

BUKU AJAR
KESETIMBANGAN FASA



MILIK PERPUSTAKAAN UNIV. NEGERI PADANG	
DITERIMA TEL.	: 24-03-2014
SUMBER HARGA:	Hd
KOLEKSI :	61
NO. INVENTARIS :	601 (hd/2014-6-1 (r))
KLASIFIKASI :	

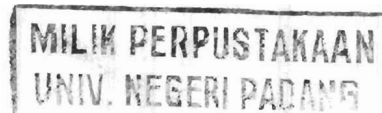
Pengarang

Dr. Hardeli M. Si.
Drs. Syukri S, M.Pd.

Reviewer

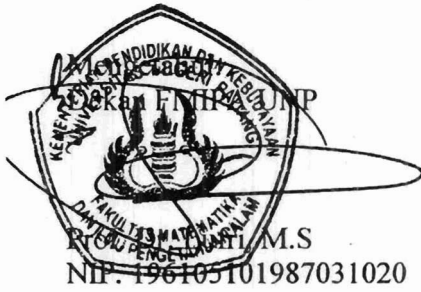
Budhi Oktavia, S.Si, M.Si, Ph.D

JURUSAN KIMIA
KULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI PADANG
2013



HALAMAN IDENTITAS DAN PENGESAHAN

1	Judul Buku	Kesetimbangan Fasa
2	Jenis Buku	Buku Teks untuk perguruan tinggi
3	Penulis	
	a. Nama Lengkap	Dr. Hardeli, M.Si Drs. Syukri S., M.Pd
	b. NIP	19640113 199103 1001 19500710 197803 1001
	c. Jabatan Fungsional	Lektor
	d. Fakultas/Jurusan/Prodi	MIPA/Kimia/Pendidikan Kimia



Padang, November 2013

Penulis,

Dr. Hardeli, M.Si

NIP. 19640113 199103 1001

SURAT PERNYATAAN TIDAK PLAGIAT

Yang bertanda tangan di bawah ini,

Nama : Dr. Hardeli, M.Si
NIP : 19640113 199103 1001
Fakultas/Jurusan/Prodi : FMIPA/Kimia/Pendidikan Kimia

Dengan ini saya menyatakan bahwa buku dengan judul “Keseimbangan Fasa” yang saya tulis adalah benar-benar bebas dari bentuk plagiat, belum pernah diterbitkan dan tidak sedang dalam proses penerbitan.

Demikianlah pernyataan ini saya buat dengan sebenar-benarnya

Padang, November 2013

Yang menyatakan,



Dr. Hardeli, M.Si
NIP. 19640113 199103 1001

SURAT PERNYATAAN PENDAMPING

HIBAH BUKU TEKS TAHUN 2013

Yang bertanda tangan di bawah ini,

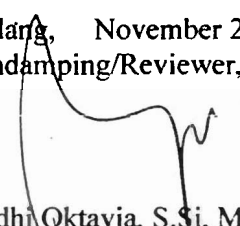
Nama : Budhi Oktavia, S.Si, M.Si, Ph.D
NIDN : 00-2410-7205
Jurusan/Program Studi : Kimia/Pendidikan Kimia
Institusi : FMIPA Universitas Negeri Padang

Dengan ini menyatakan bahwa Naskah buku

Judul : Keseimbangan Fasa
Nama Penulis : Dr. Hardeli, M.Si
NIDN : 00-130164-06
Jurusan/Program Studi : Kimia/Pendidikan Kimia
Institusi : FMIPA Universitas Negeri Padang
Alamat Kantor : Kampus FMIPA UNP Jl. Hamka Air Tawar Padang

Telah selesai melakukan pendampingan, direvisi dan disempurnakan sesuai dengan saran-saran yang diberikan selama proses pendampingan dan disetujui untuk diterbitkan.

Padang, November 2013
Pendamping/Reviewer,



Budhi Oktavia, S.Si, M.Si, Ph.D
NIP. 19721024 199803 1001

TANGGAPAN ATAU SARAN REVIEWER

Judul buku : Kesetimbangan Fasa
 Penulis : Dr. Hardeli, M.Si
 Program Studi : Kimia
 Fakultas : FMIPA

No	Komponen	Tanggapan atau Saran
1	Judul	Judul yang dibuat telah menggambarkan isi secara keseluruhan.
2	Spesifikasi dan Keunggulan buku	Buku ini membahas materi termodinamika kimia yang sangat utile pada materi lautan kimia namun ditulis dengan cara yang sederhana sehingga mudah untuk dipelajari oleh mahasiswa.
3	Kedalaman Materi dan Kebenaran Isi	Dibuktikan berdasarkan referensi dan telah menjadi salah satu buku yang sangat bagus.
4	Penggunaan Bahasa dan Tata Tulis	Bahasa yang digunakan dan tata tulis telah sesuai dengan cara penulisan umumnya.
5	Kecukupan dan Kematakhiran referensi	Referensi terbaru yang digunakan adalah tahun 2004, sebaiknya referensi terbaru (5 tahun terakhir) ditambah lagi dan ditambah beberapa referensi dari jurnal.

Padang, November 2013
 Reviewer,



Budhi Oktavia, S.Si, M.Si, Ph.D
 NIP. 19721024 199803 1 001

KATA PENGANTAR

Buku Keseimbangan fasa ini ditulis dalam rangka pelaksanaan Proyek Penulisan Bahan Ajar, Buku Teks, dan Modul Universitas Negeri Padang Tahun 2013. Tujuan penulisan buku ini adalah menambah jumlah buku berbahasa Indonesia karena buku adalah salah satu faktor penting dalam meningkatkan mutu pendidikan. Kekurangan buku yang berbahasa Indonesia sangat dirasakan oleh mahasiswa termasuk dalam mengikuti mata kuliah IPA umumnya dan kimia khususnya. Keseimbangan fasa merupakan materi ajar yang ada dalam kelompok Kimia Fisika yang khusus .

Keseimbangan fasa merupakan aplikasi dari termodinamika kimia yang khusus membahas keadaan sistem satu, dua atau tiga komponen yang berada dalam keseimbangan fasa, mungkin satu, dua atau lebih fasa. Ciri-ciri keseimbangan didasarkan pada hukum-hukum termodinamika yang dilihat dari nilai-nilai energi dalam, entalpi, entropi dan energi bebas Gibbs. Oleh sebab itu, untuk pengetahuan termodinamika merupakan prasyarat untuk mempelajari buku ini. Akhirnya dibahaslah tentang energi bebas Gibbs dan kriteria keseimbangan material, yakni keseimbangan fasa dan kimia.

Termodinamika kimia berisi prinsip-prinsip fisika dan persamaan-persamaan matematika yang cukup banyak sehingga dalam mempelajarinya perlu mempunyai latar belakang pengetahuan fisika dasar dan kalkulus. Akibatnya, sebagian besar mahasiswa jurusan kimia cukup sulit memahaminya apalagi dari buku-buku berbahasa asing. Berdasarkan itu maka buku ini dirancang sedemikian rupa sehingga mahasiswa mudah menangkap isinya dengan berbagai strategi, misalnya memberi analogi sederhana serta melengkapi konsep-konsep sulit dengan gambar-gambar dan contoh. Strategi ini didasarkan pada pengalaman kami membina mata kuliah ini sekitar 20 tahun sampai sekarang. Buku ini

sangat berguna tidak hanya oleh mahasiswa tetapi juga oleh guru , dosen atau peneliti yang perlu atau benminat mendalami materi ini

Dalam menyelesaikan buku ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada Budhi Oktavia, S.Si, M.Si, Ph.D, dosen Jurusan Kimia UNP yang bersedia mereview dan memberikan saran-saran positif untuk perbaikan buku ini. Juga tak lupa kami ucapan terima kasih kepada Drs. Syukri S., M,Pd dan Tim dosen Kimia Fisika Jurusan Kimia yang telah mengetik dan mengoreksi draf awal buku ini. Juga tak lupa terima kasih kepada beberapa mahasiswa yang telah ikut menolong mengetik beberapa bagian draf buku ini. Seterusnya ucapan terima kasih kepada staf dosen Jurusan Kimia yang telah memberikan input berharga untuk perbaikan buku ini, karena draf awal buku ini telah dipakai oleh penulis dan beberapa teman dan mahasiswa sebagai bahan ajar. Terakhir penulis juga mengucapkan terima kasih pada Rektor UNP beserta jajarannya yang telah berinisiatif mendanai penulisan buku ini.

Kami menyadari bahwa buku ini masih jauh dari kesempurnaan, maka itu sangat diharapkan saran dan kritikan yang membangun agar buku makin bermutu dan dapat meningkatkan pemahaman setiap yang mempelajari bidang ini. Juga tak lupa kami mengucapkan terima kasih pada beberapa pihak yang membantu selesai dan terbitnya buku ini baik yang mengedit dan mengetik sampai jadi buku in.

Dr. Hardeli M.Si

DAFTAR ISI

Kata Pengantar	i
Daftar Isi	ii
Daftar Tabel	vi
Daftar Gambar	vii
Bab 1 SISTEM HOMOGEN SATU KOMPONEN	
1.1 Pendahuluan	1
1.2 Diferensial Parsial Persamaan Persamaan Gas	4
1.3 Konstanta Zat	7
1.4 Perubahan U, H, S dan G.....	15
1.5 Fugasitas	25
Pertanyaan dan Latihan	29
Bab 2 SISTEM HETEROGEN SATU KOMPONEN	
2.1 Keseimbangan Fasa Satu Komponen	31
2.2 Diagram Fasa Zat Murni.....	33
2.3 Persamaan Calusius - Clayperon.....	42
2.4 Transisi Fasa Orde Dua.....	46
Pertanyaan dan Latihan	49
Bab 3 SISTEM HOMOGEN MULTI KOMPONEN	
3.1 Konsentrasi Larutan.....	52
3.2 Nilai Parsial Molar.....	54
3.3 Penentuan Nilai Parsial Molar.....	60
3.4 Larutan Ideal.....	65
3.5 Larutan Tak Ideal	75
Pertanyaan dan Latihan	86
Bab 4 SISTEM HETEROGEN MULTI KOMPONEN	
4.1 Aturan Fasa.....	92
4.2 Keseimbangan Cair-Uap dan Cairan yang Saling Melarutkan.....	97
	iii

4.3 Kesetimbangan Dua Zat yang Cairannya Saling Larut Sebagian	111
4.4 Kesetimbangan Padat- Cair Dua Komponen.....	115
4.5 Kesetimbangan Heterogen Tiga Komponen.....	128
Pertanyaan dan Latihan	134

Bab 5 ZAT PADAT DAN GAS DALAM CAIRAN

5.1 Penurunan Tekanan Uap Larutan.....	138
5.2 Kenaikan Titik Didih Larutan.....	140
5.3 Penurunan Titik Beku Larutan	145
5.4 Tekanan Osmotik	147
5.5 Kelarutan Gas dalam Cairan.....	151
Pertanyaan dan Latihan	152
Daftar Pustaka	154
Indeks	155

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1. Kapasitas kalor molar beberapa zat.....	9
Tabel 1.2 Harga α dan β beberapa zat	11
Tabel 1.3 Koefisien Joule – Thomson Nitrogen	14
Tabel 1.4. Suhu inversi (T_1) dan μ_{JT} beberapa gas	15
Tabel 1.5 Bentuk-bentuk Diferensial Parsial U, H, S dan G.....	18
Tabel 1.6 Fugasitas gas N_2 pada $273^\circ K$	26
Tabel 1.7 Nilai ϕ dan f H_2 , NH_3 dan CO_2 pada beberapa tekanan	28
Tabel 2.1 Kesetimbangan fasa satu komponen.....	31
Tabel 2.2 Tekanan uap beberapa zat pada berbagai suhu.....	45
Tabel 2.3 Entropi penguapan beberapa zat pada titik didih normalnya.....	48
Tabel 3.1 Nilai koefisien fugasitas gas N_2 dan CO_2 dalam beberapa tekanan.....	76
Tabel 3.2 tekanan uap aseton (A) dan tekanan uap total (P) larutan aseton-kloroform pada $35^\circ C$	78
Tabel 4.1 Larutan cair yang bertipe minimum dan maksimum dengan titiknya masing-masing.....	111
Tabel 5.1 Tekanan uap beberapa zat pada tekanan 1 atm.....	140
Tabel 5.2 Nilai K_f dan T_f serta K_b dan T_b beberapa pelarut.....	144
Tabel 5.3 Tekanan osmotik sukrosa dalam air.....	149

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1. Keadaan partikel zat dalam wujud padat, cair dan gas.....	2
Gambar 1.2 Larutan gula dalam air.....	3
Gambar 1.3 Alat percobaan Joule yang telah dimodifikasi oleh Keyes-Sears.	12
Gambar 1.4 Percobaan Joule-Thomson.....	13
Gambar 1.5 Hubungan fugasitas dengan tekanan gas ideal dan gas nyata ...	29
Gambar 2.1 Kesetimbangan antara cairan dan uapnya.....	32
Gambar 2.2 Energi bebas padat, cair dan gas sebagai fungsi p dan T.....	34
Gambar 2.3 Tumpang tindih bidang energy bebas (a) cair-uap dan (b) padat-cair	35
Gambar 2.4 (a) Hubungan V-P-T, (b) Hubungan P-T, (c) Hubungan T-V, dan (d) Hubungan P-V zat murni.	36
Gambar 2.5 Diagram fasa air.....	36
Gambar 2.6 Diagram P-V iso- C_5H_{12} dan titik kritisnya.....	37
Gambar 2.7 Diagram fasa air pada tekanan tinggi.....	38
Gambar 2.8 Molekul air: (a) dalam wujud padat (teratur) dan (b) wujud cair (acak)...	39
Gambar 2.9 Diagram fasa CO_2	39
Gambar 2.10 Diagram fasa belerang.....	40
Gambar 10,11 Diagram fasa fosfor.....	41
Gambar 2.12 Kurva log P dengan $1/T$ beberapa cairan.....	43
Gambar 2.13 Kurva c_p dengan T beberapa zat.....	47
Gambar 2.14 Hubungan C_p dengan T untuk (a) transisi orde pertama,	

(b) transisi orde kedua dan (c) transisi lambda.....	47
Gambar 10.15 Kurva λ helium dimana C_p naik tak hingga.....	49
Gambar 3.1. Campuran cairan A dan B. Gambar 3.2 Grafik untuk menentukan volume parsial molar.	57
Gambar 3.2 Grafik untuk menentukan volume parsial molar.....	62
Gambar 3.3 Perubahan besaran termodinamika (a) dalam larutan ideal dan (b) larutan tak ideal (aseton-kloroform).	68
Gambar 3.4 Dalam larutan ideal, molekul zat terlarut hanya berinteraksi dengan molekul pelarut.....	70
Gambar 3.5 Pencampuran gas A dan B yang bersifat ideal.....	74
Gambar 3.6. Kestimbangan komponen larutan cair dengan uapnya.....	77
Gambar 3.7. Kurva γ dan x dalam larutan aseton kloroform pada 35°C... ..	79
Gambar 3.8 Daerah berlakunya hukum Raoult dan Hukum Henry.....	82
Gambar 4.1 Diagram fasa air.....	95
Gambar 4.2 Skema sistem yang mempunyai C komponen dan P fasa.....	96
Gambar 4.3. Kestimbangan zat cair murni dengan uapnya.	98
Gambar 4.4. Kestimbangan campuran dua cairan dengan uapnya masing-masing.....	98
Gambar 4.5 Isoteniskop statik untuk mengukur tekanan uap. I = isoteniskop, T = termometer dan M = manometer.....	99
Gambar 4.6 Tekanan uap parsial dan total campuran benzen-toluen garis lurus.	100
Gambar 4.7 Kurva cair-uap larutan ideal....	103
Gambar 4.8 (a) Sistem dijaga agar suhu konstan, (b) Titik-titik pada diagram	

fasa untuk P_{x_A} pada sistem... ..	104
Gambar 4.9 Kurva tekanan uap=fraksi mol campuran sikloheksana dan karbon tetraklorida pada suhu 40 °C.	105
Gambar 4.10 Kurva tekanan uap-fraksi mol (a) campuran metilal dan karbon disulfida, dan (b) campuran aseton dengan kloroform.....	106
Gambar 4.11 Diagram tekanan uap-fraksi mol ketiga tipe larutan.....	107
Gambar 4.12. Grafik tekanan-fraksi mol dan suhu-fraksi mol untuk ketiga tipe larutan	108
Gambar 4.13 Kurva destilasi larutan tipe I.....	108
Gambar 4.14 Skema kolom fraksinasi... ..	109
Gambar 4.15 Kurva destilasi larutan (a) tipe titik minimum, dan (b) tipe titik maksimum....	110
Gambar 4.16 Sistem air-anilin yang saling melarutkan pada berbagai suhu.	112
Gambar 4.17 Diagram komposisi – suhu campuran air trietilamina.....	113
Gambar 4.18 Diagram suhu-komposisi campuran air dan nikotin.. ..	114
Gambar 4.19 Kurva pendinginan sistem Bi-Cd.....	115
Gambar 4.20 Diagram fasa sistem Bi-Cd.....	116
Gambar 4.21 Diagram sistem eutektik sederhana.....	118
Gambar 4.22 Diagram fasa sistem $\text{NH}_4\text{CNS-KCNS}$	119
Gambar 4.23 Diagram fasa sistem d-carvoxim-l-carvoxim	120
Gambar 12.24 Diagram fasa sistem p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{ICl}$ -p $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	120
Gambar 4.25 Diagram fasa sistem $\text{HgI}_2\text{-AgI}$	121
Gambar 4.26 Diagram fasa larutan padat yang melarutkan sebagian dengan peritektik...	122
Gambar 4.27 Diagram fasa dengan titik cair yang kongruen.....	124

Gambar 4.28 Diagram fasa sistem $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$	125
Gambar 4.29 Diagram fasa sistem Al-Ca.....	126
Gambar 4.30 Diagram fasa sistem yang larut sebagian dalam cair.....	127
Gambar 4.31 Sistem Bi-Sn-Pb pada berbagai suhu.....	128
Gambar 4.32 Sistem tiga komponen pada suhu dan tekanan tetap.....	130
Gambar 4.33 Sistem tiga cairan bila sepasang dapat saling larut sebagian.....	131
Gambar 4.34 Kurva dua binodal dari dua cairan yang saling larut sebagian.....	133
Gambar 4.35 Sistem tiga komponen dengan dua cairan larut sebagian membentuk kurva bimodal.....	133
Gambar 4.36 (a) cairan saling larut dengan tiga kurva binodal,dan (b) tumpang tindih tiga kurva bimodal.....	134
Gambar 5.1 Diagram fasa pelarut murni dan larutan.....	141
Gambar 5.2 Masuknya molekul pelarut melalui selaput semi permeable.....	147
Gambar 5.3 Mengalirnya pelarut (air) dari pelarut murni ke larutan	148
Gambar 5.4 (a) Skema percobaan penentuan tekanan osmosis, dan (b) alat penentuan tekanan osmosis Barkeley dan Hartley. M = Selapur semipermeabel.....	149

Bab 1

SISTEM HOMOGEN SATU KOMPONEN

1.1 PENDAHULUAN

a. Sistem

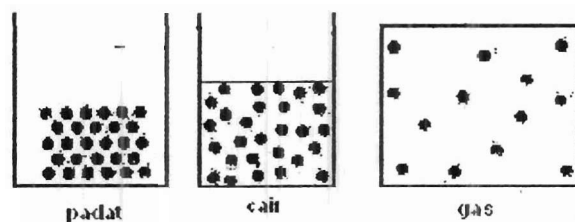
Sistem adalah bagian tertentu dunia yang menjadi pusat perhatian. Suatu sistem akan mengandung materi, seperti zat kimia dalam tabung reaksi, udara dalam pompa, bahan bakar dalam mesin dan larutan elektrolit dalam sel elektrokimia. Yang berada di luar sistem disebut *lingkungan*, yaitu bagian dunia yang dapat memberikan efek berarti terhadap sistem. Antara sistem dengan lingkungan terdapat bidang batas yang disebut *dinding*. Dinding yang dapat dilewati materi disebut *permiabel* dan yang tidak dapat disebut *impermiabel*. Disamping itu, ada dinding yang *semi permiabel*, yaitu dapat dilewati oleh materi tertentu dan tidak untuk yang lain. Dinding yang dapat dilewati kalor disebut *diatermal* dan yang tidak disebut *adiatermal*. Dinding yang tidak dapat diubah-ubah bentuknya disebut *rigit*, contohnya tabung gas yang terbuat dari logam, sedangkan dinding yang dapat berubah bentuk dan ukurannya disebut disebut *non rigit*, contohnya balon karet mainan anak-anak. Selain itu juga ada dinding yang dapat bergerak salah satu sisinya, contohnya pompa karena ada piston yang dapat ditekan atau ditarik.

Berdasarkan interaksi sistem dengan lingkungannya, sistem dapat dibagi atas : sistem terbuka, tertutup dan tersekat (terisolasi). *Sistem terbuka* adalah sistem yang dindingnya permiabel dan diatermal, sehingga dapat terjadi perpindahan materi dan kalor dengan lingkungannya. Contohnya memasak air dengan periuk tak mempunyai tutup, sehingga uap air dapat keluar. *Sistem tertutup* adalah sistem berdinding impermiabel dan diatermal, sehingga tidak terjadi perpindahan materi tetapi hanya perpindahan kalor dengan lingkungan,

contohnya gas dalam pompa diberi kalor dengan memanaskan dinding dari luar. Jika sistem *berdinding rigid*, impermiabel dan adiatermal akan menghasilkan *sistem terisolasi*, karena tidak terjadi perpindahan baik materi maupun kalor dengan lingkungan, contohnya air dalam termos. Air dalam termos dapat dianggap sebagai sistem terisolasi dalam waktu pendek, karena dalam waktu lama ternyata air itu menjadi dingin juga. Maka sesungguhnya tidak ada sistem yang 100 % terisolasi, kecuali alam semesta ini.

b Wujud dan Fasa

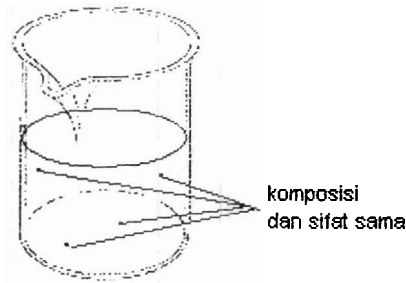
Suatu zat (unsur atau senyawa) dapat berada dalam tiga wujud, yaitu padat, cair dan gas. Adanya wujud adalah akibat daya tarik antar partikel materi (atom, molekul atau ion). Jika daya tarik itu sangat kuat akan berwujud padat, jika sedang berwujud cair dan jika lemah sekali zat akan berwujud gas (Gambar 1.1).



Gambar 1.1. Keadaan partikel zat dalam wujud padat, cair dan gas

Suatu sistem yang mengandung satu macam zat disebut zat murni dan jika lebih disebut campuran. Zat murni atau campuran dalam sistem dapat berwujud padat, cair atau gas.

Berdasarkan penyebaran partikel-partikelnya, sistem dibagi dua yaitu homogen dan heterogen. Sistem disebut homogen jika mempunyai satu fasa dan disebut heterogen bila ada dua fasa atau lebih. Yang disebut satu fasa adalah sistem yang komposisi dan sifat materi di semua lokasi sistem sama, contohnya larutan gula yaitu berwujud cair semuanya (Gambar 1,2), sedangkan contoh sistem heterogen adalah air kopi karena partikel-partikel kopi berwujud padat.



Gambar 1.2 Larutan gula dalam air

Walaupun wujud zat ada tiga tetapi fasanya dapat lebih dari tiga karena zat berwujud padat bisa mempunyai dua fasa atau lebih sebab zat ada yang mempunyai dua struktur kristal, contoh padatan belerang mempunyai struktur rhombis dan monoklin. Sehingga ada empat fasa belerang, yaitu gas, cair, padat rhombi dan padat monoklin.

Dalam keadaan setimbang, suatu sistem zat murni atau campuran dapat bersifat homogen (satu fasa) atau heterogen (multifasa).

c Komponen sistem

Berdasarkan jumlah komponen zat-nya, sistem ada monokomponen (zat murni) dan multi komponen. Berdasarkan fasa dan komponennya sistem dapat dikelompokkan sebagai berikut, yaitu yang akan dibahas dalam buku ini.

- 1 Sistem satu komponen satu fasa (zat murni)
- 2 Sistem satu komponen multifasa
- 3 Sistem dua komponen satu fasa (larutan)
- 4 Sistem multi komponen multi fasa
- 5 Sistem zat padat dalam zat cair.

1.2 DIFERENSIAL PARSIAL PERSAMAAN GAS

Suatu sistem gas tertutup selalu mempunyai tiga besaran yaitu volume, tekanan dan suhu. Perubahan satu atau dua besaran menimbulkan perubahan terhadap besaran lain. Karena itu, ketiganya mempunyai hubungan satu sama lain. Jika suatu variabel dijaga konstan, maka variabel kedua akan tergantung pada variabel yang ketiga. Sebagai contoh, jika P tetap maka hanya ada pengaruh perubahan suhu terhadap volume. Hal itu dalam matematis disebut diferensial parsial, yang dapat ditulis sebagai

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Contoh lain, jika T tetap, berarti kita melihat pengaruh perubahan tekanan terhadap volume. Jika V tetap, kita dapat melihat pengaruh perubahan tekanan terhadap suhu. Secara matematis keduanya dapat dinyatakan sebagai

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \text{ dan } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

Gas Ideal

Persamaan gas ideal hanya satu, yaitu $PV = nRT$, sedangkan gas nyata banyak diantaranya persamaan *van der Waals dan Berthelot*. Diferensial parsial persamaan ini adalah sebagai berikut

a Persamaan gas ideal untuk n mol adalah $PV = nRT$ dan untuk $n = 1$ maka $P\bar{V} = RT$.

Persamaan ini dapat diubah dan kemudian didapat diferensial parsialnya, yaitu sebagai berikut.

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} \text{ maka } \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \text{ atau } \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}}\right)_P = \frac{P}{R} \quad (1.1)$$

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \text{ maka } \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_T = -\frac{RT}{\bar{V}^2} \text{ atau } \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T = -\frac{\bar{V}^2}{2RT} \quad (1.2)$$

$$T = \frac{P\bar{V}}{R} \text{ maka } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\bar{V}} = \frac{\bar{V}}{R} \text{ atau } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = -\frac{R}{\bar{V}} \quad (1.3)$$

b Persamaan van der Waals

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}, \text{ maka } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = \frac{R}{\bar{V} - b} \quad (1.4)$$

c Persamaan Berthelot dapat diubah jadi

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

maka

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (1.5)$$

Persamaan (1.1) s/d (1.4) dapat dipakai untuk menghitung perubahan satu variabel terhadap variabel lain bila variabel ketiga konstan. Caranya dengan mengubah jadi bentuk diferensial dan kemudian mengintegalkan. Contoh untuk gas ideal, (1.1) dapat diubah jadi

$$d\bar{V} = \frac{R}{P} dT$$

Bila diintegalkan dari V_1 ke V_2 dan T_1 ke T_2 didapat

$$\int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} d\bar{V} = \frac{R}{P} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\bar{V}_2 - \bar{V}_1 = \frac{R}{P} (T_2 - T_1) \quad (1.6)$$

Persamaan (1.6) dapat digunakan untuk menghitung perubahan volume gas ideal dari satu suhu ke suhu lain.

Contoh 1.1

Gas ideal dinaikkan suhunya dari 25 °C dan tekanan 1 atm menjadi 100 °C (tekanan tetap 1 atm). Tentukan perubahan volume (ΔV) bila gas sebanyak

- 1 mol
- 3 mol

Jawab :

$$a. \quad \bar{V}_2 - \bar{V}_1 = \frac{R}{P}(T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{V} &= \frac{0,082}{1}(373 - 298) \text{ L} \\ &= 6,15 \text{ L (untuk 1 mol)} \end{aligned}$$

$$b. \quad \text{Untuk 3 mol} = 3 \times 6.15 \text{ L} = 18.45 \text{ L}$$

Contoh 1.2

2.2 g CO₂ (g) bersuhu 25 °C dinaikkan suhunya menjadi 75 °C. apabila suhu tetap (0.8 L), tentukan

- perubahan tekanan dengan persamaan van der Waals
- tekanan awal
- tekanan akhir

Jawab :

$$n = 2,2/44 = 0,05 \text{ mol}$$

$$\bar{V} = \frac{1,00}{0,05} \times 0,8 \text{ L} = 16 \text{ L}$$

- Persamaan 9.5 dapat diubah dan diintegalkan menjadi

$$\begin{aligned}\Delta P &= \frac{R}{V-b}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{0,082}{16 - 0,0427}(348 - 298) \\ &= 0,26 \text{ atm}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{b. } P_1 &= \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \\ &= \frac{0,05(0,082)(298)}{1,2 - 0,05(0,0427)} - \frac{0,05^2(3,59)}{1,2^2} \\ &= 1,01 \text{ atm}\end{aligned}$$

$$\text{c. } \Delta P = P_2 - P_1$$

$$\begin{aligned}P_2 &= P_1 + \Delta P = (1,01 + 0,26) \text{ atm} \\ &= 1,27 \text{ atm}\end{aligned}$$

1.3 KONSTANTA ZAT

Suatu zat tidak hanya mengalami perubahan volume, tekanan dan suhu tetapi juga dapat menerima/melepaskan kalor dan melakukan kerja sambil menghasilkan perubahan energi (U) dalam atau entalpin (ΔH)-ya. Jadi, ada kaitan antara V, P dan T terhadap q, U dan H sedangkan kaitan itu dapat didapat dari data percobaan laboratorium. Percobaan itu menghasilkan beberapa konstanta yang nilainya tertentu untuk setiap zat, yaitu sebagai berikut.

a. Kapasitas kalor molar

Kapasitas kalor molar (c) adalah kalor (q) yang diperlukan untuk menaikkan suhu satu mol zat satu derajat. Ada dua kapasitas kalor molar, yaitu pada tekanan tetap (c_p) dan pada volume tetap (c_v). Karena kalor pada tekanan tetap (q_p) = ΔH dan pada volume tetap (q_v) = ΔU , sehingga

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Persamaan ini dapat dipakai untuk menghitung pengaruh perubahan suhu terhadap ΔU (q_v) dan terhadap ΔH (q_p) dengan merubah masing-masingnya menjadi $dH = c_p dT$ dan $dU = c_v dT$. Hasil integrasinya adalah

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad \text{dan} \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

Integral yang pertama untuk n mol zat adalah:

$$\Delta H = n c_p (T_2 - T_1) \quad (1.7)$$

Karena $c_p - c_v = R$, maka

$$\Delta U = n c_v (T_2 - T_1) = n (c_p - R) (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = n c_p (T_2 - T_1) - nR (T_2 - T_1) \quad (1.8)$$

Hasil percobaan didapat nilai c_p beberapa zat dapat dilihat pada Tabel 1.1.

Contoh 1.3

Hitunglah kalor yang menyertai perubahan 40 gram $\text{SO}_3(\text{gas})$ pada tekanan tetap dari:

- suhu 25°C sampai 75°C
- suhu 100°C sampai 40°C .

Jawab

$$\text{a } 40 \text{ gram } \text{SO}_3 = 40/80 \text{ mol} = 0,5 \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= n c_p (T_2 - T_1) \\ &= 0,5 \times 50,67 (325 - 298) \text{ kJ} \\ &= 633,375 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b } \Delta H &= n c_p (T_2 - T_1) \\ &= 0,5 \times 50,67 (313 - 373) \text{ kJ} \\ &= - 1520,1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Tabel I.1. Kapasitas kalor molar beberapa zat

Zat	c_p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	Zat	c_p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
O ₂ (g)	29,36	O ₃ (g)	39,2
H ₂ (g)	28,82	H ₂ O (l)	75,29
H ₂ O (g)	33,58	F ₂ (g)	31,3
HF (g)	29,13	Cl ₂ (g)	33,91
HCl (g)	29,12	NaCl (s)	49,71
Br ₂ (l)	75,69	Br ₂ (g)	36,02
HBr (g)	29,14	I ₂ (s)	54,44
I ₂ (g)	36,90	HI (g)	29,16
S (s)	22,64	SO ₂ (g)	39,87
SO ₃ (g)	50,67	H ₂ S (g)	34,23
H ₂ SO ₄ (l)	136,91	N ₂ (g)	29,13
NO (g)	29,84	NO ₂	37,20
NH ₃ (g)	35,06	C (s)	8,53
CO (g)	29,12	CO ₂ (g)	37,11
CH ₄ (g)	35,34	C ₂ H ₂ (g)	43,93
C ₂ H ₄ (g)	43,56	C ₂ H ₆ (g)	52,64
CH ₃ CO ₂ H (l)	124,3	CH ₃ OH (l)	81,6
C ₂ H ₅ OH (l)	111,46	PbSO ₄ (s)	103,21
Al ₂ O ₃ (s)	79,4	Hg (l)	27,98
Cu (s)	24,44	Ag (s)	25,35
CaO (s)	42,80	CaCO ₃ (s)	81,88

Contoh 1.4

Hitunglah kalor yang menyertai perubahan 6,8 gram NH₃ (gas) pada volume tetap dari:

- a suhu 30°C sampai 90° C
- b suhu 100° C sampai 20° C.

Jawab

$$40 \text{ gram NH}_3 = 6,8/17 \text{ mol} = 0,4 \text{ mol}$$

$$c_v = c_p - R = 35,06 - 8,314 = 26,746$$

$$\begin{aligned} \text{a } \Delta H &= n c_p (T_2 - T_1) \\ &= 0,4 \times 35,06 (364 - 303) \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$= 635,94 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \text{b } \Delta H &= n c_p (T_2 - T_1) \\ &= 0,4 \times 26,46 (293 - 373) \text{ kJ} \\ &= - 846,72 \text{ kJ} \end{aligned}$$

b Koefisien muai dan kompresibilitas

Suatu zat cair atau padat dipanaskan di udara terbuka berarti pada tekanan luar yang tetap, sedangkan suhu dan volumenya berubah. Perbandingan perubahan volume dengan suhu setiap satuan volume disebut *koefisien ekspansi termal isobarik* atau *koefisien muai* (α).

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.9)$$

Nilai α bertanda positif karena volume bertambah dengan kenaikan suhu.

Kemudian jika zat cair atau padatan ditekan (dikompres) akan memperkecil volume. Perbandingan perkecilan volume dengan tekanan yang diberikan pada suhu tetap tiap satuan volume disebut *koefisien kompresibilitas* (β).

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.10)$$

Nilai β bertanda negatif karena volume gas akan berkurang bila tekanan ditambah.

Nilai α dan β beberapa zat air dan padat dapat ditentukan dari percobaan yaitu yang tercantum pada Tabel 1.2. Table 2.1 menunjukkan bahwa nilai α dan β relatif kecil. Artinya zat cair dan padat sangat sulit diekspansi dengan memanaskan dan dikompresi dengan tekanan.

Persamaan (1.11) dapat dipakai untuk menentukan pengaruh perubahan suhu terhadap volume atau sebaliknya. Untuk volume satu liter, (9.10) menjadi $dV = \alpha dT$. Integasi dari T_1 ke T_2 dan V_1 ke V_2 adalah

Table 1.2 Harga α dan β beberapa zat

Zat	$10^{-4} \alpha / K^{-1}$	β / atm^{-1}
H ₂ O (l)	$2,10 \times 10^{-4}$	$4,96 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₆ (l)	$12,40 \times 10^{-3}$	$9,05 \times 10^{-5}$
CH ₃ CH ₂ OH (l)	$1,12 \times 10^{-3}$	$7,68 \times 10^{-5}$
CCl ₄ (l)	$1,24 \times 10^{-3}$	$9,05 \times 10^{-5}$
Hg (l)	$1,82 \times 10^{-4}$	$3,87 \times 10^{-5}$
Intan (C) (s)	$0,03 \times 10^{-4}$	$0,187 \times 10^{-5}$
Pb (s)	$0,861 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-5}$
Cu (s)	$0,501 \times 10^{-4}$	$0,735 \times 10^{-6}$
Fe (s)	$0,354 \times 10^{-4}$	$0,597 \times 10^{-6}$

$$\Delta V = \alpha (T_2 - T_1) \quad (9.11)$$

dengan ΔV = pertambahan volume tiap liter. Dengan cara yang mirip (9.11) dapat diubah jadi

$$\Delta V = -\beta (P_2 - P_1) \quad (9.12)$$

Contoh 1.5

2 L benzene (C₆H₆) bersuhu 25 °C (terdapat dalam bejana terbuka/tabung)

- Tentukan volumenya bila suhu dinaikkan sampai 50°C
- Tentukan volumenya bila diberi tekanan 5 atm dari atas.

Jawab :

$$\begin{aligned}
 \text{a. } \Delta \bar{V} &= \alpha (T_2 - T_1) \\
 &= 1,24 \times 10^{-3} (323 - 298) \\
 &= 0,062 \text{ L} \\
 \Delta V &= 2 \Delta \bar{V} = 2 \times 0,062 \text{ L} = 0,124 \text{ L} \\
 V_2 &= V_1 + \Delta V = (2 + 0,124) \text{ L} = 2,124 \text{ L} \\
 \text{b. } \Delta \bar{V} &= \beta (T_2 - T_1) \\
 &= -9,05 \times 10^{-5} (5-1) \\
 &= -0,00036 \text{ L}
 \end{aligned}$$

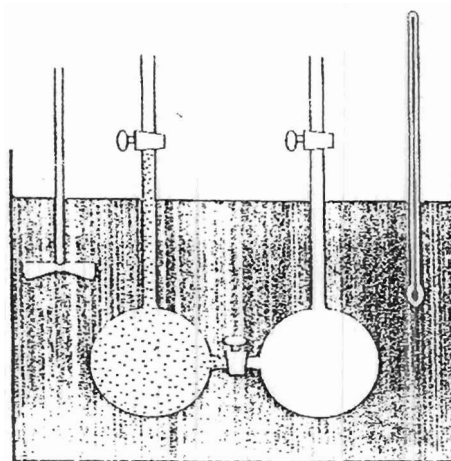
$$\Delta V = 2 \Delta V = 2 \times 0,00036 \text{ L} = 1,00072 \text{ L}$$

$$V_2 = V_1 + \Delta V = (2 - 0,00072) \text{ L}$$

$$= 1,99928 \text{ L}$$

c Koefisien Joule dan Joule-Thomson

Suatu gas apabila diekspansi ke ruang hampa (vakum) secara adiabatik terjadi perubahan suhu dan volume sedangkan energi dalamnya tetap. Dua bejana A dan B yang dihubungkan dengan pipa yang tertutup. Tabung A berisi gas dan B adalah vakum. Percobaan dilakukan dalam



Gambar 1.3 Alat percobaan Joule yang telah dimodifikasi oleh Keyes-Sears.

penangas air (ruang tersekat) agar tidak ada kalor yang masuk atau keluar. Kemudian kran dibuka sehingga gas mengalir dari A ke ruang vakum B. Akhirnya tekanan dalam kedua bejana sama, dan suhu pada A ternyata tidak berubah atau konstan. Percobaan ini menunjukkan bahwa proses di atas adalah adiabatik ($dq = 0$) dan tidak ada kerja ($dw = 0$). Karena menurut hukum 1 termodinamika $dU = dq - dw$, maka dalam proses ini $dU = 0$. Artinya dalam proses ini tidak terjadi perubahan energi dalam (dU) dan suhu. Dengan demikian, dalam ekspansi gas ideal ke ruang hampa tidak merubah energi dalam dan suhu,

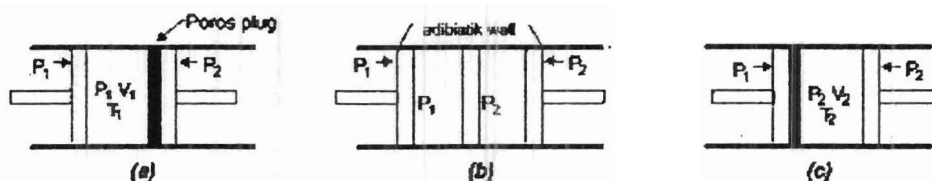
atau $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ (gas ideal)

Perbandingan perubahan volume terhadap perubahan suhunya adalah konstanta yang disebut *koefisien joule* (μ_J).

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \tag{1.13}$$

Walaupun untuk gas ideal $\mu_J = 0$, tetapi untuk gas nyata akan mempunyai nilai yang amat kecil. Oleh sebab itu nilai μ_J ini tidak berhasil ditentukan sehingga tidak dapat digunakan dalam perhitungan. Sebagai gantinya adalah koefisien Joule-Thomson (μ_{JT}).

Pada 1853 Joule dan Thomson melakukan percobaan dengan sebuah pompa yang mempunyai dua piston dengan tekanan luar masing-masing P_1 dan P_2 (Gambar 1.2). Pada mulanya sumbat berpori menempel pada piston kanan dan sistem bertekanan P_1 , volume V_1 dan suhu T_1 (Gambar 1.2a). Karena $P_1 > P_2$ maka gas akan masuk melalui pori-pori sumbat sedikit demi sedikit. Akibatnya sumbat bergerak perlahan-lahan ke kiri dan akhirnya menempel pada



Gambar 1.4 Percobaan Joule-Thomson

piston kanan (Gambar 1.2c). Sistem akhirnya bertekanan P_2 , volume v_2 dan suhu T_2 . Percobaan dilakukan dalam dinding yang adiabatik sehingga $q = 0$. Jadi dalam percobaan Joule-Thomson dapat diukur perubahan suhu (dari T_1 ke T_2) dan volume (dari V_1 ke V_2) pada entalpi tetap. Nilai perbandingan itu adalah suatu konstanta yang disebut *koefisien Joule-Thomson* (μ_{JT}).

