



Djaka Sasmita

Lab Kimia Fisika FMIPA UGM Yogyakarta

Volumetri Larutan Dua Garam Halida dalam Air—Dioksan

Sari

Telah dilakukan perhitungan volum molar semu pada konsentrasi zarut secara limit mendekati nol dari data rapat massa dan konsentrasi. Sistem yang diteliti adalah larutan dua garam dalam pelarut air-dioksan 10% massa. Perhitungan dilaksanakan menggunakan dua metoda yaitu molaritas (cara I) dan molalitas (cara II) pada variasi suhu.

Cara I dan II secara praktis memiliki kelinearan yang sama untuk plot volum molar semu lawan akar konsentrasi (perbedaan S_e adalah antara 0,6—1,6%). Cara I dan II secara praktis memberikan volum molar

semu V_S^0 yang sama. Volum molar semu v_S^0 untuk CdCl₂ (A) adalah menurun dengan kenaikan suhu, sedangkan volum molar semu v_S^0 untuk CdI₂ (B) adalah naik dengan kenaikan suhu, dan pada suhu 303 K bernilai negatif.

Pendahuluan

Kajian volumetrik telah banyak dilakukan pada larutan elektrolit tunggal, tetapi belum banyak dilakukan terhadap larutan campuran elektrolit. Kajian campuran dua garam kadmium halida dalam pelarut air-dioksan 10% massa telah dilakukan oleh Blokhra dan Agarwal (1978) dengan tujuan antara lain untuk mendapatkan informasi tentang interaksi zarut-pelarut dalam larutan elektrolit multi-komponen.

Grafik volum molar semu lawan akar konsentrasi biasanya memberikan garis lurus dan intersepnya adalah limit volum molar semu pada konsentrasi sama dengan nol v_S^0 yang diperlukan untuk menentukan volum molar parsial komponen pada berbagai konsentrasi. Penentuan intersep grafik adalah lebih mudah dilakukan pada grafik linear daripada pada grafik lengkung. Untuk mendapatkan kelinearan pada relasi tersebut sebagian ahli memilih mola-

litas dan sebagian yang lain memilih molaritas sebagai satuan konsentrasi. Blokhra dan Agarwal (1978) telah menggunakan molaritas untuk menentukan v_s^0 , sedangkan Lewis dan Randall (1961) menganjurkan penggunaan molalitas. Mengingat kelinearan relasi itu akan digunakan pada perhitungan volumetrik selanjutnya, maka pemilihan metoda analisa data yang memberikan kelinearan lebih tinggi adalah penting untuk dilakukan. Pada makalah ini akan dibandingkan kelinearan relasi menggunakan molaritas sebagai satuan konsentrasi dengan kelinearan menggunakan molalitas sebagai kesatuan konsentrasi. Intersep grafik yang menurut Blokhra dan Agarwal dapat digunakan untuk menerangkan interaksi antara molekul pelarut dan molekul zatut juga akan dihitung dan dibandingkan pada penggunaan molalitas dan pada penggunaan molaritas.

Informasi tentang volum molar parsial komponen di dalam larutan adalah perlu. Ini antara lain digunakan untuk melihat pengaruh tekanan sistem terhadap potensial kimia, sedangkan untuk melihat pengaruh tekanan terhadap entropi komponen diperlukan adanya variasi suhu. Dengan alasan ini maka perhitungan volum molar pada variasi suhu juga perlu dilaporkan.

Teori

Volum molar parsial komponen i ditakrifkan sebagai

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i} \quad (1)$$

yaitu turunan volum larutan v terhadap jumlah mol komponen i pada

kondisi suhu T , tekanan p dan jumlah mol komponen j yang bukan i yang dijaga tetap. Takrif ini menunjukkan bahwa volum molar parsial adalah suatu hasil diferensial secara parsial.

