

**Studi Isoterm dan Potensial Kimia Fluida  
Benzena Menggunakan Simulasi Monte  
Carlo**

**SKRIPSI**

oleh:

**M. Mahfuzh Huda**

**0910920050**



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU  
PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA**

**MALANG**

**2013**

# Studi Isoterm dan Potensial Kimia Fluida Benzena Menggunakan Simulasi Monte Carlo

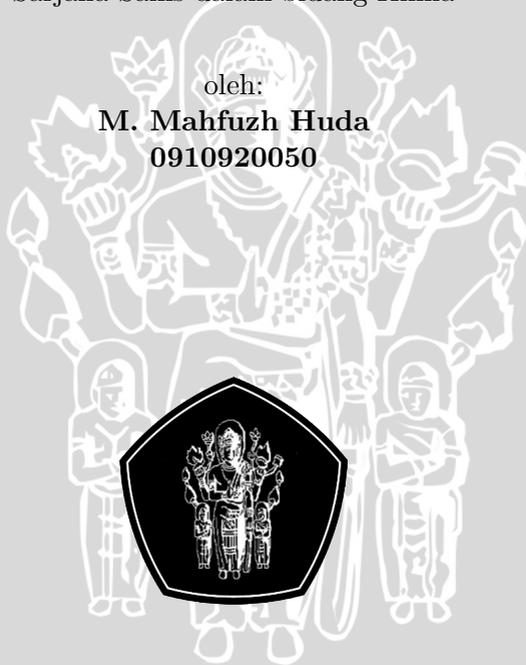
**SKRIPSI**

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

oleh:

**M. Mahfuzh Huda**

**0910920050**



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU  
PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG**

**2013**

## LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

### Studi Isoterm dan Potensial Kimia Fluida Benzena Menggunakan Simulasi Monte Carlo

oleh:

**M. Mahfuzh Huda**  
**0910920050**

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji  
pada tanggal .....  
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

Dr.Sc. Lukman Hakim  
NIP. 198204122003121002

Dr.Sc. Siti Mariyah Ulfa  
NIP. 198104062005022009

Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia  
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Dr. Edi Priyo Utomo  
NIP. 195712271986031003

## LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : **M. Mahfuzh Huda**  
NIM : **0910920050**  
Jurusan : **Kimia**

Penulis skripsi berjudul:

**Studi Isoterm dan Potensial Kimia Fluida Benzena Menggunakan Simulasi Monte Carlo**

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima. Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, .....  
Yang menyatakan,

**M. Mahfuzh Huda**  
**0910920050**

# Studi Isoterm dan Potensial Kimia Fluida Benzena Menggunakan Simulasi Monte Carlo

## ABSTRAK

Isoterm fluida benzena telah dipelajari dengan menggunakan simulasi Monte Carlo dengan model *Anisotropic United Atom*. Prosedur simulasi dilakukan pada ansambel kanonikal, yaitu dengan jumlah molekul  $N$ , temperatur  $T$ , dan volume  $V$  yang konstan. Data isoterm benzena kemudian digunakan untuk menghitung potensial kimia fluida benzena dengan menggunakan integrasi numerik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai potensial kimia terendah diperoleh pada densitas  $\rho = 0.8 \text{ g mL}^{-1}$  untuk temperatur 298 K dan potensial benzena mengalami deviasi dari sifat gas idealnya pada tekanan  $P \geq 3,27 \times 10^{-1} \text{ atm}$ .

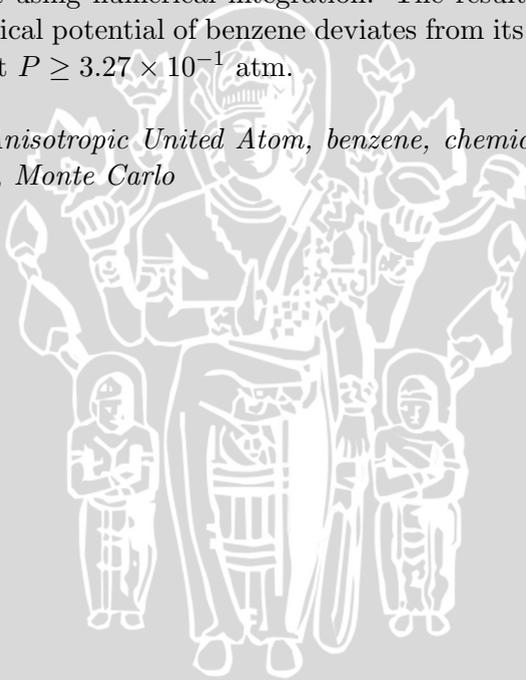
*Kata kunci: Anisotropic United Atoms, benzena, isoterm, Monte Carlo, potensial kimia*

# Study of Isotherm and Chemical Potential of Benzene Fluid using Monte Carlo Simulation

## ABSTRACT

The isotherm of benzene fluid has been studied using Monte Carlo simulation with a model of Anisotropic United Atom(AUA). The simulation was done in canonical ensemble in which the number of molecule  $N$ , temperature  $T$ , and volume were kept constant. The chemical potential of benzene fluid was calculated from the isotherm data using numerical integration. The results showed that the chemical potential of benzene deviates from its ideal gas counterpart at  $P \geq 3.27 \times 10^{-1}$  atm.

*Keywords : Anisotropic United Atom, benzene, chemical potential, isotherm, Monte Carlo*



## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran senantiasa terucap atas kehadiran Allah yang dengan berkah dan karuniaNya sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan skripsi yang berjudul **”Studi Isoterm dan Potensial Kimia Fluida Benzena Menggunakan Simulasi Monte Carlo”**, sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains jurusan Kimia Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya Malang.

Terselesainya skripsi ini tidak terlepas dari dukungan, bantuan, serta bimbingan dari berbagai pihak. Dengan ini penulis menyampaikan ucapan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Dr.Sc. Lukman Hakim selaku Dosen Pembimbing I yang telah memberikan banyak bimbingan serta arahan selama proses penyusunan proposal skripsi, pelaksanaan penelitian, hingga selesainya penulisan skripsi.
2. Dr.Sc. Siti Mariyah Ulfa selaku Dosen Pembimbing II dan dosen pembimbing akademik yang telah banyak memberikan masukan dan bantuannya selama penelitian hingga penulisan skripsi.
3. Dr. Edi Priyo Utomo, MS selaku ketua jurusan kimia, semua dosen, staf pengajar serta semua karyawan Universitas Brawijaya yang telah membantu penulis selama masa studi.
4. Teman-teman dan semua pihak yang telah memberi dukungan serta doa hingga selesainya skripsi ini

Penulis persembahkan tulisan ini teruntuk kedua orang tua yang telah mendukung penuh segala aktivitas penulis selama studi. Tugas akhir ini tentunya masih terdapat banyak kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik serta saran dalam penyempurnaan tugas akhir ini.