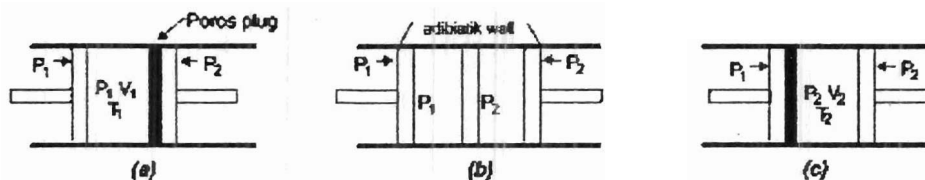
atau
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (\text{gas ideal})$$

Perbandingan perubahan volume terhadap perubahan suhunya adalah konstanta yang disebut *koefisien joule* (μ_j).

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \quad (1.13)$$

Walaupun untuk gas ideal $\mu_J = 0$, tetapi untuk gas nyata akan mempunyai nilai yang amat kecil. Oleh sebab itu nilai μ_j ini tidak berhasil ditentukan sehingga tidak dapat digunakan dalam perhitungan. Sebagai gantinya adalah koefisien Joule-Thomson (μ_{JT}).

Pada 1853 Joule dan Thomson melakukan percobaan dengan sebuah pompa yang mempunyai dua piston dengan tekanan luar masing-masing P_1 dan P_2 (Gambar 1.2). Pada mulanya sumbat berpori menempel pada piston kanan dan sistem bertekanan P_1 , volume V_1 dan suhu T_1 (Gambar 1.2a). Karena $P_1 > P_2$ maka gas akan masuk melalui pori-pori sumbat sedikit demi sedikit. Akibatnya sumbat bergerak perlahan-lahan ke kiri dan akhirnya menempel pada



Gambar 1.4 Percobaan Joule-Thomson

piston kanan (Gambar 1.2c). Sistem akhirnya bertekanan P_2 , volume v_2 dan suhu T_2 . Percobaan dilakukan dalam dinding yang adiabatik sehingga $q = 0$. Jadi dalam percobaan Joule-Thomson dapat diukur perubahan suhu (dari T_1 ke T_2) dan volume (dari V_1 ke V_2) pada entalpi tetap. Nilai perbandingan itu adalah suatu konstanta yang disebut *koefisien Joule-Thomson* (μ_{JT}).

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (1.14)$$

Persamaan ini menunjukkan bahwa nilai μ_{JT} bergantung pada suhu (T) dan tekanan seperti tercantum pada Tabel 1.3. Dari angka-angka itu ternyata dari atas ke bawah pada suhu konstan, nilai μ_{JT} menurun dengan kenaikan tekanan. Kemudian, dari kiri ke kanan, yaitu pada tekanan konstan, nilai μ_{JT} menurun dengan kenaikan suhu.

Kemudian pada tabel tampak bahwa nilai μ_{JT} dapat positif, nol dan negatif. Bila nilai itu positif, berarti suhu gas turun saat gas diekspansi dan hal ini dapat di pakai untuk mencairkan gas. Jika μ_{JT} negatif, berarti suhu naik saat ekspansi karena adanya efek panas pada saat itu. Pada saat $\mu_{JT} = 0$ tidak terjadi perubahan suhu dalam ekspansi dan pada saat itu disebut *titik inverse*.

Tabel 1.3 Koefisien Joule – Thomson Nitrogen

P (atm)	μ_{JT}					
	-150°C	-100°C	0°C	100°C	200°C	300°C
1	1.266	0.6490	0.2656	0.1292	0.0558	0.0140
20	1.125	0.5958	0.2494	0.1173	0.0472	0.0096
33.5	0.1704	0.5494	0.2377	0.1100	0.0430	0.0050
60	0.0601	0.4506	0.2088	0.0975	0.0372	-0.0013
100	0.0202	0.2754	0.1679	0.0768	0.0262	-0.0075
140	-0.0056	0.1373	0.1316	0.0582	0.0168	-0.0129
180	-0.0211	0.0765	0.1015	0.0462	0.0094	-0.0160
200	-0.0284	0.0087	0.0891	0.0419	0.0070	-0.0171

Titik inversi terjadi pada suhu dan tekanan tertentu. Contohnya gas nitrogen pada suhu 150 °C dan tekanan 143 atm. Kebanyakan suhu inversi gas berada di atas suhu kamar (25 °C), maka pada umumnya suhu turun bila di ekspansi (Tabel 1.4) Oleh karena itu nilai μ_{JT} berguna dalam pencairan gas dengan cara ekspansi.

Persamaan (1.14) dapat dipakai untuk menentukan perubahan suhu terhadap tekanan, atau sebaliknya pada proses adiabatik, yaitu dengan merubahnya menjadi $dT = \mu_{JT} dP$ dan diintegrasikan menghasilkan

Tabel 1.4. Suhu inversi (T_i) dan μ_{JT} beberapa gas

Gas	Suhu inversi (K)	μ_{JT} (K atm ⁻¹)
He	4	-0.06
N ₂	621	0.25
CO ₂	1500	1.11 pada 300 K
O ₂	764	0.31
H ₂ O	603	0.189 pada 323 K

$$\Delta T = \mu_{JT} (P_2 - P_1) \quad (1.15)$$

Contohnya, perubahan suhu gas N₂ akibat kenaikan tekanan dari 1 atm sampai 3 atm adalah

$$\Delta T = 0.25 (3 - 1) \text{ K} = 0.5 \text{ K}$$

1.4 PERUBAHAN U, H, S DAN G

Dari pembahasan terdahulu dapat disimpulkan bahwa dalam suatu system terdapat beberapa kelompok besaran, yaitu sebagai berikut

1. Variable yang dapat diukur langsung, yaitu V, P dan T
2. Konstanta yang telah diukur dan diketahui nilainya, yaitu c_p , c_v , α , β , dan μ_{JT} .
3. Faktor termodinamika yang tidak dapat diukur langsung tetapi dapat dihitung, yaitu U, H, S, A dan G.

Di samping itu juga telah diketahui hubungan-hubungan antara besaran-besaran tersebut, yaitu sebagai berikut :

1. Dari persamaan gas tersebut dapat ditentukan diferensial parsilnya. Untuk gas ideal :

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T = -\frac{\bar{V}^2}{2RT} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = -\frac{R}{\bar{V}} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}} \right)_P = -\frac{P}{R}$$

2. Konstanta, yakni

$$\left. \begin{aligned} \bar{C}_p &= \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p & \bar{C}_v &= \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p & \beta &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T & \mu_{JT} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_H \end{aligned} \right\} \quad (1.16)$$

3. Persamaan Gibbs

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dA &= -SdT - PdV \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned} \right\} \quad (1.17)$$

4. Hubungan Resiproritas Euler

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v &= T & \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s &= -P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p &= T & \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_s &= V \\ \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v &= -S & \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T &= -P \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p &= -S & \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T &= V \end{aligned} \right\} \quad (1.18)$$

5. Hubungan Maxwell

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_v \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s &= -\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= -\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \right\} \quad (1.19)$$

6. Jika kalor mengalir ke zat secara reversible maka kalor sebesar dq_x menaikkan suhu zat sebesar dT , tentu kapasitas kalor $C_x = dq_x/dT$. Notasi x adalah untuk P atau V . Menurut (6.19) $dq_{rev} = TdS$ sehingga $C_x = TdS/dT$, maka pada P dan V tetap didapat

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{dan} \quad c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (1.20)$$

Dari keenam macam hubungan di atas kita dapat menentukan pengaruh perubahan P , V dan T terhadap perubahan U , H , S dan G system. Kita harus menurunkan persamaan-persamaan sehingga didapat rumus yang menunjukkan nilai ΔU , ΔH , ΔS atau ΔG terhadap P , V , T , c_p , c_v , α , β dan μ_{JT} . Akhirnya kita dapat menghitung nilai ΔU , ΔH , ΔS atau ΔG melalui diferensial masing-masing (Tabel 1.5). Tidak semua diferensial tersebut dapat diselesaikan sehingga menghasilkan rumus yang kita inginkan. Yang dapat diselesaikan adalah sebagai berikut.

a. Perubahan Energi Dalam (ΔE)

1) Pengaruh Volume terhadap Suhu Tetap $(\partial U / \partial V)_T$

Karena $dU = TdS - PdV$, maka pada suhu tetap $dU_T = TdS - PdV_T$. Jika dibagi dengan dV_T didapat

$$\frac{dU_T}{dV_T} = T \frac{dS_T}{dV_T} - P$$

Karena dU_T/dV_T adalah turunan parsial dari $(dU/dV)_T$, maka

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Menurut hubungan Maxwell, $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$, maka

$$\dots \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad (1.21)$$

Persamaan (1.21) dapat dipakai untuk menentukan ΔU gas, cair atau padat.

Table 1.5 Bentuk-bentuk Diferensial Parsial U, H, S dan G

	Volume- suhu		Volume-tekanan		Tekanan-suhu	
U	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$	$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$	$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$
H	$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$
S	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$
G	$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_P$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$

Untuk Gas

Nilai $(\partial P/\partial T)_V$ dapat diselesaikan untuk gas baik yang ideal ataupun tidak. Jika gas ideal, menurut (1.1) $(\partial P/\partial T)_V = R/V$, sehingga (1.21) menjadi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V-b} - P = P - P = 0$$

Jika gas nyata, misalnya sesuai persamaan van derWaals, maka $(\partial P/\partial T)_V = R/(V-b) - a/V^2$.

Sehingga (1.21) menjadi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V-b} - \frac{aT}{V^2} - P$$

Bila diintegalkan menjadi

$$\Delta \bar{U} = RT \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}-b} - aTR \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}^2} - P \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} d\bar{V}$$

$$\Delta \bar{U} = RT \ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b} + \frac{1}{2} aT \left(\frac{1}{\bar{V}_2} - \frac{1}{\bar{V}_1} \right) - P(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \tag{1.22}$$

Contoh 1.4

5 mol O_2 berekspansi dari volume 20 L menjadi 60 L dengan tekanan tetap dan suhu $100^\circ C$ yang tetap. Tentukan ΔU !

Jawab :

Dari Table 2.6 untuk O_2 : $a = 1.36$ dan $b = 0.0318$. Dengan menggunakan persamaan van der Waals didapat $P = 7.623$ atm

$$\bar{V}_1 = 20 \text{ L} / 5 = 4 \text{ L} \text{ dan } \bar{V}_2 = 60 \text{ L} / 5 = 12 \text{ L}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{U} &= RT \ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b} + \frac{1}{2} a T \left(\frac{1}{\bar{V}_2} - \frac{1}{\bar{V}_1} \right) - P (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \\ &= 0,082(373) \ln \frac{12 - 0,0318}{4 - 0,0318} + \frac{1}{2} (1,36) \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{4} \right) - 7,623(12 - 4) \\ &= 91,288 \text{ L atm} = -9,250 \text{ kJ} \\ \Delta \bar{U} &= n \Delta \bar{U} = 5(-9,250 \text{ kJ}) \\ &= -46,25 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Untuk zat cair dan padat

Secara matematis (aturan siklik), $(\partial P / \partial T)_V$ dalam dapat diubah jadi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T}$$

Menurut (1.22): $(\partial P / \partial T)_P = \alpha V$ dan $(\partial V / \partial P)_T = -\beta V$, maka

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha V}{-\beta V} = \frac{\alpha}{\beta}$$

Akhirnya (1.22) menjadi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha T}{\beta} - P$$

Persamaan ini dapat diubah jadi

$$dU = \frac{\alpha T}{\beta} dV - P dV$$

Hasil integralnya adalah

$$\Delta U = \frac{\alpha T}{\beta} (V_2 - V_1) - P(V_2 - V_1) \quad (1.23)$$

Contoh 1.5

Sejumlah CCl_4 berubah volumenya dari 2 L jadi 2,2 L dengan tekanan 1 atm dan suhu 25°C .

Jawab :

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{\alpha T}{\beta} (V_2 - V_1) - P(V_2 - V_1) \\ &= \frac{1,24 \times 10^{-3} (298)}{9,05 \times 10^{-5}} (2,2 - 2) - 1 (2,2 - 2) \\ &= 816,4 \text{ 1 atm/K} \end{aligned}$$

Pengaruh suhu pada volume tetap: $(\partial U / \partial T)_V$

Kita telah bahas bahwa $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = c_v$ Persamaan ini dapat diubah jadi $dU = c_v dT$ dan diintegral jadi $\Delta U = c_v (T_2 - T_1)$ dan ini dapat dipakai untuk menentukan ΔU

b. Perubahan Entalpi (ΔH)

Pengaruh suhu pada tekanan tetap : $(\partial H / \partial T)_P$

Kita telah bahas bahwa $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_p$ Persamaan ini dapat diubah jadi $dH = c_p dT$ dan diintegral jadi $\Delta H = c_p (T_2 - T_1)$ dan ini dapat dipakai untuk menentukan ΔH .

Pengaruh tekanan pada suhu tetap : $(\partial H / \partial P)_T$

Menurut persamaan Gibbs, $dH = TdS + VdP$ dan bila dibagi dengan dP , didapat

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

Menurut hubungan Maxwell: $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$, maka

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (1.24)$$

Untuk gas

Bila gas bersifat ideal, $(\partial \bar{V} / \partial T)_P = R/P$ sehingga (1.24) menjadi

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T = -T \frac{R}{P} + \bar{V} = -V + V = 0 \quad (1.25)$$

Bila gas nyata (misalnya van der Waals) maka $(\partial V / \partial T)_P$ menjadi lebih rumit dan tidak dibahas disini.

Untuk zat cair dan padat

Menurut hubungan Maxwell : $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$ dan menurut (1.16):

$-(\partial V / \partial T)_P = -\alpha V$, maka (1.24) menjadi

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -TV\alpha + V \quad (1.26)$$

Hasil integralnya adalah

$$\Delta H = -TV\alpha (P_2 - P_1) + V(P_2 - P_1) \quad (1.27)$$

Contoh 1.6

Sejumlah Pb pada suhu 25 °C dan volume 600 mL dikompres dari tekanan 1 atm sampai 5 atm. Tentukan ΔH

Jawab :

Dari Tabel 9.1 : $\alpha = 0,861 \times 10^{-4}$

$$\begin{aligned} \Delta H &= -TV\alpha (P_2 - P_1) + V(P_2 - P_1) \\ &= -298(0,6)(0,861 \times 10^{-4})(5-1) + 0,6(5-1) \\ &= (-0,062 + 2,4) \text{ L atm} \end{aligned}$$

$$= - 249,5 \text{ J}$$

d. Perubahan Entropi (ΔS)

Pengaruh suhu pada tekanan tetap : $(\partial S/\partial T)_P$

Menurut (1.20) : $(\partial S/\partial T)_P = c_p/T$ dan integralnya untuk n mol adalah

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} \quad (1.28)$$

Persamaan ini dapat dipakai untuk menghitung ΔS .

Pengaruh tekanan pada suhu tetap : $(\partial S/\partial P)_T$

Menurut hubungan Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.29)$$

Untuk gas

Nilai $(\partial V/\partial T)_P$ dapat dicari dari persamaan gas. Jika gas ideal $(\partial V/\partial T)_P = R/P$ sehingga

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \frac{R}{P}$$

Integralnya adalah

$$\Delta S = - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{gas ideal}) \quad (1.30)$$

Karena $P_2/P_1 = V_2/V_1$, maka (1.29) dipakai untuk menentukan ΔS untuk gas ideal. Untuk gas nyata, nilai $(\partial V/\partial T)_P$ sulit dipecahkan sehingga tidak dibahas.

Untuk zat cair dan padat

Karena $(\partial V/\partial T)_P = \alpha V$, maka (1.28) menjadi

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha V$$

Hasil integralnya :

$$\Delta S = -\alpha V (P_2 - P_1) \quad (1.31)$$

Contoh 9.7

Hitunglah ΔS untuk contoh 9.6

Jawab :

$$\begin{aligned} \Delta S &= -\alpha V (P_2 - P_1) \\ &= -(0,861) (0,6) (5 - 1) \text{ L atm} \\ &= -209,37 \text{ J} \end{aligned}$$

d. Perubahan (ΔG)

Pengaruh suhu pada tekanan tetap ($\partial G/\partial T$)_P

Menurut persamaan Euler :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1.32)$$

Karena nilai mutlak S tidak dapat diukur maka (1.32) tidak mempunyai arti fisik dalam termodinamika, sehingga ΔG tidak dapat dihitung.

Pengaruh tekanan pada suhu tetap : ($\partial G/\partial P$)_T

Menurut persamaan Euler :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Integralnya adalah :

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V \, dP \quad (1.33)$$

Jika gas bersifat ideal, maka $\bar{V} = RT/P$, sehingga (1.33) menjadi

$$\Delta\bar{G} = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1.34)$$

atau

$$\bar{G}_2 - \bar{G}_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1.35)$$

dengan \bar{G}_1 dan \bar{G}_2 adalah energi bebas molar keadaan awal dan keadaan akhir. Persamaan (1.34) dapat dipakai untuk menentukan ΔG gas ideal.

Contoh 1.10

Bila 2 mol gas ideal berubah tekanannya dari 1 atm menjadi 1,5 atm pada suhu tetap 25 °C, tentukan perubahan energi bebasnya.

Jawab

$$\begin{aligned} \Delta G &= n \Delta\bar{G} = nRT \ln (P_2/P_1) \\ &= 2 (0,082) (298) \ln (1,5/1,0) = 19,8 \text{ L atm} \\ &= 2,008 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

Bila angka-angka pada G dan P dalam (1.35) dihilangkan. maka didapat persamaan :

$$\bar{G} = RT \ln P \quad (\text{gas ideal}) \quad (1.36)$$

Pada keadaan standar $P = 1$ atm dan $G = G^0$, sehingga (1.36) dapat dijadikan

$$\begin{aligned} G - G^0 &= RT \ln \frac{P}{1} \\ G &= G^0 + RT \ln P \end{aligned} \quad (1.37)$$

Jika gas tidak ideal, maka (1.37) tidak mudah disederhanakan untuk menghitung ΔG karena hubungan antara V dan P yang tidak sederhana gas ideal. Hubungan itu bergantung pada persamaan gas nyata yang sesuai, apakah van der Waals, Berthelot dan sebagainya. Di sisi

lain nilai ΔG gas nyata sangat diperlukan, tidak seperti ΔU , ΔH dan ΔS yang tidak begitu diperlukan sehingga tidak dibahas. Sebagai jalan keluarnya, ΔG gas nyata ditentukan dengan menggunakan konsep fugasitas, seperti berikut ini.

1.5 FUGASITAS

Agar mudah dan mirip dengan (1.36), Lewis (tahun 1901) menyatakan bahwa untuk gas nyata harus dipakai suatu besaran yang disebut *fugasitas* (f), pengganti tekanan (P), sehingga berlaku:

$$d\bar{G} = RT d \ln f \quad (1.38)$$

Bila diintegrasikan

$$\bar{G} = RT \ln f + B$$

dengan $B =$ konstanta untuk suatu gas nyatadan bergantung pada suhu. Karena nilai absolut \bar{G} tidak dapat dihitung, maka B juga tidak diketahui. Akan tetapi perubahan energi bebas dari tekanan P_1 ke P_2 secara isotermik adalah

$$\bar{G}_2 - \bar{G}_1 = (RT \ln f_2 + B) - (RT \ln f_1 + B)$$

$$\bar{G}_2 - \bar{G}_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (\text{gas nyata}) \quad (1.39)$$

Masalah dalam ((1.39) ini adalah dalam menentukan nilai f . Tetapi yang diperlukan dalam persamaan ini bukan nilai mutlak f , melainkan hanya nilai perbandingannya. Oleh sebab itu, maka harus dibuat *suatu perjanjian* nilai f sebagai standar, yaitu:

$$\bar{G}^0 = RT \ln f^0 + B \quad (1.40)$$

dengan $\bar{G}^0 =$ energi bebas molar pada keadaan standar.

Berdasarkan perjanjian ini dapat ditentukan nilai energi bebas relatif suatu gas:

$$\bar{G} - \bar{G}^0 = (RT \ln f + B) - (RT \ln f^0 + B)$$

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln \left(\frac{f}{f^0} \right) \quad (1.41)$$

dengan f = fugasitas gas pada tekanan P dan f^0 = fugasitas gas pada keadaan standar. Karena keadaan standar 1 atm, maka

$$\frac{f}{f^0} = \frac{f}{1} = f \quad (1.42)$$

Substitusi (1.41) dan (1.42) menghasilkan

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln f \quad (1.43)$$

Dalam percobaan yang dapat diukur adalah P , bukan f , maka harus dicari hubungan f dengan P . Hubungan itu dilihat pada (1.42) dan (1.43). Jika gas bersifat ideal maka $f = P$. Dengan kata lain, $f = P$ bila P mendekati nol.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (1.44)$$

Hal ini terlihat dalam Tabel 1.6.

Tabel 1.6 Fugasitas gas N_2 pada 273 °K

P / atm	f / P	P / atm	f / P
1	0.9995	300	1.005
10	0.9956	400	1.062
50	0.9812	600	1.239
100	0.9703	800	1.495
150	0.9652	1000	1.839
200	0.9721		

Perbandingan $\frac{f}{P}$ ini disebut *koefisien fugasitas* (ϕ), sehingga

$$\phi = \frac{f}{P} \quad \text{atau} \quad f = \phi P \quad (1.45)$$

Karena f dan P sama-sama mempunyai satuan tekanan (atm) maka ϕ tidak mempunyai satuan, tetapi angka perbandingan. Jika gas bersifat ideal, $\phi = 1$, maka $f = P$

Berdasarkan (1.44), maka (1.39) didapat

$$\Delta \bar{G} = \bar{G}_2 - \bar{G}_1 = RT \ln \frac{\phi_2 P_2}{\phi_1 P_1} \quad (1.46)$$

Persamaan (1.46) ini menunjukkan bahwa perubahan energi bebas proses dapat dihitung bila nilai P_1 dan P_2 diketahui. Untuk itu diperlukan nilai koefisien fugasitas (ϕ) pada kedua tekanan tersebut.

Nilai ϕ pada suatu suhu dan tekanan tertentu dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut. Karena $\bar{G} = RT \ln P$, maka

$$d\bar{G} = RT d \ln P \quad (1.47)$$

Untuk gas nyata

$$d\bar{G} = RT d \ln f \quad (1.48)$$

Selisih (1.46) dan (1.47) adalah

$$RT d \ln f - RT d \ln P = \bar{V} dP - \bar{V}_{id} dP$$

$$RT d \ln \frac{f}{P} = (\bar{V} - \bar{V}_{id}) dP$$

$$d \ln \phi = \frac{1}{RT} (\bar{V} - \bar{V}_{id}) dP \quad (1.49)$$

Jika diintegrasikan dari $P = 0$ ke $P = P$, maka (1.48) menjadi

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V} - \bar{V}_{id}) dP \quad (1.50)$$

Faktor kompresibilitas, $z = P\bar{V}/RT$, maka $\bar{V} = zRT/P$ dan $\bar{V}_{id} = RT/P$, sehingga

$$\bar{V} - \bar{V}_{id} = (z - 1) \frac{RT}{P}$$

persamaan (1.50) menjadi:

$$\ln \phi = \int_0^P (z-1) d \ln P \quad (1.51)$$

persamaan (1.51) ini dapat dipakai untuk menghitung ϕ gas pada suhu dan tekanan tertentu.

Contoh 1.6

3,5 mol NH₃ berubah isothermal pada suhu 50°C dari tekanan 50 atm menjadi 25 atm, tentukanlah ΔG .

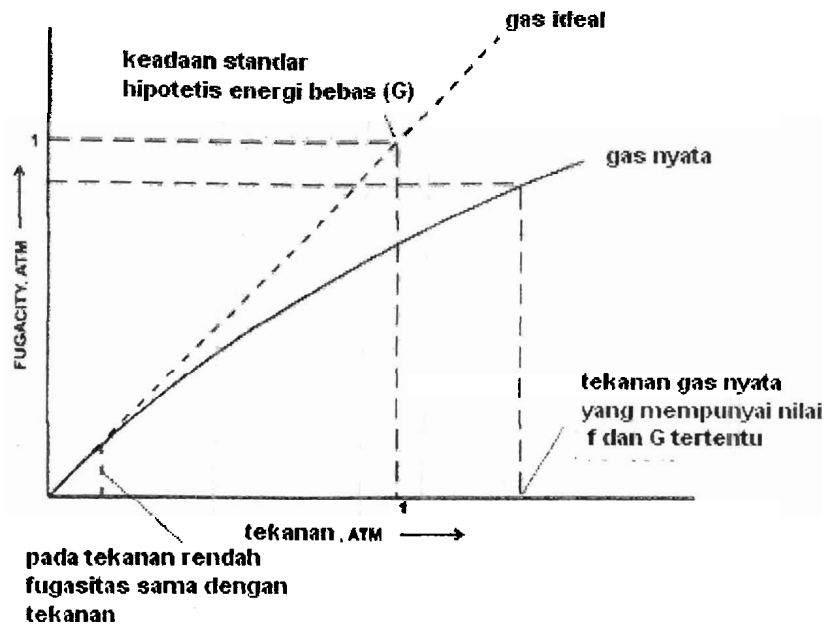
Jawab :

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G} &= RT \ln \frac{\phi_2 P_2}{\phi_1 P_1} = (8,314) (323) \ln \frac{0,954 \times 25}{0,913 \times 50} \\ &= -1756,07 \text{ J} \\ \Delta G &= 3,5 \Delta \bar{G} = 3,5 (-1756,07 \text{ J}) \\ &= -6146,25 \text{ J} \end{aligned}$$

Nilai ϕ dan f beberapa gas dalam tekanan tertentu dapat dilihat pada Tabel 1.7. Dari tabel ternyata nilai ϕ selalu lebih besar dari satu, karena tekanan gas nyata selalu lebih besar dari gas ideal (Gambar 1.2).

Tabel 1.7 Nilai ϕ dan f H₂, NH₃ dan CO₂ pada beberapa tekanan

P (atm)	H ₂ pada 100 °C		NH ₃ pada 200 °C		CO ₂ pada 60 °C	
	f (atm)	ϕ	f (atm)	ϕ	f (atm)	ϕ
0	0,0	0,00	0,0	1,000	0,0	1,000
25	25,3	1,01	23,9	0,954	23,2	0,928
50	51,5	1,03	47,7	0,913	42,8	0,856
100	105,0	1,05	84,8	0,848	70,4	0,704
200	222,0	1,11	144,0	0,720	91,0	0,455
300	351,0	1,17	193,0	0,642	112,0	0,373
400	492,0	1,23	-	-	-	-
500	650,0	1,30	-	-	-	-



Gambar 1.5 Hubungan fugasitas dengan tekanan gas ideal dan gas nyata.

PERTANYAAN DAN LATIHAN

Persamaan Keadaan Gas

- 1.1 Tuliskan persamaan gas van der Waals dan Kommerlingh-Omnes. Jelaskan perbedaan keduanya
- 1.2 Nyatakan secara matematis
 - a. Pengaruh perubahan tekanan pada volume jika suhu tetap.
 - b. Pengaruh tekanan terhadap suhu pada volume tetap.
- 1.3 Nyatakan soal 9.2 untuk
 - a. Gas ideal
 - b. Gas nyata (persamaan gas van der Waals)

Konstanta Zat

- 1.4 Apa yang dimaksud koefisien muai dan koefisien kompresibilitas. Jelaskan perbedaannya.

- 1.5 Kenapa nilai α dan β suatu gas dengan yang lain berbeda. Jelaskan alasan anda
- 1.6 Kenapa nilai α dan β C_6H_6 lebih besar dari H_2O . Jelaskan alasan anda
- 1.7 Apa yang dimaksud dengan kapasitas kalor
- 1.8 Jelaskan penurunan persamaan (9.9)
- 1.9 Turunkan persamaan (9.14) dan (9.15)
- 1.10 Apa yang dimaksud ekspansi ke ruang vakum. Jelaskan percobaannya
- 1.11 Apa yang dimaksud koefisien Joule dan koefisien Joule-Thomson. Jelaskan perbedaannya.
- 1.12 Turunkan persamaan 9.25
- 1.13 Turunkan persamaan 9.30
- 1.14 Turunkan bahwa μ_J dan μ_{JT} gas ideal bernilai nol

Perubahan U, H, S dan G

- 1.15 Turunkan persamaan 9.33 dan 9.33a
- 1.16 Turunkan persamaan 9.35 dan 9.35a
- 1.17 Turunkan persamaan 9.39
- 1.18 Turunkan persamaan 9.44 untuk gas ideal

Fugasitas

- 1.19 Apa yang dimaksud fugasitas dan koefisien fugasitas.
- 1.20 Apa hubungan fugasitas dan koefisien fugasitas.
- 1.21 Gambarkan perbedaan fugasitas ga
- 1.22 Tunjukkan bahwa μ_J dan μ_{JT} gas ideal bernilai nol

DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, Robert and Daniels, Ferrington, 1978. *Physical Chemistry*, New York, John Wiley & Sons.
- Atkin, P.W, 1986, *Physical Chemistry*, New York W.H. Freeman and Company
- Barrow, Gordon M, 1983, *Physical Chemistry*, Tokyo, McGraw Hill International Book Company
- Dykstra, Clifford EE, 1997, *Physical Chemistry*, New Jersey, Prentice Hall International
- Hadi, Dimsiki, 1993, *Termodinamika*, Jakarta; Dikti P dan K
- Katz, David A, 2003 . *Chemical Thermodynamics*, Department of Chemistry Pima CommunityCollege Tucson, AZ 85709, USA
- Levine, Ira N, 1983, *Physical Chemistry*, New York, Mc Graw Hill, Book Company
- Lando, Jerome, B dan Maron, Samuel H, 1982, *Fundamentals of Physical Chemistry*, New York, Macmillan Publishing Co Inc.
- Mulder, W.H, 2004, *Chemical Therodynamics*, Department of Chemistry, University of the West Indies Mona.

Bab 2

SISTEM HETEROGEN SATU KOMPONEN

2.1 KESETIMBANGAN FASA SATU KOMPONEN

Sistem suatu komponen disebut heterogen bila mengandung dua fasa atau lebih. zat disebut satu fasa bila sifat dan komposisinya sama. Oleh sebab itu zat murni berwujud gas dan cair hanya mungkin satu fasa. sedangkan zat berwujud padat dapat satu fasa atau lebih, karena padatan ada yang mempunyai dua struktur kristal atau lebih. Suatu zat murni dapat bersifat heterogen yang stabil bila membentuk kesetimbangan dua, tiga atau empat fasa.

(Tabel 2.1)

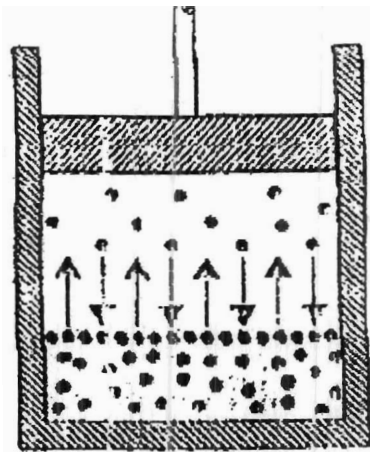
Tabel 2.1 Kesetimbangan fasa satu komponen.

Kesetimbangan	Jenis	Contoh
Dua fasa	cair-gas padat-gas padat-cair	air-uap air naftalen-uap naftalen es-air (cair)
Tiga fasa	padat-cair-gas padat-padat-cair padat-padat-gas	es-air-uap air $S(m)-S(o)$ -cairan S $S(m)-S(o)$ -uap S
Empat fasa	padat-padat-cair-gas	$S(m)-S(o)$ -cairan S-uap

$S(m)$ = belerang monoklin, $S(o)$ = belerang orthorombik

Pengalaman sehari-hari menunjukkan bahwa air dalam periuk yang dipanaskan sampai suhu 100°C akan mendidih dan akhirnya berubah jadi uap, bila permukaan air mendapat tekanan udara 1 atm. Tetapi bila tekanan udara dikurangi (misalnya 0,8 atm) maka titik didih itu lebih kecil dari 100°C . Sebaliknya, bila tekanan diperbesar (misalnya 1,3 atm) maka titik didih itu lebih besar dari 100°C . Pengalaman ini menunjukkan bahwa fasa zat dipengaruhi oleh suhu dan tekanan. Dengan demikian, kesetimbangan fasa suatu zat terjadi pada suhu dan tekanan tertentu.

Dalam kesetimbangan fasa, selalu terjadi perubahan partikel zat dari satu fasa ke yang lain. Tetapi dalam waktu yang sama, jumlah yang berubah adalah sama, sehingga jumlah partikel dalam masing-masing fasa relatif sama (Gambar 2.1). Dengan kata lain pada saat itu terjadi kesetimbangan material.



Gambar 2.1 Kesetimbangan antara cairan dan uapnya.

Kriteria kesetimbangan material pada suhu dan tekanan tetap mempunyai $dG = 0$ atau $dG = dG_1 + dG_2 = 0$. Tetapi karena antara kedua fasa terjadi perubahan materi dari satu fasa ke fasa yang lain, sehingga satu fasa dapat dianggap sebagai sistem terbuka, $G = G(T, P, n)$. Diferensial parsialnya adalah :

$$dG = dG_1 + dG_2$$

$$dG = \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{P, n_1} dT + \left(\frac{\partial G_1}{\partial P} \right)_{T, n_1} dP + \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1} \right)_{T, P} dn_1 + \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_{P, n_2} dT + \left(\frac{\partial G_2}{\partial P} \right)_{T, n_2} dP + \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2} \right)_{T, P} dn_2$$

$$dG = 0$$

dengan n_1 dan n_2 masing-masing adalah jumlah mol fasa pertama dan kedua. Pada T dan P tetap, maka

$$dG = \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1} \right)_{T,P} dn_1 + \left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2} \right)_{T,P} dn_2 \quad (2.1)$$

Karena $\left(\frac{\partial G_1}{\partial n_1} \right) = \mu_1$ dan $\left(\frac{\partial G_2}{\partial n_2} \right) = \mu_2$, maka (2.1) menjadi

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0 \quad (2.2)$$

Karena dalam kesetimbangan $dn_1 = -dn_2$, maka dari (2.2) didapat

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (2.3)$$

dimana μ_1 dan μ_2 disebut potensial kimia fasa 1 dan 2. Persamaan (2.3) merupakan kriteria kesetimbangan antara dua fasa, sedangkan untuk n fasa

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n \quad (2.4)$$

2.2 DIAGRAM FASA ZAT MURNI

Persamaan (2.4) menunjukkan bahwa nilai potensial kimia (μ_i) suatu zat berhubungan dengan posisi kesetimbangan fasa zat tersebut. Nilai energi bebas bergantung pada suhu dan tekanan, sehingga $G = G(T, P)$. Secara matematis, akan membentuk bidang untuk masing-masing fasa (Gambar 2.2).

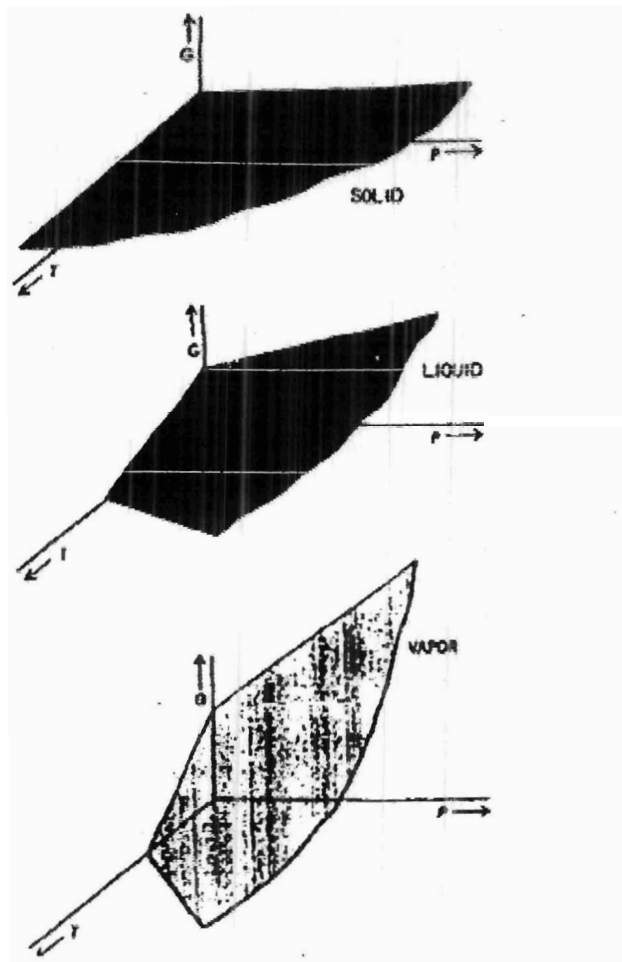
Karena $dG = VdT - SdP$, maka $\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = -S$ dan $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = V$, sehingga bidang fasa itu

bergantung pada nilai V dan S-nya. Kita mengetahui bahwa:

$$V_{\text{gas}} \gg V_{\text{cair}} > V_{\text{padat}}$$

$$S_{\text{gas}} > S_{\text{cair}} > S_{\text{padat}}$$

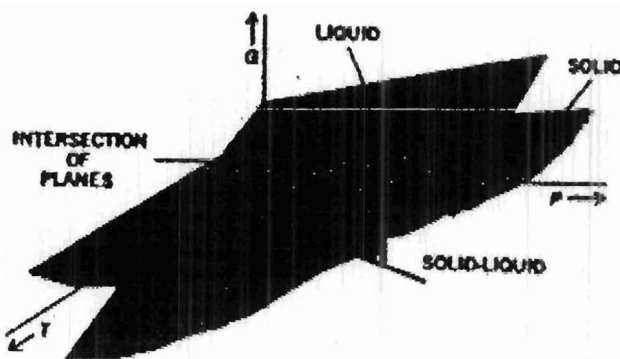
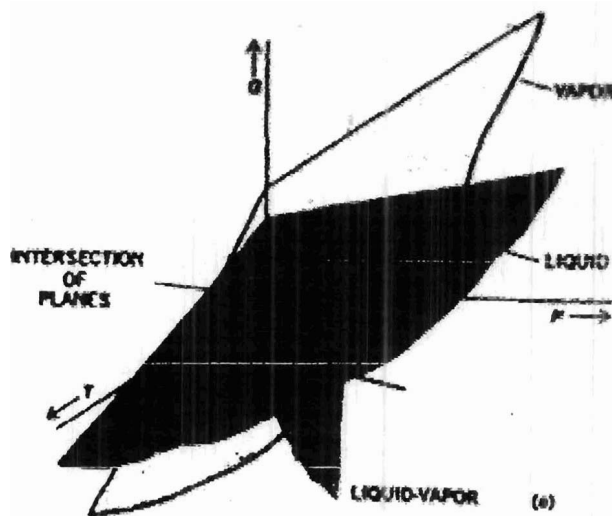
Akibatnya bidang energi bebas (G) gas lebih condong dari bidang cair, dan bidang padat lebih mendatar dari cair. Hal ini mengakibatkan dapat terjadi perpotongan antara bidang-bidang tersebut. Perpotongan dua bidang terjadi pada satu garis. Karena ada tiga



Gambar 2.2 Energi bebas padat, cair dan gas sebagai fungsi p dan T .

bidang fasa akan menghasilkan tiga garis. Bidang fasa itu tidak datar, tetapi melengkung karena V dan S tinggi dari T dan P , maka garis perpotongan juga akan melengkung, tetapi dibuat lurus untuk menyederhanakan

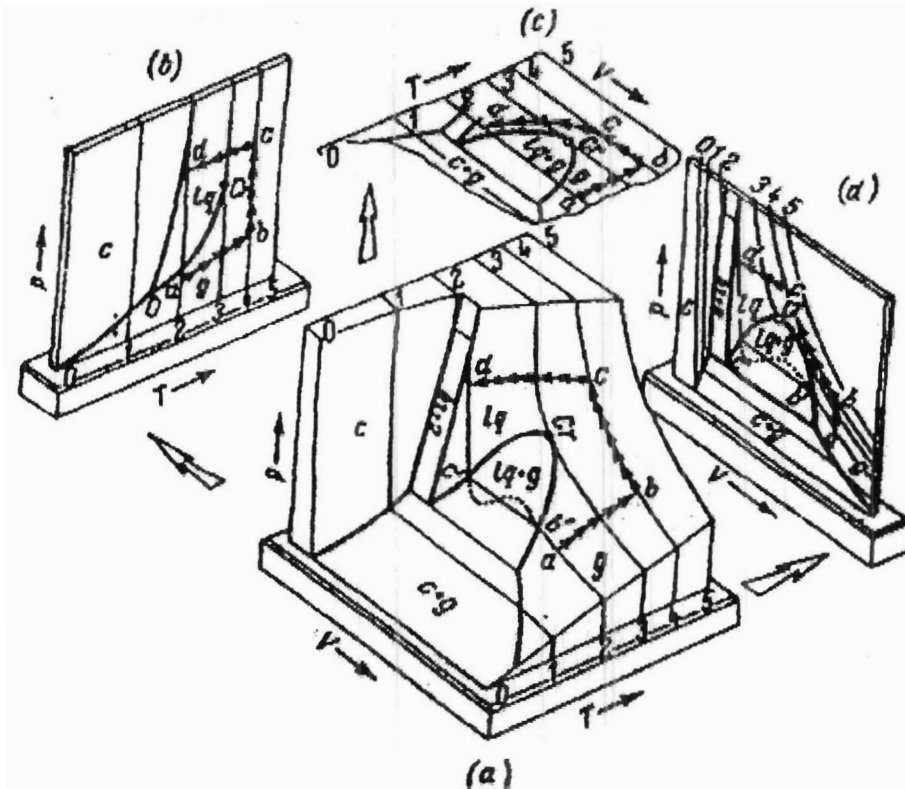
Perpotongan dua bidang fasa terjadi pada suatu garis dan sehingga semua titik pada garis tersebut terjadi kesetimbangan dua fasa. Pada tiap titik itu berlaku $G_1 = G_2$. Karena ada tiga bidang fasa maka akan menghasilkan tiga garis kesetimbangan dua fasa dalam ruang tiga dimensi. Perpotongan bidang uap-cair dan cair-padat dapat dilihat pada Gambar 2.3. Jika ketiga garis itu digambarkan dalam sumbu P , V dan T akan membentuk suatu *diagram fasa* dalam ruang tiga seperti Gambar 2.4a. Jika diproyeksikan pada bidang T - P didapat diagram seperti pada Gambar 2.4b. Proyeksi pada bidang T - V didapat diagram seperti Gambar



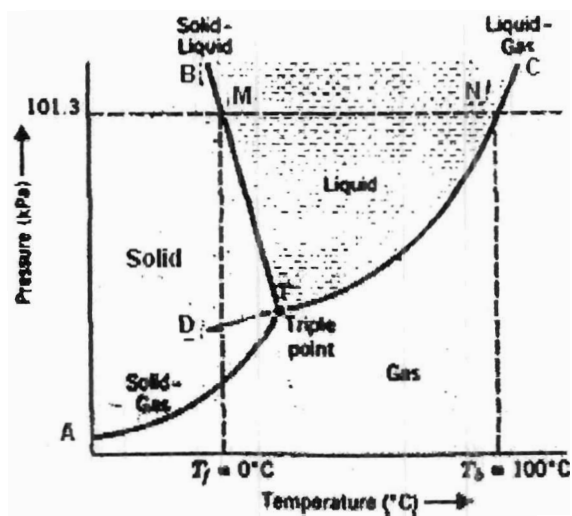
Gambar 2.3 Tumpang tindih bidang energy bebas (a) cair-uap dan (b) padat-cair.

