

FUNGSI-FUNGSI TERMODINAMIKA EKSES CAMPURAN BINER ASETONITRIL-METANOL PADA 298,15K

*Excess Thermodynamic Functions on Acetonitril-Methanol
Binary Mixtures at 298.15K*

Asep Wahyu Nugraha¹, RHA. Sahirul Alim², Iip Izul Falah²

*Program Studi Ilmu Kimia
Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada*

ABSTRACT

The excess thermodynamic functions on acetonitrile-methanol binary mixtures, were determined based on total pressure measurements. The plots of total vapor pressures versus mole fractions data of acetonitrile-methanol, showed that the solutions had positive deviation from the ideal behavior. Therefore, determination of thermodynamic functions, values of activity (ζ) and activity coefficient (γ) were required, and these could be obtained by using Barker method.

Acetonitrile-methanol binary mixtures formed molecular complexes of the types AM_4 and AM_2 ; $[CH_3CN(CH_3OH)_4]$ and $[CH_3CN(CH_3OH)_2]$. At 298.15K association constants of molecular complex $[CH_3CN(CH_3OH)_4]$ and $[CH_3CN(CH_3OH)_2]$ could be found as $K\zeta_{AM_4} = 0.6981$ and $K\zeta_{AM_2} = 0.16548$, respectively.

Excess molar Gibbs free energy, excess molar enthalpy, and excess molar entropy at equimolar compositions were $\bar{G}^E = 664.947$ J/mole, $\bar{H}^E = 28321.011$ J/mole, and $\bar{S}^E = 92.758$ J/K.mole, respectively.

Keywords: *excess thermodynamic functions, Barker method, molecular complex, activity, and binary mixtures.*

PENGANTAR

Kajian terhadap fungsi-fungsi termodinamika suatu campuran akan memberikan informasi tentang interaksi antara komponen-komponen dalam campuran. Fungsi-fungsi termodinamika eksek yang dikaji dalam tulisan ini adalah energi bebas Gibbs molar eksek (\bar{G}^E), entalpi molar eksek (\bar{H}^E), dan entropi molar eksek (\bar{S}^E). Sebagai salah satu fungsi termodinamika eksek yang dikaji, entalpi molar eksek (\bar{H}^E) memberikan informasi bahwa bila interaksi antara molekul-molekul tak sejenis lebih besar dibandingkan dengan interaksi antara molekul-

1) Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Medan, Medan

2) Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

molekul sejenis akan memberikan nilai entalpi molar ekkses negatif dan berlaku sebaliknya bila interaksi antara molekul-molekul tak sejenis lebih lemah dibandingkan dengan interaksi antara molekul-molekul sejenis akan memberikan nilai entalpi molar ekkses positif (Park dkk., 1999). Dalam tulisan ini akan dibahas tentang kajian tentang energi bebas Gibbs molar ekkses (\bar{G}^E), entalpi molar ekkses (\bar{H}^E), dan entropi molar ekkses (\bar{S}^E) dari campuran biner asetonitril-metanol pada suhu 298,15K.

Data yang diperoleh dalam penelitian ini adalah hubungan antara fraksi mol metanol dengan tekanan uap total, yang diperoleh dengan menggunakan peralatan yang telah dikembangkan oleh Taha dkk. (1966) dan Hendrawan (1997). Dari data yang diperoleh ditentukan nilai aktivitas (ζ) dan koefisien aktivitas (γ) dengan metoda Barker (1953). Fungsi-fungsi termodinamika ekkses dapat ditentukan dari nilai aktivitas (ζ) dan koefisien aktivitas (γ) menggunakan metoda yang dikembangkan oleh McGlashan dkk (1958).

CARA PENELITIAN

Untuk menentukan massa jenis benzen, toluen, asetonitril, dan metanol digunakan piknometer. Sebelumnya, volume piknometer dibakukan terhadap volume aquabides pada suhu 298,15K. Tekanan uap murni benzen, toluen, asetonitril, metanol, dan campurannya ditentukan dengan alat pengukur tekanan sebagaimana yang telah digunakan oleh Hendrawan (1995).