Malang, Juli 2013

Penulis,

# DAFTAR ISI

|   |           |
|---|-----------|
| <b>HALAMAN JUDUL</b> . . . . .                          | i         |
| <b>HALAMAN PENGESAHAN</b> . . . . .                     | ii        |
| <b>HALAMAN PERNYATAAN</b> . . . . .                     | iii       |
| <b>ABSTRAK</b> . . . . .                                | iv        |
| <b>ABSTRACT</b> . . . . .                               | v         |
| <b>KATA PENGANTAR</b> . . . . .                         | vi        |
| <b>DAFTAR ISI</b> . . . . .                             | vii       |
| <b>DAFTAR GAMBAR</b> . . . . .                          | viii      |
| <b>DAFTAR TABEL</b> . . . . .                           | ix        |
| <br>  |           |
| <b>I PENDAHULUAN</b> . . . . .                          | <b>1</b>  |
| 1.1 Latar Belakang . . . . .                            | 1         |
| 1.2 Perumusan Masalah . . . . .                         | 3         |
| 1.3 Batasan Masalah . . . . .                           | 4         |
| 1.4 Tujuan Penelitian . . . . .                         | 4         |
| 1.5 Manfaat Penelitian . . . . .                        | 4         |
| <br>  |           |
| <b>II TINJAUAN PUSTAKA</b> . . . . .                    | <b>5</b>  |
| 2.1 Benzena . . . . .                                   | 5         |
| 2.2 Simulasi Molekuler . . . . .                        | 5         |
| 2.3 <i>Periodic Boundary Condition</i> . . . . .        | 6         |
| 2.4 Rata-rata Ansambel dan Ansambel Kanonikal . . . . . | 6         |
| 2.5 Potensial Kimia . . . . .                           | 7         |
| 2.6 Metode Metropolis Monte Carlo . . . . .             | 8         |
| 2.7 <i>Anisotropic United Atom</i> . . . . .            | 10        |
| <br>  |           |
| <b>III METODOLOGI PENELITIAN</b> . . . . .              | <b>12</b> |
| 3.1 Waktu dan tempat penelitian . . . . .               | 12        |
| 3.2 Alat penelitian . . . . .                           | 12        |
| 3.3 Tahapan Penelitian . . . . .                        | 12        |
| 3.4 Prosedur Simulasi . . . . .                         | 12        |
| <br>  |           |
| <b>IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b> . . . . .                | <b>14</b> |
| 4.1 Karakteristik Energi Potensial Benzena . . . . .    | 14        |
| 4.2 Profil Energi Potensial Sistem . . . . .            | 16        |
| 4.3 Hasil Simulasi Molekuler Benzena . . . . .          | 18        |

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| <b>V KESIMPULAN DAN SARAN</b> | <b>21</b> |
| 5.1 Kesimpulan . . . . .      | 21        |
| 5.2 Saran . . . . .           | 21        |
| <b>DAFTAR PUSTAKA</b>         | <b>22</b> |
| <b>LAMPIRAN</b>               | <b>24</b> |

**UNIVERSITAS BRAWIJAYA**



## DAFTAR GAMBAR

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Model Benzena AUA . . . . .   | 10 |
| 4.1 | Energi potensial dari sepasang benzena dan sepasang titik potensial Lennard Jones . . . . . | 15 |
| 4.2 | Variasi energi potensial benzena . . . . .  | 15 |
| 4.3 | Fluktuasi energi potensial pada sistem . . . . .  | 17 |
| 4.4 | Energi potensial sistem pada simulasi . . . . .   | 17 |
| 4.5 | Isoterm fluida benzena berupa hubungan antara densitas $\rho$ dan tekanan $P$ . . . . .     | 19 |
| 4.6 | Grafik potensial kimia terhadap densitas . . . . .  | 20 |



## DAFTAR TABEL

2.1 Parameter optimal untuk model benzena AUA [6] 11

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Benzena merupakan senyawa aromatis dan merupakan salah satu senyawa penting dalam industri petrokimia. Sebagai contoh etilbenzena, yang merupakan prekursor dalam industri stirena, diproduksi dalam jumlah besar dengan menggunakan bahan dasar benzena. Begitu pula isopropil benzena yang merupakan prekursor dalam pembuatan fenol dan aseton. Benzena terdapat dalam minyak mentah (*crude oil*). Benzena juga digunakan sebagai bahan tambahan untuk meningkatkan bilangan oktan pada bensin [1]. Di dalam laboratorium, benzena juga banyak digunakan sebagai pelarut organik.

Luasnya penggunaan benzena dalam industri dan laboratorium telah meningkatkan resiko masuknya limbah benzena ke lingkungan. Benzena merupakan kontaminan yang berasal dari sumber-sumber industri, asap rokok, dan emisi mobil dan tersebar luas di udara dan sumber air bawah tanah [2]. U.S. EPA (*United States Environmental Protection Agency*) melaporkan bahwa benzena diklasifikasikan sebagai senyawa karsinogen karena menyebabkan beberapa jenis leukimia pada orang dewasa. Benzena juga merupakan senyawa yang genotoksik karena dapat merusak DNA [3].

Oleh karena penggunaannya yang luas dan adanya potensi bahaya yang ditimbulkan, maka banyak penelitian telah dilakukan untuk menekan masuknya benzena ke lingkungan. Salah satu metode yang sering dikaji dalam penelitian ialah adsorpsi benzena pada permukaan grafit dengan memanfaatkan interaksi antara cincin benzena dengan atom karbon pada grafit. Metode adsorpsi ini telah dikaji dengan simulasi molekular menggunakan metode Monte Carlo pada *Grand Canonical Ensemble* [4]. Namun salah satu penelitian dengan simulasi molekular [5] membuktikan bahwa afinitas hidrofobik sesama atom karbon antara benzena dan grafit tidak berlaku pada campuran air-benzena dalam celah grafit berukuran 2 nm. Dalam penelitian tersebut air

lebih banyak teradsorpsi ke permukaan grafit dibandingkan benzena sehingga konsep hidrofobisitas grafit pada kondisi ini perlu dipelajari lebih lanjut.

Simulasi Molekular merupakan salah satu metode yang dapat memberikan informasi yang mendetil mengenai sifat termodinamik dari suatu fluida. Selama beberapa dekade terakhir, berbagai variasi model interaksi intermolekuler untuk sistem fluida senyawa organik telah dikembangkan. Namun, pengembangan suatu model interaksi intramolekuler yang dapat digunakan untuk memprediksi sifat-sifat termodinamika dari berbagai senyawa secara akurat pada interval temperatur yang luas tetap diperlukan [6].

Pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan Nguyen et al [5], adsorpsi benzena pada permukaan grafit menggunakan metode simulasi Monte Carlo dengan model interaksi benzena TraPP-EH telah dipelajari. Model benzena TraPP-EH ini memuat 12 situs interaksi Lennard Jones dan 12 situs interaksi potensial Coulomb, sehingga perhitungan interaksi antara dua molekul benzena ( $a, b$ ) melibatkan 24 titik interaksi pada molekul  $a$  dan 24 titik interaksi pada molekul  $b$ . Jika dalam satu simulasi terdapat  $N$  molekul benzena, maka interaksi yang akan terjadi dalam sistem ini ialah sebanyak  $24^2 \times N(N - 1)$ . Perhitungan interaksi dengan jumlah tersebut relatif mahal secara komputasi. Penelitian lain yang dilakukan Klomkliang et al [4] juga menggunakan model yang sama untuk mempelajari adsorpsi multi-layer suatu benzena pada permukaan grafit. Penelitian mengenai proses adsorpsi pada fluida yang dilakukan oleh kedua kelompok peneliti tersebut menggunakan simulasi Monte Carlo pada ansambel Grand Canonical (GCMC). Dalam simulasi GCMC yang dilakukan kedua kelompok peneliti tersebut, informasi kuantitatif mengenai isoterm dan potensial kimia benzena diperoleh dengan mengasumsikan benzena sebagai gas ideal pada kondisi tekanan rendah. Batasan tekanan rendah yang digunakan dalam mengasumsikan benzena sebagai gas ideal perlu dikaji lebih jauh.

Penelitian lain yang dilakukan Contreras et al, [6] telah memproduksi data termodinamik benzena yang akurat dengan

simulasi Monte Carlo menggunakan model benzena *Anisotropic United Atom* (AUA). Dengan model ini titik interaksi molekul benzena diasumsikan berada di antara atom karbon dan atom hidrogen, sehingga satu molekul benzena memiliki enam titik interaksi dan total interaksi yang akan terjadi pada dua molekul benzena ialah  $6^2 \times N(N - 1)$ . Perhitungan ini berjumlah 1/16 kali dari perhitungan yang harus dilakukan dengan model TraPP-EH. Dengan demikian, simulasi dapat dilakukan pada komputer dengan spesifikasi yang lebih rendah atau ukuran sistem dapat diperbesar. Penggunaan model AUA ini diharapkan dapat meningkatkan efisiensi simulasi yang akan dilakukan.

Adsorpsi benzena pada permukaan grafit dalam simulasi GCMC dilakukan pada keadaan kesetimbangan, yaitu potensial kimia molekul yang berada pada permukaan grafit sama dengan potensial kimia pada fasa ruahnya. Informasi kuantitatif mengenai potensial kimia fluida benzena pada fasa ruah dengan model AUA belum diketahui, khususnya pada kondisi non-ideal, sehingga perlu adanya penelitian untuk menghitung potensial kimia fluida benzena. Untuk menghitung potensial kimia benzena pada keadaan non-ideal, isoterm benzena berupa grafik hubungan antara densitas dan tekanan perlu diketahui terlebih dahulu.

## 1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian diatas maka dapat dirumuskan beberapa permasalahan:

1. Bagaimana bentuk isoterm dari model benzena AUA dan bagaimana tren potensial kimianya?
2. Berapa batasan tekanan yang dapat digunakan untuk mengasumsikan benzena sebagai gas ideal?

### 1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah:

1. Penelitian hanya dilakukan dengan metode simulasi Monte Carlo pada ansambel kanonikal *NVT* yaitu jumlah partikel, volume, dan temperatur yang digunakan ialah konstan.
2. Penelitian hanya dilakukan dengan model benzena AUA.

### 1.4 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang yang ada maka tujuan penelitian ini adalah:

1. Memperoleh isoterm fluida benzena dengan model AUA dari simulasi molekuler metode Monte Carlo.
2. Memperoleh data potensial kimia fluida benzena dari simulasi molekuler dengan model AUA kemudian menentukan batas tekanan di mana asumsi gas ideal pada fluida benzena berlaku.

### 1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah :

1. Sebagai studi lanjutan dalam memperoleh data termodinamika benzena model AUA.
2. Sebagai studi awal untuk mempelajari adsorpsi benzena pada permukaan grafit menggunakan model benzena AUA.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Benzena

Benzena merupakan senyawa organik dengan rumus molekul  $C_6H_6$ , memiliki densitas  $\rho$  sebesar  $0,879 \text{ g mL}^{-1}$ , titik beku  $278,6 \text{ K}$ , titik didih  $353,2 \text{ K}$ , dan derajat kelarutan  $x$  sebesar  $0,241$  pada temperatur  $298 \text{ K}$  [7]. Benzena dapat terkandung di udara sebagai hasil emisi dari pembakaran batubara dan minyak bumi, penguapan bensin, dan asap rokok. Benzena mudah terbakar, tidak berwarna, dan berbau seperti bensin. Benzena merupakan senyawa yang bersifat karsinogen berdasarkan studi yang dilakukan sebelumnya terhadap orang dewasa yang menunjukkan peningkatan terjadinya berbagai jenis leukemia. Benzena juga diketahui memiliki sifat *genotoxic* (dapat merusak DNA) [3]. Karena sifat toksiknya ini, banyak peneliti yang mempelajari proses adsorpsi benzena untuk mencegah masuknya benzena ke lingkungan.

Adsorpsi benzena telah banyak dikaji oleh para peneliti karena karakteristiknya yang mewakili banyak senyawa organik aromatis beracun yang terdapat pada limbah gas atau cairan dari banyak industri petrokimia. Adsorpsi merupakan salah satu cara yang paling efektif dalam menangani permasalahan ini [4].

#### 2.2 Simulasi Molekuler

Simulasi Molekuler merupakan metode untuk mempelajari sifat suatu sistem dari struktur dan interaksi mikroskopik molekul di dalamnya. Simulasi molekuler adalah bidang keilmuan kimia yang digunakan sebagai jembatan yang menghubungkan antara dunia makro suatu sistem yang diamati melalui eksperimen laboratorium dengan sifat mikro penyusun sistem tersebut. Dengan simulasi molekuler, prediksi yang akurat mengenai sifat suatu fluida pada fasa ruahnya dan interaksi yang terjadi antar molekul di dalamnya dapat dilakukan. Simulasi komputer dapat dikatakan sebagai jembatan antara bidang kimia teori dan

eksperimen. Dengan simulasi, suatu teori dapat diuji dan dibandingkan dengan data hasil eksperimen. Simulasi molekuler dapat digunakan untuk mempelajari sifat suatu sistem yang sukar dilakukan dalam laboratorium (misalnya, kondisi temperatur dan tekanan yang ekstrim) [8].

Simulasi molekuler juga dapat diterapkan untuk membandingkan secara langsung suatu pengukuran eksperimen pada suatu material yaitu dengan menggunakan model interaksi molekuler yang tepat. Dengan cara ini maka eksperimen yang dilakukan akan tepat guna dan menghemat biaya.