2.4c dan proyeksi pada bidang P-V dihasilkan diagram seperti Gambar 2.4d.

Energi bebas G adalah fungsi T dan P maka yang sering digunakan adalah diagram P-T, contohnya diagram fasa air (Gambar 2.5). Pada Gambar 2.5 terlihat daerah fasa padat, cair dan gas. Garis AT (kesetimbangan padat-gas), CT (cair-gas) dan BT (padat-cair) berpotongan pada titik T yang disebut titik tripel. Pada titik ini terjadi kesetimbangan tiga fasa (padat-cair-gas), yaitu pada tekanan 0,00603 atm dan suhu 0,0098 °C. Masing-masingnya disebut *tekanan tripel dan suhu tripel*. Skala ini dijadikan standar suhu internasional. Kesetimbangan cair-uap (garis CT) dapat disambung jadi TD yang menunjukkan bahwa pada keadaan ini air berfasa cair di bawah titik bekunya, sehingga disebut air kelewat dingin (supercooled water). Tetapi keadaan ini tidak stabil karena keberadaannya segera membentuk es.



Gambar 2.4 (a) Hubungan V - P - T , (b) Hubungan P - T , (c) Hubungan T - V , dan (d) Hubungan P - V zat murni.

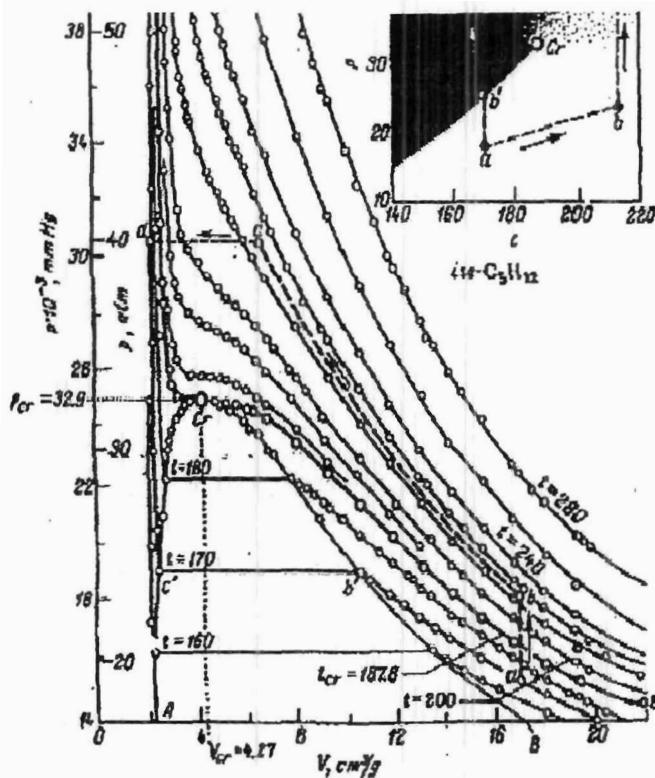


Gambar 2.5 Diagram fasa air.

Garis tekanan 1 atm memotong garis TB dan TC masing-masing pada titik M dan N. Pada titik M terjadi kesetimbangan fasa padat-cair, yaitu pada suhu 0°C dan pada titik N

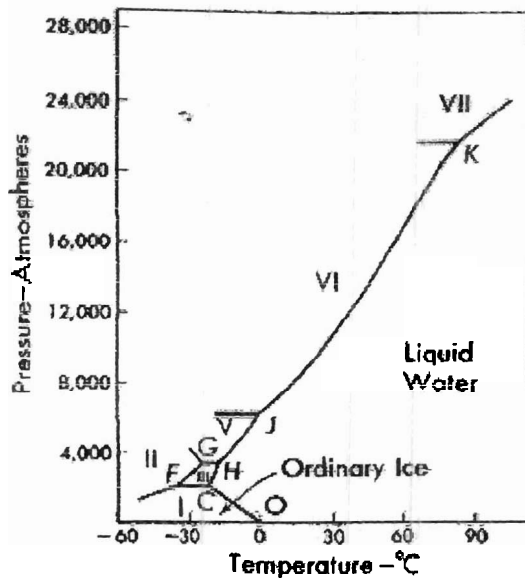
terjadi kesetimbangan cair-gas. Dengan demikian diketahui bahwa pada tekanan 1 atm, titik beku air 0°C dan titik didihnya 100°C .

Titik C disebut *titik kritis*, karena disini tidak dapat dibedakan antara cair dan uap. Titik kritis air terjadi pada tekanan 22 atm dan suhu 374°C yang masing-masing disebut *tekanan kritis* dan *suhu kritis* (Gambar 2.6).



Gambar 2.6 Diagram P-V iso-C₅H₁₂ dan titik kritisnya.

Air pada tekanan tinggi membentuk diagram fasa tertentu (Gambar 2.7). Di sini terlihat bahwa padatan air (es) mempunyai banyak bentuk yang disebut *polimorfis*. Bentuk ini bergantung pada tekanan dan suhu, ada es II, III, V, VI dan VII. Es IV adalah suatu ilusi yang akan bersamaan dengan es V. Semua bentuk es ini mencair pada suhu tinggi, contohnya es VII mencair pada 100°C , tetapi hanya ada pada tekanan lebih dari 25 kbar. Tetapi disamping itu ada lagi es IX dan X yang disebut juga IV'. Es IVII dan VIII mempunyai

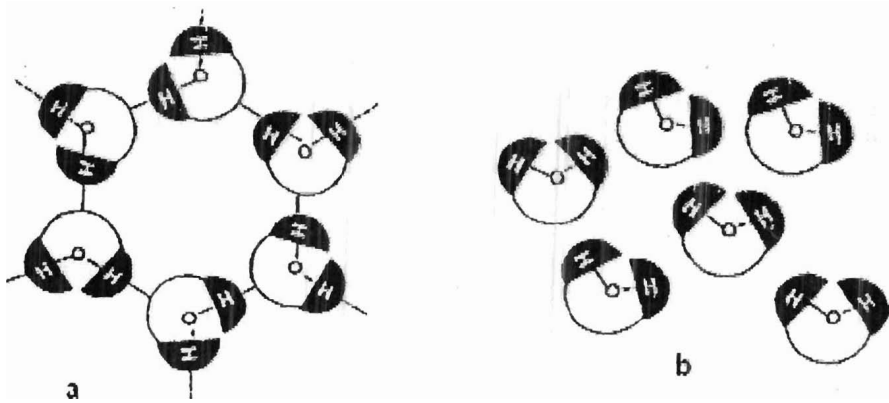


Gambar 2.7 Diagram fasa air pada tekanan tinggi.

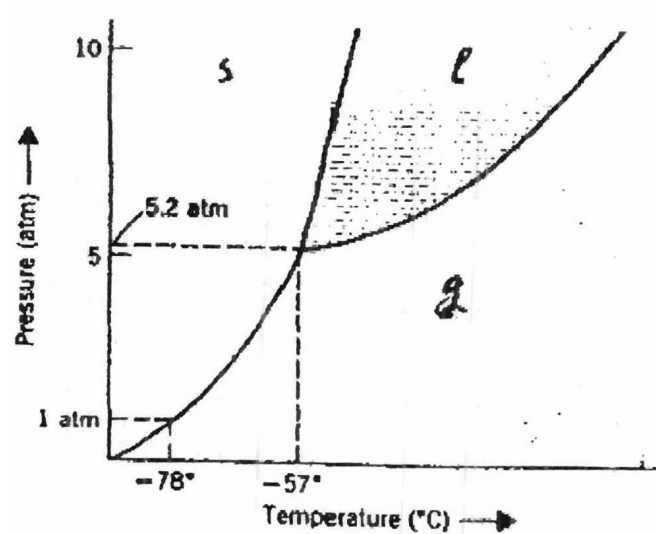
volume molar dan struktur yang sama, tetapi posisi hidrogennya dalam ikatan hidrogen berbeda. Karena kedua kristal ini $\Delta V = 0$ dan $\Delta H \neq 0$, maka es VII dan VIII dalam kesetimbangannya berupa gas vertikal

Diagram fasa air tidak dapat dipakai sebagai wakil untuk diagram fasa zat lain, karena garis keseimbangan padat-cair agak condong ke kiri, sedangkan zat yang lain condong ke kanan. Hal itu disebabkan air sewaktu mencair menyusut, karena saat itu terjadi perubahan partikel-partikel air yang tersusun jadi acak. Dalam bentuk padat (es) molekul tersusun dengan pola tertentu sehingga punya ruang-ruang kosong. Pada saat menjadi cair, molekul-molekul itu jadi acak dan ruang-ruang kosong jadi semakin kecil (Gambar 2.8). Diagram fasa yang umum untuk zat yang lain selain air adalah seperti pada diagram fasa CO_2 (Gambar 2.9). Yaitu ketiga garis kesetimbangan dua fasa: padat-cair, cair-gas dan padat-gas condong ke kanan, yang berarti titik cair (T_f), titik didih (T_b) dan titik sublim (T_s) bertambah bila tekanan dinaikan.

Zat yang mempunyai dua fasa pada wujud padat mempunyai diagram tertentu, contohnya belerang (Gambar 2.10). Padatan belerang berstruktur rombik stabil pada suhu kamar, tetapi

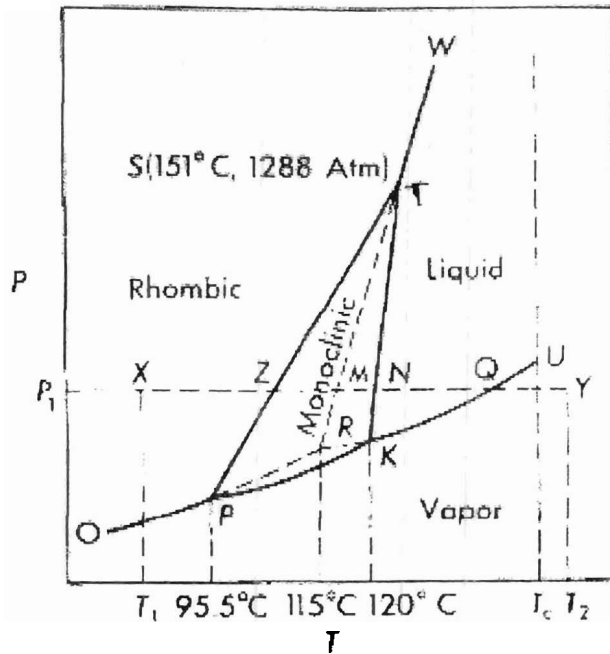


Gambar 2.8 Molekul air: (a) dalam wujud padat (teratur) dan (b) wujud cair (acak).



Gambar 2.9 Diagram fasa CO_2 .

ila dipanaskan perlahan akan berubah jadi struktur monoklin pada suhu $95,4^{\circ}C$. Struktur ini stabil sampai suhu $119,3^{\circ}C$, yaitu pada titik lebur. Titik U adalah titik kritis antara cair dengan uapnya. Karena ada empat fasa akan dapat membentuk 9 kesetimbangan yang stabil, yaitu sebagai berikut.



Gambar 2.10 Diagram fasa belerang.

Kesetimbangan dua fasa belerang

1. Garis OP : S (r) - S (uap)
2. Garis PK : S (m) - S (uap)
3. Garis TW : S (r) - S (cair)
4. Garis KT : S (m) - S (cair)
5. Garis KU : S (cair) - S (uap)
6. Garis PT : R (r) - S (m)

Kesetimbangan tiga fasa belerang

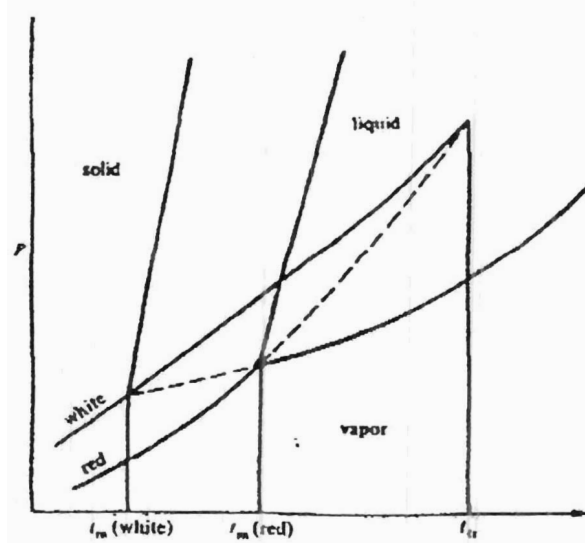
7. Titik P : S (r) - S (m) - S (uap)
8. Titik K : S (m) - S (cair) - S (uap)
9. Titik T : S (r) - S (m) - S (uap)

Di samping kesetimbangan di atas, ada kesetimbangan lain yang tidak stabil.

Pada Gambar 2.10 ternyata bahwa S (m) berada pada segitiga PKT. Titik R adalah perpotongan dari sambungan garis OP, UK dan WT. Garis KR adalah sambungan dari garis

UK, maka pada garis KR terdapat kesetimbangan S (cair) - S (uap). Pada garis PR terdapat kesetimbangan S (r) - S (uap) yang disebut padat kelewat panas. Demikian juga pada garis TR yang merupakan sambungan dari WT, sehingga pada garis TR terdapat kesetimbangan S (r) - S (cair) yang disebut cairan kelewat dingin. Ketiga kesetimbangan pada garis KR, PR dan TR disebut kesetimbangan meta stabil. Berarti pada kesetimbangan meta stabil tidak terbentuk S (m), sehingga perubahan fasa dapat langsung terjadi dalam S (r) - S (cair) - S (uap) yang juga meta stabil. Kesetimbangan yang lain disebut kesetimbangan stabil, yaitu sepanjang garis OP, DK, KU, PT, KT dan TW.

Zat padat yang mempunyai dua bentuk kristal, seperti belerang disebut polimorfis. Belerang bertstruktur rombis dan monoklin dapat berubah secara bolak balik, sehingga polimorfis ini disebut enantiotropi. Tetapi polimorfis yang hanya dapat berubah satu arah disebut monotropi, contohnya fosfor. Fosfor padat ada yang putih dan ada yang merah, dengan diagram fasa seperti Gambar 2.11. Fosfor putih dan merah punya diagram fasa dan



Gambar 10,11 Diagram fasa fosfor.

titik didih yang berbeda. Fosfor putih bersifat meta stabil pada berbagai suhu dan tekanan, sehingga mempunyai tekanan uap lebih tinggi dari fosfor merah. Transisi kedua fasa (putih dan merah) berada jauh di atas titik didih kedua fosfor, yaitu pada T_{tr} . Akibatnya transisi

hanya dapat terjadi dari fosfor putih ke merah dan tidak dapat sebaliknya. Transisi yang tidak dapat balik seperti fosfor ini disebut polimorfis yang monotropi.

2.3 PERSAMAAN CLAUSIUS - CLAPEYRON

Pada kesetimbangan dua fasa $G_1 = G_2$. Karena $dG = VdP - SdT$, maka

$$V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT$$

sehingga

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} \quad (2.5)$$

dengan $\Delta \bar{S}$ = perubahan entropi molar kedua fasa dan $\Delta \bar{V}$ perubahan volume molar kedua fasa. Karena setiap perubahan fasa, $\Delta \bar{S} = \Delta H/T$ sehingga (2.5) menjadi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} \quad (2.6)$$

Persamaan (2.6) ini disebut *persamaan Clapeyron* yang berlaku untuk peralihan fasa. Perbedaan volume zat berfasa gas jauh lebih besar dari fasa cair dan padatnya. Contohnya 1 mol air (cair) = 18 g \approx 18 mL, sedangkan 1 mol gas H₂O (pada STP) = 22,4 L = 22400 mL. Satu mol es lebih kecil dari 18 mL, jadi

$$V_{\text{uap}} \gg V_{\text{cair}} \gg V_{\text{padat}}$$

dalam peralihan fasa yang melibatkan fasa gas, yaitu penguapan dan sublimasi, maka perbedaan volumenya dapat disederhanakan.

$$\text{Penguapan : } \Delta V = V_{\text{uap}} - V_{\text{cair}} \approx V_{\text{uap}}$$

$$\text{Sublimasi : } \Delta V = V_{\text{uap}} - V_{\text{padat}} \approx V_{\text{uap}}$$

dengan demikian persamaan Clapeyron dapat disederhanakan menjadi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \Delta V_{\text{uap}}} \quad (2.7)$$

untuk 1 mol gas ideal $V = RT/P$, maka (2.7) menjadi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} \frac{1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2}$$

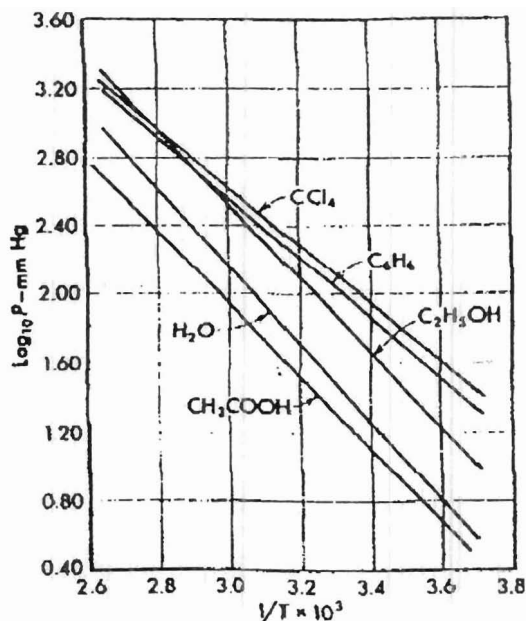
$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \quad (2.8)$$

Persamaan (2.8) ini disebut *persamaan Clausius-Clapeyron*. Nilai ΔH_{vap} sebenarnya bergantung pada suhu, tetapi bila dianggap mendekati konstan, maka integral (2.8) adalah

$$\int \ln P = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (2.9)$$

Persamaan (2.9) merupakan persamaan garis lurus ($y = ax + b$) dengan $y = \ln P$, $x = \frac{1}{T}$, $b = C$ dan koefisien arah atau $\text{tg } \alpha = \Delta H_{\text{vap}} / R$. Dengan $\ln P$ dan $1/T$ sebagai variabel akan membentuk grafik lurus (Gambar 2.12).



Gambar 2.12 Kurva $\log P$ dengan $1/T$ beberapa cairan.

Jika dilakukan integrasi (2.9) dari P_1 pada T_1 sampai P_2 pada T_2 , didapat :

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.10)$$

Persamaan (2.10) ini menunjukkan hubungan antara suhu, tekanan dan ΔH_{vap} , yang akan berguna untuk menghitung salah satunya jika yang lain diketahui.

Contoh 10.1

Pada suhu 373,6 °K dan 372,6 °K, tekanan uap air masing-masing 1,018 atm dan 0,982 atm. Tentukan kalor penguapan air.

Jawab :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{1,018}{0,982} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{1,987} \left(\frac{1}{373,6} - \frac{1}{372,6} \right)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 9790 \text{ kal/mol}$$

Persamaan (2.10) hanya berlaku untuk perbedaan suhu yang relatif kecil, tetapi bila terlalu besar maka suhu akan mempengaruhi ΔH_{vap} . Hubungan ΔH_{vap} dengan suhu secara empiris adalah

$$\Delta H_{\text{vap}} = a + bT + cT^2$$

dengan a, b dan c adalah konstanta. Akibatnya hasil integral (2.10) menjadi

$$\ln P = -\frac{a}{R} \frac{1}{T} + \frac{b}{R} \ln T + \frac{c}{R} T + d$$

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + D \quad (2.11)$$

dengan $A = a/R$, $B = b/R$, $C = c/R$ dan $D = d$.

Persamaan (2.11) cukup rumit, maka disederhanakan jadi persamaan Antoine yang bersifat semiempirik.

$$\ln P = -\frac{A}{t+C} + B \quad (2.12)$$

dengan A, B dan C adalah konstanta, serta t = suhu (dalam °C) yang dihitung dari data tekanan uap zat dalam berbagai suhu. Contohnya lima zat organik dengan suhu 0 s/d 100 °C (Tabel 2.2).

Tabel 2.2 Tekanan uap beberapa zat pada berbagai suhu.

Vapor Pressure (mm Hg)						
t (°C)	CCl ₄	n-Octane	n-Hexane	Benzene	n-Propanol	H ₂ O
0.0	33.08	2.94	45.45	26.54	3.44	4.579
10.0	55.65	5.62	75.0	45.19	7.26	9.209
20.0	89.55	10.45	120.0	74.13	14.56	17.535
30.0	139.6	18.40	185.4	117.45	27.6	31.824
40.0	210.9	30.85	276.7	180.20	50.2	55.324
50.0	309.0	49.35	400.9	268.30	87.2	92.51
60.0	439.0	77.55	566.2	388.51	147.0	149.38
70.0	613.8	117.90	787.0	548.16	239.0	233.70
80.0		174.48	1062.0	755.0	376.0	355.10
90.0	1112.0	253.5	1407.0	1008.0	574.0	525.76
100.0	1457.0	353.6	1836.0	1335.0	842.5	760.00

Perubahan dari cair jadi gas adalah penambahan entropi, karena naiknya ketidakteraturan partikel. Penambahan entropi tersebut nol pada titik kritis, karena pada keadaan ini cair dan gas tidak dapat dibedakan. Pada beberapa zat, keadaan seperti ini dapat terjadi pada titik didih, disebabkan tidak ada interaksi antara partikelnya. Akibat perubahan entropi penguapan (ΔH_{vap}) menjadi konstan. Berdasarkan itu lahir suatu *aturan Trouton* yang menyatakan :

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \approx \text{konstanta}$$

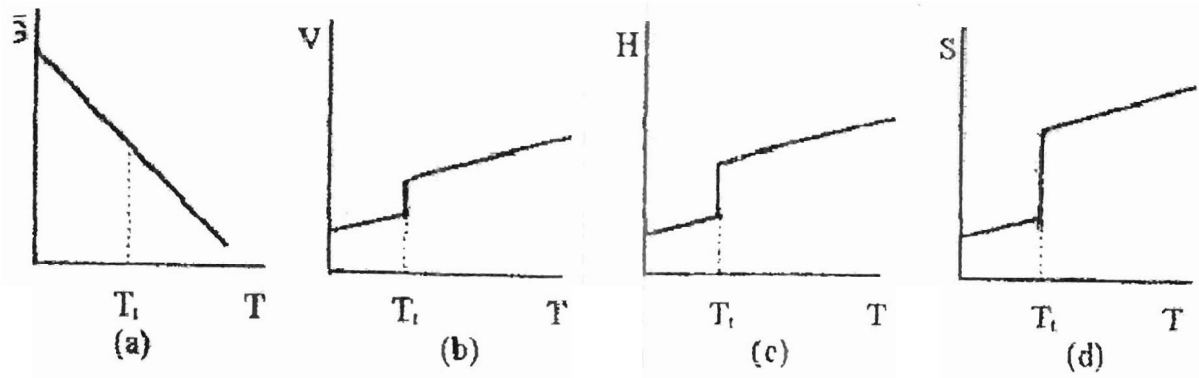
Konstanta untuk beberapa zat tercantum pada Tabel 2.3. Kebanyakan zat mempunyai konstanta sekitar 98 JK^{-1} . Tetapi hidrogen sangat kecil nilainya karena titik didihnya sangat rendah, berarti sangat mudah mendidih dibandingkan yang lain. Beberapa asam, seperti fosfat dan asam asetat lebih kecil konstantanya karena dalam bentuk gas dapat berupa dimolekul, sehingga energi untuk menguap lebih kecil dari yang lain.

Tabel 2.3 Entropi penguapan beberapa zat pada titik didih normalnya.

Substance	T_{abp} (K)	ΔH_{vap} (cal mol ⁻¹)	ΔS_{vap} (cal mol ⁻¹ K ⁻¹) from Eq. (7-23)	ΔS_{vap} (cal mol ⁻¹ K ⁻¹) from Eq. (7-24)
O ₂ (l)	90.18	1630	18.07	17.70
H ₂ O(l)	373.15	9717	26.04	20.52
HF(l)	293.05	1800	6.14	20.47
HCl(l)	188.10	3860	20.52	19.16
CH ₃ OH(l)	337.85	8430	24.95	20.32
CCl ₄ (l)	349.85	7170	20.49	20.34
CS ₂ (l)	319.40	6400	20.04	20.21
C ₂ H ₅ OH(l)	351.65	9220	26.22	20.40
methane(l)	111.66	1955	17.51	18.12
ethane(l)	184.52	3517	19.06	19.15
n-octane(l)	398.81	8360	20.96	20.65
benzene(l)	353.25	7353	20.81	20.41
toluene(l)	383.77	8001	20.84	20.57
cyclohexane(l)	353.89	5820	14.86	20.61
acetic acid(l)	391.45	5820	14.86	20.61

2.4 TRANSISI FASA ORDE DUA

Transisi fasa yang telah dibahas adalah transisi orde satu, yaitu proses yang menyebabkan perubahan volume (ΔV) dan melibatkan kalor ($q_p \neq 0$) terhadap lingkungan. Dalam transisi ini, nilai $c_p = (\partial H / \partial T)_p$ kedua fasa berbeda, ada yang bertambah (misalnya air ke uap) dan ada yang berkurang (misalnya dari uap air ke cairan air) (Gambar 10.13). Pada saat proses transisi tidak ada perubahan suhu sehingga $c_p = dq_p/dT$ bernilai tidak terbatas, karena kalor yang diperlukan dipakai untuk merubah fasa tidak memberi efek pada suhu (Gambar 2.13b s/d 13d).



Gambar 2.13 Kurva c_p dengan T beberapa zat.

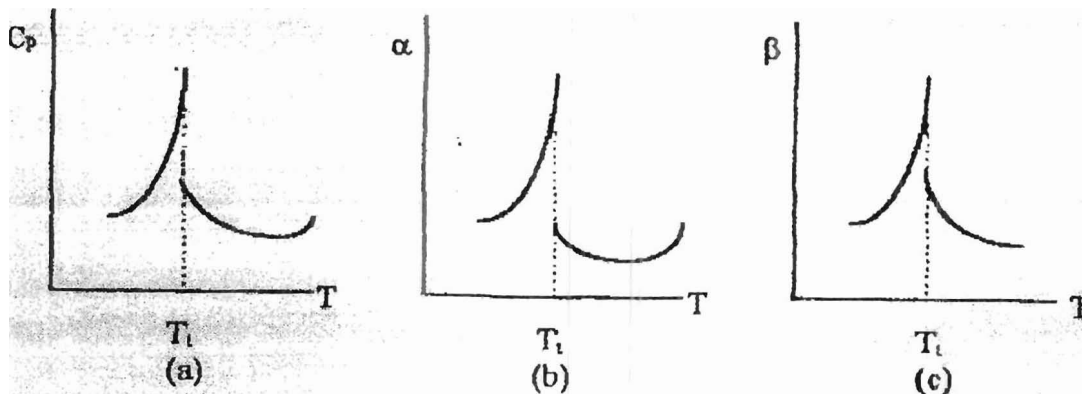
elain itu nilai c_p , α dan β dapat pula dinyatakan dalam persamaan masing-masing sebagai berikut.

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = - \frac{[T^2 \frac{\partial(G/T)}{\partial T}]_p}{\partial T} = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_p$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T$$

Ternyata c_p , α dan β di atas merupakan diferensial kedua dari energy bebas Gibbs, maka tersebut disebut *transisi fasa orde kedua* dengan kurva yang tidak kontinu (Gambar 2.14).

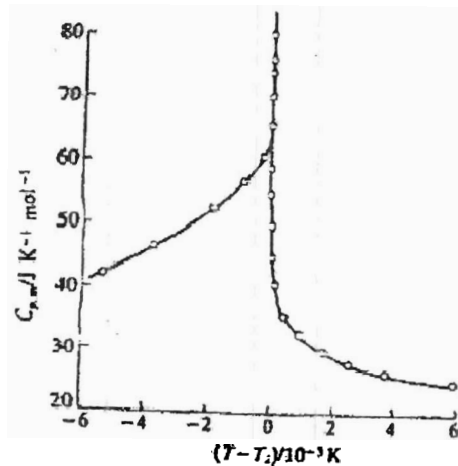


Gambar 2.14 Hubungan C_p dengan T untuk (a) transisi orde pertama, (b) transisi orde kedua dan (c) transisi lambda.

Pada keadaan tertentu terjadi transisi yang $q_p = \Delta H = T \Delta S = 0$, dengan $\Delta U = 0$. Transisi seperti ini disebut transisi orde tinggi. Karena itu pada transisi ini tidak berlaku persamaan Clapeyron ($dP/dT = \Delta H/T\Delta V$). Pada transisi ini berlaku $\Delta U = \Delta(H - PV) = \Delta H - P\Delta V = 0$, yang disebut *transisi orde kedua*.

Pada transisi orde dua, nilai c_p mengalami perubahan pada suhu tertentu yang berarti dapat punya nilai (Gambar 2.14b). Contohnya perubahan daya hantar normal (normal conductivity) dan daya hantar super (super conductivity). Logam Hg, Sn, Pb dan Al pada suhu rendah menjadi super konduktor, yaitu bertahanan listrik sama dengan nol. Logam Hg terjadi demikian pada $4,2 \text{ }^0\text{K}$ dan tekanan 1 atm. Di samping terdapat perbedaan nilai c_p antara transisi orde satu dan dua, juga terdapat perbedaan dalam volume, entalpi, potensial kimia dan entropi (Gambar 10.14). Dalam orde satu terjadi perubahan volume, entalpi dan entropi yang besar, sedangkan pada orde dua berbeda nol. Potensial kimia pada orde satu diskontinu sedangkan pada orde dua kontinu.

Selain itu, ada transisi lain sehingga c_p bernilai tak hingga pada suhu transisi, contohnya transisi cair helium I ke helium II (Gambar 10.15). Karena grafik berbentuk huruf λ maka disebut transisi lambda (λ). Contoh transisi ini adalah transisi sifat feromagnetik jadi paramagnetik pada logam Fe dan Ni, karena terjadi keacakan susunan atom-atomnya. Transisi campuran logam perunggu β (campuran Zn dan Cu bermol sama) mempunyai struktur kubus dengan tiap Cu dikelilingi oleh 8 atom Zn. Pada suhu nol mutlak, kalor dipakai untuk menukar letak atom-atom tersebut sehingga acak. Tingkat keacakan bertambah bila suhu dinaikkan.



Gambar 10.15 Kurva λ helium dimana C_p naik tak hingga.

Pertanyaan dan Latihan

Kesetimbangan Fasa

- 2.1 Apa yang dimaksud dengan fasa. Jelaskan dengan contoh.
- 2.2 Jelaskan perbedaan system homogen dan heterogen.
- 2.3 Apa yang dimaksud kesetimbangan dua fasa dan tiga fasa. Berikan contoh masing-masing.
- 2.4 Terangkan kenapa fasa zat bergantung pada tekanan dan suhu.
- 2.5 Kenapa masing-masing fasa dapat dianggap sebagai system terbuka, tetapi semua fasa dalam kesetimbangan dianggap sebagai system tertutup.
- 2.6 Turunkanlah persamaan bahwa dalam kesetimbangan fasa berlaku : $\mu_1 = \mu_2 = \dots$

Diagram Fasa

- 2.7 Apa yang dimaksud diagram fasa. Gambarkan diagram fasa air dan terangkan bagian-bagiannya.
- 2.8 Diagram fasa dapat ditampilkan dalam tiga bentuk. Gambarkan masing-masing dan jelaskan perbedaannya.

- 2.9 Jelaskan beberapa kegunaan diagram fasa menurut anda.
- 2.10 Apa yang dimaksud titik tripel dan gambarkan keadaan zat pada titik itu.
- 2.11 Tuliskan titik tripel air.
- 2.12 Apa yang dimaksud titik kritis dan gambarkan keadaan zat pada titik itu. Berapa titik kritis air.
- 2.13 Apa yang dimaksud air kelewat dingin.
- 2.14 Apa yang dimaksud polimorfis. Beri contoh.
- 2.15 Diagram fasa air berbeda dari senyawa lain. Jelaskan perbedaan itu. Kenapa terjadi demikian.
- 2.16 Dalam diagram fasa belerang terdapat enam kesetimbangan dua fasa dan tiga kesetimbangan tiga fasa. Jelaskan kenapa demikian.
- 2.17 Terangkan tentang padat kelewat panas dan cairan kelewat dingin masing-masing dengan contoh.
- 2.18 Apa yang dimaksud dengan kesetimbangan metastabil dan beri contoh.
- 2.19 Gambarkan diagram fasa fosfor dan terangkan.

Tekanan Uap Cairan

- 2.20 Jelaskan pengertian tekanan uap cairan.
- 2.21 Kenapa tekanan uap cairan disebut tekanan uap parsial.
- 2.22 Kenapa tekanan uap cairan bertambah bila suhu dinaikan.
- 2.23 Turunkanlah persamaan Clausius dan persamaan Clausius-Clapeyron. Apakah kegunaan persamaan itu.
- 2.24 Jelaskan tentang persamaan Antoine.
- 2.25 Kenapa cairan dipanaskan dapat mendidih dan apa yang disebut mendidih.
- 2.26 Apa yang dimaksud aturan Trouton dan aturan Kistikowsky. Beri penjelasan.
- 2.27 Entalphi penguapan benzen 30.8 kJ/mol. Pada suhu 85°C uap benzen tekanan

parsialnya 780 mmHg. Tentukan tekanan uap zat ini pada suhu 360°C dan suhu 520°C.

2.28 Tekanan uap CCl_4 pada suhu 40°C dan 90°C berturut-turut 210.9 mmHg dan 102 mmHg. Tentukan kalor penguapan CCl_4 .

DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, Robert and Daniels, Ferrington, 1978. *Physical Chemistry*, New York, John Wiley & Sons.
- Atkin, P.W, 1986, *Physical Chemistry*, New York W.H. Freeman and Company
- Barrow, Gordon M, 1983, *Physical Chemistry*, Tokyo, McGraw Hill International Book Company
- Dykstra, Clifford EE, 1997, *Physical Chemistry*, New Jersey, Prentice Hall International
- Hadi, Dimsiki, 1993, *Termodinamika*, Jakarta; Dikti P dan K
- Katz, David A, 2003 . *Chemical Thermodynamics*, Department of Chemistry Pima CommunityCollege Tucson, AZ 85709, USA
- Levine, Ira N, 1983, *Physical Chemistry*, New York, Mc Graw Hill, Book Company
- Lando, Jerome, B dan Maron, Samuel H, 1982, *Fundamentals of Physical Chemistry*, New York, Macmillan Publishing Co Inc.
- Mulder, W.H, 2004, *Chemical Therodynamics*, Department of Chemistry, University of the West Indies Mona.

Bab 3

SISTEM HOMOGEN MULTI KOMPONEN

3.1 KONSENTRASI LARUTAN

Dua zat atau lebih disebut bercampur bila partikel-partikel zat itu telah menyebar dalam ruangan (wadah) yang sama, tetapi tidak terjadi reaksi. Ada tiga tipe campuran yang mungkin terjadi, yaitu (1) campuran coarsa (seperti padatan gula dengan garam), (2) dispersi koloid (contohnya tanah liat yang telah dikocok dalam air), dan (3) larutan (contohnya gula dalam air). *Campuran coarsa* bersifat heterogen (tidak satu fasa), dengan partikel-partikel yang agak besar sehingga mudah dipisahkan secara mekanik. Tetapi *dispersi koloid*, walaupun bersifat heterogen, lebih sulit dipisahkan karena partikelnya cukup kecil. *Larutan* disebut juga campuran homogen yang dapat terbentuk bila partikel-partikel zat yang bercampur tersebar merata sehingga membentuk satu fasa.

Berdasarkan fasanya, ada larutan berfasa gas, cair dan padat. Ada larutan yang salah satu komponennya lebih besar jumlahnya dari yang lain. Komponen yang terbesar itu disebut *pelarut* (solvent) dan yang lain disebut *zat terlarut* (solute). Contohnya air gula, dengan air sebagai pelarut dan gula sebagai zat terlarut.

Zat yang terdapat dalam satu campuran disebut *komponen campuran*, sedangkan perbandingan jumlah komponen-komponen disebut *komposisi campuran*. Komposisi campuran biasanya dinyatakan dengan konsentrasi. Konsentrasi komponen campuran didasarkan pada massa atau volume. Satuan konsentrasi yang didasarkan massa yang sering dipakai dalam kimia adalah persen massa (%w), molalitas (m) dan fraksi mol (x). Sedangkan suatu zat berdasarkan volume adalah molaritas (c) dan fraksi volume (θ).

Persen massa (%w) suatu zat dalam campuran adalah:

$$\% w = \frac{w_i}{w} \times 100 \% \quad (3.1)$$

dengan w_i = massa komponen i dan w = massa total campuran.

Molalitas (m) zat dalam campuran adalah mol zat dalam tiap 1000 gram pelarut.

$$m = \frac{n_B}{w_A} = \frac{n_B}{n_A w_A} \quad (3.2)$$

dengan n_B = mol zat terlarut, n_A = mol pelarut dan w_A = massa molekul relatif pelarut.

Fraksi mol (x) zat adalah perbandingan mol zat dengan mol campuran,

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad (3.3)$$

dengan x_i = fraksi mol komponen i dan n_{tot} = mol campuran. jumlah total fraksi mol campuran adalah satu.

$$\sum x_i = 1 \quad (3.3a)$$

dengan x_i = fraksi mol komponen ke-i.

Molaritas (c) adalah jumlah mol zat terlarut dalam tiap liter larutan.

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (3.4)$$

dengan c_i = mol zat terlarut yang ke-i dan V = volume larutan (L).

Fraksi volume (x) adalah perbandingan volume komponen (V_i) dibagi volume campuran (V_{tot}); sehingga

$$x_i = \frac{V_i}{V_{\text{tot}}} \quad (3.5)$$

Persamaan ini berlaku untuk campuran dua cairan atau lebih. Volume campuran tidak selalu sama dengan jumlah volume komponen sebelum dicampur. Contohnya campuran air dengan

alkohol akan terjadi penyusutan. Jika 50 mL alkohol dicampur dengan 50 mL air menghasilkan campuran bervolume 96 mL (bukan 100 mL).

Konsentrasi larutan dapat berubah atau tetap. Misalnya bila larutan dipanaskan maka terjadi penambahan volume atau pemuaian sehingga konsentrasi yang berdasarkan volume akan bertambah, tetapi yang berdasarkan massa akan tetap.