Sesuai dengan tujuan yang harus dipenuhi dalam penelitian ini, maka prosedur penelitian terdiri atas (a) penentuan massa jenis cairan murni pada berbagai temperatur, (b) penentuan tekanan uap cairan murni pada berbagai temperatur, dan (c) penentuan tekanan uap campuran pada berbagai fraksi mol dan berbagai temperatur.

a. Penentuan massa jenis (ρ) cairan murni

Massa jenis benzen, toluen, asetonitril, dan metanol pada berbagai temperatur ditentukan dengan piknometer yang telah dibakukan volumenya terhadap volume aquabides.

b. Pengukuran tekanan uap cairan murni

Kelayakgunaan alat pengukur tekanan uap yang telah dimodifikasi diujicobakan untuk mengukur tekanan uap zat murni zat-zat yang akan diteliti pada beberapa temperatur. Hasil pengukuran itu dibandingkan dengan tekanan uap murni zat itu yang diperoleh dari "handbook". Kemudian, ditentukan prosentase kesalahan ukur, dan bila nilainya kecil, berarti alat itu layak untuk mengukur tekanan uap zat

itu. Dari hasil itu bisa juga ditentukan temperatur pengukuran yang optimal untuk suatu campuran, sehingga hasil pengamatan lebih bisa dipertanggungjawabkan. Cara pengukuran sama dengan yang untuk tekanan uap murni yang akan dikemukakan berikut ini.

a) Alat pengukur tekanan uap dipasang sesuai dengan petunjuk (Nugraha, 2000).

b) Wadah sampel dan wadah cairan pengusir udara diisi dengan metanol.

c) Temperatur penangas air diatur pada temperatur tertentu.

d) Kebocoran alat diperiksa sehingga data yang diperoleh betul-betul valid.

e) Pengusiran udara dilakukan untuk membersihkan sistem dari zat-zat yang tidak diinginkan.

f) Setelah prosedur e) dan f) dilakukan, pekerjaan dilanjutkan dengan pengukuran tekanan uap yang pengamatannya dilakukan pada selang-selang waktu tertentu sampai tercapai keadaan seimbang uap-cair.

g) Temperatur *waterbath* diatur lagi ke temperatur percobaan lainnya dan setelah keseimbangan uap-cair tercapai lagi, skala manometer dicatat lagi.

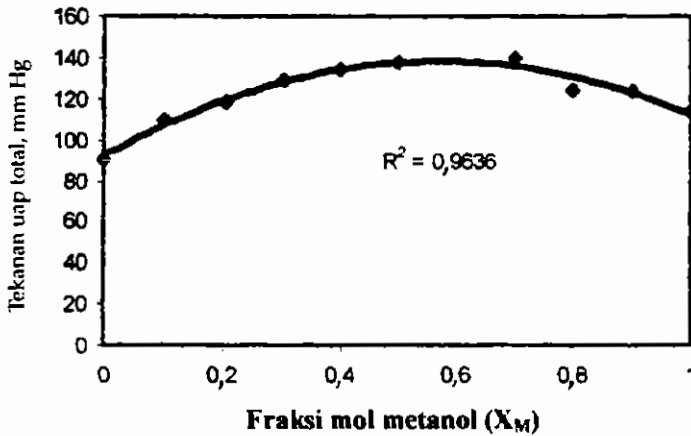
h) Pekerjaan a) sampai ke g) dilakukan sebanyak tiga kali.

c. Pengukuran tekanan uap total campuran

Prosedur untuk mengukur tekanan uap campuran sama dengan prosedur pengukuran tekanan uap total cairan murni, dan yang berbeda hanyalah jenis sampel yang diukur.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berikut ini disajikan data hasil pengamatan campuran asetonitril-metanol pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva sistem biner Asetonitril-Metanol pada T=298,15K

Gambar 1 menunjukkan bahwa kurva hubungan antara tekanan uap total campuran dengan fraksi mol metanol menyimpang positif dari larutan ideal. Oleh karena itu, untuk menentukan fungsi-fungsi termodinamika eksek harus dihitung nilai aktivitas (ζ) dan koefisien aktivitas (γ).

Penentuan nilai aktivitas (ζ) dan koefisien aktivitas (γ)

Metoda Barker (1953) yang telah diuji, digunakan untuk menghitung aktivitas dan koefisien aktivitas komponen campuran biner asetonitril-metanol pada berbagai temperatur. Dalam penelitian ini proses perhitungan aktivitas dan koefisien aktivitas dilakukan dengan program komputer (Nugraha, 2000). Hasil perhitungannya disajikan pada Tabel 1.

Berdasarkan tabel distribusi χ^2 diperoleh bahwa $\chi^2 = 2,67$ pada probabilitas 75%, $\chi^2 = 1,61$ pada probabilitas 90%, dan $\chi^2 = 1,15$ pada probabilitas 95% untuk derajat kebebasan (ν) sama dengan lima. Jadi nilai χ^2 pada kecocokan kurva itu memenuhi probabilitas antara 75% dan 90%.

