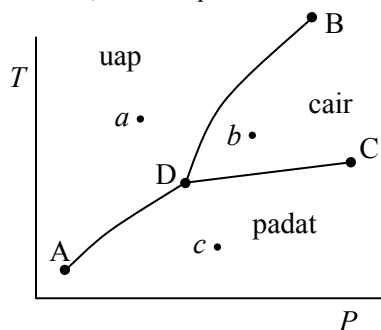
$$F + D = K + 1 \quad (13.2)$$

Karena P telah ditetapkan, maka ia tidak lagi menjadi salah satu peubah. Perubahan-perubahan fasa dapat digambarkan dalam suatu diagram dengan temperatur T tetap sebagai ordinat sedangkan sebagai absis adalah komposisi campuran komponen K , yang dalam hal sistem biner bernilai dua.

13.4. Diagram Keseimbangan Sistem Komponen Tunggal

Peubah termodinamik yang terlibat dalam pembentukan diagram keseimbangan adalah temperatur, tekanan, dan komposisi. Namun dalam hal sistem komponen tunggal, sudah barang tentu komposisi tidak menjadi peubah; jadi hanya temperatur dan tekanan yang dapat divariasikan sehingga untuk menggambarkan diagram keseimbangan, koordinat yang dipakai adalah temperatur dan tekanan.

Sistem komponen tunggal terbangun dari unsur atau senyawa tunggal. Jika kita



Gb. 13.1. Diagram keseimbangan komponen tunggal (tanpa skala)

hanya memperhatikan temperatur dan tekanan sebagai peubah termodinamika (seperti halnya pada penentuan energi bebas Gibbs), maka berbagai kehadiran fasa yang terjadi pada sistem komponen tunggal dapat kita gambarkan dengan mengambil temperatur sebagai ordinat dan tekanan sebagai absis, seperti terlihat pada Gb.13.1. Sistem komponen tunggal dengan diagram seperti ini yang banyak dikenal adalah H_2O , yang biasanya tekanan diambil sebagai ordinat dan temperatur sebagai absis dan dikenal dengan diagram $P-T$ air.

Posisi titik pada diagram ini menunjuk pada temperatur dan tekanan sistem. Jika posisi titik ini terletak pada daerah padat, atau cair, atau uap, maka sistem adalah satu fasa; titik *a* menunjukkan sistem sebagai uap satu fasa, titik *b* menunjukkan sistem sebagai cairan satu fasa, dan titik *c* menunjukkan sistem sebagai padatan satu fasa. Titik yang berada pada garis kurva menunjukkan bahwa keseimbangan terjadi antara dua fasa. Misalnya titik yang berada pada kurva DB, menunjukkan fasa cair dan uap yang berada dalam keseimbangan. Titik yang berada pada kurva DC menunjukkan keseimbangan terjadi antara fasa padat dan cair. Sistem dengan dua fasa yang berada dalam keseimbangan (ditunjukkan oleh titik yang terletak pada kurva AD, atau DC, atau DB) adalah *univarian (univariant)*, artinya hanya satu peubah bisa kita variasikan (misalnya *T*) karena peubah yang lain (*P*) akan mengambil nilai tertentu untuk mempertahankan keseimbangan; dikatakan bahwa sistem memiliki *satu derajat kebebasan*. Bila sistem merupakan sistem satu fasa (padat, atau cair, atau uap), baik temperatur maupun tekanan dapat divariasikan dan sistem tetap dalam keseimbangan; dalam hal demikian ini terjadi keseimbangan *bivarian (bivariant)*, artinya ada dua peubah yang dapat kita variasikan secara *tidak saling bergantung* yaitu temperatur dan tekanan, dan sistem memiliki dua derajat kebebasan. Titik D adalah titik dimana kita mendapatkan fasa padat, cair, dan uap dalam keseimbangan; titik D disebut titik tripel, dan pada situasi ini sistem memiliki derajat kebebasan nol; sistem berada dalam keseimbangan *invariant*.

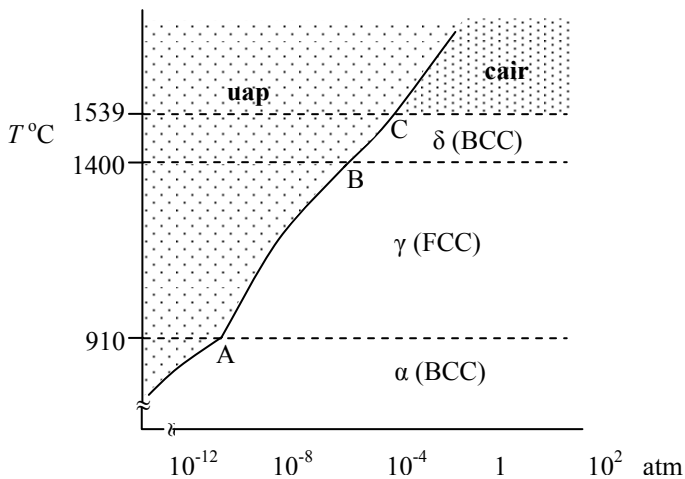
Metall. Pada diagram keseimbangan kebanyakan metal, kurva yang menunjukkan adanya keseimbangan padat-cair (yaitu kurva DC pada Gb.13.1) hampir horisontal; kurva horisontal ini terletak pada posisi titik leleh metal. Kita ambil contoh besi (Fe). Padatan besi tampil dalam bentuk *alotropis* yang diberi tanda α , γ , δ .

Alotropi (allotropy). Secara umum, keberadaan satu macam zat (materi) dalam dua atau lebih bentuk yang sangat berbeda sifat fisis maupun sifat kimianya disebut *alotropi*. Perbedaan bentuk ini bisa berupa

1. perbedaan struktur kristal,
2. perbedaan jumlah atom dalam molekul,
3. perbedaan struktur molekul.

Contoh perbedaan bentuk tipe-1 adalah karbon, C; perbedaan struktur kristal karbon membuat karbon tampil sebagai intan, atau serbuk karbon hitam (*black carbon*), atau grafit. Contoh untuk tipe-2 adalah oksigen yang bisa berbentuk gas O₂ atau ozon O₃. Contoh untuk tipe-3 adalah sulfur murni yang tampil dalam dua bentuk, cair atau amorf.

Kembali kepada besi. Diagram keseimbangan fasa untuk besi terlihat pada Gb.13.2.

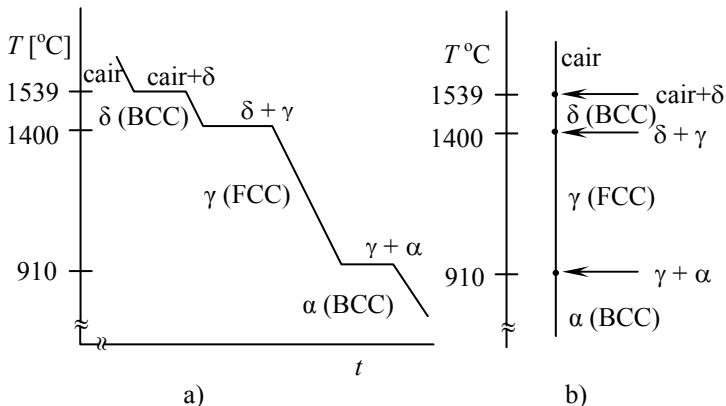


Gb.13.2. Diagram keseimbangan besi murni.[2]

Gambar ini memperlihatkan bahwa *fasa padat* besi terbagi dalam tiga daerah yang dibatasi oleh garis temperatur 1400°C dan 910°C. Gambar ini menunjukkan pula adanya tiga titik tripel, yaitu tiga macam fasa yang tampil bersama, A, B, dan C. Namun hanya satu yang merupakan titik di mana fasa padat, cair, dan uap tampil bersama

yaitu C. Sementara itu titik tripel B menunjukkan keseimbangan antara uap, padatan δ , dan γ ; sedangkan titik A menunjuk pada keseimbangan antara uap, padatan γ dan α . Jika pada tekanan satu atmosfer besi cair pada 1600°C diturunkan temperaturnya secara perlahan-lahan dengan tetap menjaga keseimbangan yang ada, maka besi akan menjadi padatan δ pada 1539°C ; transformasi dari padatan δ ke padatan γ terjadi pada 1400°C dan dari padatan γ ke padatan α pada 910°C . Transformasi dalam keadaan seimbang tersebut terjadi secara *isothermal*, temperatur tidak berubah.

Kurva Pendinginan. Jika proses transformasi digambarkan sebagai fungsi waktu, akan terlihat kurva seperti pada Gb.13.3.a, yang disebut *kurva pendinginan*.



Gb.13.3. Kurva pendinginan.[2].

Dalam kurva pendinginan, kemiringan kurva tidaklah terlalu penting karena ia bisa berbeda pada laju penurunan temperatur yang berbeda. Akan tetapi titik-titik pada kurva di mana terjadi perubahan kemiringan yang tiba-tiba perlu kita perhatikan; titik-titik ini menunjukkan awal dan akhir proses transformasi. Selama proses transformasi berlangsung, terjadi sistem multifasa. Pada waktu temperatur menurun mencapai 1539°C , padatan δ mulai terbentuk sehingga terjadi campuran besi cair dan padat sebelum akhirnya menjadi padatan satu fasa δ , masih pada 1539°C . Jika penurunan temperatur terus berlangsung maka pada 1400°C mulai terbentuk padatan γ , dan besi

merupakan campuran padatan δ dan γ sebelum akhirnya menjadi padatan satu fasa γ . Dengan terus menurunnya temperatur, padatan α mulai terbentuk pada 910°C sehingga padatan besi merupakan campuran padatan γ dan α , sebelum pada akhirnya terbentuk besi padat α ; pada temperatur di bawah 910°C kita mendapatkan besi padat α dengan bentuk kristal BCC.

Kurva pendinginan Gb.13.3.a di atas, jika kita lihat dari arah kanan ke sumbu T maka garis isothermal horisontal akan terlihat sebagai titik. Garis isothermal campuran cair+ δ pada 1539°C menjadi titik temperatur 1539°C cair+ δ ; garis isothermal δ + γ menjadi titik δ + γ ; garis isothermal γ + α menjadi titik γ + α ; kita mendapatkan Gb.13.3.b yang tidak lain adalah diagram keseimbangan fasa yang ditampilkan dengan lebih sederhana, dengan hanya menggunakan T sebagai peubah.

Karena pengolahan besi pada umumnya dilakukan pada tekanan atmosfer, baik pada pengolahan sebagai padatan maupun cairan, maka perubahan tekanan tidak memberikan pengaruh yang cukup nyata pada jalannya proses sehingga tekanan dapat dianggap konstan. Oleh karena itu diagram keseimbangan fasa biasa di buat hanya dengan satu peubah saja yaitu temperatur, seperti terlihat pada Gb.13.3.b. Apabila temperatur besi cair diturunkan, struktur kristal padatan yang terbentuk pada 1539°C adalah BCC; pada 1400°C berubah dari BCC ke FCC, dan pada 910°C , berubah lagi dari FCC ke BCC. Di bawah 910°C besi berupa padatan satu fasa dengan bentuk kristal BCC.

Energi Bebas. Sebagaimana telah kita pelajari, energi bebas mencapai minimum jika keseimbangan tercapai. Energi bebas ini dapat dihitung melalui relasi (12.21)

$$G = H - TS$$

Sementara itu enthalpi H , sebagaimana didefinisikan pada (12.3), adalah

$$H \equiv E + PV$$

Karena pemrosesan padatan biasa dilakukan pada tekanan atmosfer yang relatif konstan, sedangkan perubahan volume juga tidak signifikan, maka dalam hal demikian ini $E \approx H$.