3.2 NILAI PARSIAL MOLAR

Sama dengan zat murni, suatu larutan tentu mempunyai sifat intensif dan ekstensif tertentu. Tetapi nilai sifat-sifat tersebut tidak selalu merupakan jumlah aljabar dari sifat zat komponen murninya sebelum dicampur. Contohnya bila x mL air dicampur dengan y mL etanol, akan terjadi pengkerutan volume sehingga volume campuran kurang sedikit dari $(x + y)$ mL. Akibatnya volume air dan alkohol dalam larutan tidak sama dengan sebelum dicampur. Besarnya volume cairan baik sebelum maupun sesudah dicampur bergantung pada suhu, tekanan dan jumlah molnya. Pada suhu dan tekanan tertentu, volume air dalam larutan untuk tiap molnya disebut *volume parsial molar air*. Demikian juga volume tiap mol alkohol dalam larutan disebut *volume parsial molar alkohol*.

Di samping volume, terdapat sifat ekstensif lain (yaitu U , H , S , dan G) larutan yang juga tidak selalu sama dengan jumlah aljabar zat sebelum dicampur. Oleh sebab itu, nilainya tiap mol dalam larutan disebut nilai parsial molarnya, yaitu energi dalam parsial molar, entalpi parsial molar, entropi parsial molar dan energi bebas Gibbs parsial molar. Volume zat murni bergantung pada tekanan, suhu dan jumlah mol, $V = V(P, T, n)$. Dengan demikian, volume campuran juga merupakan fungsi dari tekanan, suhu dan mol masing-masing komponen, $V = V(P, T, n_1, n_2)$. Demikian juga untuk nilai U , H , S , dan G . Nilai kuantitas tersebut tiap mol zat dalam larutan disebut *nilai parsial molar*.

Jika sifat ekstensif secara umum dilambangkan dengan Z , maka

$$Z = Z(P, T, n_1, n_2, \dots) \quad (3.6)$$

Diferensial totalnya adalah:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

Pada P dan T yang konstan, maka

$$dZ = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (3.7)$$

Nilai $\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}}$ disebut nilai *parsial molar komponen i* yang dilambangkan dengan \bar{Z}_i ,

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (3.8)$$

Diketahui bahwa $x_i = \frac{n_i}{n}$ atau $n_i = x_i n$, sehingga

$$dZ = \sum x_i \bar{Z}_i dn \quad (3.9)$$

Integrasi dari persamaan (3.9) adalah

$$Z = \int dZ = \int \sum_i x_i \bar{Z}_i dn = \sum_i x_i \bar{Z}_i n \text{ atau}$$

$$Z = n \sum x_i \bar{Z}_i \quad (3.10)$$

Karena $x_i n = n_i$, maka (3.10) menjadi

$$Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i \quad (3.11)$$

dengan \bar{Z} dapat berupa \bar{V} , \bar{U} , \bar{H} , \bar{S} , dan \bar{G} yang disebut kuantitas parsial molar masing-masing untuk volume, energi dalam, entalpi, entropi, energi bebas Gibbs. Sesuai dengan (3.8), maka :

$$\bar{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.12a)$$

$$\bar{H} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.12b)$$

$$\bar{S} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.12c)$$

$$\bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.12d)$$

Persamaan (3.10) dan (3.11) merupakan ketentuan umum untuk menghitung besaran parsial molar campuran. Untuk campuran dua komponen (A dan B), (3.10) dan (3.11) menjadi:

$$Z = (n_A + n_B) (x_A \bar{Z}_A + x_B \bar{Z}_B) \quad (3.13)$$

$$Z = n_A \bar{Z}_A + n_B \bar{Z}_B \quad (3.14)$$

a. Volume parsial molar

Harus diingat bahwa volume zat cair relatif konstan walaupun dipindahkan tempatnya. Setiap zat cair murni mempunyai mol dan volume molar tertentu. Volume molar adalah volume tiap molar zat cair pada suhu dan tekanan tertentu. Dua zat cair dapat bercampur membentuk larutan, contohnya air (A) dan alkohol (B). misalkan n_A mol A dan n_B mol B. Jika dimisalkan volume molar A adalah \bar{V}_A^o dan volume molar B adalah \bar{V}_B^o maka volume kedua zat sebelum bercampur (V^o) adalah:

$$V^o = n_A \bar{V}_A^o + n_B \bar{V}_B^o \quad (3.15)$$

Telah dikemukakan bahwa adakalanya dua cairan bila bercampur kemungkinan volume campuran bertambah atau berkurang dari sebelum bercampur. Jumlah mol kedua zat dalam campuran adalah sama, tetapi volume molarnya berbeda, misalkan masing-masing \bar{V}_A dan \bar{V}_B sehingga volume campuran (V) menurut (3.14) adalah:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (3.16)$$

Contoh 3.1

Suatu larutan mengandung 60 %w methanol (A) dan 40%w air (B) mempunyai kerapatan 0,8946 g/mL. Jika volume molar air = 16,8 mL/mol tentukanlah volume methanol/

Jawab

1 mL campuran mempunyai massa 0,8946 g

$$\bar{V}_B = 16,8 \text{ mL/mol}$$

$$n_A = (0,6 \times 0,8946)/32 = 0,0168 \text{ mol}$$

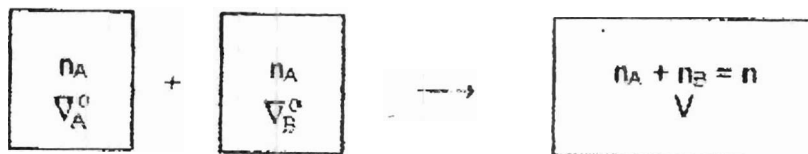
$$n_B = (0,4 \times 0,8946)/18 = 0,0199 \text{ mol}$$

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

$$1 = 0,0168 \bar{V}_A + 0,0199 (16,8)$$

$$\bar{V}_A = 39,62 \text{ mL/mol}$$

Volume sebelum dan sesudah bercampur dapat digambarkan seperti pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Campuran cairan A dan B.

Jadi dalam pembentukan larutan terdapat selisih volume sebesar

$$\Delta V_{\text{mix}} = V - V^0$$

Jika pada pencampuran terjadi pengembangan, maka $V > V^0$, dan bila terjadi pengecilan volume maka $V < V^0$. Pada contoh ditunjukkan bahwa 50 mL air dicampur 50 mL alkohol mempunyai volume campuran 96 mL. Ini berarti terjadi penyusutan, $\Delta V_{\text{mix}} = 96 \text{ mL} - (50 + 50) \text{ mL} = -4 \text{ mL}$.

Substitusi (3.15),(3.16) dihasilkan

$$\Delta V_{\text{mix}} = n_A (\bar{V}_A - \bar{V}_A^o) + n_B (\bar{V}_B - \bar{V}_B^o) \quad (3.17)$$

Karena $x_A = n_A/n$; $x_B = n_B/n$ dan $n = n_A + n_B$, maka perubahan volume rata-rata tiap mol ($\Delta \bar{V}_{\text{mix}} = \Delta V_{\text{mix}}/n$) adalah

$$\Delta \bar{V}_{\text{mix}} = x_A (\bar{V}_A - \bar{V}_A^o) + x_B (\bar{V}_B - \bar{V}_B^o) \quad (3.17a)$$

b. Entalpi parsial molar

Harus diingat bahwa kita tidak dapat menentukan nilai mutlak entalpi suatu senyawa. Akibatnya, nilai mutlak entalpi suatu campuran juga tidak dapat diketahui, karena nilai entalpi molar komponen tidak diketahui. Nilai entalpi larutan menurut (3.14)

$$H_{\text{sol}} = n_A \bar{H}_A + n_B \bar{H}_B \quad (3.18)$$

dengan $H_{\text{sol}} =$ entalpi larutan, \bar{H}_A dan \bar{H}_B adalah entalpi parsial molar zat A dan B dalam campuran. Keadaan sebelum bercampur adalah

$$H^0 = n_A H^0 + n_B H^0 \quad (3.19)$$

Dalam proses pencampuran biasanya menimbulkan perubahan entalpi, yaitu perbedaan entalpi campuran dengan entalpi zat sebelum bercampur : Jadi entalpi pencampuran, $\Delta H_{\text{mix}} = H - H^0$. Berdasarkan (3.18) dan (3.19), maka

$$\Delta H_{\text{mix}} = n_A (\bar{H}_A - H_A^o) + n_B (\bar{H}_B - H_B^o) \quad (3.20)$$

Karena $x_A = n_A/n$; $x_B = n_B/n$ dan $n = n_A + n_B$, maka perubahan entalpi tiap mol $\Delta \bar{H}_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}}/n$ adalah:

$$\Delta \bar{H}_{\text{mix}} = x_A (\bar{H}_A - H_A^o) + x_B (\bar{H}_B - H_B^o) \quad (3.20a)$$

Seperti telah dinyatakan bahwa nilai $\bar{H}_A, H_A^\circ, \bar{H}_B$ dan H_B° tidak dapat diukur sehingga tidak diketahui, tetapi perbedaannya dapat diukur. Jika $\Delta\bar{H}_{\text{dif},A} = \bar{H}_A - H_A^\circ$ dan $\Delta\bar{H}_{\text{dif},B} = \bar{H}_B - H_B^\circ$, maka (3.20) menjadi

$$\Delta H_{\text{mix}} = n_A \bar{H}_{\text{dif},A} + n_B \bar{H}_{\text{dif},B} \quad (3.21)$$

dengan $\Delta\bar{H}_{\text{dif},A}$ disebut *diferensial kalor larutan B dalam A* dan $\Delta\bar{H}_{\text{dif},B}$ disebut *diferensial kalor larutan A dalam B*. Karena $x_A = \frac{n_A}{n}$ dan $x_B = \frac{n_B}{n}$, maka (11.21) ini dapat dinyatakan sebagai

$$\Delta\bar{H}_{\text{mix}} = x_A \Delta H_{\text{dif},A} + x_B \Delta H_{\text{dif},B} \quad (3.22)$$

c. Entropi parsial molar

Sama dengan entalpi, entropi larutan tidak dapat diukur secara langsung, tetapi dapat dilihat perubahannya bila mengalami proses. Dalam proses pencampuran akan terjadi perubahan entropi. Mirip dengan (3.20) didapat

$$\Delta S_{\text{mix}} = n_A (\bar{S}_A - S_A^\circ) - n_B (\bar{S}_B - S_B^\circ) \quad (3.23)$$

dengan \bar{S}_A dan \bar{S}_B adalah entropi parsial molar A dan B, dan S_A° dan S_B° adalah entropi molar A dan B murni.

d. Energi bebas Gibbs parsial molar

Jika diperhatikan (3.12d) menunjukkan bahwa nilai energi bebas Gibbs parsial molar komponen (\bar{G}_i) sama dengan nilai potensial kimia suatu komponen (μ_i),

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \equiv \mu_i \quad (3.24)$$

Dengan demikian, berdasarkan (3.11)

$$G = \sum n_i \bar{G}_i \equiv \sum n_i \mu_i \quad (3.25)$$

Untuk larutan dua komponen setelah dicampur A dan B :

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (3.25a)$$

dengan μ_A dan μ_B adalah potensial kimia zat A dan B dalam larutan yaitu setelah dicampur.

Sebelum dicampur $G = n_A \mu_A^0 + n_B \mu_B^0$ dengan μ_A^0 dan μ_B^0 adalah potensial kimia zat A dan B murni.

Energi bebas pencampuran adalah

$$\Delta G_{\text{mix}} = (n_A \mu_A + n_B \mu_B) - (n_A \mu_A^0 + n_B \mu_B^0) \quad (3.26)$$

3.3 PENENTUAN NILAI PARSIAL MOLAR

a. Persamaan Gibbs-Duhem

Nilai dG untuk sistem terbuka adalah

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.27)$$

dan menurut (3.25): $G = \sum_i n_i \mu_i$, sehingga

$$dG = d \sum_i \mu_i n_i = \sum_i d(\mu_i n_i)$$

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i)$$

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.28)$$

Dari (3.27) dan (3.28) didapat

$$-SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.29)$$

Persamaan (3.29) ini disebut *persamaan Gibbs-Duhem*. Pada suhu dan tekanan tetap ($dT = dP = 0$), maka

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (3.30)$$

Karena $\mu_i = \bar{G}_i$, maka persamaan (3.30) menjadi

$$\sum n_i d\bar{G}_i = 0 \quad (3.30a)$$

Untuk larutan dua komponen (A dan B), maka (3.30a) dapat ditulis sebagai berikut.

$$n_A d\bar{G}_A + n_B d\bar{G}_B = 0 \quad (3.31)$$

Persamaan (3.30) atau (3.31) berlaku tidak hanya untuk energi bebas Gibbs parsial molar, tetapi juga untuk kuantitas parsial molar yang lain (Z). Dengan demikian

$$n_A d\bar{Z}_A + n_B d\bar{Z}_B = 0$$

atau

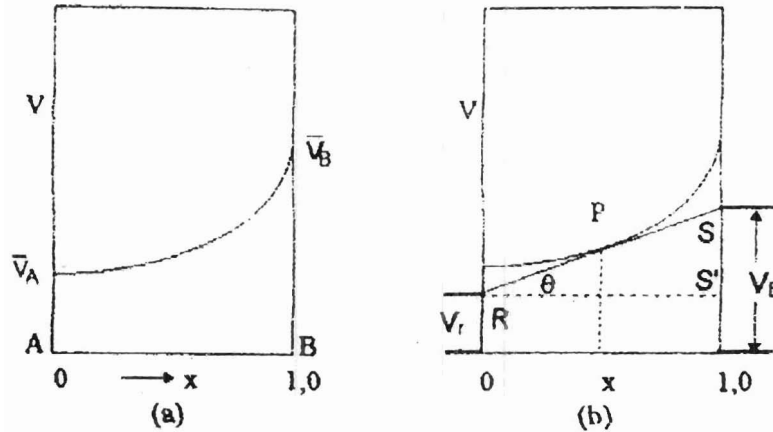
$$d\bar{Z}_A = -\frac{n_B}{n_A} d\bar{Z}_B \quad (3.32)$$

Persamaan (3.32) menunjukkan bahwa nilai kuantitas molar tiap komponen dalam larutan saling berpengaruh. Jika nilai \bar{Z}_A bertambah maka \bar{Z}_B berkurang. Penambahan atau pengurangan itu bergantung pada konsentrasi. Oleh sebab itu nilai Z_A dan Z_B pada suatu konsentrasi tidak sama dengan pada konsentrasi lain. Dengan kata lain, nilai parsial molar adalah fungsi konsentrasi.

b Volume parsial molar

Nilai parsial molar dapat ditentukan antara lain dengan cara grafik dan cara analisis. Dalam cara grafik, suatu larutan, misalnya larutan cair biner (dua komponen) dibuat dalam berbagai konsentrasi yang diplot dengan fraksi mol (x). Kemudian diukur volume molar larutan tiap mol (\bar{V}) masing-masing dengan rumus $\bar{V} = \frac{V}{n_1 + n_2}$, sehingga didapat grafik

antara \bar{V} dan x . (Gambar 3.2a) karena volume larutan dapat dengan mudah diukur secara langsung. Dari grafik ini dapat ditentukan kemiringan ($\text{tg } \theta$) pada konsentrasi-konsentrasi tertentu, contohnya pada P dengan cara sebagai berikut (Gambar 3.2b).



Gambar 3.2 Grafik untuk menentukan volume parsial molar.

Dibuat garis lurus yang meyinggung grafik pada titik P, sehingga garis memotong sumbu tegak pada titik R dan S. Tinggi R dan S merupakan nilai volume parsial molar A

(\bar{V}_A) dan B (\bar{V}_B). Akibatnya secara matematik

$$\bar{V}_B - \bar{V}_A = SS'$$

$$\bar{V}_B - \bar{V}_A = RS' \text{tg} \alpha$$

$$\bar{V}_B - \bar{V}_A = x_2 \text{tg} \alpha \quad (3.33)$$

dengan α = sudut SRS'. Dari Gambar dapat diukur $\text{tg } \theta$, yaitu perbandingan SS'/RS' , sedangkan x diketahui. Volume larutan (V) pada titik P dapat diukur, sedangkan volume larutan tiap mol (\bar{V})-nya adalah

$$\bar{V} = \frac{x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B}{n_A + n_B} \quad (3.34)$$

Nilai x_A , x_B , n_1 dan n_2 diketahui sehingga akhirnya dari kedua persamaan (3.33) dan (3.34) dapat dihitung \bar{V}_A dan \bar{V}_B . Jika diukur $\text{tg } \theta$ untuk beberapa konsentrasi, akan didapat data tentang volume parsial molar kedua komponen pada masing-masing konsentrasi.

Penentuan nilai volume molar dengan cara grafik mungkin menimbulkan kesulitan dalam membuat garis singgung tiap komposisi, karena dapat terjadi kesalahan dalam pengukuran nilai $\tan \alpha$. Untuk mengatasi itu dapat dipakai cara analisis data hasil percobaan.

Dalam cara ini dibuat suatu polinom dari x_B terhadap V_A

Menurut (3.), volume larutan adalah fungsi konsentrasi, misalnya fungsi fraksi mol. Dengan demikian dapat dinyatakan volume total (V) dari n total ($n_A + n_B$) adalah

$$V = a + bx_B + cx_B^2 \quad (3.35)$$

dengan V = volume molar larutan, a , b dan c = konstanta dan x_B fraksi mol salah satu komponen. Nilai a , b dan c didapat dari data hasil percobaan yang telah diproses secara statistik. Jika (3.35) diintegrasikan terhadap x_B maka didapat \bar{V}_B .

$$\bar{V}_B = \frac{\partial V}{\partial x_B} = b + 2cx_B \quad (3.36)$$

Substitusi (3.15), (3.46), (3.35) dan (3.36) didapat

$$a + bx_B + cx_B^2 = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B$$

$$a + bx_B + cx_B^2 = x_A \bar{V}_A + x_B (b + 2cx_B)$$

$$\bar{V}_A = \frac{a + bx_B + cx_B^2 - bx_B - 2cx_B^2}{x_A}$$

$$\bar{V}_A = \frac{a - cx_B^2}{x_A}$$

$$\bar{V}_A = \frac{a - cx_B^2}{(1 - x_B)} \quad (3.37)$$

Persamaan (3.37) dapat dipakai untuk menentukan \bar{V}_B jika \bar{V}_A diketahui.

b Entalpi parsial molar

Cara menentukan entalpi parsial molar sedikit berbeda dengan penentuan volume parsial molar, karena volume larutan dengan berbagai konsentrasi dapat langsung diukur,

sedangkan entalpinya tidak. Dalam penentuan volume parsial molar, kita dapat membuat grafik antara volume larutan dengan konsentrasi (x), dan akhirnya menggunakan (11.46). Tetapi dalam penentuan entalpi parsial molar, grafik yang dibuat adalah antara $\Delta\bar{H}_{mix}$ dengan x , karena ΔH_{mix} dapat diukur dengan kalorimeter. Kemudian digunakan (3.21): $= x_A \Delta H_{dif.A} + x_B \Delta H_{dif.B}$. Dengan cara yang mirip penentuan volume parsial molar, akhirnya didapat entalpi parsial molar relatif, $\Delta H_{dif.A}$ dan $\Delta H_{dif.B}$ pada konsentrasi-konsentrasi yang diinginkan. Nilai entalpi parsial molar relatif ini juga dapat ditentukan dengan cara analisis, seperti pada penentuan volume parsial molar.

d Energi bebas Gibbs parsial molar

Menurut (3.26) $\Delta G_{mix} = (\mu_A + \mu_A^0) + (\mu_B + \mu_B^0)$. Karena $n_A/n = x_A$, maka perubahan energi bebas Gibbs pencampuran tiap mol larutan adalah ruas kiri dan kanan dibagi n sehingga didapat $\Delta\bar{G}_{mix} = \Delta G_{mix}/n$ yaitu:

$$\Delta\bar{G}_{mix} = x_A (\mu_A - \mu_A^0) + x_B (\mu_B - \mu_B^0) \quad (3.38)$$

ΔG_{mix} dapat ditentukan dengan mengukur tekanan uap (P_A dan P_B) larutan pada saat terjadi kesetimbangan fasa dalam suhu tertentu. Dengan membuat grafik $\Delta\bar{G}_{mix}$ dengan x_B dan akhirnya dapat dihitung nilai $(\mu_A - \mu_A^0)$ dan $(\mu_B - \mu_B^0)$ dalam berbagai konsentrasi yang diinginkan dengan cara seperti pada penentuan entalpi parsial molar relatif. Nilai $(\mu_A - \mu_A^0)$ dan $(\mu_B - \mu_B^0)$ itu ditentukan dari nilai aktivitasnya.

c Entropi parsial molar

Menurut (3.23), $\Delta S_{mix} = n_A (\bar{S}_A - S_A^0) - n_B (\bar{S}_B - S_B^0)$ maka perubahan entropi pencampuran tiap mol adalah

$$\Delta\bar{S}_{mix} = x_A (S_A - S_A^0) + x_B (S_B - S_B^0) \quad (3.39)$$

Nilai ΔS_{mix} tidak dapat diukur, tetapi dapat dihitung dari hubungan $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, sehingga

$$\Delta S_{\text{mix}} = \frac{\Delta G_{\text{mix}} - \Delta H_{\text{mix}}}{T} \quad (3.40)$$

Dengan cara yang mirip dengan di atas, akhirnya didapat nilai $(S_A - S_A^0)$ dan $(S_B - S_B^0)$. Nilai energi bebas parsial molar relatif dan entropi parsial molar relatif ini dapat juga ditentukan dengan cara analisis, yaitu cara yang mirip dengan penentuan volume parsial molar.

3.4 LARUTAN IDEAL

Berdasarkan fasanya, larutan dapat dibagi dua, yaitu berfasa cair dan berfasa gas.

- Larutan berfasa cair dapat pula dibagi dua, (1) *larutan cair dalam cairan* yaitu zat cair dalam cair (contoh air dengan alkohol), dan (2) *larutan encer*, yaitu zat padat dalam cair (contoh gula dalam air) dan gas dalam cair (contoh oksigen dalam air).
- Larutan berfasa gas hanya mungkin gas dalam gas, contohnya campuran gas oksigen dan nitrogen

Larutan cairan dalam cairan

Telah dikemukakan bahwa energi bebas molar *gas ideal* berlaku $\bar{G} = G^0 + RT \ln P$ dan untuk *gas nyata* berlaku $\bar{G} = G^0 + RT \ln \frac{f}{f^0}$. Ini menunjukkan bahwa energi bebas suatu gas murni bergantung pada perbandingan fugasitas gas itu (f) dengan keadaan standarnya (f^0). Nilai fugasitas bergantung pada tekanan (P), dengan hubungan $f = \phi P$, sedangkan ϕ adalah koefisien fugasitas.

Pada larutan tak ideal berlaku

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln \frac{\alpha}{\alpha^0} \quad (3.41)$$

dengan α = aktivitas komponen larutan, dan α^0 = aktivitas standarnya. Karena keadaan standar untuk cairan adalah zat murni, maka ditetapkan $\alpha^0 = 1$, sehingga (3.41) menjadi

$$\bar{G} = \bar{G}^{\circ} + RT \ln \alpha \quad (3.42)$$

Berdasarkan (3.42) maka potensial kimia (μ) suatu zat cair dalam larutan adalah:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln \alpha \quad (3.43)$$

Untuk dua zat cair A dan B berlaku: $\mu_A - \mu_A^{\circ} = RT \ln \alpha_A$, dan $\mu_B - \mu_B^{\circ} = RT \ln \alpha_B$, jika dicampur akan diperoleh perubahan energi bebas pencampuran:

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \alpha_A + n_B RT \ln \alpha_B \quad (3.44)$$

Telah dinyatakan bahwa f berhubungan dengan tekanan dalam gas nyata, maka nilai α berhubungan dengan konsentrasi dalam larutan nyata. Oleh sebab itu kita harus mencari hubungan α dengan konsentrasi.

Dalam campuran dua gas (A dan B), maka $n_A/(n_A+n_B) = P_A/(P_A+P_B)$. Oleh sebab itu satuan konsentrasi yang setara dengan tekanan adalah fraksi mol (x), maka $x_A/(x_A+x_B) = P_A/(P_A+P_B)$.

Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa untuk *larutan tidak ideal* berlaku

$$\bar{G} = \bar{G}^{\circ} + RT \ln \alpha$$

maka untuk *larutan tak ideal* berlaku

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\circ} + RT \ln x_i \quad (3.45)$$

dengan \bar{G}_i = energi bebas parsial molar komponen dalam larutan, \bar{G}_i° = energi bebas molar pelarut murni, dan x_i = fraksi mol komponen dalam larutan

Fraksi mol zat murni = 1, maka keadaan standar zat cair adalah $\alpha^{\circ} = 1$. Perbandingan antara aktivitas dengan fraksi mol disebut *koefisien aktivitas* (γ_i) komponen larutan,

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i}{x_i} \quad \text{atau} \quad \alpha_i = \gamma_i x_i \quad (3.46)$$

Substitusi (3.43) dan (3.46) menghasilkan :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad (3.47)$$

Jika campuran larutan cair *bersifat ideal* maka $\gamma_i = 1$ sehingga (3.47) menjadi

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (3.48)$$

Campuran dua macam zat dapat mempunyai komposisi sembarang, mungkin $x_A > x_B$, atau sebaliknya $x_A < x_B$. Aktivitas (γ) masing-masing komponen bergantung pada nilai x -nya. Ada dua tipe larutan cair. Pertama sama tipenya dengan campuran gas, yaitu larutan dua cairan, dapat mempunyai komposisi sembarang. Kedua, tidak sama dengan campuran gas, yaitu larutan zat padat dalam cairan. Oleh sebab itu harus ada *perjanjian* untuk masing-masing tipe yang dibahas berikut ini.

Perubahan nilai ekstensif i bergantung pada jenis larutan ideal atau tidak. Konsep larutan ideal berbeda dengan konsep gas ideal. Dalam gas ideal, tidak ada interaksi (tolak-menolak) atau tarik-menarik) antar partikelnya. Dalam larutan ideal ada interaksi, tetapi interaksi partikel yang sama (A-A atau B-B) dalam zat murni sama dengan interaksi A-B dalam larutan. Dengan kata lain, partikel A dapat menggantikan partikel B dan sebaliknya, B dapat menggantikan A tanpa mengalami perubahan antaraksi dan jarak antar partikelnya.

Berdasarkan itu, maka dalam proses pembentukan larutan ideal tidak menyerap atau melepaskan kalor, dan tidak menimbulkan perubahan jarak partikel, sehingga:

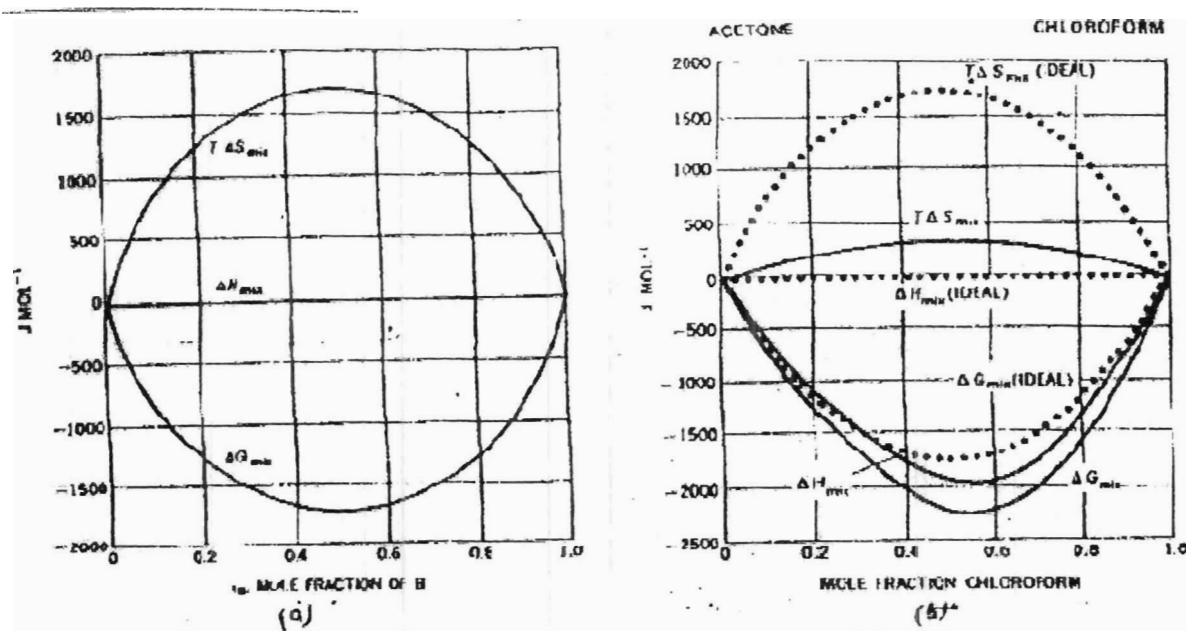
$$\text{Larutan ideal : } \Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad \text{dan} \quad \Delta U_{\text{mix}} = 0 \quad (3.49)$$

Karena $x_A = n_A/(n_A + n_B)$ dan $x_B = n_B/(n_A + n_B)$, sehingga jika (3.30) dibagi $(n_A + n_B)$ atau n dihasilkan perubahan energi bebas tiap mol, $\Delta \bar{G}_{\text{mix}} = \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{n}$, yaitu :

$$\Delta \bar{G}_{\text{mix}} = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B \quad (3.50)$$

Jika diperhatikan dengan cermat (3.46) sama dengan (3.50) bila mengganti aktivitas (α_i) dengan fraksi mol (x_i). Kesamaan ini merupakan definisi larutan ideal.

berbeda dari Gambar 3.3a. Contohnya larutan aseton-kloroform (Gambar 3.3b), karena nilai $\Delta H_{mix} \neq 0$, sehingga nilai ΔG_{mix} dan $T\Delta S_{mix}$ bervariasi dalam berbagai konsentrasi.



Gambar 3.3 Perubahan besaran termodinamika (a) dalam larutan ideal dan (b) larutan tak ideal (aseton-kloroform).

Contoh 3.3

Tentukan perubahan entropi campuran molar 3,5 mol nC_7H_{16} dengan 1,5 mol nC_8H_{18} .

Jawab

$$n_A = 0,7 \text{ dan } n_B = 0,3$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_{mix} &= -x_A R \ln x_A - x_B R \ln x_B \\ &= -0,7 (8,314) \ln 0,7 - 0,3 (8,314) \ln 0,3 \\ &= 5,08 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Larutan padatan atau gas dalam cairan

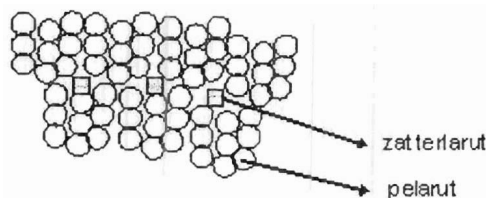
Dalam larutan zat padat atau gas dalam cair, maka fraksi mol pelarut dapat mendekati satu, tetapi fraksi mol zat terlarut tidak dapat mendekati satu, melainkan mendekati nol.

$$\lim_{x_{\text{pel}} \rightarrow 1} \gamma_{\text{pel}} = 1 \quad (3.52)$$

$$\lim_{x_{\text{zat}} \rightarrow 1} \gamma_{\text{zat}} = 0 \quad (3.53)$$

Partikel-partikel yang berbeda dalam larutan ideal berdekatan satu sama lain. Hal ini terjadi dalam campuran dua cairan, karena kedua komponen dapat berkomposisi sembarang. Tetapi bila salah satu komponen adalah zat padat atau gas, maka komposisi cairan selalu lebih besar dan bertindak sebagai pelarut, sedangkan zat padatan atau gas adalah sebagai zat terlarut. Jika konsentrasi zat terlarut relatif besar, larutan tidak bersifat ideal, karena akan terdapat daya tarik antara partikel-partikel zat terlarut yang cukup besar.

Larutan zat padat atau gas dalam cairan dapat bersifat ideal bila larutan encer (konsentrasi kecil), karena partikel zat terlarut hanya berinteraksi dengan partikel pelarut (Gambar 3.4).



Gambar 3.4 Dalam larutan ideal, molekul zat terlarut hanya berinteraksi dengan molekul pelarut.

Oleh sebab itu didefinisikan

Larutan ideal encer adalah larutan yang partikel zat terlarut hanya berinteraksi dengan partikel pelarut.

Suatu larutan ideal encer dapat dibuat dari larutan yang tidak ideal dengan cara pengenceran (penambahan pelarut). Misalkan larutan yang tak ideal mengandung $n_{A,1}$ mol pelarut dan n_B mol zat terlarut. Kemudian dalam larutan ideal terdapat $n_{A,2}$ mol pelarut dan zat terlarut tetap (n_B). Dalam proses pengenceran terjadi perubahan.



$$(n_{A,1} + n_B) \quad (n_{A,2} - n_B) \quad (n_{A,2} + n_B)$$

Dalam proses pengenceran pada suhu dan tekanan tetap, perubahan energi bebas pencampuran : $\Delta G_{\text{mix}} = G_{\text{lar. ideal}} - G_{\text{lar. tak ideal}} = G_{\text{pelarut}}$. Menurut (3.26) : $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$, maka perubahan energi bebas pengenceran (ΔG_{dil}) :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{dil}} &= (n_{A,2} \mu_{A,2} + n_B \mu_{B,2}) - (n_{A,1} \mu_{A,1} + n_B \mu_{B,1}) - (n_{A,2} - n_{A,1}) \mu_A^\circ \\ \Delta G_{\text{dil}} &= n_{A,2} \mu_{A,2} - n_{A,1} \mu_{A,1} + n_B (\mu_{B,2} - \mu_{B,1}) + (n_{A,2} - n_{A,1}) \mu_A^\circ \end{aligned} \quad (3.54)$$

dengan $\mu_{A,1}$ dan $\mu_{A,2}$ adalah potensial kimia pelarut sebelum dan sesudah diencerkan, dan $\mu_{B,1}$ dan $\mu_{B,2}$ adalah potensial kimia zat terlarut sebelum dan sesudah diencerkan, dan μ_A° adalah potensial pelarut murni.

Dari data pengukuran tekanan uap larutan yang sangat encer ternyata dalam pengenceran di atas terdapat :

$$\Delta G_{\text{dil}} = RT (n_{A,2} \ln x_{A,2} - n_{A,1} \ln x_{A,1}) + n_B RT (\ln x_{B,2} - \ln x_{B,1}) \quad (3.55)$$

dengan $x_{A,1}$ dan $x_{A,2}$ adalah fraksi mol pelarut sebelum dan sesudah pengenceran, dan $x_{B,1}$ dan $x_{B,2}$ adalah fraksi mol zat terlarut sebelum dan sesudah pengenceran.

Semua suku yang mengandung n_A dalam (3.54) akan sama dengan yang terdapat dalam (3.55), sehingga didapat :

$$n_{A,2} \mu_{A,2} - n_{A,1} \mu_{A,1} = n_{A,2} (\mu_A^\circ + RT \ln x_{A,2}) - n_{A,1} (\mu_A^\circ + RT \ln x_{A,1}) \quad (3.56)$$

Persamaan (3.56) ini secara umum dapat dinyatakan :

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A \quad (A = \text{pelarut}) \quad (3.57)$$

Demikian juga, semua suku yang mengandung n_B dalam (3.54) sama dengan yang dalam (3.55), sehingga didapat :

$$\mu_{B,2} - \mu_{B,1} = RT (\ln x_{B,2} - \ln x_{B,1}) \quad (3.58)$$

Persamaan (3.58) dapat dipecah menjadi hal yang umum

$$\mu_B = RT \ln x_B \quad (B = \text{zat terlarut}) \quad (3.59)$$

Dengan demikian satuan larutan ideal encer adalah larutan yang memenuhi (3.57) dan (3.59).

Berdasarkan (3.57) dan (3.59) dihasilkan perubahan energi bebas pencampuran

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{mix} &= (\mu_A - \mu_A^o) + (\mu_B - \mu_B^o) = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B \\ \Delta \bar{G}_{mix} &= x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B \end{aligned} \quad (3.60)$$

Contoh 3.4

Hitunglah energi bebas pencampuran tiap mol pada larutan 0,18 gram glukosa ($C_6H_{12}O_6$) dalam 900 gram air pada suhu $25^\circ C$.

Jawab

$$N_A = 900/18 = 50 \quad \text{dan} \quad n_B = 0,18/180 = 0,001$$

$$x_A = 50/50,001 = 0,99999 \quad \text{dan} \quad x_B = 0,00001$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{mix} &= x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B \\ &= 50 (8,314) \ln 0,99999 + 0,001 (8,314) \ln 0,00001 \\ &= -31,00017 \text{ J} \end{aligned}$$

c. Campuran gas dalam gas

Bila dua macam gas atau lebih bercampur, maka dalam volume dan suhu tetap akan mengalami perubahan tekanan. Sumbangan yang diberikan suatu komponen dalam larutan bergantung pada jenis gas, apakah ideal atau tidak. Jika gas ideal ($p = nRT/V$) maka tekanan campuran dapat dipakai pendekatan dengan *hukum Dalton*.

$$P = \sum_i p_i = \sum_i n_i \frac{RT}{V} \quad (3.61)$$

dengan P = tekanan campuran, p_i = tekanan parsial komponen i , dan n_i = mol komponen i .

Pendekatan lain untuk mencari volume campuran gas adalah *hukum Amagat*

$$V = \sum_i V_i \quad (3.62)$$

dengan V = volume campuran dan V_i volume parsial. Untuk gas ideal $V = \sum_i n_i \left(\frac{RT}{P} \right)$.

Jika gas yang bercampur tidak ideal, maka terjadi penyimpangan dari hukum Dalton dan Amagat, biasanya $V > \sum_i V_i$ dan $P < \sum_i P_i$

Volume total dapat dinyatakan dalam hukum Amagat sebagai

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i \quad (3.63)$$

Untuk campuran biner (A dan B)

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (3.63a)$$

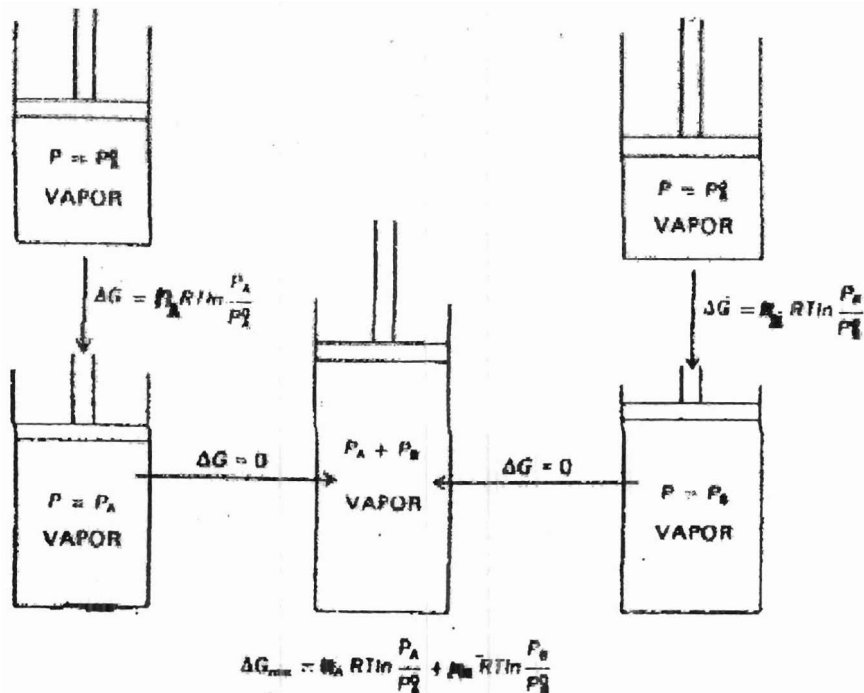
Mencampur gas berbeda dari mencampur cairan, karena volume gas dapat berubah sesuai dengan wadah sebelum dan sesudah dicampur, sedangkan volume cairan relatif konstan. Dua gas murni (A dan B) dicampur pada suhu tetap, dapat menimbulkan perubahan bagi gas A dan B. Dimisalkan jumlah mol (n) dan volume gas A sebelum dicampur tidak sama dengan gas B, tetapi suhunya sama. Akibatnya tekanan A sebelum dicampur (P_A^0) tidak sama dengan tekanan parsial A dalam campuran (P_A), dan demikian juga dengan P_B^0 dan P_B .

Perubahan energi bebas pencampuran dapat dikemukakan seperti pada Gambar 3.5 yaitu

$$\Delta G_{mix} = n_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^0} \quad (3.64)$$

Jika dihitung untuk tiap mol, maka (3.64) menjadi

$$\Delta \bar{G}_{mix} = x_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} + x_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^0} \quad (3.65)$$



Gambar 3.5 Pencampuran gas A dan B yang bersifat ideal.

Contoh 3.1

Tiga mol gas NH_3 dicampur dengan dua mol CO_2 dalam ruang 110 L. Jika volume ke dua sebelum dicampur berturut-turut adalah 60 L dan 40 L, tentukan perubahan energi bebas pencampuran per mol pada suhu 25°C .

