



RHA. Sahirul Alim

Koefisien Aktivitas Komponen pada Fasa Muka Biner

INTISARI

Telah dilakukan penelitian-penelitian untuk menentukan nilai fraksimol dan koefisien aktifitas dari masing-masing zat terlarut pada fasa muka biner. Metoda yang digunakan adalah metoda Nguyen-Schamehorn, yang memerlukan data tegangan muka sebagai fungsi konsentrasi total zat terlarut.

Larutan yang digunakan adalah larutan terner, dengan zat terlarut metanol-etanol, etanol-propanol dan propanol-butanol dengan pelarut air. Perbandingan molar zat terlarut yang dibuat adalah 1:3, 1:2, 2:3, 1:1, 2:1 dan 3:1.

Hasil penelitian, nilai rapat muka dengan metoda serapan Gibbs memberikan hasil tidak beraturan (tidak linier) terhadap perbandingan konsentrasi molar zat terlarut dalam larutan. Fraksimol zat terlarut pada fasa muka biner ditentukan dengan metoda Nguyen-Schamehorn. Hasil penentuan ini selanjutnya dibandingkan terhadap penentuan menggunakan metoda

serapan Gibbs. Uji statistik menyatakan adanya hubungan antara kedua metoda tersebut.

Koefisien aktifitas zat terlarut pada fasa muka yang ditentukan dengan metoda Nguyen-Schamehorn ternyata linier terhadap fraksimol zat terlarut dalam larutan.

ABSTRACT

Investigations were carried out to determine the mole fractions and activity coefficients of each solute at the binary surface phases. The method used was that of Nguyen-Schamehorn, which needs the data of surface tensions as the function of total solute concentrations.

The solutions used in this investigations were ternary solutions with Methanol-ethanol, ethanol-propanol and propanol-butanol as solutes dissolved in water as solvent. The molar ratios of solutes against solvent were selected to be 1:3, 1:2, 2:3, 1:1, 2:1 and 3:1.

The results showed that the surface densities of solutes, by the use of

Gibbs adsorption method, were irregular, i.e. not linear function, against the molar concentration ratios of solutes in solutions. The mole fractions of solutes at the binary surface phases were determined by Nguyen-Schamehorn method. The results were then compared to that from Gibbs adsorption method. Statistical test indicates that the two methods are related to each other.

The activity coefficients of solutes at the surface phases determined by the method of Nguyen-Schamehorn showed linear relations against the mole fractions of solutes in the solutions.

I. PENGANTAR

I.1. Latar Belakang

Koefisien aktifitas zat pertama kali didefinisikan oleh Lewis dalam ilmu termodinamika kimia. Hal yang mendorong Lewis untuk mendefinisikan besaran ini adalah kegagalan pernyataan konsentrasi semata dalam menerangkan hukum keseimbangan kimia yang ternyata hanya berlaku untuk sistem-sistem ideal.

Untuk sistem real, pernyataan hukum keseimbangan kimia harus dinyatakan dalam besaran-besaran yang melibatkan koefisien aktifitas. Dalam perkembangan ilmu termodinamika selanjutnya, metoda penentuan besaran ini telah memberikan dampak terapan yang sangat luas dalam ilmu itu sendiri maupun ilmu-ilmu lain yang menerapkan ilmu termodinamika kimia.

Penentuan koefisien aktifitas dalam sistem larutan telah mantap dan lazim

dikerjakan. Untuk sistem permukaan, penentuan koefisien aktifitas komponen dalam sistem permukaan belum lazim dikerjakan. Ini berakibat bahwa dalam kimia permukaan (surface chemistry), penjelasan-penjelasan untuk sistem realnya masih selalu menggunakan bahasan-bahasan sistem ideal. Jelas bahwa bahasan ini masih kurang eksak.

Dengan demikian, penentuan koefisien aktifitas komponen-komponen dalam fasa muka real dari suatu larutan adalah merupakan hal yang penting untuk dikaji dalam ilmu kimia permukaan.

Dengan adanya metoda penentuan koefisien aktifitas komponen dalam fasa muka, maka ilmu kimia permukaan menjadi lebih eksak dalam membahas gejala-gejala muka. Kita tahu bahwa ilmu kimia permukaan memegang peranan penting dalam pengembangan industri-industri besar seperti industri minyak bumi, minyak goreng, makanan kaleng, obat-obatan dll. Dengan makin eksaknya ilmu kimia permukaan maka dengan sendirinya teknologi industri-industri tersebut akan dapat maju lebih pesat.