Entropi di suatu temperatur dihitung dengan formula (12.15), yaitu

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{\tau} d\tau$$

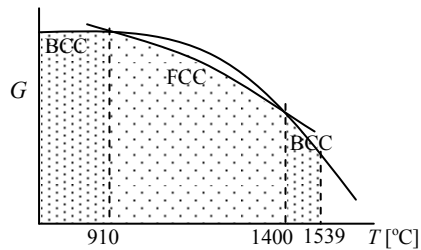
sedangkan C_p (kapasitas panas) dapat dihitung dengan formula (12.16)

$$C_p = a + b \times 10^{-3} T$$

Empat relasi dari G , H , S , dan C_p dapat digunakan untuk menghitung energi bebas G . Dari data suatu pengamatan, hasil perhitungan G dapat digambarkan sebagai fungsi temperatur seperti terlihat pada Gb.13.4. untuk besi.

Pada gambar ini terlihat bahwa pada temperatur yang semakin tinggi nilai G

menurun sesuai dengan relasi (12.21) di atas, di mana semakin tinggi T suku kedua ruas kanan semakin dominan. Kemiringan kurva juga makin curam (kemiringan negatif) karena pada tekanan konstan



Gb.13.4. Energi bebas sebagai fungsi temperatur untuk besi.[12]

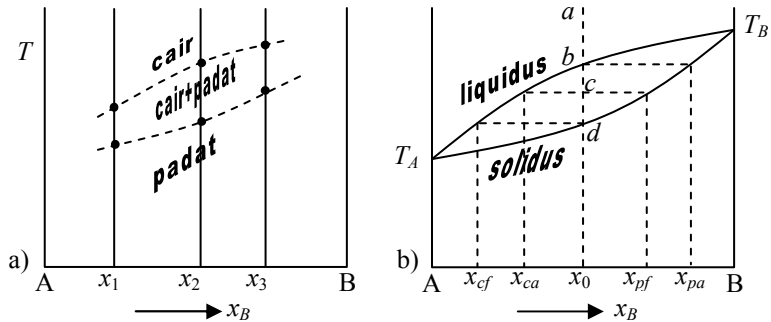
$$\left. \frac{dG}{dT} \right|_P = -S$$

Perhatikan kemiringan kurva G yang berbeda untuk struktur yang sama yaitu BCC, pada temperatur di bawah 910°C dan di atas 1400°C .

13.5. Diagram Keseimbangan Sistem Biner

13.5.1. Sistem Biner Dengan Kelarutan Sempurna

Seperti halnya kurva pendinginan untuk komponen tunggal yang dapat memberikan gambaran perubahan fasa dengan memandang Gb.13.3.a menjadi Gb.3.3.b, gambaran perubahan fasa larutan dua komponen dapat pula diturunkan dari kurva pendinginan untuk dua komponen. Diagram keseimbangan fasa (kurva temperatur vs. komposisi) larutan dua komponen dapat dipandang sebagai “kumpulan” kurva-kurva pendinginan untuk berbagai macam komposisi. Seperti dijelaskan melalui Gb.13.9.



Gb.13.9. Diagram keseimbangan fasa biner (dua komponen).[2].

Gb.13.9.a memperlihatkan perubahan fasa untuk tiga macam komposisi komponen yaitu x_1 , x_2 , dan x_3 . Jika larutan dua komponen dapat terjadi untuk sembarang komposisi, maka kita dapat menggambarkan keseimbangan fasa pada berbagai komposisi komponen, dan titik-titik temperatur di mana terjadi transformasi fasa akan membentuk kurva seperti terlihat pada Gb.13.9.b. Gambar ini adalah gambar skematis diagram keseimbangan fasa larutan padat dua komponen yaitu komponen A dan B yang dapat saling melarutkan secara sempurna (kita gunakan istilah “sempurna” untuk menyatakan larutan yang dapat terjadi pada sembarang komposisi). Contoh padatan yang bisa mencapai keadaan demikian adalah nikel (nomer atom 28) dan tembaga (nomer atom 29). Absis x_B menunjukkan komposisi komponen B yang terlarut pada A.

Kita lihat pada diagram keseimbangan fasa ini adanya tiga daerah, yaitu daerah fasa cair, daerah dua-fasa cair-padat, dan fasa padat. Daerah dua-fasa cair-padat ini dibatasi oleh dua kurva. Kurva pertama disebut *liquidus*, yang merupakan tempat kedudukan titik (temperatur) di mana terjadi keseimbangan antara fasa cair dan padat. Kurva ke-dua disebut *solidus*, yang merupakan tempat kedudukan titik (temperatur) di mana terjadi keseimbangan fasa padat dan cair. Karena liquidus dan solidus adalah kurva temperatur terhadap komposisi di mana terjadi keseimbangan fasa cair dan padat; garis horizontal yang kita tarik di daerah ini berujung pada perpotongannya dengan kedua kurva. Kedua titik potong menunjukkan komposisi kedua fasa pada temperatur yang sesuai dengan posisi garis horizontal tersebut.

Tinjau larutan padat dengan komposisi x_0 . Jika larutan padat ini berada dalam keseimbangan pada temperatur yang ditunjukkan oleh titik a , ia berada pada fasa cair dengan komposisi x_0 . Bila temperatur menurun perlahan-lahan sampai di titik b , padatan yang mula-mula terbentuk akan mempunyai komposisi awal x_{pa} . Pada penurunan temperatur secara perlahan selanjutnya, komposisi rata-rata padatan yang terbentuk berubah mengikuti solidus; sementara komposisi rata-rata cairan berubah mengikuti liquidus sampai temperatur mencapai titik c . Pada temperatur ini material terdiri dari padatan dengan komposisi x_{pf} yang berada dalam keseimbangan dengan cairan yang memiliki komposisi x_{ca} . Pada penurunan temperatur selanjutnya sampai di titik d , padatan mencapai komposisi x_0 yaitu komposisi larutan padat yang kita tinjau; sementara itu cairan yang tersisa memiliki komposisi x_{cf} . Pada temperatur di bawah titik d material merupakan larutan padat dengan komposisi x_0 .

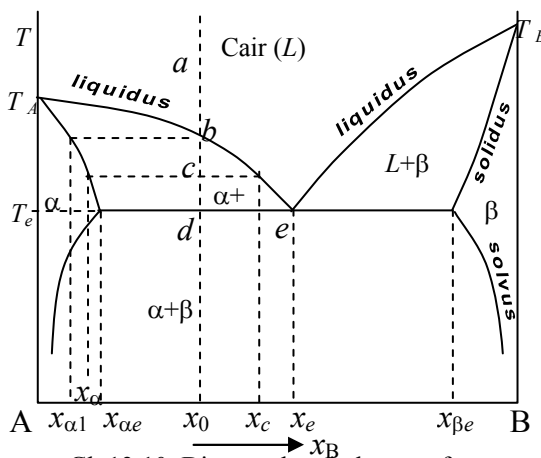
13.5.2. Sistem Biner Dengan Kelarutan Terbatas

Padatan dengan dua komponen yang saling melarutkan secara sempurna seperti pada contoh di atas tidaklah banyak. Yang umum terjadi adalah larutan padat dengan kelarutan masing-masing komponen secara terbatas.

Diagram Eutectic Biner. Salah satu diagram keseimbangan fasa larutan semacam ini adalah diagram keseimbangan fasa yang disebut *diagram fasa eutectic biner*.

Kita tidak menelusuri bagaimana diagram keseimbangan fasa ini dibentuk, namun kita akan melihat bentuk diagram ini yang secara skematis terlihat pada Gb.13.10.

Tinjau *alloy* (*alloy* adalah



Gb.13.10. Diagram keseimbangan fasa eutectic

padatan multi-komponen dengan komponen utama adalah metal) dengan komposisi x_0 dalam fasa cair pada temperatur yang ditunjukkan oleh titik a . Jika temperatur diturunkan secara perlahan sampai titik b , padatan yang mula-mula terbentuk akan mempunyai komposisi $x_{\alpha 1}$. Penurunan temperatur lebih lanjut sampai pada titik c , terbentuk padatan dengan komposisi x_{α} yang berada dalam keseimbangan dengan cairan yang memiliki komposisi x_c . Penurunan temperatur selanjutnya terbentuk padatan dengan mengikuti kurva solidus sementara komposisi cairan mengikuti liquidus sampai di titik e yang disebut *titik eutectic*. Selanjutnya cairan *eutectic* dengan komposisi x_e akan memadat secara *isothermal* pada temperatur yang disebut *temperatur eutectic* T_e . Transformasi fasa yang terjadi pada temperatur eutectic disebut sebagai *reaksi eutectic* yang dapat dituliskan sebagai



Selama transformasi cairan *eutectic* ini, tiga fasa berada dalam keseimbangan dan komposisi cairan dan kedua fasa padat (α dan β) tidak berubah. Jika cairan telah menjadi padat seluruhnya, temperatur akan turun lagi. Perhatikan pada Gb.13.10. bahwa pada temperatur di bawah T_e , kelarutan komponen B pada A, dan juga kelarutan A pada B, menurun dengan turunnya temperatur. Perubahan komposisi mengikuti kurva *solvus* yang merupakan tempat kedudukan kelarutan maksimum B ke A dan minimum A ke B..

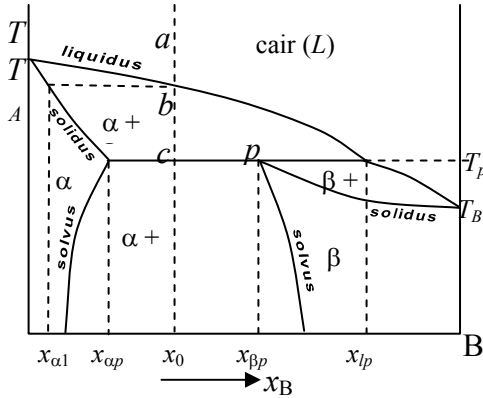
Catatan: *prefix eu-* bisa berarti *well, easy, agreeable*. Bentuk kurva dalam diagram *eutectic* biner lebih sederhana dibanding kurva *peritectic* yang akan kita lihat berikut ini.

Diagram Keseimbangan Peritectic Biner. Diagram keseimbangan fasa *peritectic* secara skematis terlihat pada Gb.13.12. (*prefix peri-* bisa berarti *around*). Tinjau *alloy* dengan komposisi x_0 . Mulai temperatur pada titik b , terjadi keseimbangan antara α dan cairan; pada penurunan temperatur selanjutnya perubahan komposisi α mengikuti solidus dan komposisi cairan mengikuti *liquidus* sampai ke temperatur T_p yang disebut *temperatur peritectic*. Padatan β yang mulai terbentuk adalah dengan komposisi $x_{\beta p}$ sesuai dengan titik p yang disebut *titik peritectic*. Transformasi yang terjadi temperatur T_p disebut *reaksi peritectic* yang dapat ditulis



Perbedaan antara *eutectic* dan *peritectic* terlihat pada perbedaan reaksi (13.3) dan (13.4). Dalam reaksi *eutectic* cairan berada dalam keseimbangan dengan padatan; penurunan temperatur membuat cairan terpecah

menjadi dua fasa padatan. Pada reaksi *peritectic* campuran cairan dengan salah satu fasa padatan berada dalam keseimbangan fasa padatan yang lain; campuran cairan dan padatan bereaksi membentuk padatan yang lain.



Gb.13.12. Diagram keseimbangan fasa *peritectic*. T_A titik leleh A, T_B titik leleh B. [2]

Diagram Keseimbangan Secara Umum. Tiga contoh diagram keseimbangan di atas (yaitu larutan sempurna padat, *eutectic*, dan *peritectic*) adalah contoh-contoh sederhana. Pada umumnya diagram keseimbangan tidaklah sesederhana itu. Namun kita tidak membahas lebih lanjut; apa yang disajikan telah dianggap cukup untuk pengenalan sifat material.