Jawab $X_A = 3/(3+2) = 0,6$ dan $X_B = 0,4$

$$P_A^0 = n RT/V_A = 3 (0,082)(298)/60 = 1,05 \text{ atm}$$

$$P_B^0 = n RT/V_B = 2 (0,082)(298)/40 = 1,06 \text{ atm}$$

$$P_{\text{campuran}} = P = 5(0,082)(298)/110 = 1,1 \text{ atm}$$

$$P_A = X_A P = 0,6 \times 1,10 \text{ atm} = 0,67 \text{ atm}$$

$$P_B = X_B P = 0,4 \times 1,10 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{n} = x_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} + x_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^0}$$

$$= 0,6 (8,314)(298) \ln \frac{0,67}{1,06} + 0,4 (8,314)(298) \ln \frac{0,33}{1,06}$$

$$= -1808,83 \text{ J}$$

3.5 LARUTAN TAK IDEAL

Kita telah larutan ideal dengan urutan : larutan cairan dalam cairan, larutan padatan atau gas dalam cairan, dan gas dalam gas, tetapi urutan untuk larutan tak ideal urutannya ditukar, yaitu larutan gas dalam gas, cairan dalam cairan, gas dalam cairan dan padatan dalam cairan. Hal ini disebabkan perhitungan larutan cair tak ideal didasarkan pada pencampuran gas tak ideal.

a Larutan gas dalam gas

Telah dikemukakan bahwa dalam *pencampuran gas ideal* menurut (3.64), berlaku

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^\circ}$$

Pencampuran *gas nyata* semua P diganti dengan f sehingga perubahan energi bebas pencampuran gas nyata adalah

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \frac{f_A}{f_A^\circ} + n_B RT \ln \frac{f_B}{f_B^\circ} \quad (3.66)$$

dengan f_A dan f_B adalah fugasitas gas A dan B dalam campuran, sedangkan f_A° dan f_B° adalah fugasitas gas A dan B murni sebelum dicampur. Zat cair murni mempunyai $f^\circ = 1$, maka

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln f_A + n_B RT \ln f_B$$

Telah dinyatakan bahwa untuk gas nyata berlaku $f = \phi P$. Dalam pencampuran gas nyata (A dan B) adalah:

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \phi_A x_A + n_B RT \ln \phi_B x_B \quad (3.67)$$

dengan n_A dan n_B = fraksi mol A dan B, ϕ_A dan ϕ_B = koefisien fugasitas A dan B, serta P_A dan P_B = tekanan parsial uap A dan uap B. Nilai ϕ_A dan ϕ_B dapat ditentukan dengan percobaan sebagai contoh seperti pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Nilai koefisien fugasitas gas N_2 dan CO_2 dalam beberapa tekanan.

P (atm)	1	25	100	300	600	1000
$\phi(N_2)$	0,9996	0,99	0,97	1,00	1,24	1,84
$\phi(CO_2)$	0,9969	0,92	0,72	0,45	0,37	0,42

Contoh 3.2

Hitunglah energi bebas pencampuran 0,5 mol N_2 (A) dan 1,5 mol CO_2 (B) pada $0^\circ C$ dan tekanan gas sebelum bercampur sama dengan tekanan campuran yaitu 25 atm.

Jawab

$$x_A = \frac{0,5}{2,0} = 0,25 \text{ dan } x_B = 0,75$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \phi_A x_A + n_B RT \ln \phi_B x_B$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mix}} &= 0,25(8,314\text{J})\ln(0,99)(0,25) + 0,75(8,314\text{J})\ln(0,92)(0,75) \\ &= - 5,21 \text{ J} \end{aligned}$$

b Larutan cairan dalam cairan

Potensial kimia zat cair murni adalah μ^0 dan dalam larutan ideal $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ sedangkan untuk larutan tak ideal :

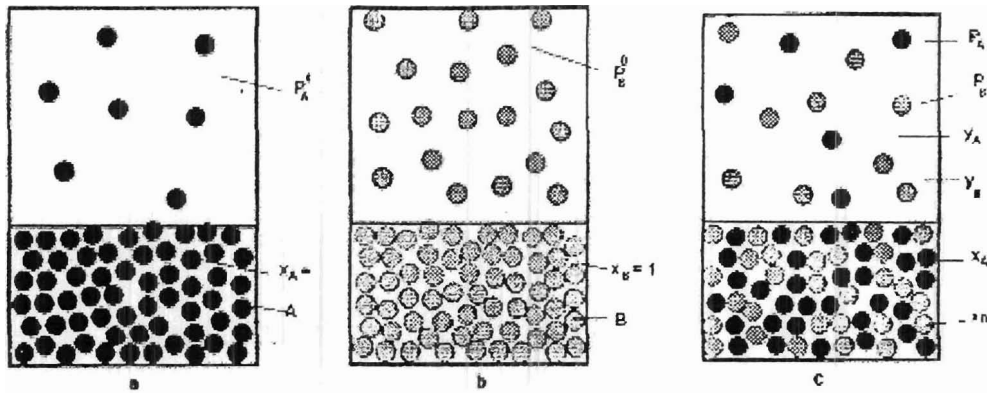
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i \tag{3.68}$$

dengan a_i = aktivitas komponen. Hubungan γ_i dan x_i adalah

$$\alpha_i = \gamma_i x_i \tag{3.69}$$

dengan γ_i = koefisien aktivitas dalam larutan dan x_i = fraksi mol komponen dalam larutan.

Kita tidak dapat mengetahui nilai γ_i langsung dari larutan cair, tetapi dapat ditentukan dari gas yang ada di atas permukaan larutan, karena ada hubungan antara komponen dalam cair dan gas (Gambar 3.6). Menurut hukum Raoult, untuk larutan ideal $P_i = x_i P_i^o$ dan untuk larutan



Gambar 3.6. Kestimbangan komponen larutan cair dengan uapnya.

tidak ideal, maka x_i harus diganti dengan α_i sehingga $P_i = \alpha_i P_i^o$. Bila disubstitusi dengan

(3.69) dihasilkan $P_i = \gamma_i P_i^o$ atau

$$\gamma_i = \frac{P_i^o}{x_i P_i} \quad (3.70)$$

dengan P_i = tekanan parsial komponen larutan dan P_i^o = tekanan uap komponen yang murni.

Udara di atas larutan tidak hanya mengandung uap komponen tetapi juga gas lain (seperti N_2 dan O_2), maka tekanan total udara adalah jumlah tekanan parsial semua gas tersebut. Tetapi yang dimaksud tekanan total uap disini adalah jumlah tekanan parsial uap

larutan $P = \sum_i P_i$, maka $x_{i,g} = \frac{P_i}{P}$ atau $P_i = x_{i,g} P$. Akibatnya (3.70) menjadi

$$\gamma_i = \frac{x_{i,g} P}{x_i P_i} \quad (3.71)$$

dengan $x_{i,g}$ = fraksi mol komponen dalam uap, x_i = fraksi mol komponen dalam larutan, P = tekanan total uap komponen dan P_i = tekanan parsial komponen dalam gas.

Persamaan (3.71) dapat dipakai untuk menentukan γ_i dengan percobaan. Nilai P_i diketahui, nilai x_i kita tentukan, serta P dan $x_{i,g}$ diukur. Sebagai contoh adalah seperti pada Tabel 3.2.

Contoh 3.3.

Tentukan nilai γ_A dan γ_B larutan aseton (A) dan kloroform (B) pada tiap komposisi pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 tekanan uap aseton (A) dan tekanan uap total (P) larutan aseton-kloroform pada 35°C

$x_{A,l}$	$x_{A,g}$	$P(\text{mmHg})$
0,0000	0,0000	293
0,0821	0,0500	279,5
0,2003	0,1434	262
0,3365	0,3171	249
0,4188	0,4368	248
0,5061	0,5625	255
0,6034	0,6868	267
0,7090	0,8062	286
0,8147	0,8961	307
0,9397	0,9715	332
1,0000	1,0000	344,5

Jawab $\gamma_A = \frac{x_{A,g} P}{x_A P_A^0} = \frac{0,0500(279,5\text{mmHg})}{0,0821(344,5\text{mmHg})} = 0,4940$

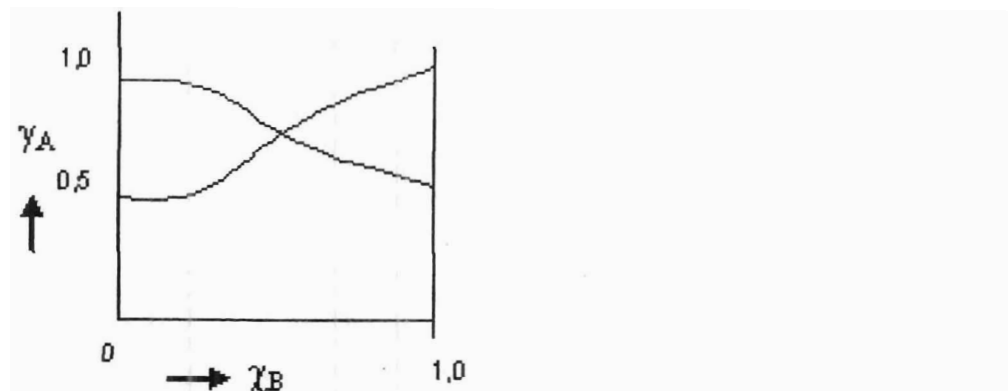
$$\gamma_B = \frac{x_{B,g} P}{x_B P_B^0} = \frac{(1 - 0,0500)(279,5\text{mmHg})}{(1 - 0,0821)(344,5\text{mmHg})} = 0,9870$$

Dengan cara yang sama didapatkan

x_A	0	0,0821	0,200	0,336	0,506	0,506	0,709	0,815	0,940	1
γ_A	-	0,4940	0,544	0,682	0,682	0,824	0,943	0,981	0,997	1

γ_B	1	0,9870	0,957	0,875	0,875	0,772	0,049	0,588	0,536	-
x_B	1	0,9189	0,800	0,664	0,664	0,494	0,291	0,185	0,060	0

Dari data γ contoh 3.3 dapat dibuat kurva seperti Gambar 3.7



Gambar 3.7. Kurva γ dan x dalam larutan aseton kloroform pada 35°C .

Dari kurva tampak hal-hal sebagai berikut

- Nilai γ_A makin besar bila x_A makin besar dan demikian juga γ_B dengan χ_B
- Nilai $\gamma_B = 1$ pada $x_B = 0$ dan $\gamma_A = 1$ pada $x_A = 1$.
- Bila diekstrapolasi pada $x_A = 0$, nilai $\gamma_A > 0$ dan pada $x_B = 0$ nilai $\gamma_B > 0$. Hal ini menunjukkan penyimpangan yang besar dari hukum Raoult atau dari larutan ideal. Hal itu disebabkan ikatan hidrogen antara aseton dan kloroform $\text{Cl}_3\text{C} - \text{H} \dots \text{O} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$

Dalam pencampuran larutan ideal : $\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$, dan bila disubstitusikan dengan (3.69) dihasilkan untuk larutan tak ideal.

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \gamma_A x_A + n_B RT \ln \gamma_B x_B \quad (3.72)$$

dengan γ_A dan γ_B adalah koefisien aktivitas A dan B

Contoh 3.4

Hitunglah ΔG_{mix} larutan aseton- kloroform yang masing-masing mengandung 0,5 mol dan 2,0 mol pada suhu 35°C

Jawab :

$$x_A = 0,5/2,5 = 0,2 \quad \text{dan} \quad x_B = 0,8$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mix}} &= 0,5 (8,3143)(318) \ln (0,544)(0,2) + 2,0(8,3145)(3,8) \ln(0,957) (0,8) \\ &= - 4,3446 \text{ kJ}\end{aligned}$$

c Larutan gas dalam cairan

Larutan gas dalam cairan mempunyai dua komponen yang berbeda sifatnya dengan campuran dua cairan.

1. Potensial kimia pelarut (cairan A) $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \lambda_A$ yang berlaku untuk komposisi (x_A) sembarang . Oleh sebab itu untuk pelarut berlaku hukum Raoult : $P_A = x_A P_A^\circ$ sehingga

$$\gamma_A = \frac{x_{A,g} P_A}{x_A P_A^\circ} \quad (3.73)$$

dengan $x_{A,g}$ = fraksi mol uap A di atas larutan dan x_A = fraksi mol A dalam larutan

2. Potensial kimia zat terlarut (gas B) adalah $\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \lambda_B$ karena x_B sangat kecil maka berlaku hukum Henry (3.42): $P_B = x_B K_B$. Jika larutan tak ideal maka hukum Henry menjadi $P_B = x_{B,g} K_B$ sehingga

$$\gamma_{B,g} = \frac{P_B}{x_{B,g} K_B} \quad (3.74)$$

dengan P_B = tekanan gas B di atas larutan dan K_B = konstanta Henry gas B

Larutan gas dalam cairan dapat dibagi atas dua tipe.

1. Larutan gas sungguhan dalam cairan, seperti gas O₂, N₂ dan CO₂ dalam air. Gas itu sebagian di ruang kosong di atas cairan dan sebagian larut dalam cairan.

2. Kedua larutan dua cairan yang salah satunya dianggap berasal dari gas yang larut dan yang lain sebagai pelarut, karena suatu cairan membentuk kesetimbangan fase dengan uapnya yang terdapat di ruang di atas cairan itu.

Kelarutan gas dalam cairan menurut hukum Henry bergantung pada tekanan parsial gas tersebut di atas cairan, dan tidak bergantung pada keadaan gas ideal atau tidak. Oleh sebab itu, dalam pencampuran gas sungguhan dengan cairan sama dengan pencampuran dua macam gas. Disini akan dibahas tipe kedua. Yaitu larutan dua cairan yang salah satunya dianggap sebagai gas larut.

Perbandingan (3.75) dengan (3.70) didapatkan

$$\gamma_{B,g} : \gamma_B = (P_B/X_B K_B) : (P_B/X_B P_B^0) = P_B^0 / K_B \text{ sehingga}$$

$$\gamma_{B,g} = \gamma_B \frac{P_B^0}{K_B} \quad (11.75)$$

dengan $\gamma_{B,g}$ = koefisien aktivitas B dalam uap, γ_B = koefisien aktivitas B dalam larutan dan P_B^0 = tekanan uap cairan B murni. Persamaan (11.75) dapat dipakai untuk menentukan koefisien aktivitas gas dalam uap.

Energi bebas pencampuran gas (B) dalam cairan (A) adalah

$$\Delta G_{\text{mix}} = x_A RT \ln \gamma_A x_A + x_B RT \ln \gamma_{B,g} x_{B,g} \quad (11.76)$$

Contoh 3.5

Dianggap kloroform (B) sebagai gas yang larut dalam aseton (A) dengan $P_B^0 = 293$ mmHg dan $K_B = 145$ mmHg, hitunglah nilai $\lambda_{B,g}$.

Jawab :

$$x_B = 1 \text{ maka } \lambda_{B,g} = 1 \times \frac{293}{145} = 2,02$$

$$x_B = 0,9189 \text{ maka } \lambda_{B,g} = 0,9189 \times \frac{293}{145} = 1,99$$

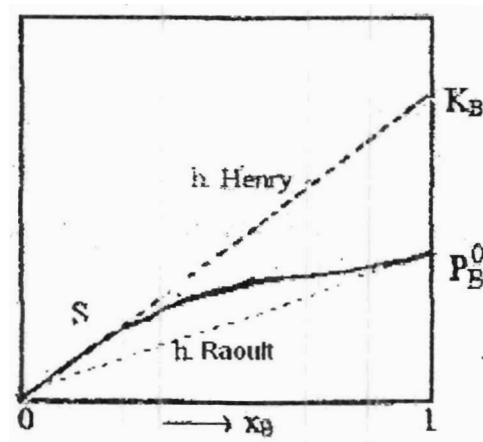
Dengan cara yang sama didapatkan

x_B	1	0,9189	0,800	0,664	0,494	0,291	0,291	0,185	0,060	0
$\lambda_{B,g}$	2,01	1,99	1,930	1,77	1,56	1,56	1,31	1,19	1,08	1
γ_A	-	0,494	0,544	0,682	0,824	0,824	0,943	0,981	0,997	1

Dari data ternyata ada dua hal penting

$$\left. \begin{array}{l} \lambda_A < 1 \text{ dan pada } x_A = 1 \text{ maka } \lambda_A = 1 \text{ (Pelarut)} \\ \lambda_B < 1 \text{ dan pada } x_A = 0 \text{ maka } \lambda_B = 1 \text{ (Zat Terlarut)} \end{array} \right\} \quad (3.76)$$

Dari data di atas dapat dibuat kurva seperti Gambar 3.8.



Gambar 3.8 Daerah berlakunya hukum Raoult dan Hukum Henry.

Dari Gambar 3.8 terlihat dua hal penting

- Pada konsentrasi gas sangat kecil berlaku hukum Henry sampai komposisi tertentu (R) dan setelah itu penyimpangan
- Pada konsentrasi gas sangat besar (mendekati 1) maka cairan gas sebagai pelarut sehingga berlaku hukum Raoult

Contoh 3.6

Hitunglah energi bebas pencampuran larutan gas kloroform dalam aseton jika fraksi mol kloroform 0,185. Gunakan data pada contoh 11.17 dengan suhu 35°C.

Jawab

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mix}} &= x_A RT \ln \gamma_A x_A + x_B RT \ln \gamma_B x_B \\ &= 0,815(8,314\text{J})(303) \ln(0,981)(0,815) + 0,185(8,314\text{J})(303) \ln(1,19)(0,185) \\ &= 1164,7 \text{ J}\end{aligned}$$

d. Larutan padat dalam cairan

Tekanan parsial uap zat padat (P_B) dalam larutan relatif kecil sehingga sulit diukur, maka tidak dapat dipakai untuk menentukan koefisien aktivitas zat terlarut (γ_B). Tetapi tekanan parsial uap pelarut (P_A) dapat diukur dan merupakan fungsi x_A . oleh sebab itu untuk menentukan (γ_B) harus dicari cara lain, yaitu dengan persamaan gibbsduhem.

Persamaan (3.30) bila dibagi dengan ($n_A + n_B$) menghasilkan

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

Telah diketahui $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i$, dan diferensialnya adalah $d\mu_i = RT d \ln \gamma_i + (RT/x_i) dx_i$

Untuk zat A dan B

$$\left. \begin{aligned}d\mu_A &= RT \ln \gamma_A + (RT/x_A) dx_A \\ d\mu_B &= RT \ln \gamma_B + (RT/x_B) dx_B\end{aligned} \right\} \quad (3.77)$$

Substitusi (11.76) dan (11.77) serta dibagi RT menghasilkan

$$x_A d \ln x_A + dx_A + x_B d \ln x_B + dx_B = 0$$

Karena $x_A + x_B = 1$, maka $dx_A + dx_B = 0$ sehingga

$$d \ln \gamma = -\frac{x_A}{1-x_A} d \ln \gamma \quad (3.78)$$

Persamaan (3.78) menunjukkan hubungan antara γ_A dan γ_B terhadap komposisi larutan.

Untuk mendapatkan nilai γ_B , kita harus mengintegrasikan (3.78) terlebih dulu.

$$\ln \gamma_{B,2} - \ln \gamma_{B,1} = \int_1^2 \frac{x_A}{1-x_A} d \ln \gamma_A \quad (3.79)$$

Kita pilih $\gamma_{A,1}$ adalah pelarut murni ($x_A = 1$) dan tentu $x_B = 0$, maka menurut 3.79): $\gamma_{A,1} = 1$ dan $\gamma_{B,1} = 1$, sehingga $\ln \gamma_{A,1} = 0$ dan $\ln \gamma_{B,1} = 0$ berarti pada $x_A = 1$, maka (11.79) menjadi

$$\ln \gamma_{B,2} = - \int_1^2 \frac{x_A}{1-x_A} d \ln \gamma_A \quad (3.80)$$

Persamaan (11.79) ini menunjukkan hubungan matematis antara $\ln \gamma_{B,2}, x_A$ dan $\ln \gamma_A$. Nilai $\ln \gamma_A$ dalam berbagai x_A dapat ditentukan dari tekanan uapnya (hukum Raoult). Akhirnya secara matematis melalui integral didapatkan nilai γ_B dalam berbagai x_A (yang tidak dapat dibahas di sini). Salah satu contoh adalah larutan sukrosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) dalam air didapatkan nilai sebagai berikut:

x_A	0,999	0,995	0,980	0,960	0,930	0,900
γ_A	1,000	0,999	0,998	0,990	0,968	0,939
γ_B	1,009	1,047	1,231	1,580	1,310	3,230

Dari data ternyata nilai γ_B selalu lebih besar dari 1 dan ini sama halnya dengan larutan gas dalam cairan.

Contoh 3.7

Sukrosa ($M_r = 342$) sebanyak 1,71 g dimasukkan kedalam 17,91 g air. Tentukan ΔG_{mix} pada suhu $30^\circ C$

Jawab

$$n_a = 17,91/18 = 0,995 \text{ mol}$$

$$n_B = 1,71/342 = 0,005 \text{ mol}$$

$$x_a = 0,995/(0,995 + 0,005) = 0,995 \text{ mol}$$

$$x_B = 0,005 \text{ mol}$$

$$\Delta G_{mix} = n_A RT \ln \gamma_A x_A + n_B RT \ln \gamma_B x_B$$

$$= (0,995)(8,314\text{J}) \ln (0,99)(0,999) + (0,005)(8,314\text{J}) \ln (1,047)(0,005)$$

$$= - 81,3 \text{ J}$$

e. Koefisien Aktivitas Dalam Skala Molaritas dan Molalitas

Telah dikemukakan bahwa potensial kimia komponen larutan secara teori berhubungan dengan fraksi molnya, $\mu_{x,i} = \mu_{x,i}^0 + RT \ln \gamma_{x,i} x_i$. Hal ini sepenuhnya dapat dipakai dalam campuran gas dengan larutan cair-cair. Tetapi untuk larutan gas atau padat dalam cairan, pelarut (A) dinyatakan dalam fraksi mol, sedangkan zat terlarut (B) dinyatakan dalam molaritas (m) dan molalitas (c)

$$\mu_X = \mu_{A,x}^0 + RT \ln \gamma_{A,x} x_A \quad (\text{pelarut}) \quad (3.81)$$

$$\mu_{B,m} = \mu_{B,m}^0 + RT \ln \gamma_{B,m} m_B \quad (\text{zat terlarut}) \quad (3.82)$$

$$\mu_{B,c} = \mu_{B,c}^0 + RT \ln \gamma_{B,c} c_B \quad (\text{zat terlarut}) \quad (3.82a)$$

Dengan $\gamma_{B,m}$ dan $\gamma_{B,c}$ adalah koefisien aktivitas zat terlarut dalam molaritas dan molalitas, sedangkan m_B dan c_B adalah molalitas dan molaritas skalar (tanpa satuan) karena fraksi mol (x_B) adalah skalar.

Dari nilai m_B dapat dihitung x_A , contohnya $m_B = 1$ berarti 1 mol B dalam tiap 1000 gr air (1000/18 mol = 55,5 mol). Nilai $x_A = n_A / n_{\text{tot}} = 55,5 / (55,5 + 1) = 0,982$. Dengan cara yang sama dengan cara penentuan γ_B sukrosa, didapatkan nilai $\gamma_{B,x}$, $\gamma_{B,m}$ dan $\gamma_{B,c}$ larutan sukrosa dalam air (A) untuk beberapa komposisi pada 25°C.

x_A	0,995	0,980	0,960	0,930	0,900
$\gamma_{B,x}$	1,047	1,23	1,58	2,31	3,23
$\gamma_{B,m}$	1,042	1,21	1,51	2,15	2,91

$$= (0,995)(8,314\text{J}) \ln (0,99)(0,999) + (0,005)(8,314\text{J}) \ln (1,047)(0,005)$$

$$= - 81,3 \text{ J}$$

e. Koefisien Aktivitas Dalam Skala Molaritas dan Molalitas

Telah dikemukakan bahwa potensial kimia komponen larutan secara teori berhubungan dengan fraksi molnya, $\mu_{x,i} = \mu_{x,i}^0 + RT \ln \gamma_{x,i} x_i$. Hal ini sepenuhnya dapat dipakai dalam campuran gas dengan larutan cair-cair. Tetapi untuk larutan gas atau padat dalam cairan, pelarut (A) dinyatakan dalam fraksi mol, sedangkan zat terlarut (B) dinyatakan dalam molaritas (m) dan molalitas (c)

$$\mu_X = \mu_{A,x}^0 + RT \ln \gamma_{A,x} x_A \quad (\text{pelarut}) \quad (3.81)$$

$$\mu_{B,m} = \mu_{B,m}^0 + RT \ln \gamma_{B,m} m_B \quad (\text{zat terlarut}) \quad (3.82)$$

$$\mu_{B,c} = \mu_{B,c}^0 + RT \ln \gamma_{B,c} c_B \quad (\text{zat terlarut}) \quad (3.82a)$$

Dengan $\gamma_{B,m}$ dan $\gamma_{B,c}$ adalah koefisien aktivitas zat terlarut dalam molaritas dan molalitas, sedangkan m_B dan c_B adalah molalitas dan molaritas skalar (tanpa satuan) karena fraksi mol (x_B) adalah skalar.

Dari nilai m_B dapat dihitung x_A , contohnya $m_B = 1$ berarti 1 mol B dalam tiap 1000 gr air (1000/18 mol = 55,5 mol). Nilai $x_A = n_A / n_{\text{tot}} = 55,5 / (55,5 + 1) = 0,982$. Dengan cara yang sama dengan cara penentuan γ_B sukrosa, didapatkan nilai $\gamma_{B,x}$, $\gamma_{B,m}$ dan $\gamma_{B,c}$ larutan sukrosa dalam air (A) untuk beberapa komposisi pada 25°C.

x_A	0,995	0,980	0,960	0,930	0,900
$\gamma_{B,x}$	1,047	1,23	1,58	2,31	3,23
$\gamma_{B,m}$	1,042	1,21	1,51	2,15	2,91
$\gamma_{B,c}$	1,103	1,50	2,26	4,07	6,78

Data ini menunjukkan bahwa sama dengan $\gamma_{B,x}$, nilai $\gamma_{B,m}$ dan $\gamma_{B,c}$ lebih besar dari 1.

Dengan menggunakan data itu dapat dihitung energi bebas pencampuran.

Contoh 3.8

Hitunglah energi bebas pencampuran 396,4 g sukrosa dalam 500 g air pada suhu 25⁰C.

Jawab

$$n_A = \frac{500}{18} = 27,75$$

$$n_B = \frac{396,4}{342} = 1,16$$

$$x_A = \frac{27,75}{27,75 + 1,16} = 0,960$$

$$m_B = 1,16 \times (1000/500) = 2,32$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \gamma_A x_A + n_B RT \ln \gamma_{B,m} m_B$$

$$= 27,75(8,314J)(298) \ln(1,58)(0,960) + 0,04(8,314J)(298) \ln(1,15)(2,32)$$

$$= 28,77 \text{ kJ}$$

PERTANYAAN DAN LATIHAN

Kosentrasi Larutan

3.1 Apa yang dimaksud dengan campuran. Jelaskan tiga macam campuran masing-masing dengan contoh

3.2 Jelaskan persamaan dan perbedaan campuran homogen dan heterogen

3.2 Apa yang dimaksud dengan

- a. Pelarut
- b. Zat terlarut
- c. Campuran homogen
- d. Komposisi campuran

3.5 Terangkan dengan contoh tentang satuan

- a. persen massa
- b. molalitas

- c. fraksi mol
- d. molaritas
- e. fraksi volume

3.6 Kenapa jumlah volume zat sebelum dicampur tidak sama dengan volume campuran.

Jelaskan alasannya dengan contoh

3.7 Kapan konsentrasi suatu larutan berubah. Sebutkan faktor-faktor yang dapat merubah konsentrasi larutan. Terangkan dengan contoh

3.8 Hitunglah kemolaran 500ml larutan yang mengandung 18 g glukosa ($C_6H_{12}O_6$)

3.9 Hitung Kemolaran larutan yang dibuat dengan memasukkan 4,9 g H_2SO_4 kedalam 150 ml (150 g) air

Nilai Parsial Molar

3.10 Apa yang dimaksud dengan nilai parsial molar, Kenapa ada nilai ini. Jelaskan jawaban anda.

3.11 Sifat ekstensif apa yang mempunyai nilai parsial molar. Jelaskan jawaban anda

3.12 Apa yang dimaksud ΔV_{mix} , ΔH_{mix} dan ΔS_{mix} .

3.13 Jelaskan tentang perubahan volume pencampuran (ΔV_{mix}). Terangkan cara penentuannya

3.14 Apa yang dimaksud perubahan entalpi pencampuran dan entalpi pencampuran molar

3.15 Buktikan bahwa $\overline{G}_i \equiv \mu_i$

Penentuan Nilai Parsial Molar

3.15 Tuliskan persamaan Gibbs-Duhem

3.16 Turunkan secara matematis persamaan Gibbs-Duhem

3.17 Apa kegunaan persamaan Gibbs-Duhem. Jelaskan dengan contoh

3.18 Jelaskan cara penentuan nilai volume parsial molar dengan cara grafik. Apa kekurangan cara grafik

- 3.19 Jelaskan penentuan nilai volume parsial molar dengan cara analisis dengan contoh
- 3.20 Jelaskan cara penentuan nilai energi bebas parsial molar dan entropi parsial molar dengan contoh
- 3.21 Nilai Parsial molar suatu komponen bergantung pada konsentrasi. Jelaskan kenapa demikian
- 3.21 Jelaskan dengan persamaan Gibbs-Duhem bahwa nilai parsial molar bergantung konsentrasi
- 3.22 Apa alasan penggunaan volume parsial molar untuk menggantikan volume molar
- 3.23 Kerapatan campuran CCl_4 dan C_6H_{12} dalam berbagai komposisi adalah

<u>Fraksi mol CCl_4</u>	<u>Kerapatan (g/ml)</u>	<u>Fraksi mol CCl_4</u>	<u>Kerapatan (g/ml)</u>
1,000	1,57478	0,3751	1,04872
0,8725	1,46041	0,2520	0,95430
0,7485	1,35278	0,1303	0,86364
0,6511	1,27068	0,0000	0,76918
0,4978	1,14561		

Tentukan volume molar CCl_4 dan C_6H_{12} (sikloheksana) pada fraksi mol $\text{CCl}_4 = 0,500$

- 3.24 Pada 25°C dan 1 atm, larutan NaCl mengandung 0,5 mol dalam 1000 g larutan. Larutan ini mempunyai $\bar{V}_{\text{NaCl}} = 18,63$ ml/mol dan $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18,03$ ml/mol. Tentukan volume larutan yang dibuat dari 0,5 mol NaCl dalam 1000 g
- 3.25 Suatu larutan dibuat dari 20 mol A dan 1,5 mol B mempunyai volume 425 ml. Jika diketahui \bar{V}_B 250 ml/mol. Tentukan \bar{V}_A

Larutan Idial

- 3.26 Apa yang dimaksud dengan
 - a. aktivitas
 - b. koefisien aktivitas
- 3.27 Apakah yang mempengaruhi nilai potensial kimia suatu zat dalam campuran
- 3.28 Berapakah nilai aktivitas zat murni
- 3.29 Jelaskan perjanjian nilai koefisien aktivitas untuk campuran dua cairan
- 3.30 Jelaskan perjanjian nilai koefisien aktivitas untuk larutan gas atau padatan dalam cairan
- 3.31 Jelaskan hubungan antara aktivitas (α) dan koefisien aktivitas (γ)
- 3.32 Apa yang dimaksud dengan larutan ideal
- 3.33 Apa persamaan dan perbedaan campuran gas ideal dan larutan ideal
- 3.34 Jelaskan perbedaan antara larutan ideal dan tidak ideal secara perhitungan
- 3.35 Jelaskan perbedaan antara larutan ideal dan tidak ideal secara grafik
- 3.36 Jelaskan perbedaan antara gas ideal dan larutan ideal secara mikroskopik
- 3.37 Apakah ciri larutan ideal secara termodinamika
- 3.38 Apa yang dimaksud potensial kimia suatu komponen dalam larutan (campuran)
- 3.39 Sebutkan dan jelaskan hukum-hukum yang berlaku untuk gas ideal
- 3.40 Nyatakan potensial kimia gas ideal dalam keadaan murni dan dalam campuran
- 3.41 Apa yang dimaksud energi bebas pencampuran gas ideal dan jelaskan cirinya
- 3.42 Apakah yang dapat disamakan antara pencampuran gas ideal dengan pencampuran larutan ideal. Jelaskan kenapa dapat disamakan
- 3.43 Turunkan hukum Raoult dan terangkan maksud dan kegunaanya
- 3.44 Apakah syarat-syarat pencampuran yang memenuhi hukum Raoult
- 3.45 Turunkan hukum Henry dan terangkan maksud dan kegunaanya

- 3.46 Delapan gram CH_4 (g) bertekanan 0,8 atm dan suhu 30°C dicampur dengan 4,2 gram C_3H_6 (g) bertekanan 1,2 atm dan suhu 30°C . Jika campuran bertekanan 1,0 atm dan suhu 30°C tentukan energi bebas pencampuran
- 3.47 Dalam campuran terdapat 79 gram CO , 11 gram CO_2 dan 89 gram N_2 dengan tekanan 1 atm dan suhu 25°C . Tentukan energi bebas pecampuran bila ketiga macam gas sebelum dicampur mempunyai tekanan dan suhu yang sama dengan campuran
- 3.48 Campuran 15g benzen (C_6H_6) dan 23 g toluen ($\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3$) adalah campuran ideal. Tntukan energi bebas pencampuran
- 3.49 Pada suhu 60°C tekanan uap jenuh entanol 352,7 mHg dan metanol 625 mmHg. Campuran ini terdiri dari 50% massa etanol. Jika larutan bersifat ideal, hitunglah komposisi tekanan uap komponen campuran
- 3.50 Suatu larutan mengandung 5 g urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ dalam 100 g air. Jika tekanan uap air pada suhu itu 23,76 mmHg, tentukan tekanan uap air larutan.
- 3.51 Hitunglah massa C_2H_6 yang larut dalam 1000 g air pada 25°C bila tekanan C_2H_6 0,75 atm
- 3.52 Nilai K_B etilena dalam air $1,01 \times 10^4$ atm. Hitunglah massa elilena yang larut dalam 1300 g air, bila suhu 25°C .

Larutan tak ideal

- 3.53 Jelaskan perbedaan antara gas nyata dengan larutan tak ideal
- 3.54 Jelaskan perbedaan rumus untuk penentuan perubahan energy pencampuran antara gas nyata dengan larutan tak ideal.
- 3.55 Bagaimanakan hubungan antara koefisien aktivitas dengan fraksi mol.
- 3.56 Kenapa satuan fraksi mol adalah satuan konsentrasi yang cocok untuk koefisien aktivitas.

- 3.57 Bagaimana cara menentukan koefisien aktiviates komponen untuk campuran tak ideal dua cairan.
- 3.58 Hitunglah energi bebas pencampuran 0,5 g urea dalam 1000 g air pada 25°C.
- 3.59 Tunjukkanlah rumus yang bahwa untuk pelarut dan zat terlarut pada larutan zat padat dalam cairan.
- 3.60 Apa yang dimaksud larutan gas sungguhan dalam cairan.
- 3.61 Apa yang dimaksud koefiasien aktivitas dalam skala molaritas dan molalitas.

DAFTAR PUSTAKA

Alberty, Robert and Daniels, Ferrington, 1978. *Physical Chemistry*, New York, John Wiley & Sons.

Atkin, P.W, 1986, *Physical Chemistry*, New York W.H. Freeman and Company

Barrow, Gordon M, 1983, *Physical Chemistry*, Tokyo, McGraw Hill International Book Company

Dykstra, Clifford EE, 1997, *Physical Chemistry*, New Jersey, Prentice Hall International

Hadi, Dimsiki, 1993, *Termodinamika*, Jakarta; Dikti P dan K

Katz, David A, 2003 . *Chemical Thermodynamics*, Department of Chemistry Pima CommunityCollege Tucson, AZ 85709, USA

Levine, Ira N, 1983, *Physical Chemistry*, New York, Mc Graw Hill, Book Company

Lando, Jerome, B dan Maron, Samuel H, 1982, *Fundamentals of Physical Chemistry*, New York, Macmillan Publishing Co Inc.

Mulder, W.H, 2004, *Chemical Therodynamics*, Department of Chemistry, University of the West Indies Mona.

Bab 4

SISTEM HETEROGEN MULTI KOMPONEN

4.1 ATURAN FASA

a. Fasa dan Komponen

Telah dinyatakan bahwa *fasa* adalah bagian sistem yang mempunyai komposisi dan sifat yang seragam. Sistem yang mengandung beberapa komponen dan fasa disebut sistem heterogen multi komponen. Dalam sistem ini akan terdapat kesetimbangan fasa tiap komponennya, mungkin antara dua fasa atau lebih. Dengan demikian, komposisi komponen dalam suatu fasa akan berhubungan dengan komposisi pada fasa-fasa yang lain.

Fasa suatu komponen dipengaruhi oleh tekanan dan suhu, dan tentu demikian juga dengan sistem multi komponen. Oleh sebab itu, tekanan dan suhu adalah dua variabel yang mempengaruhi fasa. Artinya bila tekanan dan suhu (atau keduanya) dirubah maka komposisi sistem akan berubah, dan mungkin jumlah fasa sistem juga mengalami perubahan.

Di samping itu, jumlah komponen dan jumlah fasa yang terdapat dalam suatu sistem a juga akan mempengaruhi komposisi komponen dalam tiap fasa, yaitu sebagai berikut.

- a. Campuran gas hanya mungkin satu fasa, sedangkan jumlah komponen sama dengan jumlah zat yang terdapat di dalamnya.
- b. Campuran cair dapat membentuk satu fasa atau lebih. Dua atau lebih cairan yang saling melarutkan akan membentuk satu fasa, contohnya air dan alkohol. Tetapi jika keduanya tidak dapat bercampur akan membentuk lebih dari satu fasa, contohnya air dan minyak akan membentuk dua fasa.
- c. Campuran zat padat, sama dengan campuran cairan, dapat membentuk satu fasa atau lebih. Zat-zat padat yang membentuk larutan akan menjadi satu fasa, dan satu struktur kristal juga merupakan satu fasa. Suatu zat yang berbeda struktur kristalnya berfasa sesuai jumlah struktur tersebut.

d. Jumlah komponen dalam sistem yang mengandung kesetimbangan kimia tidak selalu sesuai dengan jumlah zat yang ada dalam kesetimbangan itu. *Jumlah_komponen* adalah jumlah zat minimum yang diperlukan untuk menyatakan semua komposisi zat dalam semua fasa sistem. Misalnya kesetimbangan gas yang dibuat dari penguraian NH_3 .

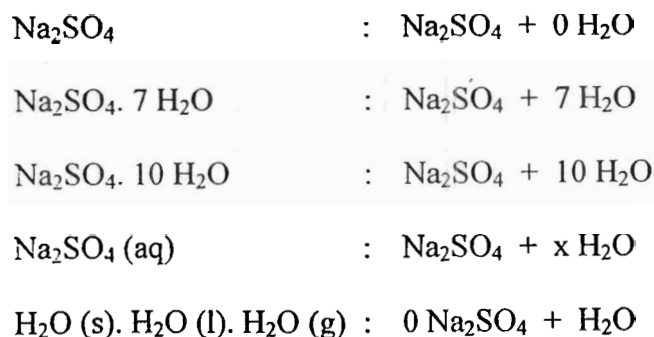


mempunyai tiga macam senyawa dan satu fasa. Sistem ini disebut satu komponen, karena untuk mengetahui komposisi H_2 dan N_2 dapat dihitung dari nilai konstanta kesetimbangannya.

Untuk kesetimbangan padat-gas yang dibuat dari penguraian CaCO_3 ,



mempunyai tiga, yaitu satu gas dan dua padat. Karena struktur kristal CaCO_3 tidak sama dengan CaO . Walaupun ada tiga zat, tapi sistem berkompunen dua, yaitu CaCO_3 dan CO_2 sedangkan mol CaO bergantung pada mol CO_2 . Contoh lain adalah campuran natrium sulfat dengan air. Zat yang dapat terjadi dalam sistem ini bergantung pada perbandingan natrium sulfat dengan air. Fasa yang akan terjadi adalah salah satu dari kemungkinan yaitu Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O} (\text{s})$, $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ dan $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$. Komposisi dari masing-masing fasa adalah:



Hal ini menunjukkan bahwa semua fasa yang terjadi hanya ditentukan oleh dua zat, Na_2SO_4 dan air, maka disebut sistem dua komponen.

Contoh 4.1

Tentukan jumlah komponen dalam sistem : (a) gula dalam air, (b) garam dapur dalam air, dan (c) asam fosfat dalam air.