Jika volum larutan V dipandang sebagai besaran yang merupakan fungsi suhu, tekanan dan jumlah mol komponen-komponen larutan, maka

$$V = V(T,p,n_j)$$

yang pada suhu dan tekanan tetap

$$V = V(n_j)$$

sehingga pada kondisi ini diferensialnya dapat dinyatakan sebagai

$$dV = \sum \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_j \neq i} dn_i \quad (2)$$

Persamaan (1) dan (2) memberikan

$$dV = \sum v_i dn_i \quad (3)$$

Penyelesaian persamaan (3) memberikan

$$V = \sum n_j v_j \quad (4)$$

Volum molar parsial semu v_s ditakrifkan memenuhi hubungan yang semacam dengan hubungan $V = n_1 v_1 + n_2 v_2$ dengan subskrip 1 dan 2 menyatakan pelarut dan zatut, yaitu

$$V = n_1 v_1^0 + n_2 v_s$$

Terlihat bahwa persamaan yang akhir diperoleh dari persamaan semula dengan menggantikan volum molar parsial v_1 dengan volum molar parsial pada keadaan konsentrasi zatut sama dengan nol yaitu v_1^0 . Persamaan yang akhir memberikan pernyataan eksplisit volum molar semu sebagai

$$v_s = 1/n_2 (V - n_1 v_1^0) \quad (5)$$

Hubungan ini tidak terbatas hanya pada sistem yang terdiri atas dua

komponen, tetapi dapat juga digunakan untuk sistem yang terdiri atas lebih dari dua komponen. Ini dapat dilakukan dengan memandang sistem itu sebagai dua komponen, yaitu subskrip 2 diperlakukan untuk zat yang akan ditentukan volum molar semuanya dan subskrip 1 diperlukan untuk komponen-komponen lainnya dalam sistem tersebut.

Untuk menentukan volum molar semu suatu komponen dalam larutan sebagai fungsi konsentrasinya, maka dapat digunakan prosedur berikut :

Volum molar semu dipandang merupakan fungsi linear dari akar konsentrasi, $v_s = v_s^0 + B\sqrt{C}$, dengan B adalah tetapan dan C adalah konsentrasi komponen. Dari data volum molar semu dan konsentrasi komponen pada konsentrasi-konsentrasi yang dicoba dalam eksperimen, dapat dibuat grafik volum molar semu lawan akar konsentrasi yang memberikan garis lurus dengan intersep v_s^0 dan lereng B. Dari kedua nilai ini volum molar semu pada berbagai konsentrasi di sekitar konsentrasi-konsentrasi yang dicoba dapat dihitung.

Satuan konsentrasi yang digunakan untuk membuat grafik volum molar semu lawan akar konsentrasi sering dinyatakan dalam molaritas (Blokhra dan Agarwal, 1978) dan sering pula dalam molalitas (Lewis dan Randall, 1961; Castellan, 1975). Perbedaan sistem satuan konsentrasi yang digunakan secara nalar akan memberikan perbedaan tingkat kelinearan. Dalam makalah ini, intersep dan

kelinearan kedua cara tersebut akan ditentukan, untuk memilih prosedur yang lebih baik.

Tingkat kelinearan grafik y lawan x yang pernyataan regresi linearnya adalah $\hat{y}_i = a + bx_i$, pada titik-titik eksperimen (x_i, y_i) diukur dari nilai salah estimasi S_e yang ditakrifkan sebagai

$$S_e = \sqrt{(E(y_i - \hat{y}_i)^2 / (n-2))} \quad (6)$$

dengan n adalah jumlah data eksperimen. Nilai $y_i - \hat{y}_i$ menyatakan selisih y eksperimen dengan y yang dihitung dari persamaan regresi linear. Jika hubungan itu linear sempurna yang berarti bahwa semua titik eksperimen terletak pada grafik, maka $y_i = \hat{y}_i$ untuk semua i dan ini mengakibatkan selisih tersebut sama dengan nol sehingga S_e pada (6) juga bernilai nol. Menurut persamaan (6) maka S_e tidak pernah negatif dan paling kecil bernilai nol. Untuk jumlah data n dan y_i yang sama, maka perbedaan x_i (misalnya karena perbedaan satuan yang digunakan seperti molaritas dan molalitas) yang dapat memberikan perbedaan pernyataan regresi linear $\hat{y}_i = a + bx_i$ akan dapat memberikan perbedaan S_e . Semakin besar S_e maka pembilang di dalam akar pada ruas kanan harus semakin besar sehingga selisih y_i dan \hat{y}_i juga semakin besar atau y_i makin jauh dari \hat{y}_i . Kondisi ini adalah kondisi hubungan yang linearitasnya semakin rendah. Jadi jika S_e makin tinggi maka dengan kendala yang diberikan tersebut, tingkat kelinearan menjadi semakin kecil.