BAB 14

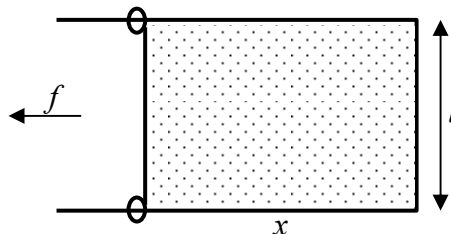
Gejala Permukaan

Setelah kita mengenal fasa-fasa, kita akan melihat permukaan, yaitu bidang batas antara satu fasa dengan fasa yang lain. Pada permukaan ini terjadi perubahan keadaan fisis yang tiba-tiba, misalnya perubahan susunan atom, perubahan susunan kristal, perubahan komposisi. Atom-atom di dekat permukaan berada dalam ketidak-seimbangan karena ia tidak masuk di salah satu fasa yang dipisahkan oleh permukaan tersebut.

14.1. Tegangan Permukaan

Permukaan merupakan antarmuka dua fasa atau dua butiran dalam satu fasa. Perilaku permukaan ditentukan oleh komposisi dari kedua fasa atau kedua butiran yang bertemu di antarmuka tersebut. Kita ambil contoh bidang kontak antara cairan dan uapnya. Atom di permukaan cairan ini cenderung terikat pada atom-atom lain di cairan tetapi juga memiliki kecenderungan untuk bergabung dengan uap. Atom di permukaan cairan memiliki ekstra energi karena disamping energi untuk tetap sebagai atom cairan, ia memiliki ekstra energi untuk bisa bergabung sebagai uap. Energi ekstra yang dimiliki atom-atom di permukaan ini muncul dalam bentuk tarik-menarik yang lebih kuat antara atom di permukaan yang menyebabkan terjadinya *tegangan permukaan*, dan juga potensi untuk menarik atom asing ke permukaan (*adsorpsi*).

Tegangan permukaan, dengan simbol γ , adalah kerja yang diperlukan untuk menambah luas permukaan. Hal ini diperlihatkan pada percobaan film gelembung sabun, seperti digambarkan pada Gb.14.1.



Gb.14.1. Tegangan permukaan film gelembung sabun.

Kerja yang diperlukan untuk memperbesar luas permukaan sebesar ldx adalah

$$\frac{\text{Kerja}}{\text{luas}} = \frac{fdx}{2 \times ldx} = \frac{\gamma \times 2 \times ldx}{2 \times ldx} = \gamma \quad (14.1)$$

Satuan tegangan permukaan diberikan dalam $[\text{dyne/cm}] = [\text{erg/cm}^2] =$ energi per satuan luas. ($1 \text{ dyne} = 10^{-5} \text{ nt}$).

Pada proses *reversible* dan *isothermis*, γ memberikan pertambahan energi bebas Helmholtz pada permukaan sesuai persamaan (12.18) yaitu

$$dA = \gamma ds \quad (14.2)$$

yang merupakan energi ekstra di permukaan. Kecenderungan untuk membuat energi ekstra ini menjadi minimum dalam mencapai keseimbangan, menyebabkan kecenderungan untuk memperkecil luas permukaan seperti pada tetesan cairan. Satu tetes cairan cenderung untuk membentuk bola dalam upaya menurunkan energi permukaan yang sekali gus juga menurunkan energi permukaan. Penurunan energi permukaan juga terjadi dengan cara menarik atom asing ke permukaan sebagaimana terjadi dalam *adsorbsi*.

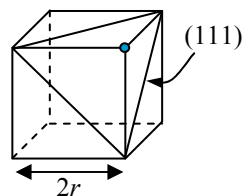
14.2. Energi Permukaan Material Berikatan Metal

Pada padatan dengan ikatan metal, energi permukaan dapat diperkirakan dengan melihat energi ikatan antar atom yang harus terputus agar terbentuk permukaan. Bayangkan padatan kristal yang berbatasan dengan cairan dan uap dari material itu sendiri. Ada empat macam antarmuka yang perlu diperhatikan yaitu: padatan-cairan, padatan-uap, cairan-uap, dan padatan-padatan.

Pada padatan dengan susunan atom yang rapat, setiap atom dikelilingi oleh duabelas atom (bilangan koordinasi 12). Pada cairan sekitar sebelas atom mengelilingi satu atom, dan pada uap tidak ada atom dalam jarak dekat di sekitar satu atom. Pada permukaan padat-cairan terjadi transisi mendadak bilangan koordinasi dari duabelas ke sebelas, pada cairan-uap dari sebelas ke nol, pada padatan-uap dari duabelas ke nol; sementara pada permukaan padatan-padatan tergantung dari orientasi butiran-butiran.

Kita lihat kasus permukaan padatan-uap. Jika atom-atom tersusun rapat di permukaan, maka akan terdapat kekurangan tiga atom di permukaan (kita ingat susunan atom rapat baik HCP maupun FCC, Gb.6.9) untuk mencapai susunan yang rapat seperti yang terjadi di bagian dalam padatan. Hal ini berarti terdapat kelebihan energi di permukaan, yaitu energi yang semula digunakan untuk mengikat tiga atom. Energi permukaan (padat-uap) adalah kurang lebih sama dengan energi (per satuan luas) dari ikatan yang tidak terisi tersebut, yaitu sebanyak tiga kali setengah-ikatan-atom. Sementara itu energi sublimasi, ΔH_{sub} , adalah energi yang diperlukan untuk perubahan mendadak bilangan koordinasi dari 12 menjadi 0 di permukaan. Jika a adalah luas bidang atom pada permukaan dengan susunan atom yang rapat, maka energi permukaan adalah $a\gamma_{pu}$; dan perbandingan antara energi permukaan dan energi sublimasi adalah sekitar 3 : 12 atau energi permukaan adalah sekitar 0,25 kali energi sublimasi.

Contoh: Emas memiliki susunan kristal FCC dengan diameter atom 2,878 Å. $\gamma_{pu} = 1400 \text{ erg/cm}^2$. $\Delta H_{sub} = 4,18 \times 10^{-12} \text{ erg/atom}$. [12]. Pada susunan FCC ini, rusuk kubus sama dengan 2 kali jari-jari atom. Pada arah bidang kristal (111) luas bidang atom adalah



$$a = \frac{2r\sqrt{2} \times r\sqrt{2}\sqrt{3}}{2} = r^2\sqrt{12}$$

yang untuk contoh atom ini bernilai

$$a = (1,439 \times 10^{-8})^2 \sqrt{12} = 1,174 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$a\gamma_{pu} = 1,174 \times 10^{-16} \times 1400 = 1,004 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

$$\frac{a\gamma_{pu}}{\Delta H_{sub}} = \frac{1,004 \times 10^{-12}}{4,18 \times 10^{-12}} = 0,240$$

Energi permukaan cairan-uap dapat diperkirakan dengan mengingat bahwa pada permukaan terjadi perubahan bilangan koordinasi dari 11 ke 0. Karena pada permukaan padatan-uap terjadi perubahan bilangan koordinasi dari 12 ke 0, maka dapat diharapkan bahwa energi permukaan cairan-uap, γ_{cu} , adalah sekitar 11/12 kali γ_{pu} .

Demikian pula halnya dengan energi permukaan padat-cairan, γ_{pc} . Pada permukaan ini transisi bilangan koordinasi dari 12 ke 11, sekitar satu orde lebih rendah dibanding dengan permukaan padat-uap yang 12 ke 0. oleh karena itu dapat diharapkan bahwa γ_{pc} akan sekitar satu orde lebih rendah dari γ_{pu} .

Energi permukaan padat-padat tergantung dari perbedaan orientasi antar butiran. Percobaan-percobaan yang pernah dilakukan memberikan angka sekitar 1/3 kali energi permukaan padat-uap. Perlu diingat bahwa perhitungan dengan cara di atas memberikan nilai estimasi. Contoh logam emas yang diberikan menunjukkan

$$\frac{\alpha\gamma_{pu}}{\Delta H_{sub}} = 0,240 \text{ yang sangat dekat dengan angka estimasi. Tabel-}$$

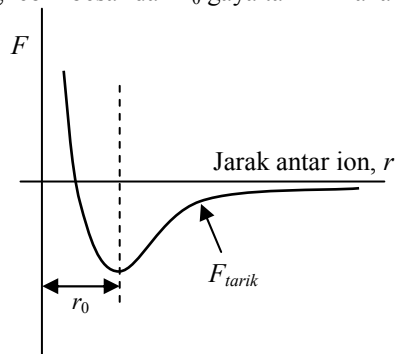
14.1. memuat energi permukaan empat macam logam yaitu perak, emas, nikel, dan tembaga. Keempat logam ini memiliki susunan kristal FCC.

Tabel-14.1. Energi Permukaan.[12].

	Perak	Emas	Nikel	Tembaga
Diameter atom Å	2 880	2 878	2 486	2 551
Luas bidang atom (111) cm ²	7,18×10 ⁻¹⁶	7,18×10 ⁻¹⁶	5,35×10 ⁻¹⁶	5,65×10 ⁻¹⁶
ΔH_{sub} erg/atom	5,72×10 ⁻¹²	4,18×10 ⁻¹²	7,95×10 ⁻¹²	5,11×10 ⁻¹²
ΔH_{cair} erg/atom	1,58×10 ⁻¹³	2,17×10 ⁻¹³	2,92×10 ⁻¹³	1,86×10 ⁻¹³
γ_{pu} erg/cm ²	1200	1400	1900	1700
γ_{pc} erg/cm ²	126	132	255	177

14.3. Energi Permukaan Material Berikatan Ion

Ikatan ion merupakan interaksi jarak jauh melalui gaya coulomb. Cara estimasi energi permukaan yang digunakan pada padatan dengan ikatan metal (yang merupakan interaksi jarak pendek) yaitu dengan melihat energi ikatan yang harus terputus agar terbentuk permukaan, tidak dapat digunakan pada ikatan ion; gaya coulomb masih akan terasa pada jarak yang lebih besar dari jarak keseimbangan. Kita coba estimasi dengan cara lain yaitu mencari fungsi yang sederhana untuk menyatakan gaya tarik antar ion. Kurva gaya tarik antar ion (F_{tarik}) diperlihatkan pada Gb.14.2. Gaya tarik (dinyatakan oleh kurva negatif) makin besar jika jarak ion makin pendek, dan keseimbangan gaya tolak (antar inti positif) dengan gaya tarik tercapai pada jarak r_0 . Pada jarak yang lebih besar dari r_0 gaya tarik ini akan menurun.

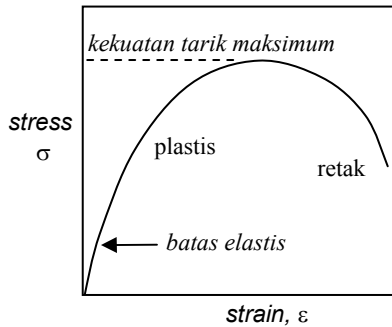


Gb.14.2. Gaya tarik antar ion.

Gaya tarik antar ion ini, pada skala makro muncul sebagai *stress* (σ , yaitu gaya per satuan luas) jika kita memberikan beban tarik pada material. Beban tarik ini sekaligus menyebabkan terjadinya *strain* (ϵ , pemanjangan) pada material. Relasi antara *stress* dan *strain* dapat dinyatakan dengan kurva *stress-strain* yang merupakan salah satu karakteristik mekanik material. Walau kita tidak mempelajarinya lebih jauh, Gb.14.3. adalah contoh kurva yang dimaksud. Daerah di mana terjadi hubungan linier antara *stress* dan *strain*, merupakan daerah *elastis*; di daerah ini berlaku hukum Hooke, yaitu

$$\sigma = E \epsilon$$

dengan E adalah *modulus Young*.



Gb.14.3. Kurva *stress-strain*.