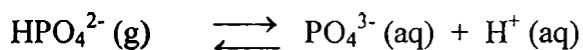
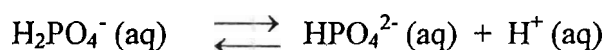
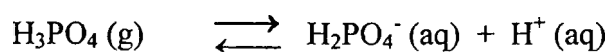
Jawab :

a) Dalam air hanya ada molekul gula, maka komponennya hanya air dan gula sehingga jumlah komponen = 2

b) NaCl dalam air terurai jadi Na^+ dan Cl^- . Tapi Na^+ dan Cl^- bergantung pada NaCl, maka

jumlah komponen = 2

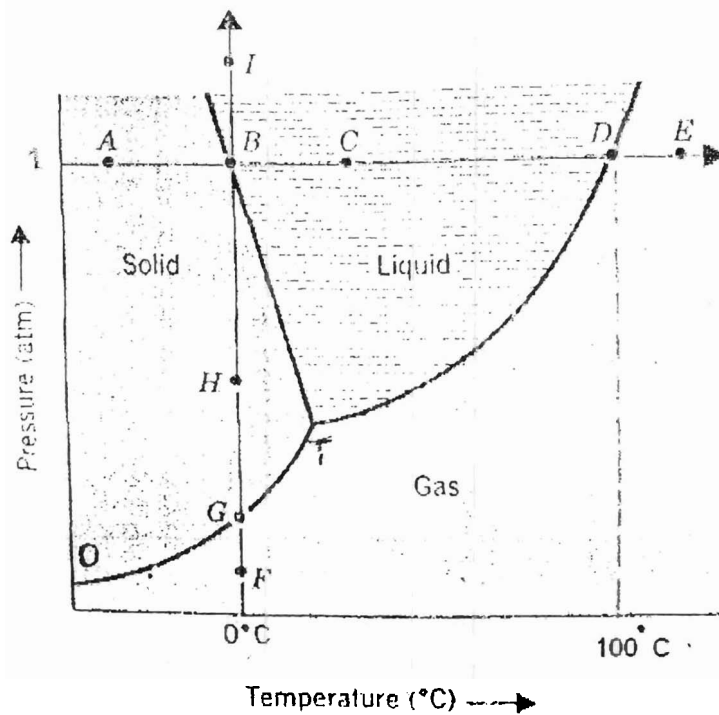
c) H_3PO_4 dalam air terurai jadi ion :



Karena ion H^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} dan PO_4^{3-} bergantung pada H_3PO_4 , maka jumlah komponen = 2

Telah dijelaskan bahwa suatu zat dapat berfasa tunggal (padat, cair atau uap), berfasa dua (kesetimbangan dua fasa) dan berfasa tiga (kesetimbangan tiga fasa). Keadaan zat pada saat tertentu bergantung pada tekanan dan suhu tempat tersebut. Contohnya di kutub air berfasa padat, di khatulistiwa berfasa cair dan di dalam ketel lokomotif berfasa gas. Keadaan zat pada berbagai tekanan dan suhu dapat dilihat pada diagram fasanya, contohnya diagram fasa air pada Gambar 4.1. Suatu fasa (padat, cair atau gas) berada dalam satu bidang, kesetimbangan dua fasa dalam satu garis (AO, BO atau CO) dan tiga fasa dalam satu titik (titik O).

Secara matematik untuk menentukan letak zat dalam satu fasa (sebuah titik dalam bidang) harus diketahui tekanan dan suhunya. Dalam hal ini disebut *derajat kebebasannya*



Gambar 4.1 Diagram fasa air.

dua, yaitu tekanan dan suhu. Kemudian yang menentukan letak kesetimbangan dua fasa (titik dalam garis) hanya diperlukan salah satunya. Jika tekanan diketahui maka suhu dapat ditentukan nilainya. Contohnya pada tekanan 1 atm, maka kesetimbangan padat-cair (titik lebur) adalah 0°C , dan kesetimbangan cair-uap (titik didih) adalah 100°C . Untuk kesetimbangan tiga fasa (titik O) mempunyai nilai tekanan dan suhu tertentu, dan tidak dapat dibuat pada tekanan dan suhu yang lain sehingga derajat kebebasannya nol. Akhirnya dapat disimpulkan bahwa derajat kebebasan (F) sistem satu komponen selalu lebih besar satu dari jumlah fasanya (P), maka :

$$F = 3 - P \quad (\text{satu komponen}) \quad (4.1)$$

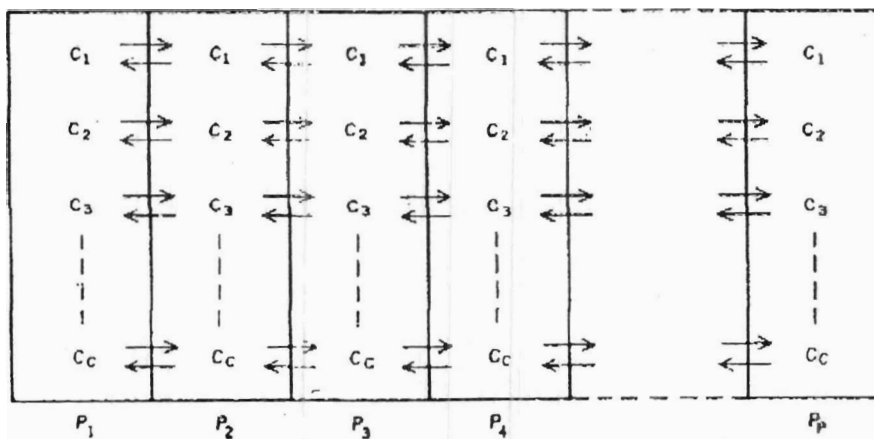
Dengan demikian dapat didefinisikan

Derajat kebebasan ialah jumlah terkecil variabel intensif yang harus diketahui untuk menyatakan nilai variabel intensif yang lain.

Sifat intensif adalah sifat zat yang tidak bergantung pada jumlah zat, contohnya tekanan, suhu, kerapatan, titik didih, indeks bias dan kapasitas kalor molar. Dari keterangan

di atas menunjukkan bahwa variabel intensif yang harus diketahui adalah tekanan dan suhu, atau salah satu diantaranya. Definisi derajat kebebasan menunjukkan bahwa untuk menyatakan nilai variabel intensif yang lain harus diketahui tekanan dan suhunya, atau salah satu. Contohnya air mempunyai kerapatan 1,00 g/mL pada tekanan 1 atm dan suhu 25 °C, maka itu air mendidih pada suhu 100 °C bila tekanan 1 atm.

Untuk sistem berkomponen lebih dari satu dapat diketahui derajat kebebasannya berdasarkan aturan tertentu yang disebut *aturan fasa*. Jika sistem mengandung C komponen dan P fasa, sehingga dalam tiap fasa terdapat C komponen, dan dalam tiap komponen mempunyai P fasa seperti yang dikemukakan pada Gambar 4.2. Masing-masing komponen



Gambar 4.2 Skema sistem yang mempunyai C komponen dan P fasa.

dalam tiap fasa mempunyai fraksi mol tertentu. Karena jumlah fraksi mol total dalam tiap fasa adalah satu, maka perlu diketahui hanya (C-1) buah komponen, sebab yang terakhir dapat dihitung. Jumlah total fraksi mol yang perlu diketahui untuk P fasa adalah P(C-1) buah.

Seperti telah dinyatakan bahwa untuk satu fasa diperlukan dua variabel bebas, yaitu tekanan dan suhu. Dengan demikian jumlah variabel $F = P(C-1) + 2$. Tetapi harus diingat bahwa komponen antara fasa terdapat kesetimbangan. Dalam kesetimbangan dua fasa, jumlah zat pada fasa pertama berbeda dengan fasa kedua dan antara keduanya ada ketergantungan atau hubungan. Seterusnya, untuk tiga fasa ada tiga hubungan, tetapi dua yang perlu diketahui

karena yang terakhir dapat dihitung. Untuk P fasa diperlukan hubungan sebanyak (P-1), dan jika ada C komponen, akan ada C(P-1) hubungan. Hubungan komposisi suatu komponen dalam berbagai fasa akan mengurangi hubungan dalam tiap fasa, sehingga derajat kebebasan menjadi :

$$F = C - P + 2 \quad (\text{multi fasa, multi komponen}) \quad (4.2)$$

dengan F = derajat kebebasan, C = jumlah komponen dan P = jumlah fasa.

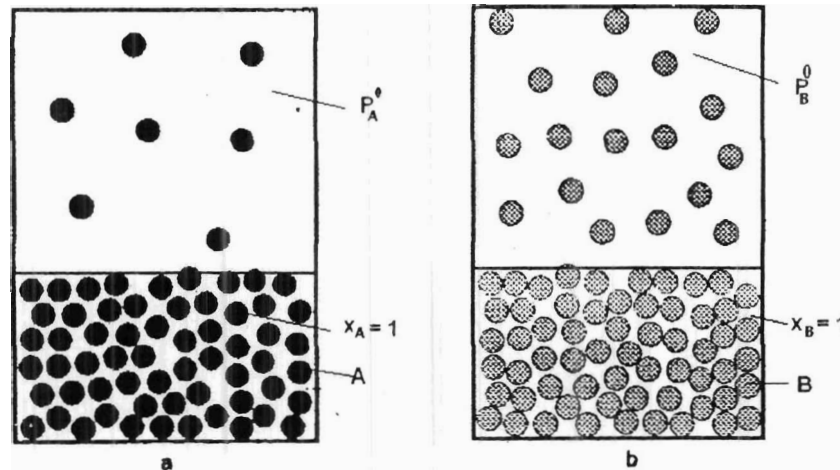
Persamaan (4.2) ini bersifat umum dan dapat diterapkan pada berbagai keadaan sistem.

- a) Jika sistem satu komponen satu fasa, maka $F = 1 - 1 + 2 = 2$, berarti sistem berada pada satu titik dalam bidang, mungkin pada bidang padat, cair atau gas.. Menentukan letak titik dalam bidang harus diketahui nilai x dan y-nya. Dalam hal ini x dan y itu masing-masing adalah suhu (T) dan tekanan (P). Jadi variabel bebas system ini adalah suhu dan tekanan.
- b) Jika sistem satu komponen dua fasa, maka $F = 1 - 2 + 2 = 1$ yang berarti system berada pada satu titik pada garis kesetimbangan dua fasa, mungkin dalam garis kesetimbangan padat-cair, cair-gas atau padat-gas. Derajat kebebasannya itu adalah salah satu dari suhu atau volume.
- c) Jika sistem satu komponen tiga fasa, maka $F = 1 - 3 + 2 = 0$. Kita mengetahui bahwa kesetimbangan tiga komponen adalah pada titik tripel. Ini menunjukkan bahwa sebuah titik dalam diagram fasa yang telah diketahui suhu dan tekanannya tidak mempunyai derajat kebebasan.

4.2 KESETIMBANGAN CAIR-UAP DAN CAIRAN YANG SALING MELARUTKAN

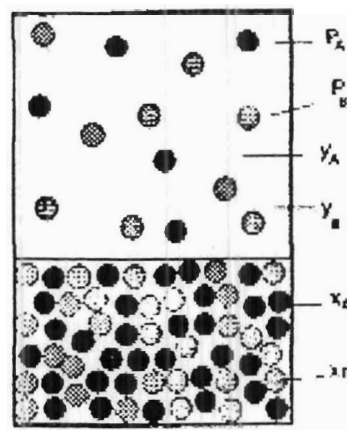
Dua cairan (A dan B) yang saling melarutkan, artinya A larut dalam B dan B dapat pula larut dalam A. Jika cairan itu ditutup rapat maka cairan A murni membentuk

kesetimbangan fasa dengan uapnya yang berarti fraksi mol $x_A = 1$ dan tekanan uap P_A^o (Gambar 4.3a). Demikian cairan B murni membentuk kesetimbangan fasa dengan uapnya berarti fraksi mol $x_B = 1$ dan tekanan uap P_B^o (Gambar 4.3b). Bila cairan A dan B dicampur maka dalam campuran terdapat



Gambar 4.3. Kesetimbangan zat cair murni dengan uapnya.

fraksi mol x_A dan x_B , sedangkan di ruang di atasnya terdapat tekanan parsial P_A dan P_B dengan fraksi uapnya adalah y_A dan y_B . (Gambar 4.4).

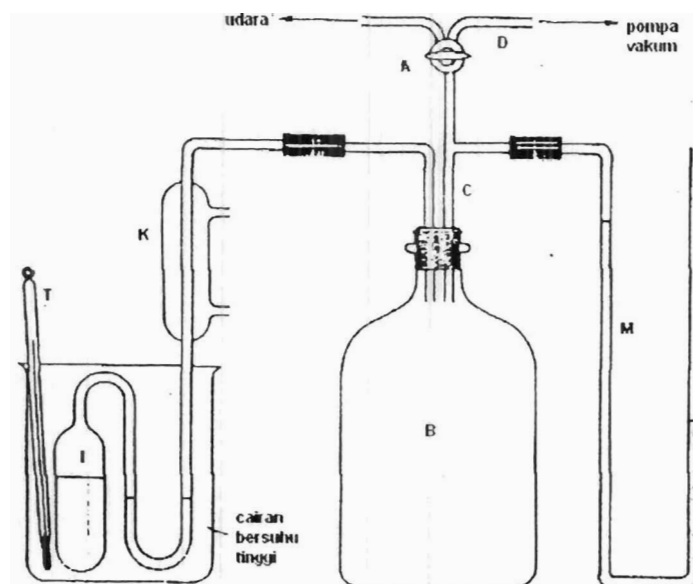


Gambar 4.4 Kesetimbangan campuran dua cairan dengan uapnya masing-masing.

Derajat kebebasan sistem ini adalah $F = 2 - 2 + 2 = 2$, satu untuk tekanan atau suhu, dan satu lagi untuk fraksi mol salah satu komponen. Oleh sebab itu dapat dibuat dua macam

diagram fasa, yaitu antara tekanan- komposisi dan antara suhu-komposisi (fraksi mol).

Diagram tekanan-komposisi dapat ditentukan dengan mengukur tekanan uap campuran dua cairan dalam berbagai komposisi, dengan alat yang disebut **isoteniskop** (Gambar 4.5). Sebuah labu (I) diisi sebagian dengan campuran dua cairan (misalkan A dan B) dengan komposisi (fraksi mol) diketahui. Labu I dihubungkan dengan tabung berbentuk U. Tabung U ini dihubungkan dengan kondensor (K) untuk mengembunkan cairan yang kemudian masuk ke bejana B. Dari bejana ini terdapat pipa C menuju ke udara luar dan ke pompa vakum serta bercabang ke manometer M. Dengan memasukkan campuran ke dalam I dan pipa U ke dalam cairan bersuhu tinggi sampai cairan dalam isoteniskop mendidih agar semua udara terusir keluar dengan bantuan pompa vakum melalui pipa D. Kemudian kran pipa A ditutup pada suhu tertentu



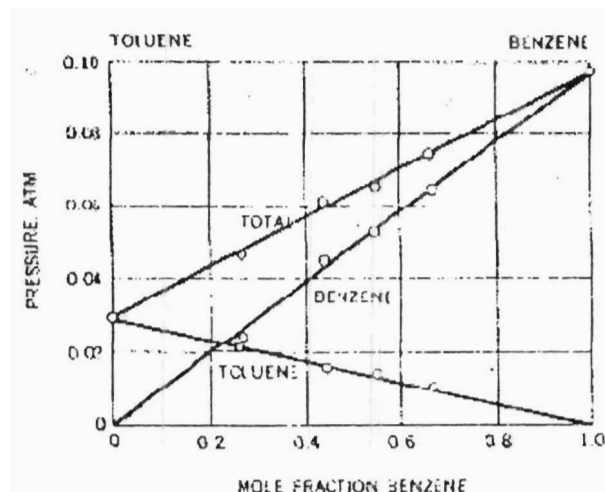
*Gambar 4.5 Isoteniskop statik untuk mengukur tekanan uap. I = isoteniskop
T = termometer dan M = manometer.*

sehingga ruang dalam pipa hanya mengandung uap jenuh cair. Karena cairan dalam isoteniskop mendidih, berarti terjadi kesetimbangan cair-uap. Tekanan uap jenuh pada suhu percobaan dapat diketahui dari perbedaan tinggi raksa pada manometer (M). Suhu percobaan dapat diatur dengan memasukkan isoteniskop ke dalam cairan bersuhu tertentu sehingga

cairan dalam isoteniskop dalam keadaan mendidih, agar tekanan uap cairan menjadi jenuh atau dalam kesetimbangan cair-uap. Perbedaan tinggi manometer merupakan tekanan total uap A dan B.

a. Tekanan uap larutan ideal dan Hukum Raoult

Hasil pengukuran tekanan uap campuran toluen-benzen (pada suhu 85 °C) dalam berbagai fraksi mol akhirnya didapat grafik seperti Gambar 12.4. Ternyata kurva P total merupakan garis lurus sehingga menjadi bukti bahwa campuran toluen-benzen adalah larutan ideal. Bandingkan dengan campuran yang tak ideal pada Gambar 4.6). Dalam Gambar 4.6 tampak bahwa grafik tekanan parsial toluen dan tekanan parsial juga merupakan garis lurus.



Gambar 4.6 Tekanan uap parsial dan total campuran benzen-toluen garis lurus.

Juga tampak bahwa arah ke kanan, fraksi mol benzen bertambah sehingga tekanan uap parsialnya juga bertambah. Sebaliknya, fraksi mol ke kiri bertambah sehingga tekanan uapnya bertambah arah ke kiri.

Pada Bab 3 dinyatakan bahwa:

Pencampuran larutan ideal cair $[(\Delta G_{mix})/n] = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B$

Pencampuran gas ideal : $[(\Delta G_{mix})/n] = x_A \ln (P_A / P_A^0) + x_B \ln (P_B / P_B^0)$.

Karena dalam kesetimbangan cair-uap nilai ΔG_{mix} cair sama dengan ΔG_{mix} gas, maka

$$x_A = \frac{P_A}{P_A^0} \qquad x_B = \frac{P_B}{P_B^0} \qquad (4.3)$$

dengan P_A = tekanan parsial uap A, P_A^0 = tekanan uap A murni dan x_A = fraksi mol A dalam

larutan. Demikian juga untuk P_B = tekanan parsial uap B, P_B^0 = tekanan uap B murni dan x_B = fraksi mol B dalam larutan. Persamaan (4.3) disebut *hukum Raoult*.

Tekanan uap komponen larutan ideal berbanding lurus dengan fraksi mol komponen tersebut

Contoh lain yang mengikuti hukum Raoult adalah campuran benzen-etilen diklorida, karbon tetraklorida-stani klorida dan klorobenzen-bromobenzen.

Hukum Raoult dapat dipakai untuk menentukan tekanan uap larutan ideal dalam berbagai komposisi. Tekanan uap campuran kedua komponen (P) adalah:

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B = x_A P_A^0 + x_B P_B^0 \\ P &= (1 - x_B)P_A^0 + x_B P_B^0 \\ P &= (P_B^0 - P_A^0) x_B + P_A^0 \end{aligned} \qquad (4.4)$$

Persamaan (4.4) merupakan persamaan garis lurus ($y = ax + b$), sebab nilai P bergantung pada x_B , sedangkan $(P_A^0 - P_B^0)$ dan P_B^0 adalah konstanta. Demikian juga dalam (4.3) tampak bahwa P_A bergantung pada x_A dan P_B bergantung pada x_B sedangkan P_A^0 dan P_B^0 adalah konstanta. Akhirnya, secara teoritis dapat dibuktikan bahwa grafik tekanan uap larutan biner adalah merupakan garis lurus.

Ada perbedaan antara hukum Raoult dan hukum tekanan parsial Dalton Hukum Raoult menyatakan hubungan antara fraksi mol cairan dengan tekanan parsial uapnya

$$P_A = x_A P_A^0 \qquad P_B = x_B P_B^0 \qquad (4.5)$$

-Hukum Dalton menyatakan hubungan fraksi mol gas dengan parsialnya

$$P_A = y_A P \quad P_A = y_A P \quad (4.6)$$

Jadi untuk menentukan komposisi uap komponen dari cairannya harus menggunakan hukum Raoult. sedangkan untuk menentukan komposisi uap saja digunakan hukum Dalton. dengan y_A dan y_B = fraksi mol A dan B dalam uap,

Substitusi (4.4) ke dalam (4.6) menghasilkan:

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{x_B P_B^{\circ}}{(P_B^{\circ} - P_A^{\circ})x_B + P_A^{\circ}} \quad (4.7)$$

Jika dibandingkan (4.7) ini dengan (4.3) : $x_B = P_B/P_B^{\circ}$, ternyata terdapat perbedaan fraksi mol uap (y_B) dengan fraksi mol (x_B). Persamaan (4.7) dapat dipakai untuk menghitung fraksi mol uap (y_B) dalam berbagai nilai fraksi mol cair (x_B).

Contoh 4.2.

Dari campuran dua cairan (A dan B) diketahui : $P_A^{\circ} = 147$ mmHg dan $P_B^{\circ} = 396$ mmHg.

- Jika $x_B = 0,2$ maka tentukan y_B
- Jika $x_B = 0,6$ maka tentukan y_B

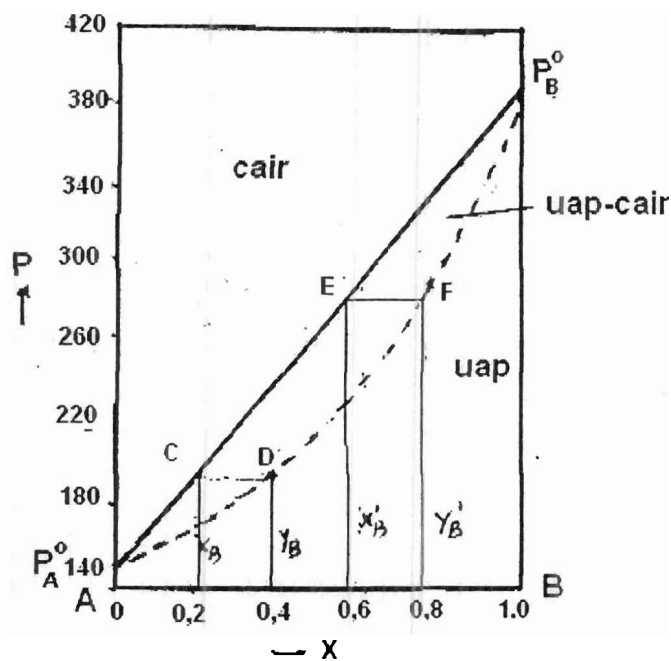
Jawab

$$\begin{aligned} \text{a. } y_B &= \frac{x_B P_B^{\circ}}{(P_B^{\circ} - P_A^{\circ})x_B + P_A^{\circ}} \\ &= \frac{0,2 (396)}{(396 - 147) 0,2 + 147} \\ &= 0,40 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b. } y_B &= \frac{x_B P_B^{\circ}}{(P_B^{\circ} - P_A^{\circ})x_B + P_A^{\circ}} \\ &= \frac{0,6 (396)}{(396 - 147) 0,6 + 147} \\ &= 0,80 \end{aligned}$$

Dari contoh di atas didapat grafik seperti Gambar 4.7. Pada nilai $x_B = 0,2$ didapat P total pada titik C. Karena nilai $y_B = 0,40$ maka dengan menarik garis horizontal dari C didapat titik D. Dengan cara yang sama, pada nilai $x_B' = 0,6$ didapat titik E dan nilai $y_B' = 0,80$ sehingga didapat titik F.

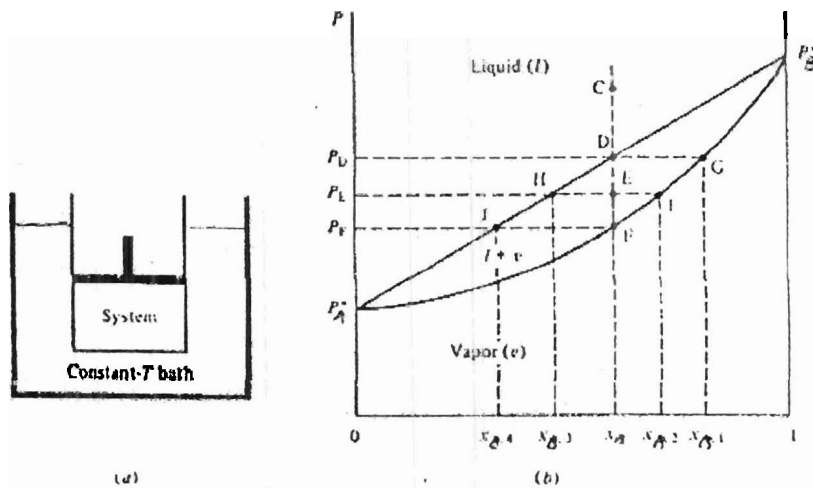
Melalui titik P_A^0 , D, F dan P_B^0 dapat dibuat garis lengkung. Garis ini merupakan kesetimbangan antara uap-cair dengan uap. Dengan adanya dua garis, yaitu garis lurus CE dan garis lengkung DF, maka menghasilkan tiga daerah, yaitu cair (l) dibagian atas, cair bercampur uap (l + v) ditengah dan uap (v) dibagian bawah.



Gambar 4.7 Kurva cair-uap larutan ideal.

Campuran dapat diubah jadi uap dengan memperkecil tekanan di atasnya, seperti pada Gambar 4.8a. Campuran dalam pompa dimasukkan kedalam bak air agar suhu konstan. Kemudian pompa ditarik sehingga tekanan di atas campuran berkurang. Jika dimisalkan komposisi campuran mula-mula pada titik C, maka dengan penurunan tekanan akan sampai pada titik D dan campuran mulai menguap. Jika tekanan diturunkan terus sampai titik F, maka penguapan selesai dan semua cairan telah jadi uap (Gambar 4.5b). Tetapi harus diingat

bahwa komposisi uap pada D sama dengan komposisi G, dan komposisi uap pada titik E sama dengan komposisi I dan H, serta komposisi uap pada F adalah komposisi J.

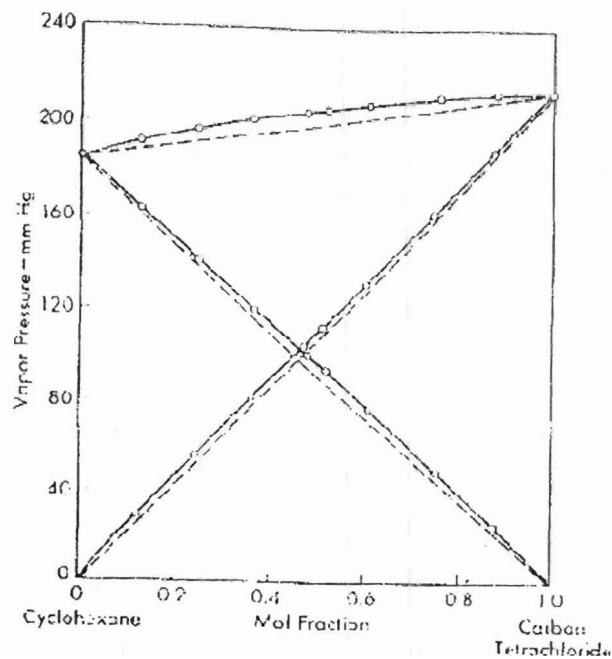


Gambar 4.8 (a) Sistem dijaga agar suhu konstan, (b) Titik-titik pada diagram fasa untuk P_{x_A} pada sistem.

b. Tekanan uap larutan nyata

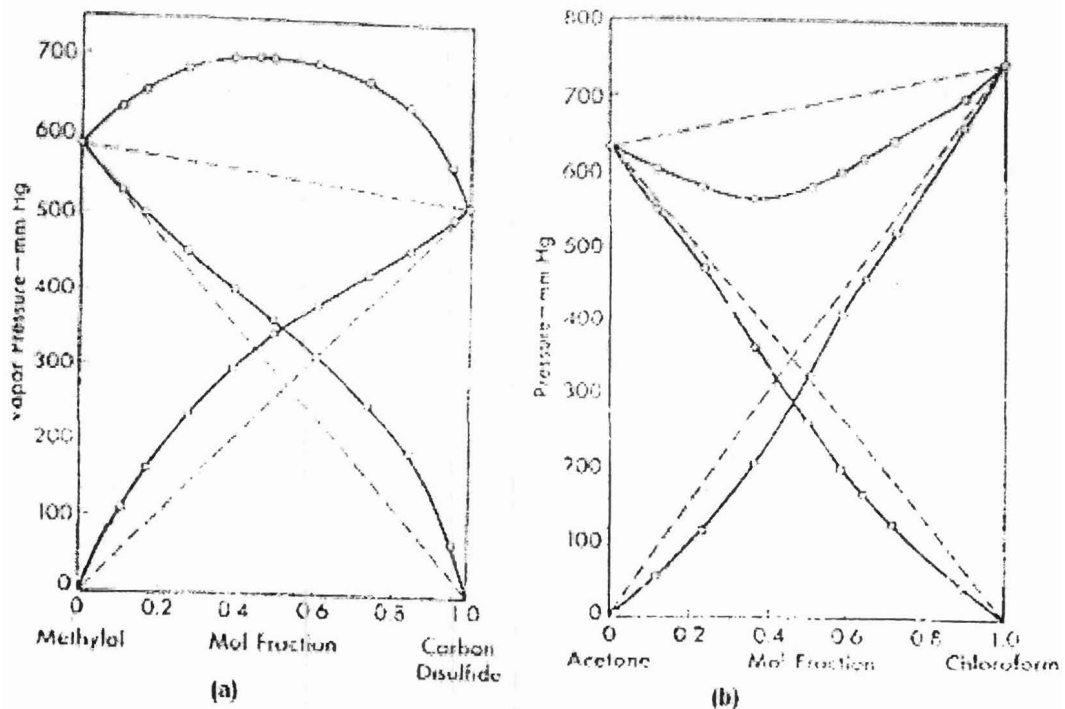
Larutan biner yang memenuhi hukum Raoult atau bersifat ideal hanya sebagian kecil, sedangkan kebanyakan bersifat menyimpang dari hukum Raoult. Berdasarkan penyimpangan itu, larutan biner dapat dibagi atas tiga tipe.

1. **Tipe intermediat**, yaitu larutan yang tekanan uapnya berada diantara tekanan uap komponen murni. Artinya tidak melebihi tekanan uap komponen murni yang tinggi dan tidak kecil dari tekanan uap zat murni yang rendah. Hal itu disebabkan daya tariknya antara partikel sama (A-A dan B-B) berbeda sedikit sekali dengan daya tolak antara partikel yang berbeda (A-B). Contohnya sikloheksana-karbon tetraklorida (Gambar 4.9). Contoh lain adalah campuran karbon tetraklorida-benzen dan air-metilalkohol. Karena penyimpangan sedikit dari larutan ideal, maka larutan tipe ini mempunyai bentuk grafik komponen uap dan cair yang hampir sama dengan larutan ideal.



Gambar 4.9 Kurva tekanan uap-fraksi mol campuran sikloheksana dan karbon tetraklorida pada suhu 40°C .

- 2 **Tipe maksimum**, yaitu larutan yang tekanan uapnya selalu lebih besar dari larutan ideal dan grafiknya mempunyai titik maksimum. Pada titik itu, tekanan uap larutan lebih besar dari tekanan uap kedua komponen murni. Hal itu disebabkan daya tarik antara partikel yang berbeda lebih kecil dari partikel yang sama, sehingga kedua partikel komponen setelah bercampur lebih mudah menguap, contohnya campuran metilal-karbon disulfida (Gambar 4.10a). Contoh lain adalah campuran benzen-sikloheksana, benzen-etilalkohol, air-n propil alkohol dan air- etilalkohol. Pada titik maksimum, perbandingan partikel A dan B sedemikian rupa sehingga daya tarik rata-rata antara semua partikel A dan B paling tinggi, sehingga tekanan parsial A dan B sama. Akibatnya pada titik ini, fraksi mol cairan B (x_B) sama dengan fraksi mol uapnya (y_B).
- 3 **Tipe minimum**, yaitu larutan yang tekanan uap lebih kecil dari larutan ideal dan mempunyai titik minimum, yaitu keadaan yang tekanan uapnya lebih rendah dari tekanan uap kedua cairan murni. Hal itu tentu disebabkan daya tarik antara partikel



Gambar 4.10 Kurva tekanan uap-fraksi mol (a) campuran metilal dan karbon disulfida, dan (b) campuran aseton dengan kloroform

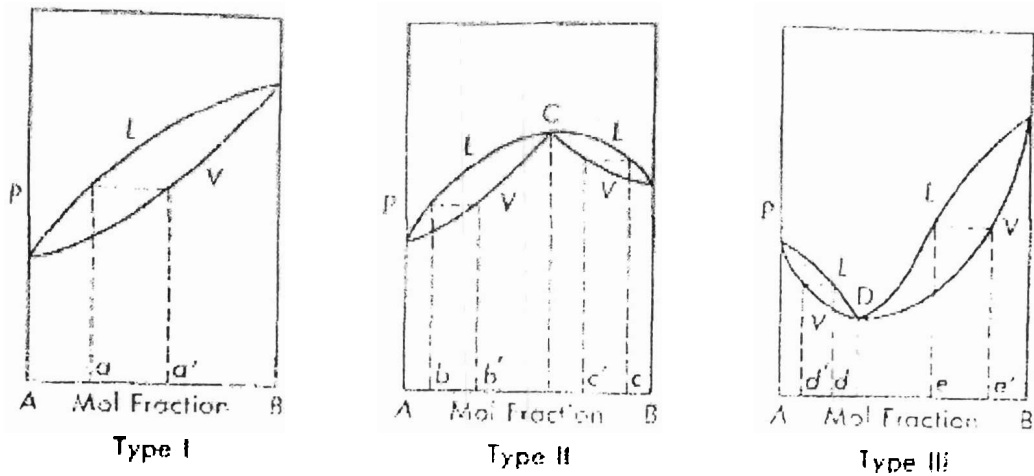
berbeda lebih besar dari partikel yang sama, sehingga lebih sulit menguap, contohnya campuran aseton-kloroform (Gambar 4.10b). Contoh lain adalah campuran metil eter-hidrogenklorida, piridin-asam *asetat* dan air-asam format. Hal yang harus diingat, titik minimum terjadi saat daya tarik rata-rata partikel A dan B paling rendah, sehingga tekanan parsial A dan B sama atau $x_B = y_B$.

Diagram tekanan-fraksi mol ketiga tipe tersebut seperti Gambar 4.11.

c. Titik didih larutan dan destilasi

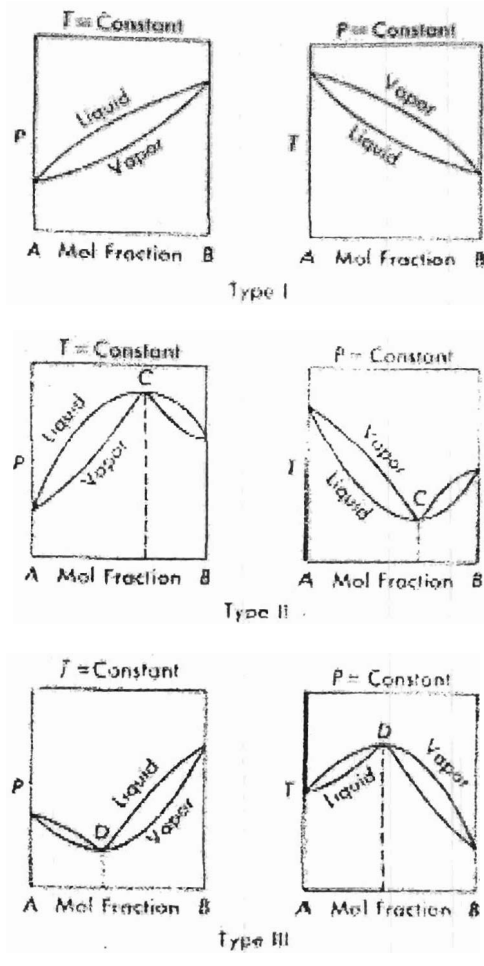
Titik didih cairan murni pada tekanan tertentu dapat diukur dengan memanaskannya sampai mendidih dalam ruang tertutup atau diberi pompa agar tekanan udara konstan. Dari termometer yang tercelup dalam cairan ternyata zat mendidih pada suhu tertentu yang disebut *titik didih* (T_b).

Jika kita mengukur penguapan suatu larutan, maka proses mendidih berlangsung dalam jarak suhu tertentu. Artinya, mula mendidih pada suatu suhu dan berakhir pada suhu yang lain. Perbedaan suhu awal dan akhir mendidih bergantung pada komponen dan

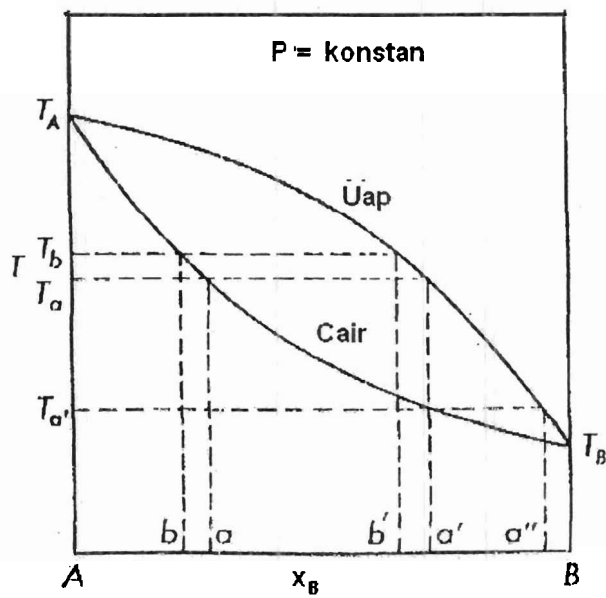


Gambar 4.11 Diagram tekanan uap-fraksi mol ketiga tipe larutan.

komposisinya. Dari nilai suhu didih (awal dan akhir) dari berbagai komposisi didapat grafik suhu-komposisi larutan. Pada Gambar 4.9 adalah grafik tekanan uap-fraksi mol pada suhu tetap. Dari gambar itu ternyata daerah cair di atas dan uap di bawah. Di samping itu juga dapat dibuat grafik suhu-fraksi mol pada tekanan tetap, dengan letak cair di bawah dan uap di atas (Gambar 4.12). Jika larutan bersifat ideal atau mendekati ideal akan didapat grafik yang tidak mempunyai titik maksimum dan minimum, contohnya benzen-toluen pada Gambar 4.13. Dari gambar itu terlihat ada tiga daerah, yaitu cair (dibagian bawah), campuran cairan dan uap (dibagian tengah) dan uap (dibagian atas). Grafik suhu komposisi suatu campuran berguna dalam teknik destilasi, yaitu pemisahan campuran dua cairan atau lebih dengan memanaskan campuran sampai menguap sebagian dan mengembunkan kembali uap tersebut. Proses pemisahan dapat dilihat kembali pada Gambar 4.11. Misalkan larutan mempunyai komposisi a . Jika dipanaskan, larutan akan mendidih pada suhu T_a . Di sini terjadi pemisahan antara cairan (residu) dan uap. Komposisi uap adalah a' (lebih besar dari komposisi larutan mula-mula), sedangkan komposisi residu adalah b (lebih kecil dari larutan mula-mula). Berarti residu mengandung zat A lebih banyak, sedangkan uap mengandung zat B lebih banyak. Penguapan residu berikutnya dimulai dari komposisi b yang mendidih pada T_b . Komposisi uap pada T_b adalah b' , ternyata lebih kecil dari a' .



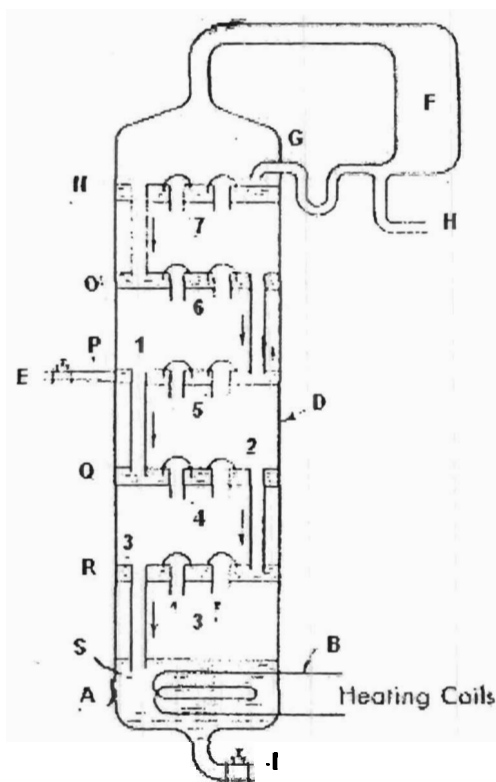
Gambar 4.12. Grafik tekanan-fraksi mol dan suhu-fraksi mol untuk ketiga tipe larutan



Gambar 4.13 Kurva destilasi larutan tipe I

Uap yang didapat pada komposisi pertama, yaitu a' diembunkan dan cairannya itu tentu berkomposisi a". Berarti lebih banyak mengandung B dari cairan semula (a'). Kemudian cairan ini didestilasi lagi dan mendidih pada suhu yang lebih rendah dari $T_{a'}$ dan komposisi B lebih besar dari a". Demikian seterusnya, setiap uap diembunkan dan didestilasi lagi sehingga akhirnya destilat yang diperlukan makin tinggi kadar B-nya. Sedangkan residu dikumpulkan semua untuk didestilasi ulang lagi seperti di atas. Akhirnya residu makin besar konsentrasi A-nya.

Pemisahan dengan cara di atas cukup rumit karena melakukan pengembunan dan pemisahan residu berulang-ulang, maka itu dapat diatasi dengan cara yang berjalan secara kontinu, yaitu *destilasi bertingkat* dan alatnya disebut *kolom fraksinasi* (Gambar 12.14). Alat ini terdiri dari tiga bagian, yaitu bagian pemanas A, kolom D dan kondensor (pendingin) D.