Dengan digunakannya metoda ini diharapkan bahwa tingkat keeksakan ilmu kimia permukaan menjadi lebih tinggi dan ilmu itu akan makin sempurna dalam menangani masalah-masalah permukaan dari komponen-komponen yang membentuk larutan real dalam fasa muka.

I.2. TINJAUAN TEORI

Ditinjau sistem larutan ideal, untuk reaksi $aA \rightleftharpoons bB$. Kita dapat

menyatakan hukum keseimbangan kimia dari reaksi ini sebagai

$$K = C_B^b / C_A^a$$

di mana K adalah konstanta keseimbangan kimia, sedangkan C_B dan C_A adalah konsentrasi zat B dan A.

Untuk sistem real, hukum keseimbangan kimia harus dinyatakan dalam besaran-besaran yang melibatkan koefisien aktivitas, sehingga pernyataan hukum keseimbangan kimia bagi sistem itu menjadi

$$K = (\gamma_B C_B)^b / (\gamma_A C_A)^a$$

Dalam perkembangan ilmu termodinamika selanjutnya, metoda penentuan besaran ini telah memberikan dampak terapan yang sangat luas dalam ilmu itu sendiri maupun dalam ilmu-ilmu lain yang menerapkan ilmu termodinamika kimia.

Penentuan koefisien aktivitas komponen surfaktan dalam fasa muka untuk larutan koloid dengan konsentrasi di bawah CMC telah dikerjakan oleh Nguyen dkk (1988).

Ilmu kimia permukaan tidak hanya membahas larutan koloid, tetapi juga membahas gejala permukaan dari larutan molekuler ideal maupun real. Dengan demikian, penentuan koefisien aktivitas komponen-komponen dalam fasa muka real dari suatu larutan juga merupakan hal yang penting untuk dikaji dalam ilmu kimia permukaan.

Makalah ini dimaksudkan untuk memperkenalkan suatu metoda baru dalam menentukan koefisien aktivitas komponen dalam fasa muka (permukaan) real dari suatu larutan bukan koloid sebagai suatu langkah maju

dalam ilmu kimia permukaan. Dengan digunakannya metoda ini diharapkan bahwa tingkat keeksakan ilmu kimia permukaan menjadi lebih tinggi dan ilmu itu akan makin sempurna dalam menangani masalah-masalah permukaan dari komponen-komponen yang membentuk larutan real pada fasa muka.

Metoda yang diajukan adalah berdasarkan analisa teoritis berikut. Dipandang suatu larutan yang terdiri dari zat pelarut p, dan zat terlarut A dan B. Larutan ini adalah terner (tiga komponen). Menurut definisi dalam kimia permukaan (Johannes H., 1974) konsentrasi pelarut pada fasa muka diperjanjikan sama dengan nol, sehingga pada fasa muka hanya terdapat dua komponen yaitu A dan B. Jadi untuk larutan terner, larutan pada fasa muka adalah biner. Dalam sistem ini terdapat keseimbangan.

$$A \text{ (fasa muka)} = A \text{ (larutan)}$$

dan

$$B \text{ (fasa muka)} = B \text{ (larutan)}$$

Menurut Scamehorn (1982), untuk keseimbangan ini berlaku

$$\gamma_A X_A C_A = Y_A C_M \quad (1)$$

$$\gamma_B X_B C_B = Y_B C_M \quad (2)$$

di mana γ_B dan γ_A adalah koefisien aktivitas komponen B dan komponen A fasa muka, X_B dan X_A adalah fraksimol B dan A dalam fasa muka, Y_B dan Y_A adalah fraksimol B dan A dalam larutan, C_B dan C_A adalah konsentrasi B dan A pada fasa muka untuk keadaan standard tegangan

muka, untuk kondisi B atau A adalah murni dalam larutan, dan C_M adalah konsentrasi total zat dalam larutan untuk keadaan standard tegangan muka.

Pada suhu, tekanan dan tegangan muka tetap, persamaan Gibbs Duhem untuk sistem ini memberikan (Belzhiser, 1972)

$$X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B = 0 \quad (3)$$

Untuk fraksimol-fraksimol ini dipenuhi

$$X_A + X_B = 1 \quad (4)$$

dan

$$Y_A + Y_B = 1 \quad (5)$$

di mana pelarut dalam hal ini tidak lagi diperhatikan. Persamaan (1) s/d (4) memberikan

$$d \ln C_M / d Y_A = (Y_A - X_A) / (Y_A(1 - Y_A)) \quad (6)$$

Menurut (6) lereng grafik $\ln(C_M)$ lawan Y_A dapat digunakan untuk menghitung X_A pada setiap Y_A yang diberikan. Dengan ditentukannya X_A ini maka dengan sendirinya X_B dapat pula ditentukan yaitu dengan menggunakan persamaan (4).