### **2.3 *Periodic Boundary Condition***

Ukuran sistem dalam simulasi dibatasi oleh kemampuan komputer dalam menyimpan data dan terbatasnya kecepatan komputer dalam mengeksekusi perhitungan yang ada. Pada praktiknya untuk mempercepat perhitungan, ukuran sel simulasi yang relatif kecil dapat digunakan dalam simulasi. Namun, jika ukuran sel simulasi relatif kecil maka sebagian besar molekul akan berada di permukaan, sehingga pada sel simulasi ini terdapat perbedaan situasi antara molekul yang berada di bagian tengah sel simulasi dengan yang berada di garis batas sel [8].

Kendala ini diatasi dengan menggunakan teknik *Periodic Boundary Condition*, yaitu sel simulasi digandakan secara tiga dimensi untuk membentuk sistem dengan jumlah sel simulasi tak terhingga. Sel simulasi merupakan model bagi sel di sebelahnya sehingga partikel-partikel dalam suatu sel memiliki pergerakan yang sama persis dengan semua sel yang berada di sekitarnya. Suatu molekul bisa keluar dari kotak simulasi dan masuk dalam sel di sekelilingnya sehingga tidak ada molekul permukaan di dalam sistem ini [8].

### **2.4 Rata-rata Ansambel dan Ansambel Kanonikal**

Ansambel merupakan suatu sistem imajiner yang terdiri dari banyak kombinasi struktur yang memungkinkan untuk terjadi dalam suatu sistem. Rata-rata ansambel merupakan nilai

rata-rata dari seluruh konfigurasi, terutama yang peluang terjadinya lebih besar. Ansambel kanonikal merupakan kumpulan sistem dengan jumlah partikel  $N$  tetap, volume sistem  $V$  tetap dan temperatur sistem  $T$  yang tetap, sehingga seringkali disebut sebagai ansambel  $NVT$  [8, 9].

## 2.5 Potensial Kimia

Energi bebas Gibbs rata-rata per satuan mol dalam suatu sistem disebut potensial kimia. Molekul-molekul dalam suatu sistem mengalir dari daerah dengan potensial kimia rendah menuju pada daerah potensial kimia yang tinggi seperti halnya aliran arus pada listrik. Sistem yang memiliki potensial kimia yang tinggi memiliki kecenderungan berubah yang besar sedangkan sistem dengan potensial kimia yang rendah memiliki kecenderungan berubah yang kecil [10].

Dalam suatu sistem yang setimbang, potensial kimia dari setiap konstituen haruslah sama di mana pun sistem itu berada. Jika dalam suatu sistem terdapat perbedaan fasa, maka potensial kimia dari setiap senyawa pada semua fasa itu haruslah sama. Potensial kimia suatu larutan yang setimbang pada keadaan larutannya akan sama dengan potensial kimia larutan tersebut pada keadaan uapnya. Data potensial kimia suatu fluida dapat digunakan dalam mempelajari laju difusi, laju osmosis, dan transfer muatan dalam suatu sistem dengan membran [10].

Pada suatu sistem, fasa dengan potensial kimia terendah merupakan fasa yang paling stabil. Penurunan tekanan pada sistem akan mengurangi potensial kimia dalam sistem, proporsional sesuai perubahan volume [10]. Nilai potensial kimia dari suatu sistem dapat diperoleh dari energi bebas Helmholtz  $A$ ,

$$A = k_B T \ln Z \quad (2.1)$$

dengan  $T$  merupakan temperatur,  $k_B$  adalah konstanta Boltzmann, dan  $Z$  merupakan fungsi partisi yang dapat diperoleh nilainya berdasarkan persamaan:

$$Z = \int \int e^{-(K(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)) / k_B T} d\vec{r}^N d\vec{p}^N \quad (2.2)$$

Fungsi partisi ini tidak dapat diselesaikan dengan analitis, sehingga perlu dilakukan simulasi. Energi bebas Gibbs  $G$  pada sistem dapat ditentukan dengan persamaan

$$G = A + PV \quad (2.3)$$

dengan  $P$  merupakan tekanan dan  $V$  ialah volume.

Persamaan untuk menghitung potensial kimia  $\mu$  dalam sistem pada ansambel kanonikal dengan densitas  $\rho$  pada temperatur  $T$  ialah [13]

$$\mu_g(T, p) = k_B T [\ln\{\rho \Lambda^3\} - 1 + \ln\{h^2/4\pi^2 I k_B T\}] + \int_0^\rho (p - \rho k_B T)/\rho^2 d\rho + p/\rho \quad (2.4)$$

dengan  $I$  merupakan momen inersia,  $P$  tekanan,  $\Lambda$  panjang gelombang termal de Broglie, dan  $h$  ialah konstanta Planck.

## 2.6 Metode Metropolis Monte Carlo

Metode Monte Carlo merupakan teknik yang digunakan untuk memperoleh nilai integral suatu fungsi, dimana sampel yang diuji berasal dari ansambel statistika yang digunakan kemudian memprediksikan integral tersebut dengan rata-rata statistik [11].

Pada simulasi molekuler dengan metode Monte Carlo, posisi molekul dimunculkan dari konfigurasi awal yang diikuti dengan pemindahan molekul secara acak untuk memperoleh konfigurasi baru. Pemindahan yang dilakukan tersebut akan diterima jika dengan probabilitas  $e^{-\Delta E/k_B T}$ . Metode Metropolis Monte Carlo memastikan bahwa konfigurasi yang dibentuk akan mengikuti distribusi Boltzmann. Penerimaan terhadap energi yang lebih tinggi menyebabkan metode Monte Carlo dapat keluar dari posisi lokal minimumnya dan membentuk konfigurasi dengan energi minimum global. Agar pemindahan molekul diterima, langkah pemindahan yang dilakukan dalam simulasi haruslah kecil, sehingga dalam beberapa juta langkah simulasi Monte Carlo kemungkinan hanya akan mengakses perpindahan yang terjadi di sekitar bentuk geometri awal [11].

*Sampling* yang dilakukan pada Monte Carlo bersifat acak. Simulasi Monte Carlo hanya perlu mengevaluasi energi dari sistem sehingga turunan pertama dari energi potensial, yaitu gaya, tidak perlu dihitung kecuali perhitungan tekanan diperlukan. Kemudian, apabila metode Monte Carlo hanya melakukan pemindahan satu partikel saja, maka hanya energi yang terpengaruh pemindahan ini saja yang dihitung tanpa harus melakukan perhitungan ulang seluruh energi pada sistem. Kekurangan dari metode Monte Carlo adalah tidak adanya dimensi waktu dan kecepatan pergerakan atom, sehingga tidak dapat digunakan dalam mempelajari fenomena yang melibatkan kinetika suatu sistem [11]. Walaupun demikian penelitian mengenai metode Monte Carlo dengan memasukkan parameter waktu telah dilakukan [12].