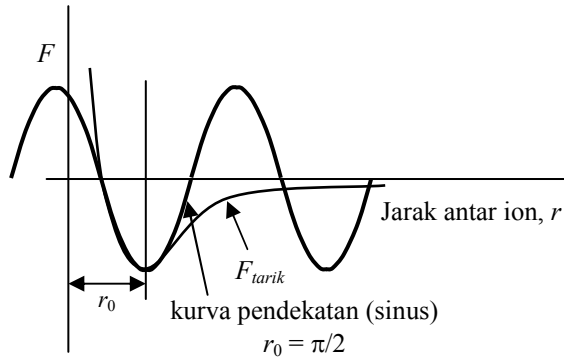
Di luar daerah elastis adalah daerah *plastis*. Jika beban tarik terus meningkat, stress akan mencapai suatu nilai yang apabila tarikan terus dinaikkan stress justru menurun; batas ini merupakan batas kekuatan material terhadap beban tarik.

Dalam upaya melakukan estimasi energi permukaan, kurva gaya tarik antar ion, F_{tarik} , kita dekati dengan fungsi sinus seperti diperlihatkan pada Gb.14.4. Walaupun pendekatan ini kasar namun untuk estimasi, penggunaan fungsi sinus memberi kemudahan. Dengan pendekatan ini maka jika kita memisahkan dua bagian material pada bidang yang membatasi kedua bagian tersebut dengan cara menariknya untuk saling menjauhi, kita dapatkan relasi

$$\sigma = \sigma_0 \sin\left(\frac{x}{2r_0} \times 2\pi\right) \quad \text{untuk } 0 \leq x \leq r_0 \quad (14.3)$$

$$\sigma \approx 0 \quad \text{untuk } x > r_0$$

x adalah pergeseran dari posisi keseimbangan, dan σ_0 adalah *stress* pada $x = 0^+$.



Gb.14.4. Kurva gaya tarik antar ion dan pendekatannya.

Jika proses ini berlangsung di daerah elastis, berlakulah hukum Hooke $\sigma = E\varepsilon$. E adalah modulus Young

$$E = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial (x/r_0)} \right|_{x=0} \quad (14.4)$$

Persamaan pertama (14.3) memberikan

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial (x/r_0)} \right|_{x=0} = \sigma_0 \pi \cos \left(\frac{\pi x}{r_0} \right) \Bigg|_{x=0} = \sigma_0 \pi \quad (14.5)$$

Persamaan (14.4) dan (14.5) memberikan

$$\sigma_0 = \frac{E}{\pi} \quad (14.6)$$

sehingga persamaan pertama (14.3) mejadi

$$\sigma = \frac{E}{\pi} \sin \left(\frac{x\pi}{r_0} \right) \quad (14.7)$$

Karena σ adalah gaya per satuan luas, sedangkan $\sigma = 0$ untuk $x > r_0$, maka energi untuk memisahkan dua bagian material pada bidang batasnya sampai pada jarak r_0 adalah sama dengan energi permukaan per satuan luas, yaitu γ_{pu} . Jadi

$$\gamma_{pu} = \int_0^{r_0} \sigma dx = \int_0^{r_0} \frac{E}{\pi} \sin \left(\frac{\pi x}{r_0} \right) dx = \frac{Er_0}{\pi^2} \quad (14.8)$$

Modulus Young dapat ditentukan, jarak keseimbangan ion juga dapat diketahui melalui percobaan sinar- x , sehingga γ_{pu} dapat dihitung. Sudah barang tentu pendekatan kurva gaya tarik ion dengan fungsi sinus akan memberikan perbedaan dengan hasil eksperimen. Tabel-14.2 memberikan gambaran mengenai hal ini.

Tabel-14.2 Energi permukaan padat-uap beberapa material [12].

Material	γ_{pu} [erg/cm ²] (eksperimen)	γ_{pu} [erg/cm ²] (perhitungan)
NaCl	300	310
MgO	1200	1300
LiF	340	370
CaF ₂	450	540
BaF ₂	280	350
CaCO ₃	230	380

14.4. Pembasahan Permukaan Padatan Oleh Cairan

Cairan dapat membasahi permukaan padat dalam berbagai tingkatan mulai dari “pembasahan total” sampai “tak terbasahi”. Tetesan cairan akan melebar membasahi bidang permukaan dan bukan berkumpul membentuk bola apabila

$$\gamma_{pc} + \gamma_{cu} < \gamma_{pu} \quad (14.9)$$

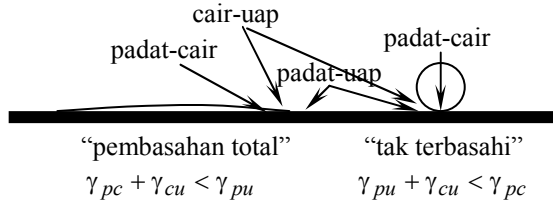
yang berarti bahwa penurunan energi bebas di permukaan akan terjadi ke arah kombinasi padat-cair dan cair-uap. Kontak permukaan padat-uap cenderung di-tiada-kan.

Sebaliknya, pembasahan tidak terjadi apabila

$$\gamma_{pu} + \gamma_{cu} < \gamma_{pc} \quad (14.10)$$

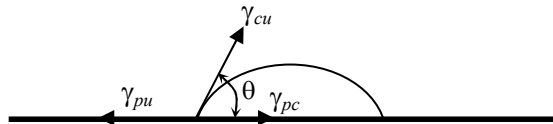
yang berarti bahwa penurunan energi bebas di permukaan akan terjadi ke arah kombinasi padat-uap dan cair-uap sehingga kombinasi inilah yang akan terjadi yang menyebabkan cairan menjadi terkumpul; kontak permukaan padat-cair cenderung di-tiada-kan.

Gambar Gb.14.5. menjelaskan kedua hal ekstrem tersebut di atas. Perhatikan bahwa ada tiga bidang kontak yaitu antara padat-cair, cair-uap, dan padat uap.



Gb.14.5. Ekstrem pembasahan pada permukaan padatan.

Di antara kedua keadaan ekstrem tersebut terdapat "pembasahan sebagian, seperti diperlihatkan pada Gb.14.6.



Gb.14.6. Pembasahan sebagian.

$$\gamma_{pu} = \gamma_{pc} + \gamma_{cu} \cos \theta$$

Pada permukaan padatan harus terjadi keseimbangan antara ketiga tegangan permukaan karena cairan dapat bergerak bebas untuk mencapai keseimbangan tersebut. Oleh karena itu

$$\gamma_{pu} = \gamma_{pc} + \gamma_{cu} \cos \theta \quad (14.11)$$

Persamaan (14.11) ini hanyalah memberikan perbandingan nilai-nilai γ tetapi tidak memberikan nilai mutlak. Penentuan nilai mutlak harus ditentukan dengan cara lain; sekurang-kurangnya dua nilai mutlak harus ditentukan untuk memperoleh nilai mutlak yang ketiga.



Gb.14.7. Permukaan isolator dan butir-butir air.

Pembasahan permukaan isolator tegangan tinggi oleh air menjadi salah satu sarana uji dalam menilai kontaminasi yang terjadi di permukaan. Kontaminasi permukaan isolator dapat mempertinggi arus

bocor, memicu *partial-discharge*, yang dapat mengarah pada *flashover*. Gb.14.7. berikut ini memperlihatkan permukaan isolator tegangan tinggi dengan butiran-butiran air yang tidak saling menyentuh satu sama lain. Sudut $\theta > 90^\circ$ pada Gb.14.6.

14.5. Kondisi Permukaan

Energi permukaan padat-uap, γ_{pu} , tergantung dari orientasi kristal padatan yang ada di permukaan. Perhitungan energi permukaan untuk material berikatan metal dalam sub-bab 14.2. misalnya, dilakukan untuk bidang kristal $\{111\}$. Hal ini dicantumkan juga pada Tabel-14.1. Hal yang sama terjadi pada material berikatan ion. Keseimbangan gaya coulomb yang harus dipenuhi menyebabkan *anisotropi* nilai γ_{pu} pada material jenis ini.

Konsekuensi terjadinya anisotropi pada padatan adalah bahwa energi permukaan tidak lagi tepat sama dengan tegangan permukaan. Gaya pada permukaan padatan tidak dapat dianggap sebagai gaya pada permukaan datar seperti pada percobaan gelembung sabun; gaya ini tergantung dari orientasi kristal di permukaan. Dengan kondisi ini tegangan permukaan menjadi sangat kompleks.

BAB 15

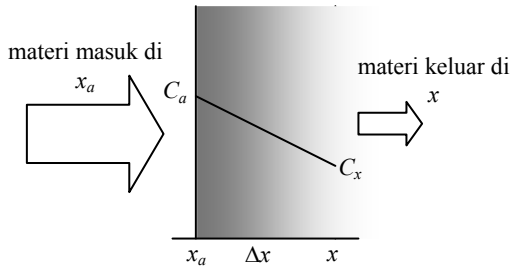
Difusi

Difusi adalah peristiwa di mana terjadi tranfer materi melalui materi lain. Transfer materi ini berlangsung karena atom atau partikel selalu bergerak oleh agitasi thermal. Walaupun sesungguhnya gerak tersebut merupakan gerak acak tanpa arah tertentu, namun secara keseluruhan ada arah neto dimana entropi akan meningkat. Difusi merupakan proses *irreversible*. Pada fasa gas dan cair, peristiwa difusi mudah terjadi; pada fasa padat difusi juga terjadi walaupun memerlukan waktu lebih lama.

Cacat kristal yang berupa kekosongan posisi atom, memberikan peluang untuk menyusupnya atom asing. Atom asing juga berpeluang menempati posisi interstisial, terutama jika ukuran atom asing tersebut lebih kecil dari ukuran atom material induk. Posisi interstisial ini lebih memberikan kemudahan bergerak bagi atom asing maupun atom sendiri. Kita akan melihat peristiwa difusi ini dalam pembahasan berikut ini namun kita tidak mendalami terlalu jauh, melainkan sebatas apa yang perlu kita ketahui sehubungan dengan isi kuliah selanjutnya.

15.1. Analisis Matematis

Kondisi Mantap. Kita bayangkan suatu peristiwa difusi dalam keadaan mantap yang terjadi pada satu lapis material. Materi yang terdifusi menyebar dari konsentrasi yang tinggi ke arah konsentrasi yang lebih rendah, seperti diperlihatkan oleh Gb.15.1. Konsentrasi materi yang terdifusi bervariasi secara linier sebesar C_0 di x_0 menjadi C_x di x . Secara termodinamis, faktor pendorong untuk terjadinya difusi, yaitu penyebaran materi, adalah adanya perbedaan konsentrasi. Situasi ini analog dengan peristiwa aliran muatan listrik di mana faktor pendorong untuk terjadinya aliran muatan adalah perbedaan potensial.



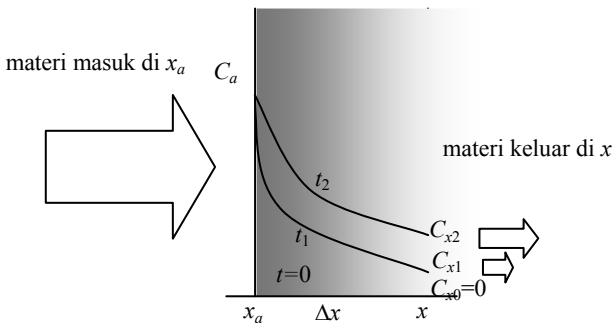
Gb.15.1. Difusi dalam keadaan mantap.

Analog dengan peristiwa listrik, *fluksi materi* yang berdifusi dapat kita tuliskan sebagai

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \quad (15.1)$$

D adalah *koefisien difusi*, dC/dx adalah variasi konsentrasi dalam keadaan mantap di mana C_0 dan C_x bernilai konstan. Relasi (15.1) ini disebut *Hukum Fick Pertama* yang secara formal menyatakan bahwa fluksi dari materi yang berdifusi sebanding dengan gradien konsentrasi.

Kondisi Transien. Peristiwa yang lebih umum terjadi adalah peristiwa transien, di mana konsentrasi berubah terhadap waktu; C_x merupakan fungsi waktu yang juga berarti bahwa fluksi materi juga merupakan fungsi waktu. Keadaan transien ini digambarkan pada Gb.15.2. Pada $t = 0$ konsentrasi di x adalah $C_{x0} = 0$; pada $t = t_1$ difusi telah terjadi dan konsentrasi di x meningkat menjadi C_{x1} ; pada $t = t_2$ konsentrasi di x meningkat lagi menjadi C_{x2} , dan seterusnya.