Hasil dan Pembahasan

Data yang didapatkan oleh Blokhra

dan Agarwal (1978) adalah seperti dinyatakan pada tabel 1 dan 2. Tabel 1 menyatakan volum molar semu pada sistem campuran garam CdCl₂ dan CdI₂ dalam pelarut air-dioksan dengan konsentrasi CdI₂ C_B tetap = 0.05 mol/dm³ sedangkan konsentrasi CdCl₂ C_A bervariasi untuk tiga variasi suhu yaitu 30, 308 dan 313 K. Tabel 2 menyatakan volum pelarut yang sama dengan konsentrasi CdCl₂ C_A tetap = 0.05 mol/dm³ sedangkan konsentrasi CdI₂ C_B bervariasi untuk variasi suhu yang sama dengan tabel 1.

$1000 C_A / (1000d - C_A M_A - C_B M_B)$. Rumus ini menunjukkan adanya pengaruh rapat massa larutan d terhadap molalitas. Karena rapat massa larutan adalah gayut suhu, maka molalitas menjadi gayut suhu.

Dari tabel 2 molaritas komponen molalitas menjadi gayut suhu. Dari tabel 2 molaritas komponen CdI₂ C_B dapat digantikan dengan molalitasnya m_B pada molaritas CdCl₂ yang tetap C_A, sehingga diperoleh tabel 4. Rumus yang digunakan untuk mendapatkan molalitas A dan B dari

Tabel 1. Volum molar semu sistem campuran garam CdCl₂ dan CdI₂ dalam pelarut air-dioksan pada molaritas CdCl₂ C_A tetap dan molaritas CdI₂ C_B berubah untuk tiga macam suhu.

C _A , mol/dm ³	C _B , mol/dm ³ T/K	ρ, g/cc			φ, cc/mol		
		303	308	313	303	308	313
0.01000	0.05000	1.017810	1.015474	1.013281	60.40	41.13	7.52
0.02000	0.05000	1.018842	1.016731	1.014935	69.70	48.82	12.56
0.03000	0.05000	1.019714	1.017845	1.016538	78.05	56.32	15.96
0.04000	0.05000	1.020423	1.018933	1.018045	86.16	60.56	20.03
0.05000	0.05000	1.021092	1.019840	1.019477	91.85	66.65	23.95

Tabel 2. Volum molar semu sistem campuran garam CdCl₂ dan CdI₂ dalam pelarut air-dioksan pada molaritas CdI₂ C_B tetap dan molaritas CdCl₂ C_A berubah untuk tiga macam suhu.

C _A , mol/dm ³	C _B , mol/dm ³ T/K	d, g/cc			V _s cc/mol		
		303	308	313	303	308	313
0.05000	0.00000	1.008259	1.005152	1.003699			
0.05000	0.00918	1.011423	1.008093	1.007023	21.55	45.81	57.31
0.05000	0.01836	1.014231	1.010701	1.009530	40.58	63.63	75.36
0.05000	0.02754	1.016940	1.013122	1.010962	50.53	76.37	90.40
0.05000	0.03672	1.019491	1.015410	1.013041	59.82	86.37	102.46
0.05000	0.04590	1.021905	1.017422	1.015102	68.32	96.40	110.17

Dari tabel 1 molaritas komponen CdCl₂ C_A dapat digantikan dengan molalitasnya m_A pada molaritas CdI₂ yang tetap C_B, sehingga diperoleh tabel 3. Rumus m_A =

molaritasnya berturut-turut adalah
 $m_A = 1000 C_A / (1000d - C_A M_A - C_B M_B)$
 dan $m_B = 1000 C_B / (1000d - C_A M_A - C_B M_B)$.