Selanjutnya dengan menggunakan persamaan (1) dan (2) kita dapat menghitung koefisien aktifitas komponen-komponen A dan B dalam fasa muka yaitu

$$\gamma_A = (Y_A C_M) / (X_A C_A) \quad (7)$$

$$\gamma_B = (Y_B C_M) / (X_B C_B) \quad (8)$$

Metoda ini akan diuji kebenarannya dengan menggunakan metoda isotherm adsorpsi Gibbs dalam penentuan komposisi A dan B dalam fasa muka yaitu :

$$g_A = -1/RT (\partial \gamma / \partial \ln C_A)_{C_B} \quad (9)$$

$$g_B = -RT (\partial \gamma / \partial \ln C_B)_{C_A} \quad (10)$$

dan

$$g_M = -RT (\partial \gamma / \partial \ln C_M)_{C_B/C_A} \quad (11)$$

yang memberikan

$$X_A = g_A / g_M \quad (12)$$

dan

$$X_B = g_B / g_M \quad (13)$$

atau dapat pula digunakan

$$X_B = 1 - X_A \quad (14)$$

II. Cara Penelitian

II. 1. Bahan-bahan

Metanol pa

Etanol pa

n-Propanol pa

n-Butanol pa

II.2. Alat-alat

Alat metoda kenaikan kapiler
1 set

Piknometer dilengkapi termometer 1 set

Mikroburet 5 ml

Pipet volumetrik 1 ml

Pipet volumetrik 2 ml

Pipet volumetrik 5 ml

Gelas ukur 50 ml

Gelas piala 250 ml

Labu takar 100 ml

II.3. Pelaksanaan

Dalam penelitian ini akan ditentukan koefisien aktivitas komponen 1 dan koefisien aktivitas komponen 2 dalam fasa muka pada berbagai konsentrasi larutan. Larutan-larutan akan divariasikan yaitu larutan metanol-etanol, etanol-propanol, propanol-butanol dengan pelarut air.

Pengujian terhadap metoda ini dijalankan dengan mengukur komposisi fasa muka menggunakan isotherm adsorpsi Gibbs. Untuk ini diperlukan hubungan tegangan muka larutan dengan $\ln C_A$ dalam larutan yang lerengnya pada setiap titik likunya dapat memberikan konsentrasi A pada fasa muka g_A . Untuk menentukan g diperlukan hubungan tegangan muka lawan $\ln C_M$ yang lereng pada setiap titik likunya dapat memberikan g_M . Komposisi dalam fasa muka ditentukan dengan $X_A = g_A/g_M$. Untuk uji metoda, kemudian perlu dibuat hubungan komposisi yang dihitung dengan metode usulan lawan komposisi yang dihitung dengan metode isotherm adsorpsi Gibbs. Uji metoda dilakukan dengan statistik.

Dari uraian di atas dapat difahami adanya prosedur kerja berikut :

1. Menggunakan tegangan muka aquades sebagai standard untuk metoda kenaikan kapiler.
2. Membuat larutan terner pada seluruh variasi konsentrasi.
3. Mengukur tegangan muka larutan-larutan itu dengan metoda kenaikan kapiler.
4. Pengukuran-pengukuran tegangan muka dikerjakan pada suhu tetap 30°C dengan menggunakan alat termostat.
5. Prosedur 1 s/d 4 diulangi untuk variasi jenis larutan.

III. Hasil dan Pembahasan

Verifikasi metoda dilakukan dengan program komputer statistik untuk uji banding dua metode.

III.1. Hasil Penelitian

Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh data sebagai berikut :

Tabel 1. Nilai fraksimol metanol dan etanol dalam fasa muka biner metanol-etanol, fraksimol etanol dan propanol dalam fasa muka biner etanol-propanol, fraksimol propanol dan butanol dalam fasa muka biner propanol-butanol, dengan metoda serapan Gibbs.

YMeOH/YEtOH/YBuOH	XMeOH	XEtOH	XEtOH	XPrOH	XPrOH	XBuOH
0,250	0,59	0,41	0,51	0,49	0,29	0,71
0,333	0,59	0,41	0,52	0,48	0,38	0,62
0,400	0,40	0,60	0,50	0,50	0,32	0,68
0,500	0,48	0,52	0,55	0,45	0,36	0,64
0,667	0,56	0,44	0,49	0,51	0,42	0,58
0,750	0,51	0,49	0,43	0,57	0,50	0,49

Tabel 2. Nilai fraksimol metanol dan etanol dalam fasa muka biner metanol-etanol, fraksimol etanol dan propanol dalam fasa muka biner etanol-propanol, fraksimol propanol dan butanol dalam fasa muka biner propanol-butanol, dengan metoda Nguyen-Schamehorn.