Gb.15.2. Difusi dalam keadaan transien.

Perubahan konsentrasi adalah selisih antara fluksi yang masuk di x_a dan fluksi yang keluar di x , $J_{xa} - J_x$. Selisih yang terjadi setiap saat ini merupakan laju perubahan konsentrasi, C_x . Sementara itu fluksi yang keluar di x adalah $J_x = J_{xa} + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x$. Oleh karena itu maka

$$\frac{dC_x}{dt} = -\frac{\partial J}{\partial x} \Delta x = \frac{d}{dx} \left[D \frac{dC_x}{dx} \right] \quad (15.2)$$

Relasi (15.2) ini disebut *Hukum Fick Ke-dua*. Jika D tidak tergantung pada konsentrasi maka (15.2) dapat ditulis

$$\frac{dC_x}{dt} = D \frac{d^2 C_x}{dx^2} \quad (15.3)$$

Hukum Fick Kedua menyatakan bahwa laju perubahan komposisi sebanding dengan turunan kedua (*Laplacian*) konsentrasi.

15.2. Persamaan Arrhenius

Analisis matematis memberikan dasar untuk menafsirkan hasil-hasil eksperimen. Namun eksperimen itu sendiri merupakan proses yang tidak mudah dilakukan. Dari hasil eksperimen diketahui bahwa koefisien difusi, D , mengikuti persamaan Arrhenius

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (15.4)$$

Persamaan Arrhenius adalah persamaan yang menyangkut *laju reaksi*. Berikut ini penjelasan singkat mengenai hal tersebut.

Arrhenius (ahli kimia Swedia, 1859 - 1927) menyatakan bahwa laju reaksi, L_r , dapat dinyatakan dengan relasi

$$L_r = k e^{-Q/RT} \quad (15.5)$$

di mana Q adalah apa yang disebut *energi aktivasi (activation energy)* dalam satuan kalori/mole, R adalah konstanta gas (1,98 cal/mole K), T temperatur absolut K, sedangkan k adalah konstanta laju reaksi yang tidak tergantung pada temperatur. Relasi (15.1) disebut *persamaan Arrhenius*. Persamaan Arrhenius ini diperoleh dari hasil-hasil percobaan dan bukan diturunkan secara teori. Jika kita perhatikan

maka persamaan ini mirip dengan distribusi Maxwell-Boltzmann yang memberikan distribusi energi molekul gas.

Banyak peristiwa reaksi dan transformasi, baik kimia maupun non-kimia, dapat dijelaskan dengan persamaan Arrhenius. Persamaan ini digunakan untuk melakukan analisa hasil-hasil percobaan. Proses difusi, dan juga proses lain seperti perubahan komposisi, dapat dianalisa secara kinetik dengan mengukur laju terjadinya proses. Jika kita ambil logaritma dari persamaan (15.5) kita peroleh

$$\log L_r = \log k - \frac{Q}{2,303R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (15.6)$$

Dengan melakukan pengukuran laju reaksi pada berbagai temperatur, $\log L_r$ di-plot terhadap $(1/T)$ yang akan memberikan kurva garis lurus dengan kemiringan

$$\text{kemiringan} = - \frac{Q}{2,303R} \quad (15.7)$$

Dengan demikian energi aktivasi Q dapat dihitung. Prosedur yang sama dilakukan untuk menghitung Q pada persamaan (15.4).

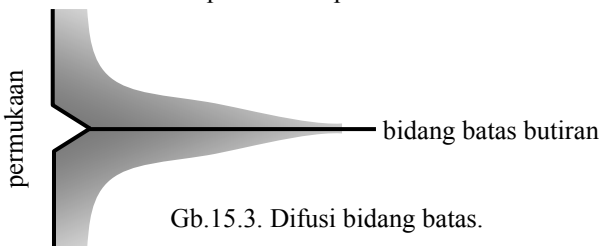
15.3. Macam Difusi

Difusi Volume. Difusi volume (*volume diffusion*) adalah transfer materi menembus volume materi lain, yang kita bahas di sub-bab sebelumnya, dan digambarkan pada Gb.15.1 dan Gb.15.2. Pada umumnya, atom yang bermigrasi dalam difusi volume pada padatan menghadapi halangan yang lebih besar dibandingkan dengan halangan yang dihadapi pada difusi volume dalam cairan atau gas. Hal ini terlihat dari enthalpi aktivasi atau energi aktivasi yang diperlukan untuk terjadinya difusi *menembus volume-padatan* dibandingkan dengan enthalpi aktivasi yang diperlukan untuk terjadinya difusi *menembus volume-cairan* atau *volume-gas*.

Dalam struktur kristal, adanya kekosongan posisi atom memungkinkan atom di sebelahnya bergerak mengisi kekosongan tersebut sementara ia sendiri meninggalkan tempat semula yang ia isi menjadi kosong. Posisi kosong yang baru terbentuk akan memberikan kemungkinan untuk diisi oleh atom di sebelahnya; dan demikian seterusnya. Mekanisme ini merupakan mekanisme yang paling mungkin untuk terjadinya *difusi internal*. Kemungkinan lain adalah adanya atom yang lepas dari kisi kristalnya dan menjadi atom *interstitial* dan menjadi mudah bergerak.

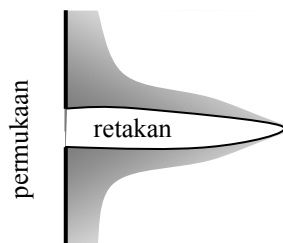
Jika dimensi atom yang berdifusi jauh lebih kecil dari dimensi atom materi yang harus ditembus, difusi interstisial mudah berlangsung. Mekanisme ini terjadi misalnya jika karbon, nitrogen, oksigen, dan hidrogen berdifusi ke dalam metal. Hal yang sama terjadi pada difusi ion-ion alkali ke dalam gelas silikat. Kehadiran atom-atom asing dalam posisi interstisial metal sangat mempengaruhi sifat-sifat mekanis metal.

Difusi Bidang Batas. Apabila di dalam padatan hadir butiran-butiran yang berlainan fasa dengan material induk, terbentuklah bidang batas antara butiran dengan material induk dan terjadilah gejala permukaan. Di bidang batas ini terdapat energi ekstra yang akan menyebabkan materi yang berdifusi cenderung menyusur permukaan. Peristiwa ini dikenal dengan *difusi bidang batas (grain boundary diffusion)*. Inilah macam difusi yang ke-dua. Energi aktivasi yang diperlukan pada difusi bidang batas ini lebih rendah dari energi aktivasi pada difusi volume. Mekanisme ini diperlihatkan pada Gb.15.3.



Gb.15.3. Difusi bidang batas.

Difusi Permukaan. Macam difusi yang ke-tiga terjadi manakala ada retakan; materi yang berdifusi cenderung menyusur permukaan retakan. Difusi macam ini dikenal dengan *difusi permukaan (surface diffusion)*. Konsentrasi di permukaan retakan lebih tinggi dari konsentrasi di volume. Energi aktivasi yang diperlukan untuk terjadinya difusi permukaan lebih rendah dibanding dengan energi aktivasi yang diperlukan untuk terjadinya difusi bidang batas. Gb.15.4. secara skematis menggambarkan macam difusi yang ke-tiga ini.



Gb.15.4. Difusi permukaan.

Jadi jika Q_{vol} adalah energi aktivasi untuk difusi volume, Q_{bb} adalah energi aktivasi untuk difusi bidang batas, dan Q_{perm} adalah energi aktivasi untuk difusi permukaan, maka

$$Q_{vol} > Q_{bb} > Q_{perm} \quad (15.8)$$

Tidak banyak sistem di mana ketiga macam energi aktivasi tersebut dapat ditentukan; dari yang sedikit itu diperoleh perbandingan [12]

$$Q_{vol} : Q_{bb} : Q_{perm} \approx 4 : 3 : 2 \text{ atau } 4 : 2 : 1 \quad (15.9)$$

Sejalan dengan perbedaan energi aktivasi, maka koefisien difusi mempunyai nilai

$$D_{perm} > D_{bb} > D_{vol} \quad (15.10)$$

Namun perlu diingat bahwa terjadinya difusi tidak hanya ditentukan oleh koefisien difusi saja. Jumlah materi yang terdifusi ditentukan juga oleh konsentrasi materi yang ada seperti diperlihatkan oleh persamaan (15.1). Di samping itu luas bidang yang secara efektif memberikan jalan untuk terjadinya difusi juga memegang peran. Walaupun $D_{bb} > D_{vol}$ namun jika luas permukaan bidang batas ini jauh lebih kecil dari luas bidang untuk terjadinya difusi volume, maka difusi volume akan lebih dominan.

15.4. Efek Hartley-Kirkendall

Penelitian proses difusi antara asetat selulosa dan aseton oleh Hartley, dan antara tembaga dan kuningan oleh Kirkendall, dipandang sebagai pembuktian terjadinya difusi melalui mekanisme pengisian kekosongan posisi atom.

Suatu proses difusi yang rumit terjadi apabila difusi biner antara dua material A dan B berlangsung dengan kecepatan yang berbeda; material B berdifusi menembus A jauh lebih cepat dibandingkan dengan difusi materi A menembus B. Perbedaan kecepatan difusi yang besar membuat seolah-olah batas antara A dan B *bergeser* ke arah B. Transportasi materi B ke arah A yang berlangsung demikian cepat, meninggalkan rongga-rongga di B.

Efek Hartley-Kirkendal juga menunjukkan bahwa *difusi timbal balik* dalam alloy biner terdiri dari dua jenis pergerakan materi yaitu A menembus B dan B menembus A. Analisis yang dilakukan oleh Darken menunjukkan bahwa dalam proses yang demikian ini koefisien difusi terdiri dari dua komponen yang dapat dinyatakan dengan

$$D = X_B D_A + X_A D_B \quad (15.11)$$

X_A dan X_B adalah fraksi molar dari A dan B, D_A adalah koefisien difusi B menembus A (murni), dan D_B adalah koefisien difusi A menembus B (murni).

15.5. Difusi Dan Ketidak-Sempurnaan Kristal

Kekosongan posisi atom dalam kristal merupakan salah satu ketidak-sempurnaan kristal yang agak istimewa. Tidak seperti yang lain, kekosongan posisi ini hadir dalam keseimbangan di semua kristal. Padatan menjadi “campuran” antara “kekosongan” dan “isian”. Jika N_v adalah jumlah posisi kosong, N_0 adalah total seluruh posisi, dan E_v adalah energi yang diperlukan untuk membuat satu posisi kosong, maka perhitungan (yang tidak kita berikan di sini) memberikan relasi

$$\frac{N_v}{N_0 - N_v} = e^{-E_v / kT} \quad (15.12)$$

Sebagai gambaran, $E_v = 20\,000$ cal/mole, maka pada 1000K ada satu kekosongan posisi dalam 10^5 posisi atom.

Perhitungan ini adalah untuk kristal murni. Dalam kenyataan suatu padatan mengandung pengotoran yang dapat melipatgandakan jumlah kekosongan, suatu hal yang akan mempermudah terjadinya difusi. Selain migrasi kekosongan, migrasi interstisial dapat pula terjadi apabila atom materi yang berdifusi berukuran cukup kecil dibandingkan dengan ukuran atom material yang ditembusnya.