Dikarenakan jumlah konfigurasi partikel dalam ruang berdimensi tiga adalah tak terhingga, maka rata-rata dari seluruh konfigurasi tidak mungkin dihitung secara analitik. Simulasi Monte Carlo menggunakan teknik *importance sampling* yaitu sampling yang dilakukan hanya tertuju pada wilayah data yang memberikan kontribusi penting terhadap integral fungsinya [8]. Pada ansambel kanonikal, probabilitas menemukan sistem dengan konfigurasi  $m$  adalah

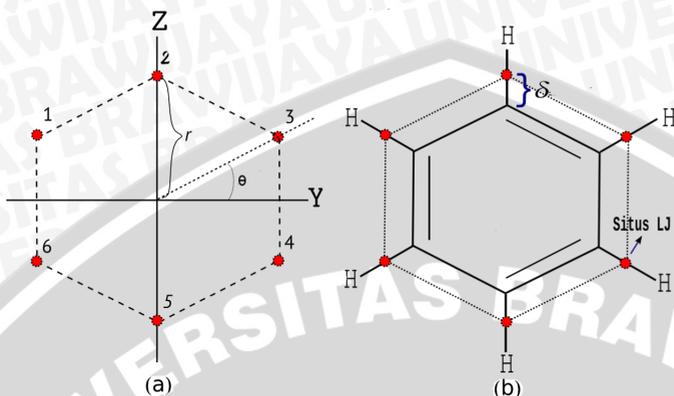
$$P_m = \frac{e^{-E_m/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (2.5)$$

dengan  $E_m$  merupakan energi potensial sistem  $m$ . Menurut skema rantai Markov, transisi dari konfigurasi  $m$  ke konfigurasi yang baru  $n$  memiliki probabilitas

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{P_n}{P_m} = e^{-(E_n - E_m)/k_B T} \quad (2.6)$$

jika pemindahan molekul tersebut memuat perubahan sudut orientasi molekul  $\theta$ , maka probabilitas dihitung dengan persamaan [8]

$$P_{m \rightarrow n} = \frac{P_n}{P_m} = e^{-(E_n - E_m)/k_B T} \left( \frac{\sin \theta_i^n}{\sin \theta_i^m} \right) \quad (2.7)$$



Gambar 2.1: Geometri planar Model benzena AUA (a) pada bidang YZ, (b) dengan titik interaksi Lennard Jones di antara atom C dan atom H. Nilai  $\theta$  dan  $\delta$  yang digunakan tercantum dalam Tabel 2.1

## 2.7 *Anisotropic United Atom*

*Anisotropic United Atom* (AUA) merupakan model molekul yang telah dikembangkan dari model *United Atom* (UA). Pada UA, pusat potensial molekul berada pada atom penyusun molekul, sedangkan pada model AUA titik interaksi molekul diposisikan di antara atom-atom penyusun molekul. Pada penelitian sebelumnya [6] simulasi benzena dengan model AUA telah dilakukan berdasarkan pusat interaksi Lennard Jones yang berada di antara atom C dan atom H. Penentuan parameter Lennard Jones dan titik pusat interaksi dilakukan dengan mengombinasikan berbagai data termodinamika (tekanan uap jenuh, entalpi penguapan dan rapat jenis cairan). Parameter yang telah dioptimasi pada model benzena AUA dirangkum dalam Tabel 2.1.

Model simulasi benzena AUA dengan parameter ini telah digunakan dalam menghitung tekanan uap jenuh, entalpi penguapan dan massa jenis cairan. Menurut penelitian sebelumnya, model simulasi benzena AUA ini mampu memberikan prediksi yang akurat mengenai entalpi penguapan, tekanan uap jenuh,

Tabel 2.1: Parameter optimal untuk model benzena AUA [6]

| Parameter     | Nilai                                       |
|---------------|---|
| $\sigma$      | 3,2464 Å                                    |
| $\varepsilon$ | $7,428 \times 10^{-2}$ kJ mol <sup>-1</sup> |
| $\delta$      | $4,071 \times 10^{-1}$ Å                    |
| $r$           | 1,8071 Å                                    |
| $\theta$      | 30°   |

dan massa jenis cairan pada temperatur 293 – 543 K. Titik didih normal dan temperatur kritis diprediksi dengan persen kesalahan lebih kecil dari 1%. Rata-rata persen kesalahan sebesar 0,5% pada prediksi massa jenis cairan dan 1% pada entalpi penguapan [6]. Potensial yang digunakan pada model AUA adalah potensial Lennard Jones (LJ) yang dihitung dengan persamaan

$$\phi_{i,j} = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (2.8)$$

$$\Phi = \sum_i \sum_{i,j} \phi_{i,j} \quad (2.9)$$

# BAB III

## METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1 Waktu dan tempat penelitian

Penelitian ini dilakukan di laboratorium Kimia Fisik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang, selama 3 bulan (Maret s.d Juni 2013).

### 3.2 Alat penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *workstation* dengan prosesor Intel Xeon E5-2620 6 cores, dan memori 32 Gb. *Workstation* beroperasi dengan sistem operasi Linux Ubuntu. Program ditulis dalam bahasa Fortran dan di-*compile* dengan GNU gfortran compiler.

### 3.3 Tahapan Penelitian

Penelitian diawali dengan pembuatan program Monte Carlo dengan ansambel kanonikal. Program ditulis dalam bahasa pemrograman Fortran 90. Setelah itu simulasi Monte Carlo molekul benzena dilakukan untuk memperoleh data isoterm benzena yang berupa grafik hubungan antara densitas dan tekanan. Kemudian, pada tahap akhir, potensial kimia dari molekul benzena dihitung dari data isoterm yang diperoleh.

### 3.4 Prosedur Simulasi

Metodologi penelitian yang digunakan ialah metode simulasi Monte Carlo pada ansambel kanonikal yaitu, jumlah partikel  $N$ , temperatur  $T$  dan volume  $V$  yang dibuat konstan selama simulasi. Jumlah partikel benzena  $N$  yang diterapkan dalam sel simulasi yang berbentuk kubus adalah 216 molekul, dengan konfigurasi awal berupa kristal *simple cubic*. Variasi densitas yang digunakan dalam penelitian ini ialah pada  $10^{-5} \leq \rho \leq 1$  g

$\text{mL}^{-1}$ , dengan pengamatan lebih banyak dilakukan pada densitas yang rendah untuk mengetahui batasan densitas pada asumsi gas ideal. Pada simulasi, metode *periodic boundary condition* digunakan untuk menghilangkan efek permukaan akibat ukuran sel simulasi yang terbatas. Interaksi antar molekul benzena dimodelkan dengan potensial Lennard-Jones. Parameter dari model benzena yang digunakan dalam penelitian telah tercantum dalam Tabel 2.1. Energi potensial dari gaya tarikan dan tolakan dua buah molekul dapat dihitung dengan potensial Lennard Jones pada persamaan 2.8. Potensial interaksi pasangan molekul ini dipotong pada jarak antar molekul  $r_{cut} = 12 \text{ \AA}$  dan nilainya dibuat menuju nol secara perlahan dengan menggunakan *switching function*  $f_s$  [13].

$$f_s(r) = \frac{(r - r_c)^3 10(r - r_l)^2 - 5(r - r_l)(r - r_c) - (r - r_c)^2}{(r_l - r_c)^5} \quad (3.1)$$

Pada  $r_{cut} = 12 \text{ \AA}$ , nilai energi potensial interaksi Lennard-Jones telah berada pada titik nol. Satu langkah Monte Carlo terdiri dari upaya pemindahan dan perubahan orientasi satu molekul benzena yang dipilih secara acak dengan arah, orientasi dan jarak pemindahan yang acak juga. Bilangan acak diambil dari distribusi seragam (*uniform distribution*). Kemudian pemindahan ini dievaluasi apakah dapat diterima atau tidak berdasarkan probabilitas transisi yang dihitung dari perbedaan energi potensial interaksi antar molekul sebelum pemindahan dan setelah pemindahan. Tiap simulasi terdiri dari minimal  $10^6$  langkah Monte Carlo.