YMeOH/YEtOH/YPrOH	XMeOH	XEtOH	XEtOH	XPrOH	XPrOH	XBuOH
0,250	0,06	0,94	0,06	0,99	0,03	0,97
0,333	0,11	0,89	0,10	0,90	0,07	0,93
0,400	0,15	0,85	0,15	0,85	0,12	0,88
0,500	0,24	0,76	0,24	0,78	0,21	0,79
0,667	0,44	0,56	0,44	0,56	0,41	0,59
0,750	0,56	0,44	0,56	0,44	0,53	0,47

Tabel 3. Nilai koefisien aktifitas metanol dan etanol dalam fasa muka biner metanol-etanol, koefisien aktifitas etanol dan propanol dalam fasa muka biner etanol-propanol, koefisien aktifitas propanol-butanol dalam fasa muka biner propanol-butanol, dengan metoda Nguyen-Schamehorn.

$Y_{MeOH}/Y_{EtOH}/Y_{PrOH}$	γ_{MeOH}	γ_{EtOH}	γ_{EtOH}	γ_{PrOH}	γ_{PrOH}	γ_{BuOH}
0,250	1,77	0,84	1,53	0,94	2,75	0,99
0,333	1,38	0,85	1,21	0,96	1,60	0,94
0,400	1,20	1,85	1,02	0,95	1,34	1,01
0,500	1,09	0,91	0,97	1,06	1,10	1,07
0,667	0,95	0,91	0,78	1,05	0,85	0,07
0,750	0,91	0,98	0,78	1,12	0,90	1,24

Tabel 4. Nilai tegangan muka larutan terner MeOH-EtOH-air dengan $C_{MeOH}:C_{EtOH} = 1:3$, tegangan muka larutan terner EtOH-PrOH-air dengan $C_{EtOH}:C_{PrOH} = 1:3$, tegangan muka larutan terner PrOH-BuOH-air dengan $C_{PrOH}:C_{BuOH} = 1:3$.

C_{MeOH}	$s(\text{dyne/cm})$	C_{EtOH}	$s(\text{dyne/cm})$	C_{PrOH}	$s(\text{dyne/cm})$
0,438	51,12	0,099	54,10	0,394	50,99
0,492	49,91	0,133	52,80	0,460	49,50
0,547	48,47	0,166	49,55	0,525	47,99
0,615	46,88	0,199	47,31	0,591	46,48
0,684	45,16	0,233	45,29	0,656	45,38
0,760	43,53	0,267	43,22	0,730	43,78
0,854	42,46	0,300	41,60	0,811	42,53
0,949	40,71	0,333	39,61	0,901	41,35

III.2. Pembahasan

Persamaan serapan Gibbs digunakan untuk menentukan nilai rapat muka (surface excess) dari suatu larutan pada temperatur dan tekanan konstan.

Dalam penelitian ini, percobaan dilakukan pada temperatur kamar dan temperatur air sebagai pelarut adalah $29,8^{\circ}\text{C}$, sedang dalam praktek temperatur yang digunakan berkisar 1°C di atas atau di bawah temperatur 29°C . Hal ini akan berpengaruh pada nilai tegangan muka yang terukur pada setiap larutan.

Dari tabel terlihat bahwa larutan yang digunakan dalam penelitian ini (deret alkohol rantai rendah), mem-

berikan nilai serapan positif, ini dapat dilihat dengan makin besarnya konsentrasi zat terlarut tegangan muka makin kecil, selain itu juga dapat dilihat pada nilai rapat muka (g) yang memberikan harga positif. Dalam penentuan rapat muka, digunakan $R = 8,314 \times 10^7 \text{ dyne.cm}$ dan $T = 29,8^{\circ}\text{C}$.

Dari tabel didapat nilai rapat muka yang tidak beraturan terhadap nilai perbandingan molar kedua zat terlarut (MeOH dan EtOH) dalam larutan, hal ini kemungkinan disebabkan oleh :

- temperatur larutan berada pada kisaran (range) yang cukup besar (1°C).
- larutan dianggap larutan ideal.

Ketidakteraturan ini juga terjadi pada larutan dengan zat terlarut EtOH-PrOH, dan PrOH-BuOH dengan pelarut air, seperti tertera pada tabel di atas.