Pada kristal ionik terdapat ketidak-sempurnaan Frenkel dan ketidak-sempurnaan Schottky sebagaimana kita bahas di sub-bab 7.3.3. Ketidak-sempurnaan ini tidak mengganggu kenetralan listrik, dan kristal tetap dalam keseimbangan sebagaimana yang terjadi pada kehadiran kekosongan posisi. Ketidak-sempurnaan Frenkel berupa kekosongan kation perpasangan dengan kation interstisial; ketidak-

sempurnaan Schottky berupa pasangan kekosongan kation dan anion. Ketidak-sempurnaan mana yang akan terjadi tergantung dari besar energi yang diperlukan untuk membentuk kation interstisial atau kekosongan anion. Pada kristal ionik konduktivitas listrik *pada temperatur tinggi* terjadi karena difusi ion dan hampir tidak ada kontribusi elektron. Oleh karena itu konduktivitas listrik sebanding dengan koefisien difusi.

$$\sigma_d = k_d \left[\frac{C_d q_d^2}{kT} \right] D_d \quad (15.13)$$

σ_d adalah konduktivitas listrik oleh konduksi ion, C_d dan q_d adalah konsentrasi dan muatan dari ketidak-sempurnaan yang berperan, k_d tergantung dari macam ketidak-sempurnaan; $k_d = 1$ untuk ion interstisial, sedangkan untuk kekosongan sedikit lebih besar dari 1.

15.6. Difusi Dalam Polimer Dan Silikat

Difusi dalam polimer terjadi dengan melibatkan gerakan molekul panjang. Migrasi atom yang berdifusi mirip seperti yang terjadi pada migrasi interstisial. Namun makin panjang molekul polimer gerakan makin sulit terjadi, dan koefisien difusi makin rendah.

Pada silikat ion silikon biasanya berada pada posisi sentral tetrahedron dikelilingi oleh ion oksigen. Ion positif alkali dapat menempati posisi antar tetrahedra dengan gaya coulomb yang lemah. Oleh karena itu natrium dan kalium dapat dengan mudah berdifusi menembus silikat. Selain itu ruang antara pada jaringan silikat tiga dimensi memberi kemudahan pada atom-atom berukuran kecil seperti hidrogen dan helium untuk berdifusi dengan cepat. Lihat struktur gelas silikat Gb.7.11.

BAB 16

Oksidasi dan Korosi

Dalam reaksi kimia di mana oksigen tertambahkan pada unsur lain disebut *oksidasi* dan unsur yang menyebabkan terjadinya oksidasi disebut unsur *pengoksidasi*. Setiap reaksi di mana oksigen dilepaskan dari suatu senyawa merupakan reaksi *reduksi* dan unsur yang menyebabkan terjadinya reduksi disebut unsur *pereduksi*. Jika satu materi teroksidasi dan materi yang lain tereduksi maka reaksi demikian disebut reaksi reduksi-oksidasi, disingkat reaksi *redoks* (*redox reaction*).

Reaksi redoks terjadi melalui tranfer elektron. Tidak semua reaksi redoks melibatkan oksigen. Akan tetapi semua reaksi redoks melibatkan transfer elektron dari materi yang bereaksi. Jika satu materi kehilangan elektron, materi ini disebut *teroksidasi*. Jika satu materi memperoleh elektron, materi ini disebut *tereduksi*. Dalam reaksi redoks, satu reagen teroksidasi yang berarti menjadi reagen pereduksi dan reagen lawannya tereduksi yang berarti menjadi reagen pengoksidasi.

Dalam bab ini kita akan melihat peristiwa oksidasi dari pengertian termodinamika. Oksidasi adalah peristiwa yang biasa terjadi jika metal bersentuhan dengan oksigen. Dalam hal ini kita akan membicarakan reaksi oksidasi tanpa kehadiran air, atau dalam keadaan kering. Reaksi pada keadaan basah terjadi melalui mekanisme yang sangat berbeda dengan reaksi pada keadaan kering.

16.1. Proses Oksidasi

Kecenderungan metal untuk bereaksi dengan oksigen didorong oleh penurunan energi bebas yang mengikuti pembentukan oksidanya. Perubahan energi bebas dalam pembentukan oksida untuk beberapa unsur terlihat pada Tabel-16.1.

Tabel-16.1. Energi Bebas Pembentukan Oksida (per atom oksigen) pada 500K dalam Kilokalori.[12].

Kalsium	-138,2	Hidrogen	-58,3
Magnesium	-130,8	Besi	-55,5
Aluminium	-120,7	Kobalt	-47,9
Titanium	-101,2	Nikel	-46,1
Natrium	-83,0	Tembaga	-31,5
Chrom	-81,6	Perak	+0,6
Zink	-71,3	Emas	+10,5

Kebanyakan unsur yang tercantum dalam Tabel-16.1 memiliki energi bebas pembentukan oksida bernilai negatif, yang berarti bahwa unsur ini dengan oksigen mudah berreaksi membentuk oksida.

16.1.1. Lapisan Permukaan Metal

Perak dan emas dalam Tabel-16.1. memiliki energi bebas pembentukan oksida positif. Unsur ini tidak membentuk oksida. Namun material ini jika bersentuhan dengan udara akan terlapis oleh oksigen; atom-atom oksigen terikat ke permukaan material ini dengan ikatan lemah van der Waals; mekanisme pelapisan ini disebut *adsorpsi*.

Sesungguhnya tidaklah mudah memperoleh permukaan padatan yang benar-benar bersih. Upaya pembersihan permukaan bisa dilakukan dalam ruang vakum sangat tinggi (10^{-10} mm.Hg); namun vakum tinggi saja tidaklah cukup; proses pembersihan harus disertai pemanasan atau bombardemen ion agar oksida terbebas dari permukaan. Namun permukaan yang sudah bersih ini akan segera terlapis molekul gas jika tekanan dalam ruang vakum menurun. Jika gas yang berada dalam ruang vakum adalah gas mulia, pelapisan permukaan terjadi secara *adsorpsi*.

Sementara itu atom-atom di permukaan material pada umumnya membentuk lapisan senyawa apabila bersentuhan dengan oksigen. Senyawa dengan oksigen ini benar-benar merupakan hasil proses reaksi kimia dengan ketebalan satu atau dua molekul; pelapisan ini

mungkin juga berupa lapisan oksigen satu atom yang disebut *kemisorpsi (chemisorbtion)*.

16.1.2. Rasio *Pilling-Bedworth*

Lapisan oksida di permukaan metal bisa berpori (dalam kasus natrium, kalium, magnesium) bisa pula rapat tidak berpori (dalam kasus besi, tembaga, nikel). Muncul atau tidak munculnya pori pada lapisan oksida berkorelasi dengan perbandingan volume oksida yang terbentuk dengan volume metal yang teroksidasi. Perbandingan ini dikenal sebagai *Pilling-Bedworth Ratio*:

$$\frac{\text{volume oksida}}{\text{volume metal}} = \frac{M}{D} \bigg/ \frac{am}{d} = \frac{Md}{amD} \quad (16.1)$$

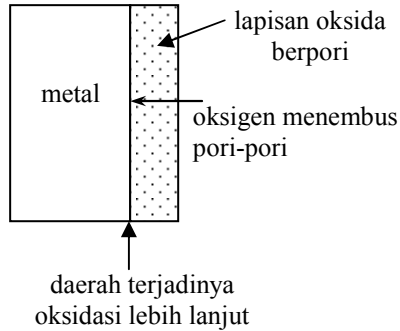
M adalah berat molekul oksida (dengan rumus M_aO_b), D adalah kerapatan oksida, a adalah jumlah atom metal per molekul oksida, m adalah berat atom metal, dan d adalah kerapatan metal.

Jika rasio volume oksida-metal kurang dari satu, lapisan oksida yang terbentuk akan berpori. Jika rasio volume oksida-metal mendekati satu atau sedikit lebih dari satu maka lapisan oksida yang terbentuk adalah rapat, tidak berpori. Jika rasio ini jauh lebih besar dari satu, lapisan oksida akan retak-retak.

16.1.3. Penebalan Lapisan Oksida

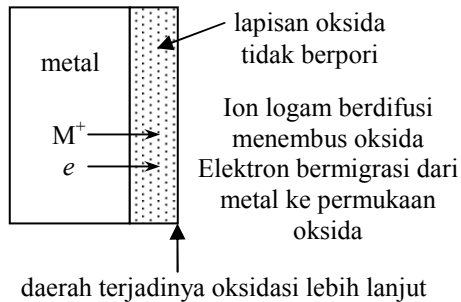
Pada umumnya lapisan oksida yang terjadi di permukaan metal cenderung menebal. Berikut ini beberapa mekanisme yang mungkin terjadi.

- a). Jika lapisan oksida yang pertama-tama terbentuk adalah berpori, maka molekul oksigen bisa masuk melalui pori-pori tersebut dan kemudian bereaksi dengan metal di perbatasan metal-oksida. Lapisan oksida bertambah tebal. Situasi ini terjadi jika rasio volume oksida-metal kurang dari satu. Lapisan oksida ini bersifat *non-protektif*, tidak memberikan perlindungan pada metal yang dilapisinya terhadap proses oksidasi lebih lanjut. Peristiwa ini digambarkan pada Gb.16.1.



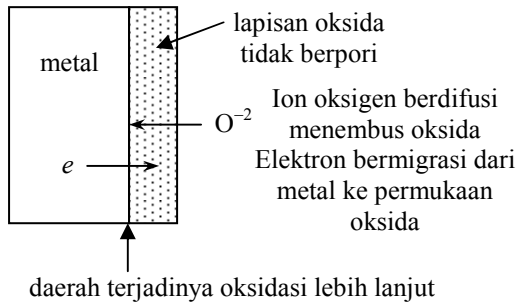
Gb.16.1. Lapisan oksida berpori

b). Jika lapisan oksida tidak berpori, ion logam bisa berdifusi menembus lapisan oksida menuju bidang batas oksida-udara; dan di perbatasan oksida-udara ini logam bereaksi dengan oksigen dan menambah tebal lapisan oksida yang telah ada. Proses oksidasi berlanjut di permukaan. Dalam hal ini elektron bergerak dengan arah yang sama agar pertukaran elektron dalam reaksi ini bisa terjadi. Peristiwa ini digambarkan pada Gb.16.2.



Gb.16.2. Lapisan oksida tak berpori.

c). Jika lapisan oksida tidak berpori, ion oksigen dapat berdifusi menuju bidang batas metal-oksida dan bereaksi dengan metal di bidang batas metal-oksida. Elektron yang dibebaskan dari permukaan logam tetap bergerak ke arah bidang batas oksida-udara. Proses oksidasi berlanjut di perbatasan metal-oksida. Peristiwa ini digambarkan pada Gb.16.3.



Gb.16.3. Lapisan oksida tak berpori;

d). Mekanisme lain yang mungkin terjadi adalah gabungan antara b) dan c) di mana ion metal dan elektron bergerak ke arah luar sedang ion oksigen bergerak ke arah dalam. Reaksi oksidasi bisa terjadi di dalam lapisan oksida.

Terjadinya difusi ion, baik ion metal maupun ion oksigen, memerlukan koefisien difusi yang cukup tinggi. Sementara itu gerakan elektron menembus lapisan oksida memerlukan konduktivitas listrik oksida yang cukup tinggi pula. Oleh karena itu jika lapisan oksida memiliki konduktivitas listrik rendah, laju penambahan ketebalan lapisan juga rendah karena terlalu sedikitnya elektron yang bermigrasi dari metal menuju perbatasan oksida-udara yang diperlukan untuk pertukaran elektron dalam reaksi.

Jika koefisien difusi rendah, pergerakan ion metal ke arah perbatasan oksida-udara akan lebih lambat dari migrasi elektron. Penumpukan ion metal akan terjadi di bagian dalam lapisan oksida dan penumpukan ion ini akan menghalangi difusi ion metal lebih lanjut. Koefisien difusi yang rendah dan konduktivitas listrik yang rendah dapat membuat lapisan oksida bersifat *protektif*, menghalangi proses oksidasi lebih lanjut.