Tabel 1 Kuantitas P_{ex} , S , Pr , $\gamma_{A'}$, $\gamma_{M'}$, $\zeta_{A'}$, dan $\zeta_{M'}$ pada 298,15K

No.	X_B	P_{ex} (mmHg)	S	Pr (mm Hg)	$\gamma_{A'}$	$\gamma_{M'}$	$\zeta_{A'}$	$\zeta_{M'}$
1	0	90,667				0	0	
2	0,102	109,7	0,4082	0,2552	1,008	2,343	0,905	0,239
3	0,206	118,167	1,6997	-1,4819	1,039	1,99	0,825	0,41
4	0,306	129,067	0,4714	0,5639	1,097	1,699	0,762	0,52
5	0,401	134,633	0,9428	2,04878	1,185	1,477	0,71	0,592
6	0,5	137,967	0,4714	1,003	1,316	1,3	0,658	0,65
7	0,701	139,733	2,4944	1,0778	1,725	1,084	0,516	0,76
8	0,8	124,3	1,4142	-0,1504	1,997	1,032	0,399	0,826
9	0,901	123,833	1,2472	-0,2937	2,299	1,006	0,228	0,907
10	1	114						

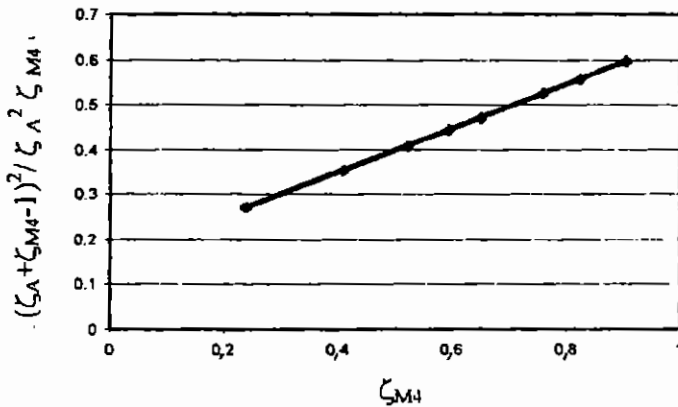
$Z_0=1,0730$; $Z_1=0,0224$; $Z_2=-0,1012$;

Chi kuadrat = 2,4169

Evaluasi jenis kompleks molekular dan nilai $K\zeta$

Dari hasil hitungan aktivitas yang tercantum pada Tabel 1, pertama-tama dilakukan analisis terhadap berbagai kemungkinan kompleks yang terjadi dan jenis reaktannya, di antaranya AM_4 , AM_2 , AM_3 , A_4M , A_2M , dan yang lainnya. Pada kesempatan ini tidak akan dilakukan penjelasan semua kemungkinan yang ada tetapi hanya disajikan untuk gabungan antara AM_4 dan AM_2 . Analisis terhadap kemungkinan terbentuknya kompleks campuran AM_4 dan AM_2 dilakukan dengan ungkapan:

$$K\zeta_{AM_2} + (K\zeta_{AM_4})^2 \zeta_{M_4} = \frac{\zeta_{M_4} + \zeta_A - 1)^2}{\zeta_A^2 \zeta_{M_4}} \quad (1)$$



Gambar 2. Hubungan antara $(\zeta_A + \zeta_{M_4} - 1)^2 / \zeta_A^2 \zeta_{M_4}$ dan ζ_{M_4}

Aluran $(\zeta_A + \zeta_{M_4} - 1)^2 / \zeta_A^2 \zeta_{M_4}$ terhadap ζ_{M_4} memberikan garis lurus dan garis itu memotong sumbu tegak diatas titik pangkal. Oleh karena itu, dapat ditafsirkan bahwa kemungkinan terbentuknya campuran jenis kompleks 1:4 dan 1:2, AM_4 dan AM_2 adalah benar. Lereng garis lurus itu merupakan nilai konstante asosiasi 1:2, $K\zeta_{AM_2}$, pada suhu yang bersesuaian, sedangkan intersepnya merupakan nilai konstante asosiasi 1:4, $K\zeta_{AM_4}$. Nilai-nilai konstante asosiasi suhu 298,15K adalah $K\zeta_{AM_2} = 0,16548$ dan $K\zeta_{AM_4} = 0,6981$. Sampai pada tahap ini dapat diungkapkan bahwa dalam proses pencampuran asetonitril dan metanol terbentuk dua jenis kompleks molekuler, yaitu $[CH_3CN(CH_3OH)_2]$ dan $[CH_3CN(CH_3OH)_4]$.