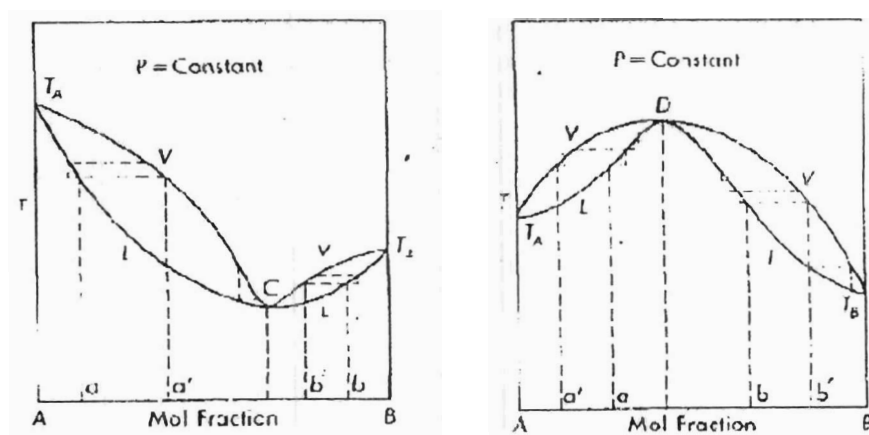


Gambar 4.14 Skema kolom fraksinasi.

Campuran cairan (misal X dan Y) dimasukkan melalui E, sehingga mengisi P, Q, R dan S melalui 1, 2 dan 3. Karena pada A ada pemanasan maka campuran di S sebagian

menguap dan naik ke kolom R (melalui 3) ke kolom Q (melalui 4) dan ke P (melalui 5). Tetapi sebelum lewat uap itu harus melalui cairan pada masing-masing kolom dan tentu terjadi pengembunan lebih banyak bagi komponen yang titik embunnya lebih rendah (misalkan Y). Uap yang naik (lolos) setelah melewati kolom selalu lebih sedikit dari yang masuk dari bawah dan perbandingan kedua komponen (X:Y) selalu lebih besar. Perbandingan itu makin besar untuk kolom yang makin ke atas. Uap yang sampai ke F akan mengembun semua dan mengisi kolom N dan O. Karena proses ini berjalan lama, maka uap yang sampai ke F makin mendekati X yang murni dan pada S makin mendekati kemurnian Y. Zat X dapat dikeluarkan melalui H dan zat Y melalui I.

Grafik suhu-komposisi larutan yang sangat menyimpang dari larutan ideal akan mempunyai titik maksimum atau minimum (Gambar 4.15). Pada titik tersebut, semua



Gambar 4.15 Kurva destilasi larutan (a) tipe titik minimum, dan (b) tipe titik maksimum.

komponen serentak menguap bila suhu dinaikkan dan sebaliknya uapnya langsung semua mengembun bila suhu diturunkan. Akibatnya daerah yang mengandung campuran cair-gas terdapat sebelah kiri dan kanan titik tersebut. Destilasi dapat dilakukan dikedua daerah tersebut.

Pada larutan yang mempunyai titik minimum, destilasinya dapat dilakukan disebelah kiri atau sebelah kanan titik itu. Jika komposisi larutan mula-mula adalah a (sebelah kiri titik

minimum C), komposisi residu dapat menuju A murni, tetapi uap (destilat) minimum berkomposisi sampai C, baik dilakukan secara biasa atau bertingkat. Sebaliknya, bila komposisi larutan mula-mula adalah b (sebelah kiri titik minimum), komposisi cairan dapat menuju B murni, tetapi uap paling kecil berkomposisi C.

Demikian juga halnya larutan yang mempunyai titik maksimum. Jika larutan berkomposisi a (sebelah kiri titik maksimum), maka komposisi uap dapat menuju A murni, sedangkan uap (destilat) hanya sampai D. Bila dimulai dari komposisi b (sebelah kanan titik maksimum), komposisi uap menuju B murni, tetapi komposisi residu hanya sampai D. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa larutan yang bertipe maksimum dan minimum tidak dapat dipisahkan secara murni dengan cara destilasi. Contoh larutan tersebut adalah yang tercantum pada Tabel 4.1.

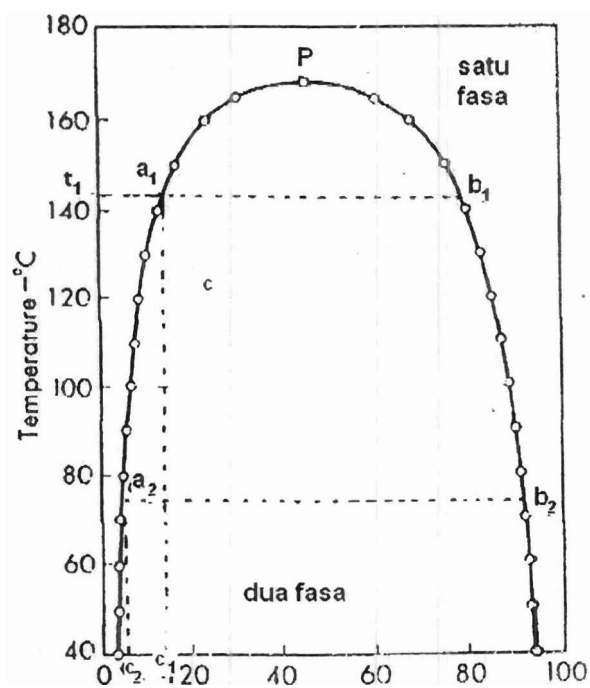
Tabel 4.1 Larutan cair yang bertipe minimum dan maksimum dengan titiknya masing-masing.

Tipe	A	B	Titik didih ($^{\circ}$ C)	% Berat B dalam Azeotrop
Titik minimum	Air	Etilalkohol	78,15	95,57
	Etilalkohol	Benzen	67,8	67,6
	Karbon disulfida	Etil asetat	46,1	3,0
	Piridin	Air	92,6	43,0
titik maksimum	Asam asetat	1,4-Dioksan	119,5	23,0
	Kloroform	Aseton	64,7	20,0
	Piridin	Asam formiat	149,0	18,0
	Asam asetat	Piridin	139,7	65,0

4.3 KESETIMBANGAN DUA ZAT YANG CAIRANNYA SALING LARUT SEBAGIAN

Bila konsentrasi dua cairan (A dan B) relatif besar maka keduanya tidak bercampur sempurna, tetapi membentuk dua lapisan dengan satu bidang batas atau dua fasa. Dalam hal ini, A larut sebagian dalam B, dan B larut sebagian dalam A. Tetapi bila konsentrasi salah satu (B) kecil sekali akan membentuk satu fasa, karena B larut semua dalam cairan yang berkonsentrasi besar (A). Sebaliknya, bila konsentrasi A kecil sekali akan membentuk satu fasa karena semua A larut sempurna dalam B. Sifat larutan seperti A dan B ini disebut *larut*

sebagian. Keadaan dua fasa campuran dua zat cair yang larut sebagian dapat dijadikan satu fasa dengan cara merubah suhu. Dengan demikian fasa campuran kedua zat ini bergantung pada komposisi dan suhu sistem. Ada campuran yang lapisan dua fasa dapat menjadi satu fasa bila suhu dinaikkan, karena energi kinetik kedua partikel makin besar sehingga bercampur sempurna. Campuran yang demikian mempunyai diagram fasa yang bertipe maksimum, contohnya campuran air (A) dan anilin (B). Pada saat campuran membentuk dua lapisan, di lapisan atas adalah air yang melarutkan sedikit anilin, sedangkan lapisan bawah adalah anilin yang melarutkan sedikit air, dengan diagram seperti Gambar 4.16. Kedua campuran dalam kubah a_2 - a_1 -P- b_1 - b_2 adalah dua fasa (dua campuran), sedangkan diluar itu kubah itu berfasa satu.



Gambar 4.16 Sistem air-anilin yang saling melarutkan pada berbagai suhu.

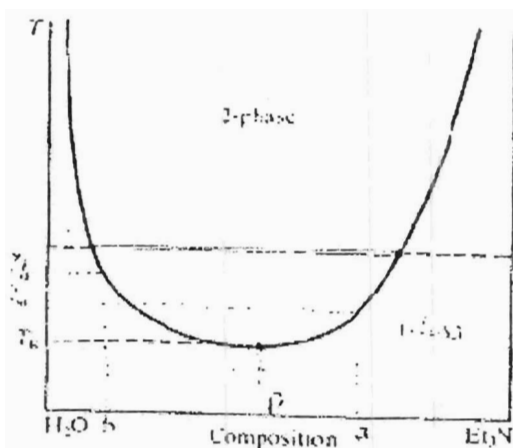
Pada suhu rendah, campuran dapat membentuk satu fasa bila konsentrasi anilin amat kecil, atau sebaliknya bila konsentrasi air amat kecil. Tetapi bila suhu dinaikkan, kelarutan anilin dalam air murni meningkat, atau kelarutan air dalam anilin murni bertambah. Hal ini tampak dari kemiringan grafik a_2 - a_1 -P dan b_2 - b_1 -P. Jadi, sistem dalam dua fasa dapat diubah

jadi satu fasa bila dipanaskan sampai suhu tertentu. Suhu saat terjadi perubahan tersebut bergantung pada komposisi campuran. Suhu tertinggi perubahan itu disebut *suhu kritik larutan atau suhu konsulat*. contoh campuran air-anilin mempunyai suhu konsulat 168 °C.

Suhu konsulat dapat dicapai bila campuran mempunyai komposisi tertentu. Pada komposisi tersebut (P), komposisi lapisan I dan II dapat diketahui dari gambar dengan cara mencari perpotongannya dengan grafik. Contohnya campuran ber-komposisi c_1 yang bersuhu t_1 akan mempunyai lapisan I berkomposisi a_1 dan lapisan II berkomposisi b_1 . Demikian juga pada komposisi c_2 yang bersuhu t_2 akan mempunyai lapisan I berkomposisi a_2 dan lapisan II berkomposisi b_2 , dan seterusnya. Garis $a_1 b_1, a_2 b_2$, dan seterusnya disebut *garis ikat (tie line)*.

Grafik Gambar 4.14 menunjukkan bahwa pada suhu 100 °C atau lebih, air yang bercampur dengan anilin masih berwujud cair bila dalam keadaan dua fasa, sedangkan air murni telah menguap pada tekanan 1 atm. Grafik tersebut hanya merupakan perubahan cair dua fasa jadi satu fasa, bukan dari cair ke gas. Campuran lain yang bertipe suhu konsulat maksimum ini adalah heksana-nitrobenzena.

Selain itu ada campuran dua cairan yang mempunyai grafik bertipe minimum, contohnya air - trimetilamina (Gambar 4.17) dengan suhu konsulat minimum (p) 18,5 °C.

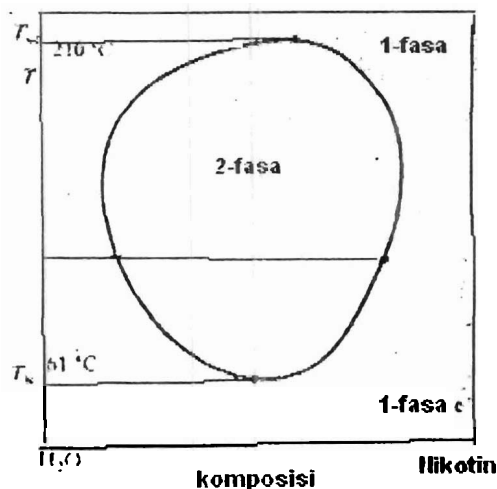


Gambar 4.17 Diagram komposisi – suhu campuran air trietilamina.

Campuran yang berkomposisi p akan membentuk dua lapisan pada suhu di atas 18,5 °C dan

menjadi satu fasa pada suhu di bawahnya. Jika komposisi A diperbesar dari p (misalkan a), maka lapisan terbentuk pada suhu lebih tinggi dari $18,5^{\circ}\text{C}$, yaitu T_a . Demikian juga bila campuran berkomposisi b, akan membentuk lapisan pada suhu T_b . Hal ini disebabkan lapisan hanya dapat terbentuk bila partikel mempunyai cukup energi kinetik agar yang sejenis dapat berkumpul bersama. Jika energi itu kurang, maka partikel yang berbeda bercampur satu sama lain membentuk satu fasa, karena sistem ini terjadi pada suhu yang relatif rendah dibandingkan yang bertipe maksimum.

Kemudian ada campuran yang bertipe maksimum dan minimum, yaitu mempunyai baik titik konsulat maksimum maupun titik konsulat minimum, contohnya adalah campuran air dengan nikotin (Gambar 4.18). Suhu konsulat maksimumnya 210°C dan minimumnya 61°C dengan komposisi masing-masing berbeda.



Gambar 4.18 Diagram suhu-komposisi campuran air dan nikotin.

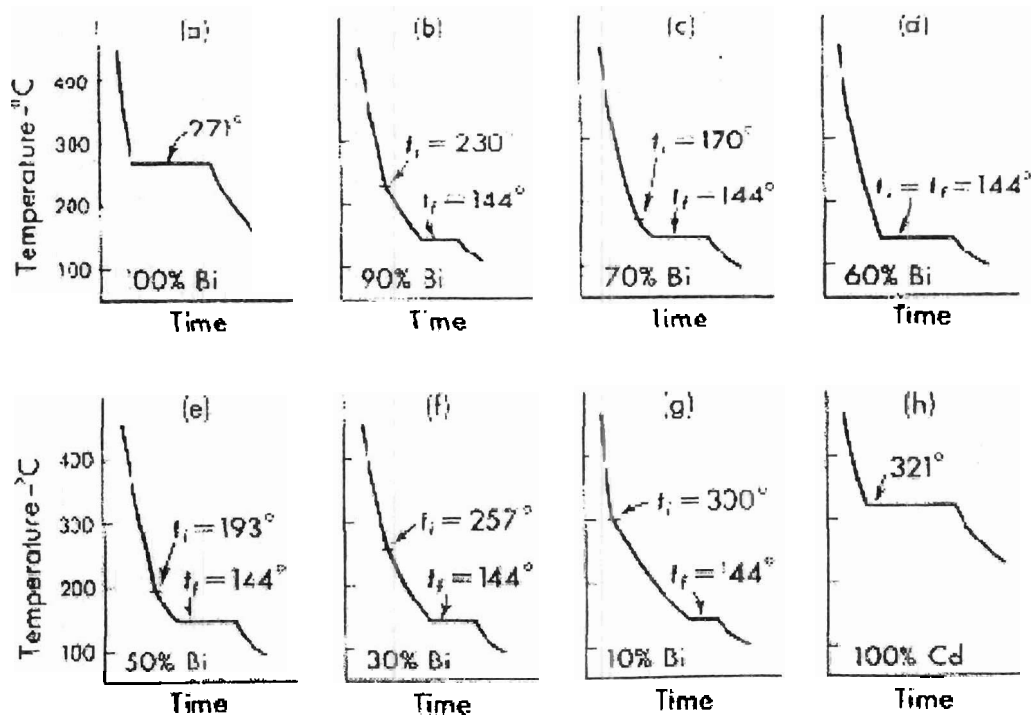
Grafik tipe ini terjadi dalam daerah tertutup yang mempunyai suhu dan komposisi tertentu. Gambar ini menunjukkan bahwa campuran membentuk satu fasa pada suhu yang rendah atau suhu yang tinggi. Hal ini disebabkan pada suhu rendah tidak cukup energi agar partikel yang

sejenis berkumpul bersama. Sedangkan pada suhu tinggi partikel-partikel bergerak lebih cepat, mengakibatkan partikel sejenis lebih acak, sehingga menghilangkan lapisan.

4.4 KESETIMBANGAN PADAT-CAIR DUA KOMPONEN

Campuran dua zat padat bila dipanaskan akan melebur pada suhu tertentu. Suhu (titik leburnya) bergantung pada jenis zat dan komposisinya. Diagram fasa titik ini menunjukkan hubungan antara titik lebur dengan komposisinya. Diagram fasa larutan sistem ini dapat ditentukan dengan cara analisis termal.

Cara *analisis termal* didasarkan pada laju pendinginan. Campuran mula-mula dipanaskan sampai mencair sempurna, kemudian didinginkan sampai membeku sempurna secara teratur dan perlahan sambil mencatat suhu dan waktu. Dari data suhu dan waktu itu dapat dibuat sebuah grafik dengan pola tertentu. Jika dilakukan terhadap campuran dalam berbagai komposisi akan didapat kurva dengan berbagai pola, contohnya campuran bismut-kadmium (Gambar 4.19).



Gambar 4.19 Kurva pendinginan sistem Bi-Cd.

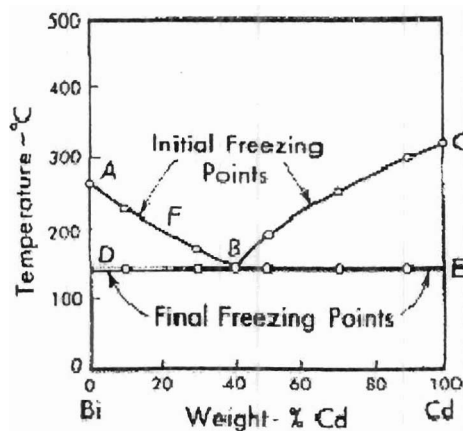
Grafik menunjukkan bahwa jika cairan didinginkan, suhu akan turun secara cepat, terlihat dari kecondongan grafik. Pada saat terjadi pembekuan (kesetimbangan fasa), grafik membelok dan menjadi lebih mendatar, karena dalam proses pembekuan zat melepaskan kalor sehingga penurunan suhu berkurang. Grafik akan menurun cepat kembali setelah semua zat membeku.

Disamping itu, juga terlihat bahwa pola grafik pendinginan campuran berbeda dari zat murni. Campuran mulai mencair pada suatu suhu (t_i) dan berakhir pada suhu yang lain (t_f), karena zat yang titik bekunya tinggi akan mencair lebih dulu dan diikuti oleh yang titik bekunya lebih rendah (lihat kembali Gambar 4.19b, c, d, e, f dan g). Sedangkan zat murni (Gambar 4.19a dan h) membeku secara teratur sehingga $t_i = t_f$.

Pada komposisi 60 % bismut (Gambar 4.19d) campuran membeku pada suatu suhu, yaitu 144 °C sehingga $t_i = t_f$, karena kedua zat pada komposisi itu mempunyai daya tarik rata-rata partikel

yang sama (ekivalen) dengan partikel yang berbeda. Akibatnya kedua zat membeku atau melebur secara serentak. Jika diperhatikan dengan cermat, ternyata nilai t_i campuran berbeda, tetapi nilai t_f -nya selalu sama, yaitu 144 °C.

Bila nilai t_i dan t_f masing-masing campuran diplot dengan komposisinya masing-masing didapat grafik suhu-komposisi bismut-kadmium, seperti Gambar 4.20. Nilai t_i



Gambar 4.20 Diagram fasa sistem Bi-Cd

membentuk garis lengkung AB dan BC, sedangkan nilai t_f membentuk garis DE yang lurus dan mendatar.

Berdasarkan keadaan kedua zat dalam fasa cair, campuran dapat dibagi atas tiga kelompok, yaitu bercampur sempurna, bercampur sebagian dan tidak bercampur sama sekali.

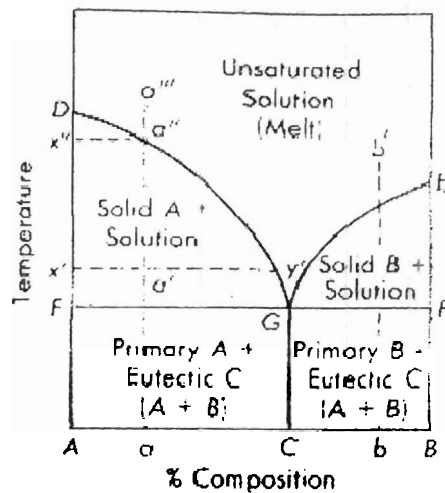
a. Bercampur Sempurna dalam fasa Cair

Berdasarkan keadaan komponen pada fasa padat yang terbentuk dari pembekuan, campuran dapat dibagi enam, yaitu sebagai berikut.

1) Tidak larut dalam padat tetapi membentuk campuran eutektik

Dua zat padat yang tidak larut dalam fasa padat akan membentuk *campuran eutektik*, yaitu campuran dua padatan yang lebih mudah mencair atau melebur (Yunani: eutectic = mudah mencair). Campuran eutektik hanya terjadi pada komposisi tertentu yang disebut *komposisi eutektik*. Jika larutan berkomposisi eutektik maka akan mencair serentak dan suhunya disebut *suhu eutektik* (lihat kembali titik B pada Gambar 4.20).

Larutan yang berkomposisi lain dari komposisi eutektik akan mulai mencair pada suhu eutektik dan selesai mencair pada suhu yang bervariasi, sesuai dengan komposisinya (Gambar 4.21). Jika komposisi lebih kecil dari eutektiknya (lebih kecil dari C), maka padatan mengandung eutektik ditambah padatan A. Sebaliknya bila komposisi itu lebih besar dari C, maka padatan mengandung campuran eutektik ditambah padat B. Bila larutan berkomposisi a dipanaskan, campuran eutektik akan mencair lebih dulu pada suhu eutektik (suhu F), sedangkan padatan A masih berupa padat. Dengan kata lain, sistem mengandung fasa padat dan cair. Pemanasan selanjutnya menyebabkan padatan A semua mencair pada suhu x'' , sehingga semua berubah jadi cairan. Demikian juga bila komposisi larutan b, pada suhu



Gambar 4.21 Diagram sistem eutektik sederhana

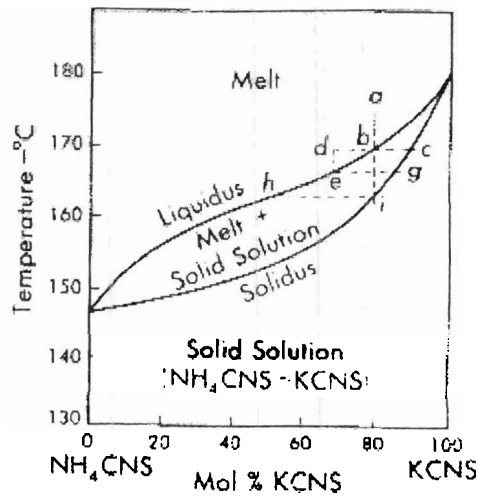
eutektik terjadi pencairan komposisi eutektik dan sistem mengandung cair eutektik dan padatan B.

Berdasarkan diagram fasanya, zat A dalam campuran berkomposisi a dapat dipisahkan mula-mula dengan mencairkan semua larutan, kemudian didinginkan di bawah suhu x'' dan padatan A disaring dari cairan eutektiknya dalam keadaan panas. Zat B juga dapat dipisahkan bila komposisi B lebih besar dari komposisi eutektiknya. Larutan dalam komposisi eutektiknya tidak dapat dipisahkan dengan cara ini, karena kedua komponen mencair dan membeku serentak. Di samping bismut-kadmium, larutan padat yang bertipe eutektik ini adalah KCl-AgCl, Na_2SO_4 -NaCl dan benzen-metilklorida.

2) Bercampur sempurna dalam padat

Jika dua zat dapat bercampur sempurna dalam fasa padat dan cair, disebut *larutan padat*.

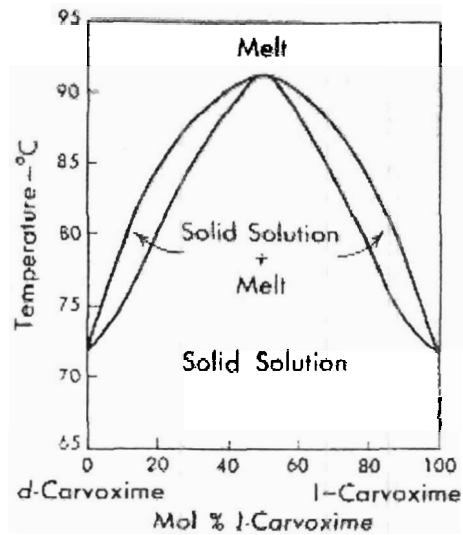
Diagram fasanya mirip dengan diagram fasa cair-uap dua cairan yang larut sempurna (lihat kembali Gambar 4.7). Oleh sebab itu, diagram fasa ada yang bertipe *intermediet*, maksimum dan minimum. Contoh yang *bertipe intermediet* adalah NH_4CNS -KCNS (Gambar 4.22).



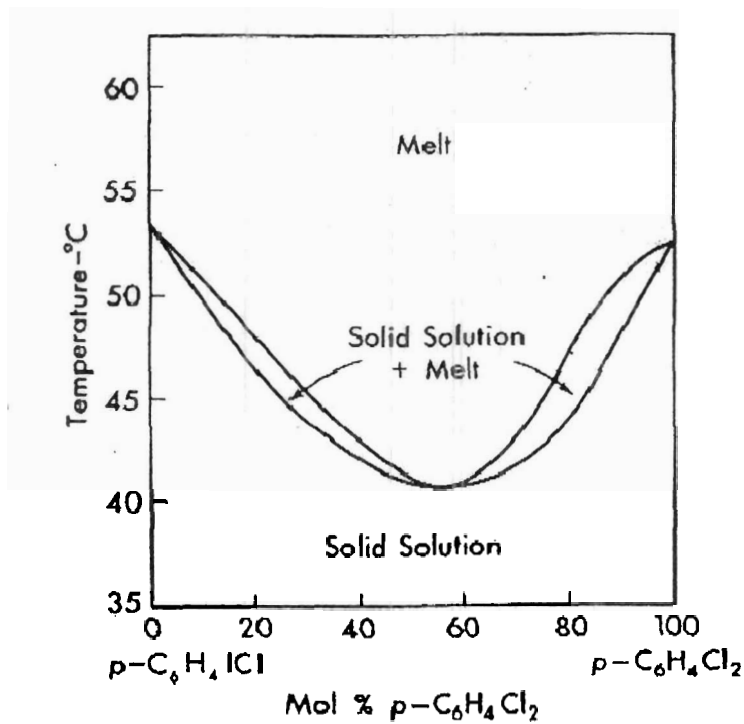
Gambar 4.22 Diagram fasa sistem $\text{NH}_4\text{CNS-KCNS}$.

Campuran ini dapat dipisahkan dengan cara destilasi. Mula-mula larutan padat, misalkan berkomposisi a, dipanaskan sampai semua mencair. Kemudian didinginkan sampai terjadi pembekuan pada titik b. Padatan dan cairan disaring dalam keadaan panas, sehingga cairan mengandung KCNS lebih banyak (komposisi c) dan padatan mengandung NH_4CNS lebih banyak (komposisi d). Dengan cara berulang kali akhirnya kedua zat makin terpisah. Contoh lain dari tipe ini adalah campuran $\text{PbI}_2\text{-PbCl}_2$, AgCl-NaCl , Cu-Ni , Co-Ni dan Ag-Au .

Campuran yang bertipe maksimum adalah: d-carvoxim- l-carvoxim ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOH}$) (Gambar 4.23). Titik maksimum disebabkan daya tarik antara partikel yang berbeda lebih besar dari antara partikel yang sama dalam fasa padat. Sedangkan campuran yang bertipe minimum adalah: p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{ICl}$ -p $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Gambar 4.24) ditambah $\text{CaCO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, KCl-KBr , Ag-Sb , Cu-Au dan $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$.



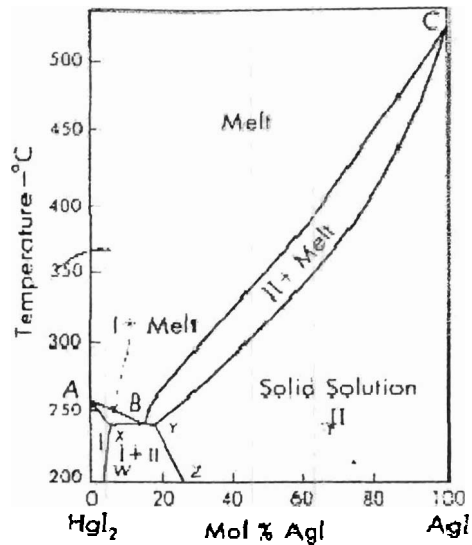
Gambar 4.23 Diagram fasa sistem d-carvoxim-l-carvoxim.



Gambar 12.24 Diagram fasa sistem p-C₆H₄ICl-p C₆H₄Cl₂.

3) Bercampur sebagian dalam padatan yang mempunyai campuran eutektik

Ada dua macam zat (A dan B) dalam wujud padat larut sebagian dan juga mempunyai campuran eutektik, dengan diagram fasa seperti Gambar 4.25. Jika komposisi kedua



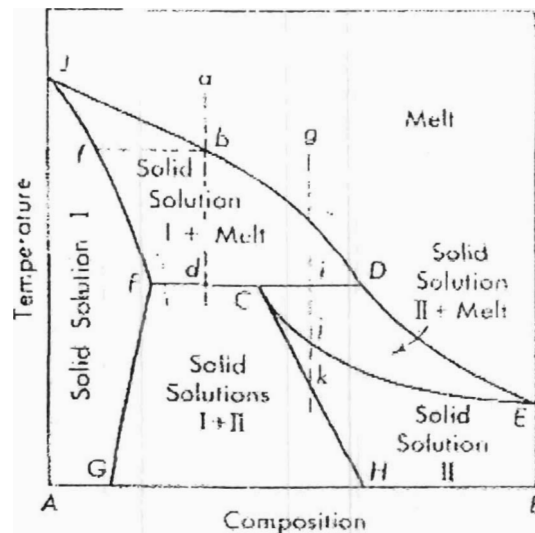
Gambar 4.25 Diagram fasa sistem HgI_2-AgI

komponen sama dengan komposisi eutektik, maka campuran tidak mengandung larutan dan mencair secara serentak. Bila komposisi A lebih besar dari komposisi eutektik, campuran mengandung campuran eutektik ditambah larutan B dalam A. Tetapi bila komposisi A sangat besar dari B, hanya ada larutan B dalam A. Sebaliknya, akan terbentuk campuran eutektik ditambah larutan A dan B, jika komposisi B lebih besar dari komposisi eutektik. Campuran hanya akan mengandung larutan A dalam B, jika komposisi B jauh lebih besar dari A. Di atas suhu eutektik terdapat daerah cair ditambah larutan padat. Larutan B dalam A disebelah kiri, dan A dalam B disebelah kanan. Campuran yang bertipe ini adalah: HgI_2-AgI , $AgCl-CuCl$, $Pb-Sb$, $Au-Ca$, KNO_3-ThNO_3 , $Pb-Sn$ dan $Cd-Zn$.

Diagram fasa dapat dipakai untuk pemisahan campuran dengan cara pembekuan. Perubahan fasa yang dialami oleh kenaikan suhu bergantung pada komposisi (daerah) campuran. Jika campuran berkomposisi didekat komposisi eutektik, mula-mula dipanaskan sampai mencair sempurna. Kemudian didinginkan perlahan dan terjadi pembekuan padatan A dalam B. padatan ini dapat dipisahkan dari cairan eutektiknya dengan menyaring dalam keadaan panas. Jika komposisi B sangat besar, maka pemanasan menghasilkan campuran eutektik dan larutan A dalam B. Semua menjadi padat A dalam B.

4) *Bercampur sebagian dalam padatan dan mempunyai reaksi peritektik*

Ada campuran padatan yang berkomposisi tertentu bila dipanaskan menimbulkan reaksi pada suhu tertentu. Reaksi yang terjadi hanyalah perubahan wujud padat dari larutan yang satu, menjadi larutan padat yang lain. Reaksi ini disebut *reaksi peritektik* dan suhu saat terjadi reaksi disebut *suhu peritektik*. Diagram fasa campuran ini adalah seperti Gambar 4.26.



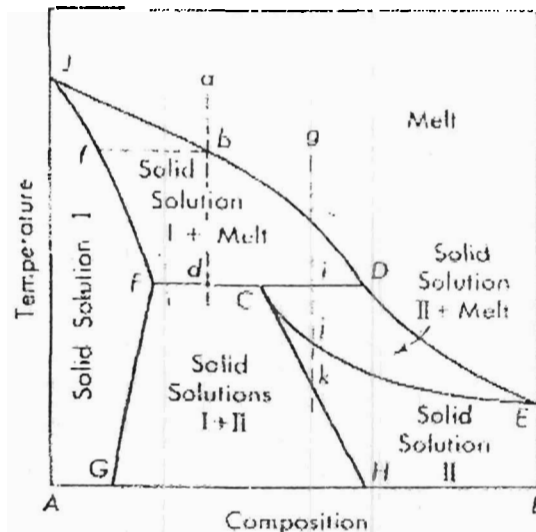
Gambar 4.26 Diagram fasa larutan padat yang melarutkan sebagian dengan peritektik.

Campuran hanya satu fasa bila komposisi A besar dari B, sehingga membentuk larutan padat I (B dalam A). Sebaliknya, bila komposisi B yang besar membentuk larutan padat II (A dalam B). Tetapi jika komposisi kedua tidak jauh berbeda terdapat campuran dua fasa, yaitu larutan padat I dan larutan padat II. Jika padatan dipanaskan, maka berubah jadi keadaan lain, yaitu membentuk larutan padat I ditambah cair (di sebelah kiri) dan larutan padat II ditambah cair (di sebelah kanan). Reaksi peritektik terjadi sepanjang garis FD, yaitu perubahan dari larutan padat II menjadi I, sedangkan suhu FD disebut suhu peritektik.

Pendinginan campuran yang telah cair berkomposisi sepanjang garis FC, misalnya a, akan mengalami dua tahap. Pertama, terjadi pembentukan larutan padat I pada titik b dengan komposisi larutan I sebesar f, yang dapat dipisahkan dengan disaring. Kedua, jika larutan

4) *Bercampur sebagian dalam padatan dan mempunyai reaksi peritektik*

Ada campuran padatan yang berkomposisi tertentu bila dipanaskan menimbulkan reaksi pada suhu tertentu. Reaksi yang terjadi hanyalah perubahan wujud padat dari larutan yang satu, menjadi larutan padat yang lain. Reaksi ini disebut *reaksi peritektik* dan suhu saat terjadi reaksi disebut *suhu peritektik*. Diagram fasa campuran ini adalah seperti Gambar 4.26.



Gambar 4.26 Diagram fasa larutan padat yang melarutkan sebagian dengan peritektik.

Campuran hanya satu fasa bila komposisi A besar dari B, sehingga membentuk larutan padat I (B dalam A). Sebaliknya, bila komposisi B yang besar membentuk larutan padat II (A dalam B). Tetapi jika komposisi kedua tidak jauh berbeda terdapat campuran dua fasa, yaitu larutan padat I dan larutan padat II. Jika padatan dipanaskan, maka berubah jadi keadaan lain, yaitu membentuk larutan padat I ditambah cair (di sebelah kiri) dan larutan padat II ditambah cair (di sebelah kanan). Reaksi peritektik terjadi sepanjang garis FD, yaitu perubahan dari larutan padat II menjadi I, sedangkan suhu FD disebut suhu peritektik.

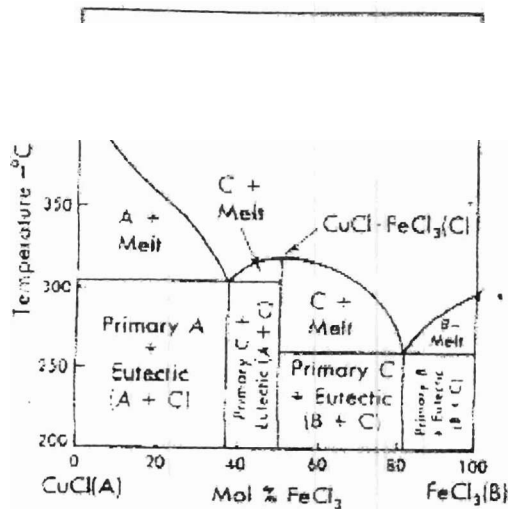
Pendinginan campuran yang telah cair berkomposisi sepanjang garis FC, misalnya a, akan mengalami dua tahap. Pertama, terjadi pembentukan larutan padat I pada titik b dengan komposisi larutan I sebesar f, yang dapat dipisahkan dengan disaring. Kedua, jika larutan

padat I tidak disaring, maka pendinginan seterusnya akan sampai pada titik d. Disini terjadi reaksi peritektik antara larutan padat I dengan cairan membentuk larutan II.

Proses pendinginan pada komposisi sepanjang garis CD, misalnya g, melalui empat tahapan pembekuan. Pertama, membentuk larutan padat I dan cairan pada titik h. Kedua, pada i terjadi reaksi peritektik antara larutan padat I dengan cairan membentuk larutan padat II. Ketiga, pada i terjadi pembekuan cairan menjadi larutan II. Keempat, pada k terjadi pemisahan larutan padat II menjadi larutan padat I dan larutan padat II. Campuran yang bersifat demikian antara lain adalah : AgCl-LiCl , $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$, Ca-Fe , In-Th dan p-iodoklorobenzena-p-diodobenzena.

5) Campuran Membentuk senyawa dengan titik cair yang kongruen

Ada kalanya dua zat padat disamping bercampur juga bereaksi membentuk senyawa. Senyawa ini hanya stabil sampai titik leburnya, contohnya CuCl (A) dan FeCl_3 (B) yang bersenyawa menjadi CuCl.FeCl_3 (C). Karena ada tiga macam zat dalam wujud padat (A, B dan C) dan C adalah senyawa dari A dan B, maka akan terjadi campuran eutektik A dengan C, dan C dengan B, sedangkan A dengan B tidak dapat terjadi karena jumlahnya amat sedikit. Karena ada dua macam campuran eutektik, maka diagram fasanya merupakan gabungan dua diagram campuran eutektik sederhana, (lihat kembali Gambar 4.19) dengan ukuran yang berbeda (Gambar 4.27). Jika komposisi A lebih besar dari B terbentuk eutektik I (antara A dengan C) dan sebaliknya, bila komposisi B lebih besar dari A, akan terbentuk eutektik II (antara B dengan C).



Gambar 4.27 Diagram fasa dengan titik cair yang kongruen.

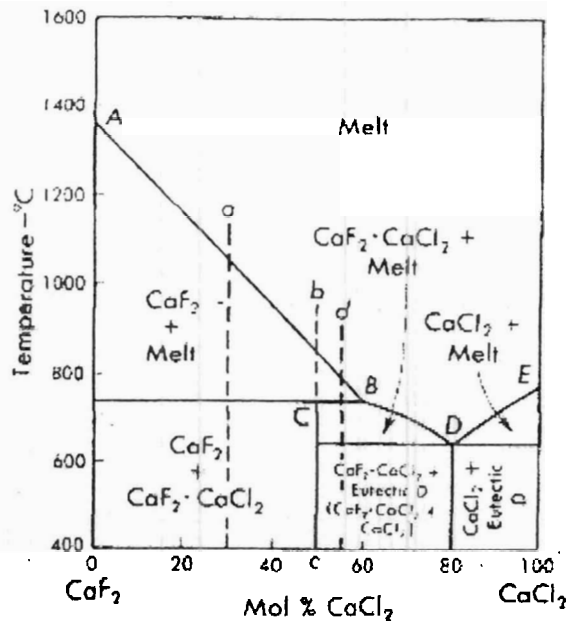
Seandainya komposisi A dan B sama (mol A = mol B), maka A dan B bereaksi sempurna jadi C, sehingga sistem hanya mengandung satu zat dan satu fasa. Pada komposisi ini, campuran menjadi cair serentak pada suhu tertentu. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa C (CuCl·FeCl₃) mencair pada suhu konstan untuk menghasilkan cairan berkomposisi sama dengan komposisi padatnya. Suhu yang konstan itu disebut *titik cair kongruen*.

Bila komposisi (jumlah mol) A sedikit lebih besar dari B, maka semua B bereaksi jadi C sehingga didapat eutektik I dan A. Sebaliknya, bila jumlah mol B sedikit dari A, dengan cara yang sama akan terbentuk eutektik II dan B. Contoh lain campuran yang bertipe sama dengan CuCl-FeCl₃ ini adalah Au-Te (membentuk senyawa AuTe₂), Al-Se (membentuk senyawa Al₂Se₃), CaCl₂-KCl (membentuk senyawa CaCl₂-KCl) dan urea-fenol (membentuk senyawa urea-fenol dengan perbandingan 1:1).

6) Campuran membentuk senyawa yang bereaksi peritektik

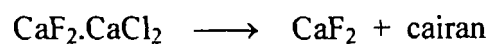
Ada campuran dua zat padat yang tidak hanya membentuk senyawa bertitik cair kongruen, tetapi juga salah satu zat membentuk campuran eutektik dengan senyawa tersebut. Selain itu, dalam komposisi dan suhu tertentu terjadi penguraian (reaksi) senyawa berwujud

padat menjadi komponen murni dan cairan yang berkomposisi berbeda dari komposisi cairan semula. Contohnya adalah campuran CaF_2 (A) dengan CaCl_2 (B) yang bersenyawa jadi $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ dengan diagram fasa seperti Gambar 4.28.



Gambar 4.28 Diagram fasa sistem $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$.

Dalam membentuk campuran eutektik hanya CaCl_2 dengan $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$, maka dalam wujud padat terdapat beberapa keadaan. Pada komposisi kedua komponen sama (c), kedua komponen bersenyawa membentuk $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ secara sempurna. tetapi bila dipanaskan sampai suhu tertentu (titik C) terjadi reaksi peritektik.