Tabel 3. Volum molar semu sistem campuran garam CdCl₂ dan CdI₂ dalam pelarut air-dioksan pada molaritas CdI₂ C_B tetap dan molalitas CdCl₂ C_A berubah untuk tiga macam suhu.

m _A , molal			C _B , mol /dm ³	v _s , cc /mol			
T/K	303	313		303	308	313	
	0.01002	0.01005	0.01007	0.050000	60.40	41.13	7.52
	0.02006	0.02011	0.02014	0.050000	69.70	48.82	12.56
	0.03012	0.03018	0.03022	0.050000	78.05	56.32	15.96
	0.04021	0.04027	0.04031	0.050000	86.16	60.56	20.03
	0.05032	0.05038	0.05040	0.050000	91.85	66.65	23.95

Tabel 4. Volum molar semu sistem campuran garam CdCl₂ dan CdI₂ dalam pelarut air-dioksan pada molaritas CdCl₂ C_A tetap dan molalitas CdI₂ C_B berubah untuk tiga macam suhu

m _B , molal	C _B , mol/dm ³		v _s , cc/mol				
	T/K	303	313	303	308	313	
0.050000		0.00919	0.00922	0.00923	21.55	45.81	57.31
0.050000		0.01839	0.01846	0.01848	40.58	63.63	75.36
0.050000		0.02760	0.02771	0.02777	50.53	76.37	90.40
0.050000		0.03683	0.03699	0.03707	59.82	86.37	102.46
0.050000		0.04609	0.04630	0.04640	68.32	98.40	110.17

Keempat tabel ini memberikan volum molar semu pada limit konsentrasi nol v_s⁰ dan salah estimasi S_e seperti dinyatakan pada tabel 5.

salah estimasi atau tidak memberikan perbedaan kelinearan. Dengan cara yang sama secara praktis dapat pula dikatakan bahwa kedua cara juga

	v _s ⁰	S _{eA}	v _s ⁰	S _{eB}	
	A				B
303	cara I	33,92 ± 1,35	0,76	-14,09 ± 2,81	1,58
	cara II	34,03 ± 1,33	0,75	-13,97 ± 2,83	1,59
308	cara I	20,37 ± 1,21	0,68	4,07 ± 1,67	0,94
	cara II	20,43 ± 1,21	0,68	4,25 ± 1,64	0,93
313	cara I	-5,92 ± 1,10	0,62	14,06 ± 2,13	1,19
	cara II	-5,91 ± 1,10	0,62	14,30 ± 2,15	1,21

Pada tabel 5 terlihat bahwa nilai salah estimasi cara I kadang-kadang lebih besar, sama, dan kadang-kadang lebih kecil dari nilai untuk cara II, dengan perbedaan yang sangat kecil yaitu antara 0,6 – 1,6 %, sehingga secara praktis dapat dikatakan bahwa kedua cara tersebut tidak memberikan beda

memberikan nilai volum molar semu v_s⁰ yang sama.

Pengaruh suhu terhadap volum molar semu dapat dinyatakan sebagai berikut :

Volum molar semu v_s⁰ untuk CdCl₂ (A) adalah menurun dengan kenaikan

suhu, dan bahkan menjadi negatif nilainya pada suhu 313 K. Volum molar semu v_S^O untuk CdI₂ (B) adalah naik dengan kenaikan suhu, dan pada suhu 303 K bernilai negatif.

Kesimpulan

1. Cara I dan II secara praktis memiliki kelinearan yang sama (perbedaan S_e adalah antara 0,6 – 1,6 %).
2. Cara I dan II secara praktis memberikan volum molar semu v_S^O yang sama.
3. Volum molar semu v_S^O untuk CdCl₂ (A) adalah menurun dengan

kenaikan suhu, sedangkan volum molar semu v_S^O untuk CdI₂ (B) adalah naik dengan kenaikan suhu, dan pada suhu 303 K bernilai negatif.

Daftar Pustaka

- Blokhra, R.L. and S.K. Agarwal. 1979. *J. Chem. Thermodynamics* 1, 229-231.
- Castellan, G.W. 1975. *Physical Chemistry*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading : Massachussets.
- Lewis, G.N. and M. Randall. 1961. *Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company Inc. : New York.