Tahapan selanjutnya adalah melakukan perhitungan potensial kimia berdasarkan data densitas dan tekanan yang telah diperoleh dengan menggunakan persamaan 2.4.

## BAB IV

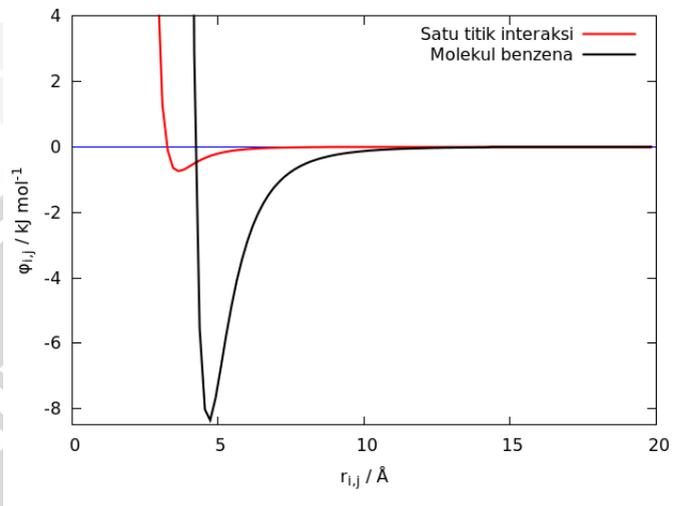
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Karakteristik Energi Potensial Benzena

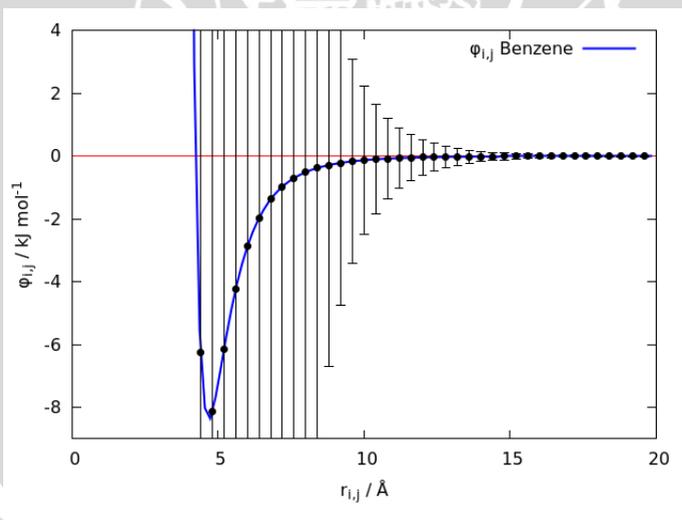
Gambar 4.1 menunjukkan energi potensial interaksi antara dua molekul benzena model AUA yang masing-masing tersusun dari enam titik Lennard Jones. Sebagai perbandingan, energi potensial yang dihasilkan oleh interaksi antar satu titik interaksi Lennard Jones dengan satu titik lainnya juga ditunjukkan pada gambar yang sama. Grafik digambarkan sebagai fungsi antara energi potensial ( $\phi_{i,j}$ ) terhadap jarak antar molekul ( $r_{i,j}$ ). Ketika sepasang molekul benzena memiliki jarak yang sangat berdekatan ( $r_{i,j} \leq 2 \text{ \AA}$ ) energi potensial yang dihasilkan sangat tinggi. Keadaan ini merupakan fenomena yang berhubungan dengan prinsip larangan Pauli yaitu: ketika awan elektron di sekitar atom mengalami *overlap*, maka energi dalam sistem akan meningkat sangat tinggi. Sebaliknya, pada grafik terlihat penurunan energi yang signifikan dengan peningkatan jarak antar molekul  $r_{i,j}$  hingga pada tingkat energi terendah, kemudian terjadi peningkatan energi secara perlahan. Ini terjadi karena adanya interaksi antar dipol sesaat yang dikenal dengan gaya dispersi van der Waals.

Gambar 4.1 juga menunjukkan bahwa grafik energi potensial pada benzena memiliki kurva yang lebih dalam dibandingkan dengan energi potensial pada molekul tunggal. Hal ini dikarenakan energi interaksi antara sepasang molekul benzena merupakan hasil penjumlahan dari enam interaksi intermolekular. Interaksi yang terjadi antar molekul benzena memiliki interval jarak yang jauh lebih besar untuk mencapai energi potensial nol di bandingkan dengan yang interval jarak pada satu titik interaksi. Pada grafik juga terlihat bahwa terjadi pergeseran nilai potensial terendah, yang awalnya berada pada  $r = 3,6 \text{ \AA}$  bergeser menuju ke  $r = 4,6 \text{ \AA}$ .

Molekul benzena dapat mengalami perubahan orientasi yang mempengaruhi energi potensial interaksi antar molekul benzena. Dengan jarak pusat benzena yang sama, nilai energi potensial



Gambar 4.1: Energi potensial  $\phi$  benzena yang tersusun dari enam titik interaksi LJ dibandingkan dengan energi potensial antar satu titik interaksi LJ



Gambar 4.2: Variasi nilai energi potensial  $\phi$  benzena karena perubahan orientasi sudutnya

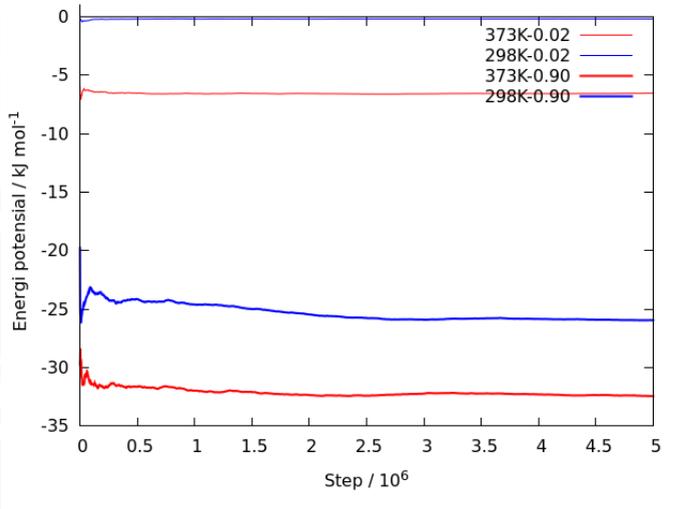
yang lebih tinggi maupun lebih rendah dapat diperoleh berdasarkan orientasi dari kedua benzena tersebut. Variasi energi potensial akibat perubahan orientasi ditunjukkan pada Gambar 4.2 sebagai garis standar deviasi.