Evaluasi nilai-nilai fungsi termodinamika eksek

Nilai energi bebas eksek per mol stoikiometri larutan; \bar{G}^E ; pada suhu 298,15 K dihitung dengan :

$$\bar{G}^E = X_A RT \ln \gamma_A + X_{M_4} RT \ln \gamma_{M_4} \quad (2)$$

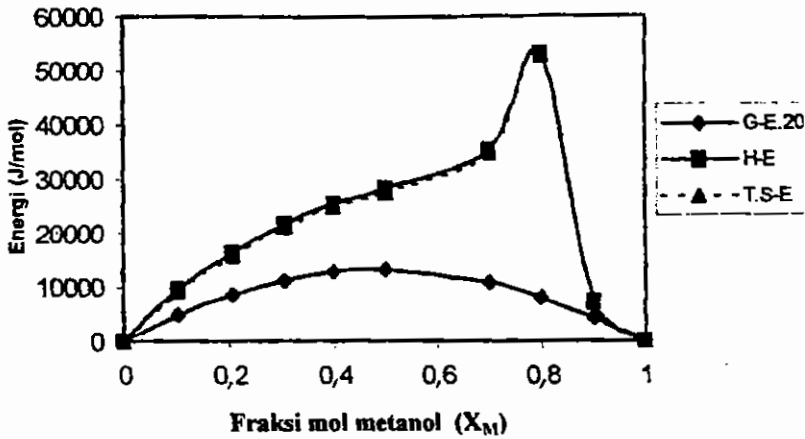
Entalpi eksek per mol stoikiometri larutan; \bar{H}^E ; dihitung dengan ungkapan:

$$\bar{H}^E = \left[\frac{-X_A \zeta_{M_4}}{K_{\zeta_{AM_4}} \zeta_{M_4} + (K_{\zeta_{AM_2}})^{1/2} (\zeta_{M_4})^{1/2} - 1} \right] [K_{\zeta_{AM_4}} \Delta \bar{H}_{AM_4}^0 + (K_{\zeta_{AM_2}})^{1/2} (\zeta_{M_4})^{-1/2} \Delta \bar{H}_{AM_2}^0]$$

Entropi eksek per mol stoikiometri larutan; S^E ; ditentukan dengan :

$$\bar{S}^E = \frac{\bar{H}^E}{T} \quad (3)$$

Hasil perhitungannya disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik kuantitas \bar{G}^E , \bar{H}^E , $T\bar{S}^E$ pada suhu 298,15 K

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis terhadap hasil pengukuran tekanan uap total campuran biner asetonitril-metanol, diperoleh beberapa kesimpulan.

1. Berdasarkan kurva hubungan antara fraksi mol metanol dengan tekanan uap total, campuran biner asetonitril-metanol merupakan larutan non ideal yang mengalami penyimpangan positif dari kurva larutan ideal.

2. Campuran asetonitril-metanol membentuk kompleks molekular campuran jenis AM_4 dan AM_2 , yaitu $[CH_3CN.(CH_3OH)_4]$ dan $[CH_3CN.(CH_3OH)_2]$.

3. Aluran tekanan uap total larutan terhadap fraksi mol metanol pada suhu 298,15K memenuhi ungkapan:

$$P_{hit} = P_A \exp [1,073012X_M^2 - 0,024233X_M^2(1-4X_A) - 0,101211X_M^2(1-8X_A + 12X_A^2)] + P_M \exp [1,073012X_A^2 - 0,024233X_A^2(1-4X_M) - 0,101211X_A^2(1-8X_M + 12X_M^2)]$$

4. Konstante asosiasi untuk pembentukan kompleks molekular $[CH_3CN.(CH_3OH)_4]$ dan $[CH_3CN.(CH_3OH)_2]$ pada suhu 298,15K berturut-turut adalah $K_{z_{AM4}}=0,6981$ dan $K_{z_{AM2}}=0,16548$

5. Kuantitas-kuantitas fungsi termodinamika eksek pada temperatur 298,15 K dan pada komposisi equimolarnya adalah $\overline{GE} = 664.947 \text{ J/mol}$, $\overline{HE} = 28321,011 \text{ J/mol}$, dan $\overline{SE} = 92.758 \text{ J/K.mol}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Barker. J. A., 1953, Determination of activity coefficients from total pressure measurements, *Austr. J. Chem.*, 6, 207-210.
- Hendrawan, 1995, Kajian termodinamika pembentukan kompleks molekular asetonitril-metanol melalui pengukuran tekanan uap total, *Tesis, UGM*, Yogyakarta.
- Mc Glashan, M. L. and Rastogi, R. P., 1958, Thermodynamic of mixtures Part I Dioksan + Chloroform, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 496-501.
- Nugraha, A Wahyu, 2000, Kajian termodinamika campuran biner benzena-toluena toluena dan campuran biner asetonitril-metanol melalui pengukuran tekanan uap total, *Tesis, UGM*, Yogyakarta.
- Park, SB. dkk., 1999, Excess molar enthalpies of (propylene carbonate + an alcohol). *J. Chem. Thermodynamics*, 31, 1265-1271.
- Taha, A. A. dkk, 1966, Manometric Apparatus for Vapor and Solution Studies, *J. Chem. Ed.*, 43, 432- 435.