Untuk nilai fraksimol zat terlarut pada fasa muka (XA) dengan metoda Gibbs didapat nilai yang tidak beraturan (tidak linier) terhadap nilai perbandingan molar zat terlarut dalam larutan. Sedangkan nilai fraksimol zat terlarut pada fasa muka yang diperoleh dengan metoda Ngyuen-Schamehorn hasilnya cukup beraturan (linier) terhadap nilai perbandingan molar kedua zat terlarut dalam larutan. Dalam metoda Gibbs untuk memperoleh nilai fraksimol suatu zat terlarut pada fasa muka (X) harus dicari nilai rapat muka (g) terlebih dahulu, sedangkan dalam metoda Ngyuen-Schamehorn nilai fraksimol zat terlarut pada fasa muka langsung diperoleh dengan langsung memasukkan nilai perbandingan molar zat terlarut ke dalam nilai lereng yang diperoleh dari grafik YA lawan $\ln C_M$. Di samping itu dalam metoda Gibbs, untuk memperoleh nilai fraksimol suatu zat terlarut pada fasa muka diperlukan data berbagai konsentrasi molar dengan salah satu konsentrasi zat pelarut konstan.

Untuk membandingkan nilai fraksimol dari kedua metoda, yaitu metoda serapan Gibbs dan metoda Ngyuen-Schamehorn, dibuatlah regresi linear dari nilai fraksimol zat terlarut pada fasa muka dengan metoda Gibbs lawan nilai fraksimol zat terlarut pada fasa muka dengan metoda Ngyuen-Schamehorn.

Apabila didapat lereng = 1 dan intersep = 0, maka dapat diambil kesimpulan bahwa hubungan kedua metode itu sempurna (ideal). Hasil yang diperoleh dari hubungan fraksimol zat terlarut pada fasa muka (metoda Gibbs) dengan fraksimol zat terlarut pada fasa muka (metoda Ngyuen-Schamehorn) adalah :

— Untuk larutan dengan zat terlarut MeOH dan EtOH diperoleh
lereng = $-0,21821 \pm 1,34733$
intersep = $0,37421 \pm 0,71055$

jadi hubungan kedua metoda tidak ideal (Miller and Miller, 1984).

Hubungan yang tidak ideal antara kedua metoda tersebut disebabkan antara lain oleh :

- Températur larutan berada pada kisaran (range) yang cukup besar.
- Larutan dianggap larutan ideal.
- Kemungkinan kesalahan pengukuran volume dalam pembuatan larutan.

Koefisien aktifitas yang diperoleh dengan metoda Ngyuen-Schamehorn cukup beraturan (linier) terhadap nilai perbandingan molar zat terlarut dalam larutan. Dari tabel-tabel tersebut didapat bahwa makin besar nilai perbandingan zat terlarut, pada umumnya nilai koefisien aktifitas dari perhitungan makin kecil.

IV. Kesimpulan dan Saran

IV.1. Kesimpulan

Dari hasil-hasil penelitian dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Untuk larutan terner metanol-etanol dengan pelarut air, hubungan metoda Gibbs dan Ngyuen-Schamehorn adalah ideal.

2. Untuk larutan terner etanol-propanol dengan pelarut air, hubungan metoda Gibbs dan Nguyen-Schamehorn adalah tidak ideal.
3. Untuk larutan terner propanol butanol dengan pelarut air, hubungan metoda Gibbs dan Nguyen-Schamehorn adalah tidak ideal.
4. Makin besar nilai perbandingan molar zat terlarut, nilai koefisien aktifitas yang dihitung dengan metoda Nguyen-Schamehorn makin kecil.

IV.2. Saran

Perlu diteliti penyebab dari tidak idealnya hubungan metoda Gibbs dan

metoda Nguyen-Schamehorn untuk larutan terner etanol-propanol dan larutan terner propanol-butanol, masing-masing dalam pelarut air.

Daftar Pustaka.

- Blazhiser, R.E., Samuels, M.R., and Eliassen, J.D., 1972, *Chemical Engineering Thermodynamics*, Perntice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Castellan, W.G., 1982, *Physical Chemistry*, 3rd ed., 438-439, Addison-Wesley Publishing co., London.
- Nguyen, Cuong M., and Scamehorn, J.F., 1988 *Jornal of Collois and Interface Science*, Vol. 123, No. 1., 238.
- Shaw, J.D., 1980, *Introduction to Colloid and surface Chemistry*, 1st ed, 79—86, Butterworths, London.
- Schamehorn, J.F., Schechter, R.S., and Wade W.H., 1982, *J. Dispersion Sci. Technol.*, Volum 3, 261.