Pada jarak antar molekul yang sangat dekat, variasi dari energi potensial benzena sangat tinggi. Hal ini disebabkan karena pada jarak yang sangat dekat, perubahan orientasi dapat menyebabkan *overlapping* antar atom penyusun molekul sehingga terjadi perubahan energi potensial yang sangat besar. Namun pada saat jarak antar molekul semakin jauh, maka pengaruh orientasi molekul terhadap nilai energi potensial semakin kecil. Pada grafik terlihat bahwa standar deviasi yang sangat kecil terjadi pada  $r_{i,j} = 12 \text{ \AA}$ . Pada sistem simulasi dengan jumlah atom yang sangat banyak, interval interaksi Lennard Jones tidak terbatas jumlahnya, sehingga digunakan  $r_{cut}$  untuk meminimalisir perhitungan yang tidak memberikan pengaruh yang signifikan.

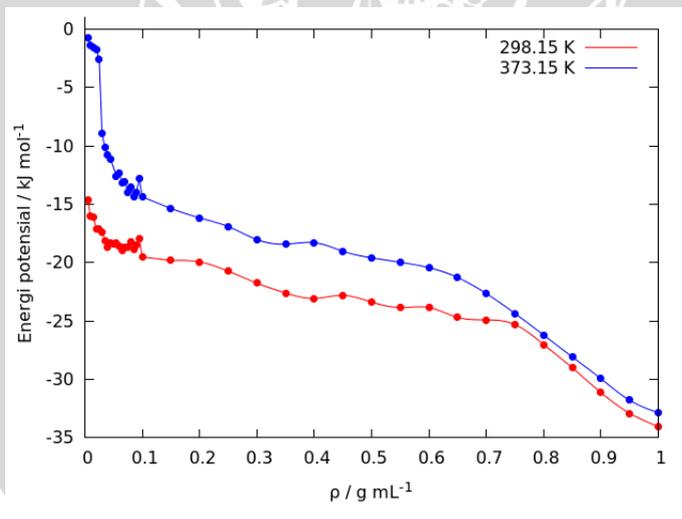
## 4.2 Profil Energi Potensial Sistem

Energi potensial sistem dievaluasi dalam tiap langkah Monte Carlo. Gambar 4.3 merupakan grafik antara energi potensial sistem untuk setiap langkah Monte Carlo pada temperatur 298 K, 373 K; dan densitas  $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ ,  $0,90 \text{ g mL}^{-1}$ . Pada awal simulasi, fluktuasi energi potensial relatif tinggi karena sistem bergerak mencari kesetimbangan, namun fluktuasi tersebut segera melemah yang menunjukkan bahwa simulasi berjalan stabil.

Gambar 4.4 menunjukkan kecenderungan energi potensial sistem untuk mengalami penurunan seiring dengan peningkatan densitas. Pada temperatur yang lebih rendah, energi potensial sistem terlihat lebih rendah. Namun pada temperatur 373 K, terjadi lonjakan energi sebesar  $6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  saat  $\rho = 0,025$ , hal ini tidak ditemui pada saat temperatur 298 K. Fenomena ini mengindikasikan adanya transisi fasa gas-cair pada temperatur 373 K.



Gambar 4.3: Fluktuasi energi potensial sistem fluida benzena selama simulasi Monte Carlo



Gambar 4.4: Energi potensial sistem fluida benzena sebagai fungsi densitas  $\rho$

### 4.3 Hasil Simulasi Molekular Benzena

Pengaruh densitas terhadap tekanan pada fluida benzena ditunjukkan dalam grafik isoterm pada Gambar 4.5. Data tekanan  $p$  diperoleh berdasarkan persamaan:

$$pV = Nk_{\text{B}}T + \frac{1}{3}w \quad (4.1)$$

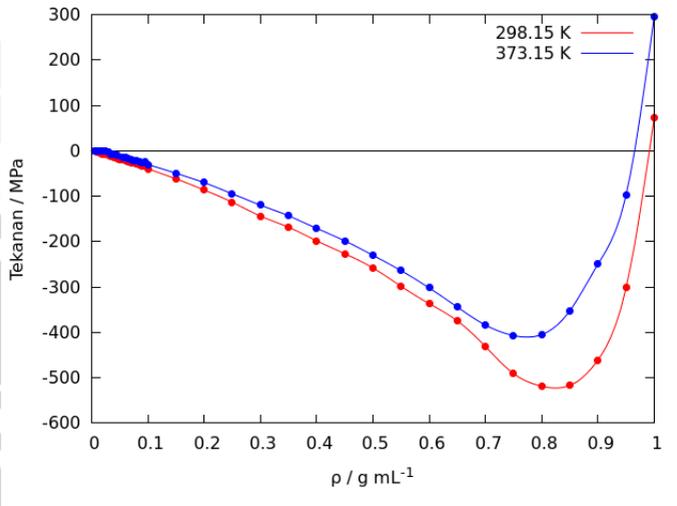
Dengan nilai virial  $w$  merupakan *dot product* dari  $\vec{r}$  dan  $\vec{F}_{i,j}$  yang dihitung dari turunan pertama energi potensial terhadap  $r$ .

$$\vec{F}_{i,j} = -\nabla\phi_{i,j} \quad (4.2)$$

$$\vec{F}_i = 24\epsilon \left( 2 \left[ \frac{\sigma}{r_{ij}} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{r_{ij}} \right]^6 \right) \frac{\vec{r}}{r^2} \quad (4.3)$$

Dalam Gambar 4.5 terlihat bahwa terjadi penurunan tekanan hingga pada densitas  $0,85 \text{ g mL}^{-1}$ , kemudian tekanan meningkat secara signifikan pada densitas yang lebih tinggi. Hal ini menunjukkan kecenderungan molekul benzena untuk melakukan kondensasi.