16.1.4. Laju Penebalan Lapisan Oksida

Dalam beberapa kasus sederhana penebalan lapisan oksida yang kita bahas di sub-bab sebelumnya, dapat kita cari relasi laju pertambahan ketebalannya. Jika lapisan oksida berpori dan ion oksigen mudah berdifusi melalui lapisan oksida ini, maka oksidasi di permukaan metal (permukaan batas metal-oksida) akan terjadi dengan laju yang hampir

konstan. Lapisan oksida ini *nonprotektif*. Jika x adalah ketebalan lapisan oksida maka dapat kita tuliskan

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \quad \text{dan} \quad x = k_1 t + k_2 \quad (16.2)$$

Jika lapisan oksida bersifat *protektif*, transfer ion dan elektron masih mungkin terjadi walaupun dengan lambat. Dalam keadaan demikian ini komposisi di kedua sisi permukaan oksida (yaitu permukaan batas oksida-metal dan oksida-udara) bisa dianggap konstan. Kita dapat mengaplikasikan Hukum Fick Pertama, sehingga

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_3}{x} \quad \text{dan} \quad x^2 = k_3 t + k_4 \quad (16.3)$$

Kondisi ini terjadi pada penebalan lapisan oksida melalui tiga mekanisme terakhir yang kita bahas di sub-bab sebelumnya.

Jika lapisan oksida bersifat *sangat protektif* dengan konduktivitas listrik yang rendah, maka

$$x = A \log(Bt + C) \quad (16.4)$$

A , B , dan C adalah konstan. Kondisi ini berlaku jika terjadi pemupukan muatan (ion, elektron) yang dikenal dengan muatan ruang, yang menghalangi gerakan ion dan elektron lebih lanjut.

Agar lapisan oksida menjadi protektif, beberapa hal perlu dipenuhi oleh lapisan ini.

1. ia tak mudah ditembus ion, sebagaimana telah dibahas di atas;
2. ia harus melekat dengan baik ke permukaan metal; *adhesivitas* antara oksida dan metal ini sangat dipengaruhi oleh bentuk permukaan metal, koefisien muai panjang relatif antara oksida dan metal, laju kenaikan temperatur relatif antara oksida dan metal; temperatur sangat berpengaruh pada sifat protektif oksida.
3. ia harus *nonvolatile*, tidak mudah menguap pada temperatur kerja dan juga harus tidak reaktif dengan lingkungannya.

16.1.5. Oksidasi Selektif

Oksidasi Selektif. Oksidasi selektif terjadi pada larutan biner metal di mana salah satu metal lebih mudah teroksidasi dari yang lain. Peristiwa ini terjadi jika salah satu komponen memiliki energi bebas jauh lebih negatif dibanding dengan komponen yang lain dalam pembentukan oksida. Kehadiran chrom dalam alloy misalnya, memberikan ketahanan lebih baik terhadap terjadinya oksidasi (Lihat Tabel-16.1).

Oksidasi Internal. Dalam alloy berbahan dasar tembaga dengan kandungan aluminium bisa terjadi oksidasi internal dan terbentuk Al_2O_3 dalam matriksnya. Penyebaran oksida yang terbentuk itu membuat material ini menjadi keras.

Oksidasi Intergranular. Dalam beberapa alloy oksidasi selektif di bidang batas antar butiran terjadi jauh sebelum butiran itu sendiri teroksidasi. Peristiwa ini membuat berkurangnya luas penampang metal yang menyebabkan penurunan kekuatannya.

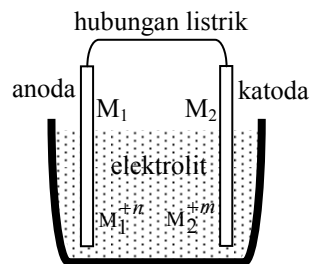
Jadi oksidasi selektif bisa memberi manfaat bisa pula merugikan.

16.2. Korosi

Korosi merupakan peristiwa yang sangat merugikan yang terjadi pada metal. Kita akan melihat peristiwa korosi yang biasa disebut sebagai peristiwa korosi dalam lingkungan basah.

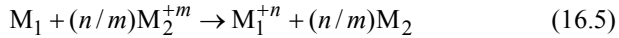
16.2.1. Korosi Karena Perbedaan Metal Elektroda

Peristiwa korosi ini merupakan peristiwa elektro-kimia, karena ia terjadi jika *dua metal berbeda* yang saling kontak secara listrik berada dalam lingkungan elektrolit. Perbedaan dua metal yang dimaksud muncul dalam bentuk *perbedaan perubahan energi bebas* yang terjadi apabila kedua metal terionisasi dan melarutkan ion dari permukaan masing-masing ke elektrolit dalam jumlah yang ekuivalen.



Gb.16.4.

Perhatikan reaksi berikut (lihat Gb.16.4)



Apabila perubahan energi bebas dalam reaksi di atas adalah negatif, maka M_1 terionisasi dan elektron yang dilepaskan oleh M_1 mengalir melalui kontak listrik yang ada untuk berpartisipasi pada reduksi ion M_2 . M_1 mengalami korosi. Perubahan energi bebaslah yang memberikan kerja yang diperlukan untuk mentransfer elektron dari M_1 ke M_2 yang berarti perubahan energi bebas pula yang mendorong terjadinya korosi. Perbedaan tegangan muncul antara M_1 dan M_2 yang nilainya tergantung dari perubahan energi bebas.

Dalam reaksi (16.5) jelas bahwa setiap mole metal yang terionisasi akan terjadi transfer elektron satu mole juga, yang ekuivalen dengan jumlah muatan sebesar sekitar 96.500 coulomb. Angka ini disebut *konstanta Faraday*, dan diberi simbol \mathfrak{F} . Jika V adalah tegangan antara M_1 dan M_2 (dalam volt), dan ΔG adalah perubahan energi bebas, maka

$$\Delta G = -nV\mathfrak{F} \quad (16.6)$$

Tanda negatif ditambahkan pada persamaan ini untuk menunjukkan bahwa dalam reaksi (16.5) perubahan energi bebas adalah negatif jika tegangan V positif.

Formulasi Gibb untuk energi bebas diberikan pada persamaan (12.21) yaitu

$$G \equiv H - TS = E + PV - TS$$

yang pada tekanan konstan memberikan $\partial G / \partial T = -\Delta S$, sehingga

$$n\mathfrak{F} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p \text{ konstan}} = \Delta S \quad (16.7)$$

Reaksi (16.5) dapat dipandang sebagai *dua kali setengah-reaksi* dengan masing-masing setengah-reaksi adalah



Deret emf. Dengan pandangan setengah reaksi seperti pada (16.8.a) dan (16.8.b), maka tegangan antara anoda M_1 dan katoda M_2 dapat dinyatakan sebagai jumlah dari potensial setengah reaksi. Potensial

setengah reaksi membentuk deret yang disebut *deret emf (electromotive force series)*, seperti terlihat pada Tabel-16.2.

Dalam penentuan potensial setengah reaksi ini ditetapkan hidrogen sebagai basis. Perlu diingat bahwa pengukuran potensial hanya bisa dilakukan pada reaksi penuh dan bukan setengah reaksi; oleh karena itu diperlukan elektroda basis agar potensial setengah reaksi yang lain dapat ditentukan nilai absolutnya. Pemilihan elektroda basis sesungguhnya adalah sembarang; dalam hal ini dipilih hidrogen sebagaimana terlihat pada Tabel-16.2.

Tabel-16.2: Deret emf pada 25° C, volt. [12].

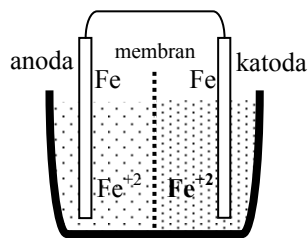
Reaksi Elektroda	Potensial Elektroda
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	+ 2,172
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^-$	+ 2,34
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^-$	+ 1,67
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	+ 0,672
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^-$	+ 0,71
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$	+ 0,440
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^-$	+ 0,250
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^-$	+ 0,136
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^-$	+ 0,126
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,000
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	- 0,345
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	- 0,522
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	- 0,800
$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{+2} + 2\text{e}^-$	- 1,2
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{+3} + 3\text{e}^-$	- 1,42
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^-$	- 1,68

16.2.2. Korosi Karena Perbedaan Konsentrasi Ion Dalam Elektrolit

Dalam sub-bab sebelumnya dibahas korosi yang terjadi apabila dua metal berbeda memiliki kontak listrik dan tercelup dalam elektrolit yang sama. Proses korosi juga dapat terjadi pada dua metal yang sama

yang tercelup dalam elektrolit dengan konsentrasi yang berbeda. Hal ini disebabkan oleh kenyataan bahwa energi bebas per mole dari setiap materi yang terlarut tergantung dari konsentrasi larutan. Oleh karena itu perubahan energi bebas dan potensial elektroda tergantung pula pada konsentrasi elektrolit.

Korosi akan terjadi bila dua metal yang sama, Fe misalnya, yang terhubung secara listrik namun anoda tercelup dalam elektrolit dengan kandungan ion Fe^{+2} lebih ringan dari katoda yang tercelup dalam elektrolit dengan kandungan ion Fe^{+2} yang lebih besar. Anoda melepaskan ion dari permukaannya ke elektrolit dan memberikan elektron ke anoda untuk mereduksi ion pada katoda. Dalam hal ini perlu membran berpori agar bagian elektrolit di mana anoda tercelup terpisah dari bagian elektrolit di mana katoda tercelup; dengan demikian perbedaan konsentrasi dapat dibuat (Gb.16.5, difusi langsung antar kedua bagian diperlambat).



Gb.16.5.

Dalam praktik, tidak harus ada membran untuk terjadinya perbedaan konsentrasi ion pada suatu permukaan metal. Perbedaan kecepatan aliran fluida pada suatu permukaan metal dapat menyebabkan terjadinya perbedaan konsentrasi ion pada permukaan metal tersebut. Contoh untuk peristiwa ini adalah lempeng (cakram) logam yang berputar dalam fluida. Kecepatan fluida di bagian tengah cakram lebih rendah dari bagian pinggirnya dan konsentrasi ion di bagian ini akan lebih tinggi dibandingkan dengan bagian pinggir. Bagian pinggir akan menjadi anoda dan mengalami korosi.

16.2.3. Korosi Karena Perbedaan Kandungan Gas Dalam Elektrolit

Apabila ion M_2^{+m} dalam proses yang digambarkan pada Gb.16.4 sangat minim, maka kelanjutan proses yang terjadi tergantung dari keasaman elektrolit. Jika elektrolit bersifat asam maka ion hidrogen pada katoda akan ter-reduksi; jika elektrolit bersifat basa atau netral maka ion hidroksida akan terbentuk dari oksigen yang terlarut dan air.

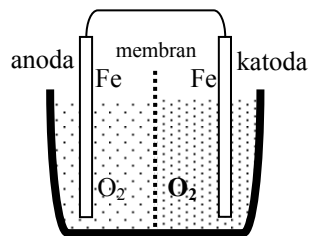
Jika elektrolit bersifat asam, molekul hidrogen hasil reduksi ion hidrogen di katoda akan menempel dan melapisi permukaan katoda; terjadilah *polarisasi* pada katoda. Polarisasi akan menghambat proses selanjutnya dan menurunkan beda potensial elektroda. Namun pada umumnya atom hidrogen membentuk molekul gas hidrogen dan terjadi *depolarisasi* katoda.

Apabila elektrolit bersifat netral atau merupakan larutan alkali, di katoda terjadi reaksi



Reaksi ini akan menurunkan konsentrasi oksigen dan peningkatan konsentrasi ion hidroksida di permukaan katoda. Terjadilah *polarisasi* katoda, dan transfer elektron dari anoda ke katoda segera menurun dan demikian pula tegangan elektroda.

Depolarisasi katoda dapat terjadi jika kandungan oksigen di sekitar katoda bertambah melalui penambahan oksigen dari luar; jika hal ini terjadi maka aliran elektron dari anoda ke katoda tetap berlangsung artinya korosi pada anoda berlanjut (Gb.16.6).



Gb.16.6.