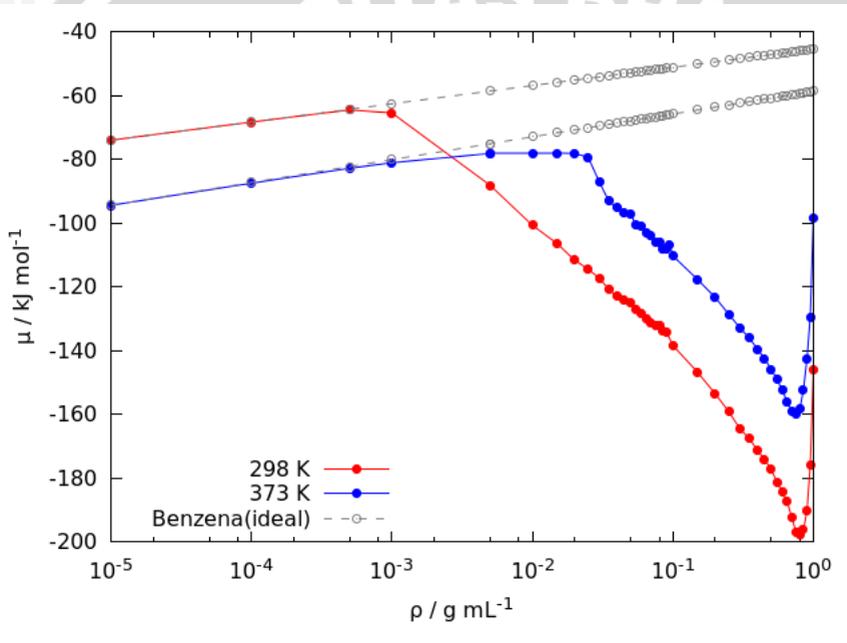
Dengan menggunakan integrasi numerik metode trapezoid, nilai potensial kimia pada berbagai densitas dapat diperoleh dan ditunjukkan pada Gambar 4.6. Pada temperatur 298 K terjadi penurunan potensial kimia secara signifikan saat densitasnya mencapai  $1 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$  seperti terlihat pada Gambar 4.6. Sedangkan pada temperatur 373 K penurunan potensial kimia secara signifikan baru terjadi saat densitasnya mencapai  $2,5 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$ . Pada temperatur 373 K potensial kimia fluida benzena masih menyerupai keadaan gas idealnya hingga densitas  $2,5 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$  baru terjadi peningkatan potensial kimianya secara signifikan. Hal ini disebabkan karena pada temperatur yang lebih tinggi benzena berwujud gas sehingga potensial kimianya mendekati potensial kimia benzena yang diasumsikan sebagai gas ideal. Sedangkan pada saat temperatur normal fluida benzena cenderung mengalami kondensasi sehingga potensial



Gambar 4.5: Isotherm fluida benzena berupa hubungan antara densitas  $\rho$  dan tekanan  $P$

kimianya sangat negatif yang menandakan kestabilannya yang lebih tinggi.

Gambar 4.6 menunjukkan bahwa kesesuaian potensial kimia pada benzena yang diasumsikan ideal dengan benzena sebagai fluida tak ideal hanya berlaku pada densitas yang sangat rendah, yaitu pada saat densitas  $\rho = 1 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$  atau kurang. Sehingga dalam simulasi, asumsi mengenai fluida benzena merupakan gas ideal hanya tepat ketika simulasi dilakukan pada densitas benzena kurang dari  $\rho \leq 1 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$ .



Gambar 4.6: Potensial kimia benzena  $\mu$  sebagai fungsi terhadap densitas  $\rho$  pada temperatur 298 K dan 373 K. Skala densitas pada grafik merupakan skala logaritma

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Isoterm senyawa benzena dapat diketahui dengan melakukan simulasi Monte Carlo menggunakan model simulasi benzena *Anisotropic united atom*. Potensial kimia dari fluida benzena dapat dihitung dengan menggunakan integrasi numerik metode trapezoid dengan menggunakan data isoterm fluida benzena. Pada densitas yang sangat rendah,  $\rho \leq 1 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$  yang berkorelasi terhadap tekanan  $P \leq 3,27 \times 10^{-1} \text{ atm}$ , asumsi bahwa benzena memiliki kesamaan potensial kimia dengan gas ideal relatif akurat, namun pada densitas atau tekanan yang lebih tinggi potensial kimia benzena mengalami deviasi dari keadaan gas idealnya.

#### 5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya mengenai simulasi adsorpsi benzena, sebaiknya asumsi ideal tidak digunakan, karena hanya berlaku pada interval tekanan yang sangat rendah.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] David Netzer 2005, **Benzene Supply Trends and Proposed Method for Enhanced Recovery**, *World Petrochemical Conference* Houston, Texas
- [2] Wallace, L. A. 1989, **Major Sources of Benzene Exposure**, 82:165169, *Environmental Health Perspective*
- [3] U.S. Environmental Protection Agency, 2002, **Benzene TEACH Chemical Summary** <http://www.epa.gov/iris/toxreview/0276-tr.pdf>, diakses tanggal 10-Maret-2013
- [4] Klomkliang, N., Do, D. D., Nicholson, D., Tangsathikulchai, C., Wongkoblap,. 2012 **A. Multilayer Adsorption of Benzene on Graphitised Thermal Carbon Black - the Importance of Quadrupole and Explicit Hydrogen in the Potential Model**, *Chemical Engineering Science*, 69 (1), 472 482, Elsevier.
- [5] Phuong T. M. Nguyen, D. D. Do,\* and D. Nicholson, 2012, **Computer Simulation of Benzene-Water Mixture Adsorption in Graphitic Slit Pores**, *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 13954-13963, American Chemical Society.
- [6] Contreras-Camacho et al, 2004, **Optimized Intermolecular Potential for Aromatic Hydrocarbons Based on Anisotropic United Atoms. 1. Benzene** *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 14109-14114, American Chemical Society.
- [7] Atkins P.W., 1999, **Kimia Fisika**, jilid 1, edisi keempat, diterjemahkan oleh: Kartohadiprojo Irma I, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- [8] Allen. M. P. dan Tildesley D. J., 1991, **Computer Simulation of Liquids**, Oxford University Press, New York.
- [9] Frenkel Daan, Smit Berend, 2002, **Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications**, Academic Press, Florida.

- [10] Castellan Gibert W., 1983, **Physical Chemistry**, Edisi Ketiga, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.
- [11] Jensen Frank, 2007, **Introduction to Computational Chemistry** Edisi Kedua, John Wiley and Sons, London.
- [12] Huitema H. E. A. dan Vander Eeden J. P. 1999, **Can Monte Carlo Simulation Describe Dynamics? A Test on Lennard-Jones Systems**, *Journal of Chemical Physics*, 110, 3267-3274, American Institute of Physics.
- [13] Hakim Lukman, Koga Kenichiro dan Tanaka Hideki, 2010, **Thermodynamic Stability of Hydrogen Hydrates of Ice Ic and II Structures**, *Physical Review B*, 82, 144105-144116, American Physical Society.



## LAMPIRAN

Aplikasi *switching function* pada perhitungan energi potensial dan turunan pertamanya.

$$U(r_{i,j}) = \sum_i \sum_{j \geq i} (\phi_{i,j} \cdot f_s)$$

$$\vec{F} = -\nabla(U \cdot f_s) = -\nabla U \cdot f_s - U \cdot \nabla f_s$$

$$f_s(r) = \frac{(r - r_c)^3 10(r - r_l)^2 - 5(r - r_l)(r - r_c) - (r - r_c)^2}{(r_l - r_c)^5}$$

$$\nabla f_s = \frac{30(r - r_l)^2(r - r_c)\vec{r}}{(r_l - r_c)^5}$$