Dalam praktik, perbedaan kandungan oksigen ini terjadi misalnya pada fluida dalam tangki metal. Permukaan fluida bersentuhan langsung dengan udara sehingga terjadi difusi gas melalui permukaan fluida. Kandungan oksigen di daerah permukaan menjadi lebih tinggi dari daerah yang lebih jauh dari permukaan. Dinding metal di daerah permukaan fluida akan menjadi katoda sedangkan yang lebih jauh akan menjadi anoda.

16.2.4. Korosi Karena Perbedaan *Stress*

Telah disebutkan di atas bahwa perubahan energi bebaslah yang mendorong terjadinya korosi. Apabila kita melakukan *deformasi* pada sebatang logam di daerah plastis (lihat Gb.14.3 kurva *stress-strain*), misalnya dengan membengkokkannya pada suhu kamar, bagian yang mengalami deformasi akan memiliki energi bebas lebih tinggi dari bagian yang tidak mengalami deformasi. Bagian metal di mana terjadi

konsentrasi *stress* akan menjadi anoda dan bagian yang tidak mengalami *stress* menjadi katoda.

16.2.5. Kondisi Permukaan Elektroda

Proses korosi melibatkan aliran elektron, atau arus listrik. Jika permukaan katoda lebih kecil dari anoda, maka kerapatan arus listrik di katoda akan lebih besar dari kerapatan arus di anoda. Keadaan ini menyebabkan polarisasi katoda lebih cepat terjadi dan menghentikan aliran elektron; proses korosi akan terhenti. Jika permukaan anoda lebih kecil dari katoda, kerapatan arus di permukaan katoda lebih kecil dari kerapatan arus di anoda. Polarisasi katoda akan lebih lambat dan korosi akan lebih cepat terjadi.

Sebagaimana dibahas dalam sub-bab sebelumnya, terbentuknya oksida yang bersifat protektif juga melindungi metal terhadap proses oksidasi lebih lanjut. Lapisan oksida ini juga dapat melindungi metal terhadap terjadinya korosi. Ketahanan terhadap korosi karena adanya perlindungan oleh oksida disebut *pasivasi*. Pasivasi ini terjadi karena anoda terlindung oleh lapisan permukaan yang memisahkannya dari elektrolit. Namun apabila lingkungan merupakan pereduksi, lapisan pelindung dapat tereduksi dan metal tidak lagi terlindungi.

Daftar Referensi

(berurut menurut kemunculannya dalam text)

1. Daniel D Pollock, "*Physical Properties of Materials for Engineers*", Volume I, CRC Press, ISBN 0-8493-6200-6, 1982
2. William G. Moffatt, George W. Pearsall, John Wulf, "*The Structure and Properties of Materials*", Vo. I Structure, John Wiley & Sons, ISBN 0 471 06385, 1979.
3. Marcelo Alonso, Edward J. Finn, "*Fundamental University Physics*", Addison-Wesley, 1972.
4. Sudaryatno Sudirham, "*Mengenal Material*", Catatan Kuliah El 3004 - Material Biomedika, 2007.
5. Zbigniew D Jastrzebski, "*The Nature And Properties Of Engineering Materials*", John Wiley & Sons, ISBN 0-471-63693-2, 1987.
6. Robert M. Rose, Lawrence A. Shepard, John Wulf, "*The Structure and Properties of Materials*", Vol. IV Electronic Properties, John Wiley & Sons, ISBN 0 471 06388 6, 1979.
7. Sudaryatno Sudirham, P. Gomes de Lima, B. Despax, C. Mayoux, "*Partial Synthesis of a Discharge-Effects On a Polymer Characterized By Thermal Stimulated Current*" makalah, Conf. on Gas Discharge, Oxford, 1985.
8. Sudaryatno Sudirham, "*Réponse Electrique d'un Polyimide Soumis à une Décharge Luminescente dans l'Argon*", Desertasi, UNPT, 1985.
9. Sudaryatno Sudirham, "*Analisis Rangkaian Listrik*", Bab-1 dan Lampiran-II, Penerbit ITB 2002, ISBN 979-9299-54-3.
10. W. Tillar Shugg, "*Handbook of Electrical and Electronic Insulating Materials*", IEEE Press, 1995, ISBN 0-7803-1030-6.
11. Daniel D Pollock, "*Physical Properties of Materials for Engineers*", Volume III, CRC Press, ISBN 0-8493-6200-2, 1982.

12. Jere H. Brophy, Robert M. Rose, John Wulf, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. II Thermodynamic of Structure, John Wiley & Sons, ISBN 0 471 06386 X, 1979.
13. L. Solymar, D. Walsh, “*Lectures on the Electrical Properties of Materials*”, Oxford Scie. Publication, ISBN 0-19-856192-X, 1988.
14. Daniel D Pollock, “*Physical Properties of Materials for Engineers*”, Volume II, CRC Press, ISBN 0-8493-6200-4, 1982.

Beberapa Konstanta Fisika

Kecepatan rambat cahaya	c	$3,00 \times 10^8$ meter / detik
Bilangan Avogadro	N_0	$6,02 \times 10^{23}$ molekul / mole
Konstanta gas	R	8,32 joule / (mole)(°K)
Konstanta Planck	h	$6,63 \times 10^{-34}$ joule-detik
Konstanta Boltzmann	k_B	$1,38 \times 10^{-23}$ joule / °K
Permeabilitas	μ_0	$1,26 \times 10^{-6}$ henry / meter
Permittivitas	ϵ_0	$8,85 \times 10^{-12}$ farad / meter
Muatan elektron	e	$1,60 \times 10^{-19}$ coulomb
Massa elektron diam	m_0	$9,11 \times 10^{-31}$ kg
Magneton Bohr	μ_B	$9,29 \times 10^{-24}$ amp-m ²

INDEKS

- a
- afinitas 75
 - Anderson 20
 - anorganik 120
 - Arrhenius 235
 - ataktik 118
- b
- Balmer 18
 - Bedworth 242
 - benda hitam 7
 - biner 218, 220
 - blok unsur 69
 - Bohr 12, 15
 - Boltzmann 145, 146
 - Brackett 18
 - Bravais 107
 - Brillouin 139
- c
- Chadwick 20
 - cross-linking* 120
- d
- Dalton 4
 - Davisson 19, 27
 - de Broglie 19
 - Debye 180, 181
 - degenerasi 46
 - Demokritus 4
 - depolarisasi 168
 - deret emf 248
 - desipasi 160
 - dielectric strength* 163
 - dielektrik 159, 169
 - difusi 233, 236, 237, 239, 240
 - dipole 167
 - Dirac 20, 150, 152
 - dislokasi 114
 - displacement* 170
 - Drude 143
- e
- Einstein 10, 178
 - Elektronegatifitas 93
 - Elektropositifitas 93
 - energi 2, 33, 72, 83, 84
 - energi bebas 203, 205, 210, 217
 - energi elektron 13, 16, 17, 49, 66
 - energi internal 193
 - energi, konservasi 194
 - energi, panas 193
 - energi, pita 123, 124, 126, 128, 129
 - entalpi 194, 195, 196, 209
 - entropi 199, 203, 210
 - eutectic* 220
- f
- fasa 207, 212
 - Fermi 130, 134, 135, 150, 152
 - Franz 187
 - Frenkel 114
- g
- gelombang 19, 21, 22, 25, 37, 38
 - Germer 19, 27
 - Gibbs 205, 212
- h
- Hamilton 31, 32
 - Hartley 238
 - Heisenberg 20, 29
 - Helmholtz 204
 - hibridisasi 83, 91
 - homogenitas 207
- i
- ikatan 83, 85, 87, 88, 89, 90, 94
 - interstisial 113

ionisasi 72
irreversible 198, 199
 isotaktik 118

k

kebebasan, derajat 207
 kekosongan 113
 kerja 193
 keseimbangan 207, 218
 Kirchhoff 5
 Kirkendall 238
 kisi 107
 klasik 1
 komponen 207, 213
 konduktivitas 143, 154, 185, 186
 konfigurasi 61, 66, 79
 koordinasi 101
 korosi 241, 247, 249, 250, 251
 kristal 107, 112, 113
 kuantisasi 13
 kuantum 57

l

larutan padat 208
liquidus 219
 Lorentz 143
 Lyman 18

m

makroskopis 3
 massa efektif 140
 Matthiesen 156
 Maxwell 146
 medan lokal 171
 messon 20
 metal 80, 143, 152, 214, 224
 metal transisi 80
 momentum 2, 25, 33, 53

n

neutron 20
 Newton 1
 nonkristal 115, 116, 117

o

oksida 243, 245
 oksidasi 241, 247
 orbital 63
 organik 117

p

panas, kapasitas 175, 203
 panas, spesifik 177, 183
 Paschen 18
 pembasahan 230
peritectic 221
 permitivitas 159
 Pfund 18
 phonon 181
 photo listrik 10
 Pilling 242
 Planck 9
 polarisabilitas 172, 173
 polarisasi 164, 165, 166, 168
 polihedron 102
 positron 20
 promosi 83, 91

r

resistivitas 154, 156, 157
reversible 198, 199
 Rutherford 5

s

Schrödinger 19, 35, 39, 47
 Schotky 114
 sindiotaktik 118
 sistem 191
 sistem, status 191
solidus 219
 spektrum 17
 spin 58
 statistik 146
 substitusi 113
 sumur potensial 39, 42, 43
 susunan atom 94

t
tegangan permukaan 223
thermodinamika 191, 194,
199, 201
Thomson 5, 27
transisi elektron 59

u
unsur 109, 117
w
Wiedemann 187
Wien 7
z
zona 123, 136

Biodata Penulis



Nama: Sudaryatno Sudirham. Lahir di Blora, 26 Juli 1943.

Istri: Ning Utari.

Anak: Arga Aridarma; Aria Ajidarma.

1971: Teknik Elektro – ITB; 1972 – 2008: Dosen ITB; 1974: Tertiary Education Research Center – UNSW – Australia; 1979: EDF – Paris Nord, Fontainbleu – Perancis; 1981: INPT - *Toulouse* – Perancis, 1982 DEA, 1985 Doktor.

Mata Kuliah yang pernah diberikan: “*Pengukuran Listrik*”, “*Pengantar Teknik Elektro*”, “*Pengantar Rangkaian Elektrik*”, “*Material Elektroteknik*”, “*Phenomena Gas Terionisasi*”, “*Dinamika Plasma*”, “*Dielektrika*”, “*Material Biomedika*”.

Buku: “*Analisis Rangkaian Listrik*”, Penerbit ITB, 2002; “*Metoda Rasio TM/TR Untuk Estimasi Susut Energi Jaringan Distribusi*”, Penerbit ITB, 2009; “*Fungsi dan Grafik, Diferensial Dan Integral*”, Penerbit ITB, 2009; “*Analisis Rangkaian Elektrik (1)*”, e-Book, 2010; “*Analisis Rangkaian Elektrik (2)*”, e-Book, 2010; “*Mengenal Sifat Material (1)*”, e-Book, 2010.



Nama: Ning Utari. Lahir di Solo, 11 April 1948.

Suami: Sudaryatno Sudirham.

Anak: Arga Aridarma; Aria Ajidarma.

1976 : Teknik Kimia – Institut Teknologi Bandung; 1976 – 1977 : Lembaga Konsumen Indonesia; 1979 – 2006 : PT. PINDAD (Persero) – Bandung; Jabatan terakhir: Staf Ahli Dirut bidang *Comercial Explosives*. Training: 1983: BOFORS Swedia; NASAU Jerman; 1992: SOLINGEN Jerman; LIAS Belgia; 2004: ICI India, SOLAR India.

Penemuan: Formula *High Temperature Resistant Paint* untuk laras senjata, spesifikasi NATO; Formula *Hard Anodizing* komponen senjata; Formula *Phosphating* komponen senjata. Sertifikat: Auditor ISO Guide 17025.

Mengenal Sifat-Sifat Material (1)