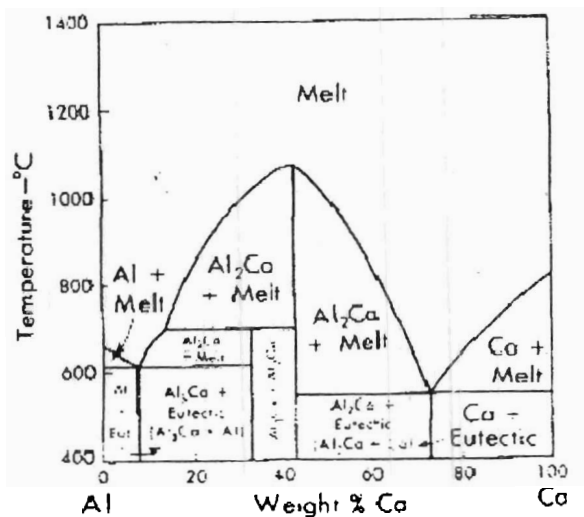


Suhu saat terjadi reaksi ini disebut *suhu peritektik atau suhu transisi*.

Jika komposisi CaF_2 lebih besar dari CaCl_2 , misalnya a, maka sistem mengandung senyawa $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ dan CaF_2 . Pemanasan mengakibatkan senyawa mencair lebih dulu sehingga terbentuk CaF_2 dengan cairan. Jika komposisi B lebih besar dari A, terbentuk campuran eutektik D (antara $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ dengan CaCl_2). Saat komposisi campuran sama dengan komposisi eutektiknya (komposisi B), maka campuran mendidih pada suhu eutektiknya (D).

Jika komposisi CaCl_2 lebih kecil sedikit dari komposisi eutektik, misalkan d, maka terjadi dua tahap. Pertama, terjadi pencairan campuran eutektik D, tetapi bila pemanasan dilanjutkan terjadi reaksi peritektik. Sedangkan jika komposisi B lebih besar dari komposisi eutektik, maka sistem mengandung eutektik D dan CaCl_2 . Pemanasan akan menyebabkan eutektik D mencair lebih dulu.

Campuran Al-Ca membentuk senyawa Al_2Ca dan mempunyai titik cair yang kongruen, tetapi komposisi tertentu dapat menjadi Al_3Ca dalam reaksi peritektiknya (Gambar 4.29).

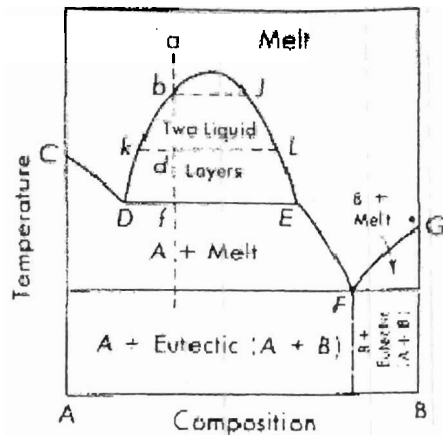


Gambar 4.29 Diagram fasa sistem Al-Ca.

Diagram ini hampir sama dengan Gambar 4.19. Perbedaannya, ditengah terdapat campuran padat senyawa Al_3C dan Al_2C . Jika dipanaskan maka senyawa Al_3C mencair lebih dulu.

b. Bercampur Sebagian dalam Fasa Cair

Ada dua zat padat (A dan B) yang tidak larut dalam padat, tetapi larut sebagian dalam fasa cair. Dengan demikian, dalam padat membentuk campuran eutektik, sedangkan dalam cair membentuk dua lapisan, seperti pada Gambar 12.30. Campuran ini mempunyai suhu eutektik PQ



Gambar 4.30 Diagram fasa sistem yang larut sebagian dalam cair.

dan komposisi eutektik F. Daerah di bawah garis DE sama dengan Gambar 4.19 dan telah dibahas, yang berbeda hanya daerah di atas DE.

Di atas DE terdapat dua lapisan fasa cair, yaitu cairan A yang mengandung sedikit B dan cairan B yang mengandung sedikit A. Hal ini terjadi karena komposisi kedua komponen pada D dan E tidak jauh berbeda, sehingga yang satu tidak dapat melarutkan yang lain. Tetapi di sebelah kiri D, jumlah B amat kecil dan semua larut dalam A, sehingga hanya ada cairan. Kemudian di atas garis FG tidak terdapat lapisan karena komposisi B amat besar sehingga semua A larut dalam B.

Seandainya komposisi campuran berada dalam daerah DE, misalkan a, dipanaskan sampai cair sempurna. Kemudian didinginkan, maka pada titik b terjadi dua lapisan. Jika suhu diturunkan sampai titik d, maka komposisi lapisan cairan A berkomposisi k dan cairan B berkomposisi L. Penurunan suhu sampai titik f menyebabkan kedua lapisan jenuh dengan A. Pada titik f terjadi pembekuan A. Campuran yang bertipe ini adalah Li-Ne, Bi-Zn, Bi-Co, Cr-Cu, Cu-Pb, asam benzoat-air dan fenol-air

c. Kedua Zat tidak Bercampur dalam Fasa Padat dan Cair

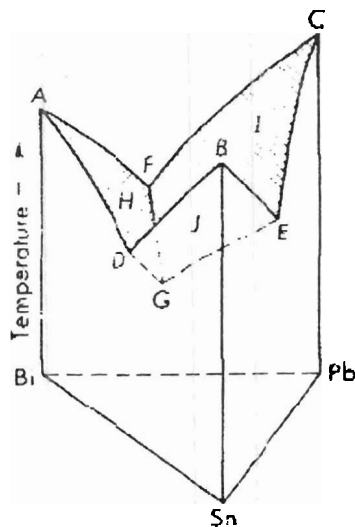
Dua zat padat yang tidak bercampur dalam fasa padat dan cair sangat mudah dipisahkan dengan cara memanaskan sampai mencair sempurna, contohnya campuran V-Ag.

Campuran ini akan mencair pada 960°C . Pada suhu ini sebagian besar yang mencair adalah Ag, tetapi sedikit bercampur V. Tetapi bila dipanaskan terus, maka pada suhu 1710°C semua.

4.5 KESETIMBANGAN HETEROGEN TIGA KOMPONEN

Kesetimbangan satu fasa untuk tiga komponen (terner) mempunyai derajat kebebasan empat ($F = 4$), yaitu tekanan, suhu dan dua buah komposisi. Keempat derajat kebebasan itu tidak dapat digambarkan sekaligus. karena dalam ruang. Oleh sebab itu, dalam ruang dapat digambarkan dua komposisi dengan tekanan pada suhu tetap, atau dua komposisi dengan suhu pada tekanan tetap.

Kesetimbangan dua fasa tiga komponen ini banyak terpakai dalam kesetimbangan padat-cair. Karena tekanan tidak berpengaruh banyak terhadap zat padat dan cair, maka yang sering dibuat adalah diagram antara suhu dengan dua komposisi yang merupakan prisma, contohnya campuran Bi-Sn-Pb (Gambar 4.31). Titik A, B dan C masing-masing adalah titik



Gambar 4.31 Sistem Bi-Sn-Pb pada berbagai suhu.

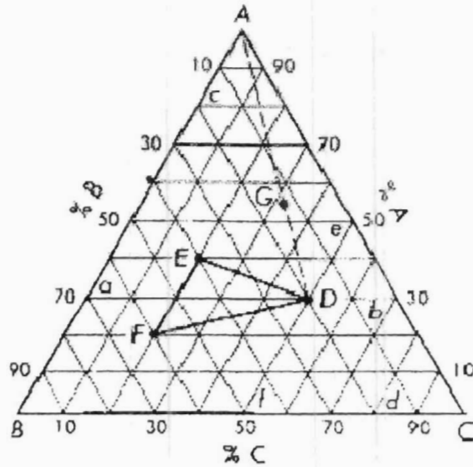
cair Bi, Sn dan Pb. Jika diperhatikan dari sisi prisma, maka bidang ADB-Sn-Bi dengan D sebagai titik eutektiknya. Demikian juga E dan F merupakan titik eutektik kesetimbangan Sn-Pb dan Bi-Pb.

Sistem dua komponen Bi-Sn bila ditambah Pb akan mengakibatkan titik eutektik D bergeser sepanjang garis DG, sehingga terbentuk sistem tiga komponen. Demikian juga titik E akan bergeser sepanjang garis EG bila ditambah Bi, dan titik F bergeser sepanjang garis FG bila ditambah Sn. Ketiga pergeseran itu bertemu pada titik G yang lebih rendah dari D, E dan F. Garis DG, EG dan FG membentuk tiga bidang dalam prisma, yaitu bidang H, J dan I. Pada setiap titik dibidang itu terjadi kesetimbangan padat-cair. Dengan kata lain, di atas bidang itu campuran berfasa cair dan di bawahnya berfasa padat.

Bila campuran dipanaskan sampai mencair sempurna, kemudian didinginkan perlahan akan terjadi proses pembekuan. Zat yang membeku lebih dulu bergantung pada komposisi ketiga komponen, apakah termasuk dalam bidang H, J atau I. Seandainya komposisinya di dalam bidang H, berarti komposisi Bi lebih besar dari komposisi eutektiknya (G). Maka yang akan membeku lebih dulu adalah kelebihan Bi, sedangkan eutektik ketiganya dalam fasa cair akan mulai membeku pada suhu eutektik (G). Hal yang sama terjadi pula bila komposisi campuran berada dalam bidang J atau I.

Hal istimewa dapat terjadi bila campuran berkomposisi G, yang merupakan titik eutektik. Pada titik ini terdapat kesetimbangan dua fasa tiga komponen., sehingga derajat kebebasannya adalah 0, yang berarti terjadi pada tekanan, suhu dan komposisi tertentu. Komposisi tersebut adalah 51 % Bi, 16 % Sn dan 33 % Pb dengan suhu 97 °C dan tekanan 1 atm.

Menggambarkan diagram fasa dalam ruang (seperti Gambar 4.31) cukup rumit. Kemudian *Stokes dan Roozeboom* menyederhanakan kedalam segitiga sama sisi, sehingga dapat dilihat komposisi pada suhu dan tekanan tetap. Hal ini sama dengan memotong Gambar sehingga terlihat penampangnya. Jika dipotong melalui titik G, maka akan terlihat letak titik G dalam segi tiga itu (Gambar 4.32).



Gambar 4.32 Sistem tiga komponen pada suhu dan tekanan tetap.

Jika dilihat dari diagram tiga dimensinya (seperti Gambar 4.28), maka sistem tiga komponen akan mempunyai banyak gambar dan tipe. Penggolongan dapat didasarkan atas keadaan komponen dalam fasa padat dan kemudian fasa cairnya. Tetapi yang akan dibahas disini hanya keadaan sistem pada suhu konstan, sehingga tidak menunjukkan perubahan fasanya. Yang tampak hanyalah keadaan sistem dalam berbagai komposisi, yang dapat digambarkan dalam segi tiga sama sisi. Oleh sebab itu, yang akan dibahas adalah kelarutan satu komponen dalam komponen lainnya dalam suhu kamar yang konstan.

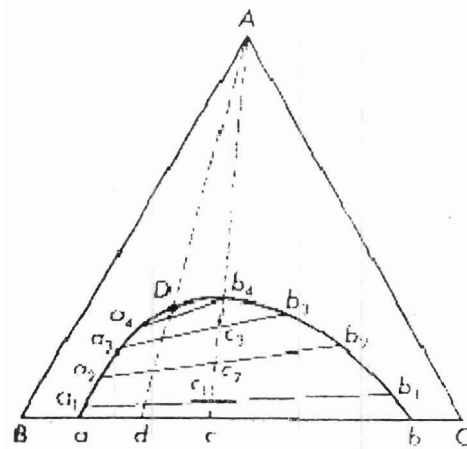
Berdasarkan kelarutan komponennya, sistem tiga komponen dapat dibagi atas, (a) ketiga komponen berfasa cair, (b) dua komponen berfasa cair dan satu berfasa padat, dan (c) satu berfasa cair dan dua berfasa padat.

Berdasarkan kelarutan komponen ketiga cairan, maka sistem cair tiga komponen dapat dibagi atas: (1) sepasang komponen larut sebagian, (2) dua pasang komponen larut sebagian, dan (3) tiga pasang komponen larut sebagian.

a. Sepasang komponen larut sebagian

Ada tiga zat cair (A, B dan C), yang pertama (A) dapat larut sempurna dalam larutan yang lain (B dan C), tetapi antara B dan C dapat larut sebagian. Akibatnya, jika komposisi B

dan C cukup besar, akan terbentuk lapisan (dua fasa cair), berada di bawah garis lengkung a dan b pada Gambar 4.33. Campuran hanya satu fasa bila komposisi A relatif besar, sehingga B dan C



Gambar 4.33 Sistem tiga cairan bila sepasang dapat saling larut sebagian.

larut sempurna di dalamnya. Hal yang sama juga terjadi bila A besar atau B besar, sehingga yang lain larut sempurna. komposisi A relatif besar, sehingga B dan C larut sempurna di dalamnya.. Hal yang sama juga terjadi bila A besar atau B besar, sehingga yang lain larut sempurna.

Bentuk garis lengkung ab umumnya tidak simetris. karena kelarutan A dan B tidak sama dengan kelarutan B dalam A. Tetapi titik A menunjukkan komposisi A minimum dan titik b adalah komposisi B minimum untuk membentuk lapisan. Komposisi lapisan I (B dalam A) dan lapisan II (A dalam B) akan berbeda untuk setiap keadaan dan bergantung pada komposisi A dan B dalam sistem. Jika perbandingan A dan B adalah tetap, maka perubahan C akan menimbulkan perubahan komposisi ketiga komponen. Hal ini tidak hanya merubah komposisi lapisan I dan II, tetapi juga dapat menghilangkan lapisan bila komposisi C melebihi nilai tertentu.

Pada Seksi 4.3 telah dinyatakan bahwa dalam daerah lapisan dua fasa (lapisan) dapat dibuat garis potong (tie line), yang menunjukkan komposisi lapisan pada berbagai suhu.

Dalam grafik Gambar 4.33, garis potong dapat dibuat bila ke dalam lapisan ditambah zat C, contohnya garis $a_1 b_1$, $a_2 b_2$, $a_3 b_3$, dan seterusnya. Jika garis-garis tersebut diteruskan ke bagian atas akan didapat titik D, disebut *titik kritis isothermal* atau *titik plait*. Pada titik ini komposisi lapisan I dan II sama, sehingga terjadi perubahan dua fasa jadi satu fasa secara serentak.

Jika dibandingkan garis-garis pada Gambar 4.16 dengan 4.33 terdapat dua perbedaan. Pada Gambar 4.16, garis-garis tersebut sejajar, tetapi pada Gambar 4.33 selalu membentuk sudut dalam satu arah. Akibatnya titik plait (D) tidak selalu terdapat dipuncak kubah grafik, sedangkan pada Gambar 4.16 dipuncaknya. Hal ini disebabkan penambahan zat C pada Gambar 4.33 merubah komposisi A dan B, sedangkan kenaikan suhu pada Gambar 4.16 tidak merubah komposisi A dan B.

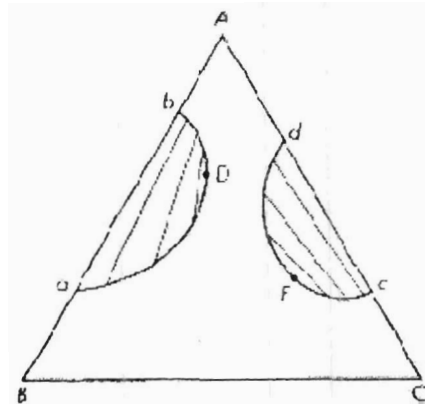
Jika dari titik A dibuat garis lurus melalui D akan didapat komposisi lapisan I dan II sesuai dengan komposisi pada garis potongnya. Dengan demikian campuran berkomposisi d mempunyai lapisan I berkomposisi a, dan lapisan II berkomposisi b. Demikian juga untuk lapisan lain sepanjang garis dD. Tetapi jika komposisi campuran di luar dD, misalkan c, maka komposisi lapisan I = $(a_1 c_1 / a_1 b_1) \times$ komposisi a_1 dan lapisan II = $(a_1 c_1 / a_1 b_1) \times$ komposisi b_1 .

Larutan yang bertipe seperti ini dapat digambarkan Gambar 4.33 di atas adalah aseton (A) - air (B) - eter (C), aseton (A) - air (B) - fenol (C) dan asam asetat (A) - kloroform (B) - air (C).

b Dua pasang komponen larut sebagian

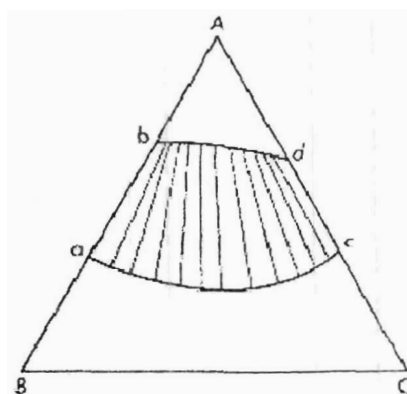
Sistem tiga komponen (A, B dan C) ada yang dua pasang komponennya larut sebagian, misalkan A dan B, serta A dan C, sedangkan B dan C larut sempurna, sehingga membentuk dua kubah (Gambar 4.34). Campuran antara A dan B terdapat dalam kurva aDb dengan D sebagai titik plaitnya, sedangkan campuran A dan C berada dalam kubah dFc

dengan F sebagai titik plaitnya. Campuran yang bertipe ini adalah : suksinil nitril (A) - air (B) - etil alkohol (C).



Gambar 4.34 Kurva dua binodal dari dua cairan yang saling larut sebagian.

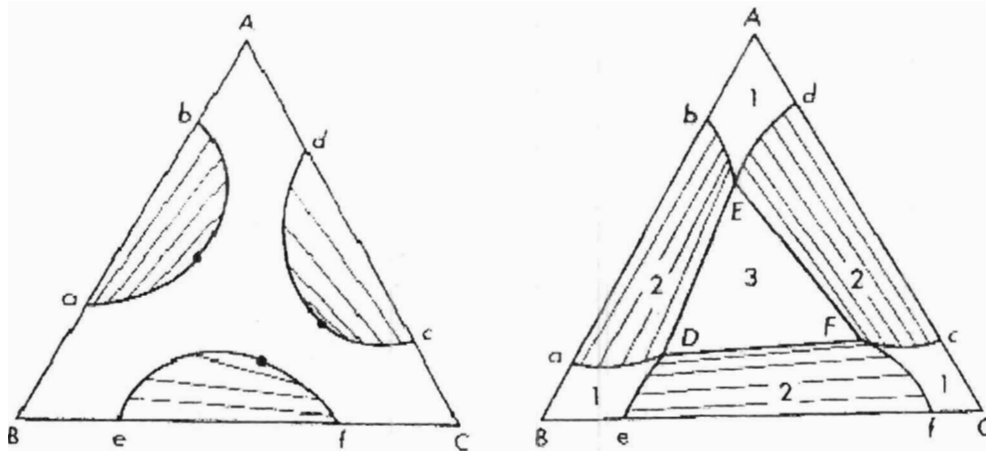
Kedua kubah pada Gambar 4.34 di atas terjadi pada suhu tertentu, misalnya campuran suksinil nitril - air - etil alkohol, terjadi pada suhu antara $18,5^{\circ}\text{C}$ s/d 31°C . Tetapi bila suhu diturunkan maka kedua kubah membesar dan dapat bergabung seperti Gambar 4.35. Perpotongan kedua kubah menghasilkan suatu daerah tertentu (abcd), sehingga titik-titik sepanjang garis ac adalah komposisi lapisan I (A dalam B atau A dalam C) sedangkan garis bd adalah komposisi lapisan II (B dalam A atau C dalam A). Contoh sistem yang membentuk lapisan seperti Gambar 4.35 adalah : air (A) - fenol (B) - anilin (C) dan air (A) - etil asetat (B) - n butil alkohol (C).



Gambar 4.35 Sistem tiga komponen dengan dua cairan larut sebagian membentuk kurva bimodal.

c Tiga pasang larut sebagian

Sistem tiga cairan (A, B dan C) yang membentuk tiga pasang yang larut sebagian akan mempunyai diagram seperti Gambar 4.36a, contohnya campuran suksinat nitril - air -



Gambar 4.36 (a) cairan saling larut dengan tiga kurva binodal, dan (b) tumpang tindih tiga kurva bimodal.

eter yang terjadi pada suhu agak tinggi. Tetapi bila suhu diturunkan, maka dapat terjadi penggabungan antara kubah-kubah yang berdekatan sehingga membentuk pola seperti Gambar 4.36b. Di sini terjadi tiga macam daerah, yakni : 1 = satu fasa. 2 = dua fasa (lapisan), dan 3 = tiga fasa cair. Daerah 3 mengandung 3 lapisan, yaitu : A dan B dalam C. A dan C dalam B, serta B dan C dalam A.

Pertanyaan dan Latihan

Aturan Fasa

- 4.1 Apa yang dimaksud sistem heterogen multi komponen. Berikan contoh.
- 4.2 Kenapa campuran gas hanya ada satu fasa, sedangkan campuran cair dan padatan dapat lebih satu fasa.
- 4.3 Apa yang dimaksud jumlah komponen. Beri contoh.
- 4.4 Kenapa dalam kesetimbangan amonia yang berasal dari amonia disebut satu komponen.

- 4.5 Kenapa dalam kesetimbangan $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ yang berasal dari CaCO_3 disebut dua komponen.
- 4.6 Gambarkan diagram fasa air dan tentukan letak fasa padat, cair dan gas. Tentukan letak kesetimbangan dua fasa dan tiga fasanya.
- 4.7 Apa yang dimaksud derajat kebebasan. Jelaskan.
- 4.8 Apa yang dimaksud aturan fasa.
- 4.9 Turunkanlah aturan fasa untuk sistem multi fasa dan multi komponen.
- 4.10 Tentukan jumlah komponen sistem.
- air yang terionisasi.
 - larutan asam asetat
 - magnesium karbonat setimbang dengan uapnya.

Kesetimbangan Cair-uap dan Sistem yang saling Melarutkan

- 4.11 Apa yang dimaksud kesetimbangan cair-uap. Beri contoh.
- 4.12 Apa yang dimaksud kesetimbangan cairan yang saling melarutkan. Beri contoh.
- 4.13 Apa kegunaan isoteniskop. Gambar dan jelaskan cara kerjanya.
- 4.14 Apa yang dimaksud tekanan parsial uap campuran.
- 4.15 Apa yang dimaksud tekanan uap larutan ideal.
- 4.16 Apa yang dimaksud larutan ideal.
- 4.17 Jelaskan apa yang dimaksud dengan hukum Raoult.
- 4.18 Bagaimana cara menentukan suatu larutan ideal atau tidak. Beri contoh.
- 4.19 Apa yang dimaksud fraksi mol komponen dalam cairan dan uap. Apa perbedaannya.
- 4.20 Buat diagram fasa tekanan – fraksi mol larutan ideal.
- 4.21 Kenapa ada dua garis dalam kurva cair-uap larutan ideal, satu lurus dan satu lagi melengkung. Jelaskan dengan gambar. Jelaskan cara menentukan kurva tersebut.
- 4.22 Apa yang dimaksud larutan bertipe intermediet. Kapan terjadi larutan tipe tersebut.

- 4.23 Apa pula yang dimaksud larutan bertipe maksimum dan minimum. Apakah syarat larutan yang bertipe demikian. Jelaskan.
- 4.24 Jelaskan perbedaan grafik tekanan uap fraksi mol dengan grafik suhu – fraksi mol ketiga tipe larutan.
- 4.25 Jelaskan kegunaan grafik suhu – fraksi mol dalam destilasi.
- 4.26 Apa yang dimaksud dengan destilasi bertingkat. Jelaskan dengan gambar.
- 4.27 Jelaskan cara pemisahan campuran yang bertipe maksimum dan minimum dengan grafik suhu – fraksi mol.

Keseimbangan Dua Zat yang saling Larut sebagian

- 4.28 Apa yang dimaksud larut sebagian dan saling larut sebagian.
- 4.29 Apa yang dimaksud lapisan satu fasa dan lapisan dua fasa.
- 4.30 Apa yang dimaksud suhu konsulat. Jelaskan dengan gambar.
- 4.31 Apa yang dimaksud garis ikut. Jelaskan dengan gambar.
- 4.32 Apa yang dimaksud larutan bertipe konsulat maksimum dan bertipe konsulat minimum. Jelaskan dengan gambar.
- 4.33 Apa yang dimaksud dengan larutan yang bertipe konsulat maksimum dan minimum (sekaligus). Jelaskan dengan contoh.
- 4.34 Apa yang dimaksud dengan larutan yang tidak mempunyai lapisan. Beri contoh.

Keseimbangan Padat-cair dua Komponen

- 4.35 Apa yang dimaksud analisis termal. Jelaskan caranya.
- 4.36 Apa yang dimaksud dengan :
- campuran eutektik
 - komposisi eutektik
 - suhu eutektik
- 4.37 Apa yang dimaksud dengan larutan padat.

- 4.38 Apa yang dimaksud larutan bercampur sempurna dalam cair
- 4.39 Sebutkan enam tipe larutan yang bercampur sempurna dalam cair.
- 4.40 Jelaskan masing-masing tipe dengan grafik suhu-fraksi molnya. Jelaskan persamaan dan perbedaan-perbedaannya.
- 4.41 Apa yang dimaksud reaksi peritektik dan suhu peritektik.
- 4.42 Apa yang dimaksud titik cair kongruen.
- 4.43 Apa yang dimaksud bercampur sebagian dalam cair. Buatlah grafik larutan tipe ini.
- 4.44 Apa yang dimaksud tidak bercampur dalam baik padat maupun cair. Bagaimana cara memisahkan campuran ini.

Kesetimbangan Tiga Komponen.

- 4.45 Apa yang dimaksud kesetimbangan tiga komponen. Buatlah diagram suhu-fraksi molnya.
- 4.46 bagaimanakah cara Stoke dan Roozeboon menyederhanakan diagram kesetimbangan tiga komponen. Jelaskan dengan contoh.
- 4.47 Apa yang dimaksud ketiga komponen berfase cair. Berikan contoh.
- 4.48 Apa yang dimaksud dengan :
- sepasang komponen larut sebagian
 - dua pasang komponen larut sebagian
 - tiga pasang komponen larut sebagian
- 4.49 Buat diagram ketiga jenis soal 4.48 di atas dan jelaskan.
- 4.50 Apa yang dimaksud titik plait. Jelaskan cara mendapatkannya dalam grafik.
- 4.51 Apa yang dimaksud dua komponen padat dan satu cair. Jelaskan.

DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, Robert and Daniels, Ferrington, 1978. *Physical Chemistry*, New York, John Wiley & Sons.
- Atkin, P.W, 1986, *Physical Chemistry*, New York W.H. Freeman and Company
- Barrow, Gordon M, 1983, *Physical Chemistry*, Tokyo, McGraw Hill International Book Company
- Dykstra, Clifford EE, 1997, *Physical Chemistry*, New Jersey, Prentice Hall International
- Hadi, Dimsiki, 1993, *Termodinamika*, Jakarta; Dikti P dan K
- Katz, David A, 2003 . *Chemical Thermodynamics*, Department of Chemistry Pima CommunityCollege Tucson, AZ 85709, USA
- Levine, Ira N, 1983, *Physical Chemistry*, New York, Mc Graw Hill, Book Company
- Lando, Jerome, B dan Maron, Samuel H, 1982, *Fundamentals of Physical Chemistry*, New York, Macmillan Publishing Co Inc.
- Mulder, W.H, 2004, *Chemical Therodynamics*, Department of Chemistry, University of the West Indies Mona.

Bab 5

ZAT PADAT DAN GAS DALAM CAIRAN

Kelarutan zat padat dalam cairan bergantung pada sifat zat dan pelarut serta suhu, sedangkan tekanan berpengaruh kecil sekali. Kelarutan maksimum zat dalam sejumlah pelarut pada suhu dan tekanan tertentu akan membentuk *larutan jenuh*. Jika suhu dinaikan, umumnya kelarutan bertambah, karena kebanyakan zat menyerap kalor untuk larut, contohnya gula dalam air. Sebaliknya, zat yang melepaskan kalor untuk melarut akan menurunkan kelarutan bila suhu dinaikan, contohnya urea dalam air. Kelarutan zat dapat bertambah bila ukuran partikel diperkecil, contohnya CaSO_4 yang ukuran partikelnya diperkecil dari 2μ jadi $0,3 \mu$ menyebabkan kelarutan naik dari $2,085$ jadi $2,476 \text{ g L}^{-1}$ pada suhu 25°C .

Zat padat dalam larutan terurai jadi partikel terkecilnya, sehingga tiap partikel dikelilingi (terikat) oleh banyak molekul pelarut. Maka itu, dalam larutan ini, jumlah pelarut selalu lebih banyak dari zat terlarut, sehingga cairan disebut pelarut (solvent) dan zat padat disebut zat terlarut (solute). Karena zat terlarut adalah padatan, maka umumnya titik didih zat padat lebih besar dari pelarut (cairan). Dengan kata lain, zat terlarut lebih sulit menguap dibandingkan pelarut.

Partikel zat terlarut yang sulit menguap dalam larutan mengakibatkan sifat larutan berbeda dari pelarut murni. Besarnya perbedaan itu hanya bergantung pada kerapatan partikel zat terlarut. Semakin rapat (banyak jumlahnya persatuan volume) akan semakin banyak keterikatan antara partikel zat terlarut dengan partikel pelarut. Sifat demikian disebut sifat koligatif (Yunani = colligatus = keterikatan bersama).

Sifat koligatif adalah sifat yang hanya bergantung pada kerapatan partikel zat terlarut yang sulit menguap dalam larutan, tidak bergantung pada ukurannya

Yang termasuk sifat koligatif : (a) penurunan tekanan uap pelatut, (b) kenaikan titik didih, (c) penurunan titik beku, dan (d) tekanan osmotik.

5.1 PENURUNAN TEKANAN UAP LARUTAN

Pada Seksi 4.2 telah dikemukakan bahwa ruang di atas zat cair terdapat uap cair itu dengan tekanan tertentu, yang disebut *tekanan uap parsial*. Jika dalam cairan terdapat zat terlarut yang sukar menguap, maka kalor uap cair itu berkurang, karena kerapatan uapnya menurun yang disebabkan oleh dua hal. Pertama, jumlah molekul zat cair pada permukaan cair berkurang, karena sebagian diisi oleh partikel zat terlarut, sehingga molekul yang menjadi uap berkurang. Kedua, partikel zat yang sukar menguap itu mengikat sebagian molekul-molekul pelarut, sehingga jumlah molekul pelarut yang menjadi uap berkurang.

Perbedaan antara tekanan uap pelarut murni dengan larutan disebut *penurunan tekanan uap pelarut* (ΔP_A).

$$\Delta P_A = P_A^0 - P_A \quad (5.1)$$

dengan P_A^0 = tekanan parsial uap pelarut murni dan P_A = tekanan parsial uap pelarut.

Menurut hukum Raoult : $P_A = x_A P_A^0$ sehingga :

$$\Delta P_A = P_A^0 - x_A P_A^0 = (1 - x_A) P_A^0$$

Karena dalam larutan biner $1 - x_A = x_B$, maka

$$\Delta P_A = x_B P_A^0 \quad (5.2)$$

dengan x_B adalah fraksi mol zat terlarut. Persamaan (5.2) menunjukkan bahwa penurunan tekanan uap pelarut bergantung pada x_B atau fraksi mol zat terlarut, dan tidak bergantung pada jenis partikelnya. Jadi ternyata bahwa penurunan tekanan uap ini adalah koligatif.

Penurunan tekanan uap pelarut dapat dipakai untuk menentukan massa molekul relatif (M_r) suatu senyawa melalui percobaan. Caranya dengan mengukur tekanan uap larutan yang telah diketahui massa zat dan pelarutnya. Karena $x_B = n_B / (n_A + n_B)$, $n_A = w_A / M_A$ dan $n_B = w_B / M_B$, maka (6.2) menjadi :

$$\Delta P_A = \left(\frac{w_B / M_B}{w_B / M_B + w_A / M_A} \right) P_A^0 \quad (5.3)$$

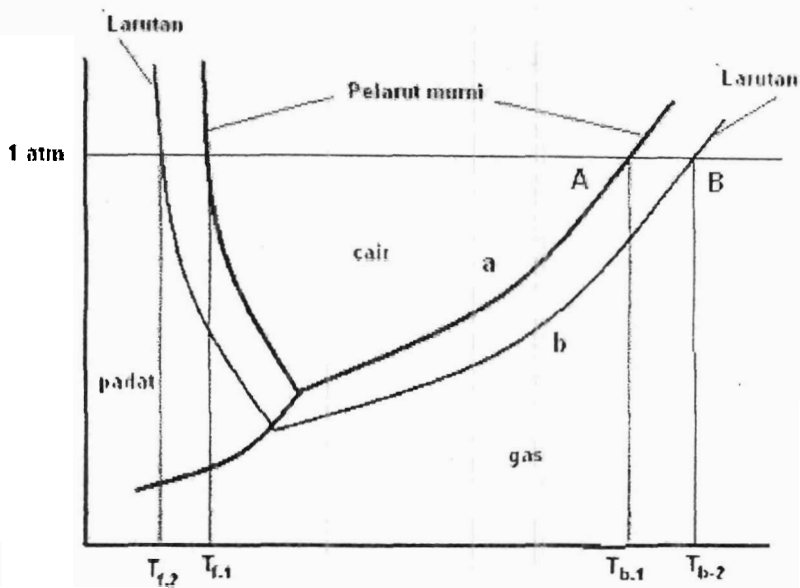
5.2 KENAIKAN TITIK DIDIH LARUTAN

Suatu cairan akan mendidih pada suhu tertentu yang disebut titik didih (T_b). Pada titik ini terjadi kesetimbangan fasa antara fasa cair dengan gas. Titik didih cairan bergantung pada jenis zat dan tekanan, contohnya pada tekanan 1 atm titik didih air = 100 °C dan etanol 78,4° C. Pada saat mendidih, tekanan uap cairan (P_A) harus sama dengan tekanan udara luar, contohnya tekanan uap cair pada suhu 100 °C adalah 1 atm (Tabel 5.1).

Tabel 5.1 Tekanan uap beberapa zat pada tekanan 1 atm.

t °C	H ₂ O	CCl ₄	Aseton	Etil eter	Etanol	n-Oktana
0	0.00603	0.043		0.243	0.016	0.004
10	0.01212	0.074	0.153	0.384	0.032	0.008
20	0.02308	0.120	0.243	0.581	0.058	0.013
30	0.04186	0.188	0.372	0.851	0.104	0.024
40	0.07278	0.284	0.554	1.212	0.178	0.041
50	0.1217	0.417	0.806	1.680	0.292	0.064
60	0.1965	0.593	1.140		0.464	0.103
70	0.3075	0.818	1.579		0.713	0.155
80	0.4672	1.109			1.070	0.230
90	0.6918	1.476			1.562	0.333
100	1.0000	1.925				0.466

Karena zat terlarut sukar menguap, maka ikatan zat terlarut pada molekul pelarut mengakibatkan molekul pelarut lebih sulit menguap sehingga menurunkan tekanan uap pelarut. Untuk mendidihkan larutan diperlukan suhu lebih tinggi dari pelarut murni. Perbedaan suhu itu disebut *kenaikan titik didih larutan* (ΔT_b). Akibatnya garis kesetimbangan fasa larutan berbeda dari pelarut murni (Gambar 5.1).



Gambar 5.1 Diagram fasa pelarut murni dan larutan.

Garis a adalah kesetimbangan fasa cair-gas larutan. Pada tekanan 1 atm, pelarut mendidih pada titik A dengan suhu $T_{b,1}$ dan larutan pada B dengan suhu didih $T_{b,2}$. Pada titik B terjadi kesetimbangan cair-gas larutan sehingga

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,g} \quad (5.4)$$

dengan $\mu_{A,l}$ = potensial kimia pelarut dalam larutan dan $\mu_{A,g}$ = potensial kimia pelarut dalam gas. Karena $\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^{\circ} + RT \ln x_A$, maka (5.4) menjadi

$$\mu_{A,g} - \mu_{A,l}^{\circ} = RT \ln x_A \quad (5.5)$$

dengan $\mu_{A,l}^{\circ}$ = potensial kimia cairan pelarut murni, dan x_A = fraksi mol pelarut dalam larutan. Jika (5.5) dibagi dengan T, didapat

$$\frac{\mu_{A,g}}{T} - \frac{\mu_{A,l}^{\circ}}{T} = R \ln x_A \quad (5.6)$$

dengan menetapkan bahwa μ_A/T suatu besaran, maka diferensial (5.6) terhadap T pada tekanan tetap adalah

$$\left[\frac{\partial(\mu_{A,g}/T)}{\partial T} \right]_P - \left[\frac{\partial(\mu_{A,l}^0/T)}{\partial T} \right]_P = R \frac{\partial \ln x_A}{\partial T} \quad (5.7)$$

Suku kiri (5.7) adalah

$$\left[\frac{\partial(\mu_{A,g}/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H_{A,g}}{T^2} \quad \text{dan} \quad \left[\frac{\partial(\mu_{A,l}^0/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H_{A,l}}{T^2} \quad (5.8)$$

dengan $H_{A,g}$ = entalpi pelarut dalam gas dan $H_{A,l}$ = entalpi pelarut dalam larutan. Substitusi (5.7) dan (5.8) menghasilkan

$$R \frac{\partial \ln x_A}{\partial T} = - \frac{(H_{A,g} + H_{A,l})}{T^2} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T^2}$$

Karena $\Delta H_{\text{vap}} = H_{A,g} - H_{A,l}$

$$d \ln x_A = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \quad (5.9)$$

Jika (5.9) diintegral dari fraksi mol pelarut dalam larutan (x_A) sampai pelarut murni ($x_A = 1$) dan T dari titik didih larutan ($T_{b,2}$) sampai titik didih larutan ($T_{b,1}$) adalah

$$\int_{x_A}^{x_A=1} d \ln x_A = - \int_{T_{b,2}}^{T_{b,1}} \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} \quad (5.10)$$

$$\ln x_A = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{b,1}} - \frac{1}{T_{b,2}} \right)$$

karena $x_A = 1 - x_B$, maka $\ln x_A = \ln (1 - x_B)$. Menurut *deret ekspansi* :

$$\ln (1 - x_b) = - x_b - \frac{x_b^2}{2} - \frac{x_b^3}{3} - \dots$$

Dalam larutan nilai x_b sangat kecil, maka selain suhu dapat diabaikan, sehingga

$$\ln (1 - x_b) \approx - x_b \quad (5.11)$$

Hasil substitusi (5.10) kadalam (5.11) adalah

$$- x_B = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_{b,2} - T_{b,1}}{T_{b,1}^2} \right) \quad (5.12)$$

Karena $T_{b,2}$ lebih besar sedikit dari $T_{b,1}$, maka perbedaannya disebut perbedaan titik didih larutan, $\Delta T_b = T_{b,2} - T_{b,1}$. Dengan demikian (5.12) menjadi

$$\Delta T_b = \frac{R \Delta T_b^2}{\Delta H_{\text{vap}}} x_B \quad (5.13)$$

dengan $\Delta T_b =$ kenaikan titik didih larutan, $\Delta H_{\text{vap}} =$ kalor penguapan, $T_b =$ titik didih pelarut murni dan $x_B =$ fraksi mol zat terlarut.

Zat terlarut adalah zat padat yang umumnya berkonsentrasi kecil, maka agak sulit menghitung fraksi molnya (x_B). Sebagai gantinya adalah molal atau m_B . Kemolalan zat terlarut (m_B) sama dengan jumlah mol zat dalam 1000 gram pelarut. Jika dimisalkan 1000 g pelarut mengandung n_A mol, maka

$$x_b = \frac{m_B}{n_A + m_B} \approx \frac{m_B}{n_A} \quad (5.14)$$

karena n_A sangat besar dibandingkan m_B . Akibatnya (5.13) dan (5.14) menjadi,

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^2}{n_A \Delta H_{\text{vap}}} m_B \quad (5.15)$$

Nilai n_A dapat dianggap konstan karena larutan encer, maka didapat konstanta.

$$K_b = \frac{RT_b^2}{n_A \Delta H_{\text{vap}}} \quad (6.16)$$

dengan $K_b =$ konstanta kenaikan titik didih pelarut, $T_b =$ titik didih pelarut murni, $n_A =$ mol 1000 g pelarut dan $\Delta H_{\text{vap}} =$ entalpi penguapan.

Contoh 5.1

Diketahui air mempunyai $\Delta H_{\text{vap}} = 40$, $n_A = 1000/18$ dan $T_b = 373,2$ °K. Hitunglah nilai K_b air sebagai pelarut.

Jawab

$$K_b = \frac{RT_b^2}{n_A \Delta H_{\text{vap}}} = \frac{8,314 \times (373,2)^2}{(1000/18 \times 40650)}$$

$$= 0,513 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Nilai K_b beberapa pelarut yang lain tercantum pada Tabel 5.2

Tabel 5.2 Nilai K_f dan T_f serta K_b dan T_b beberapa pelarut.

Pelarut	T_b ($^\circ\text{C}$)	K_b (der molal $^{-1}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	K_f (der molal $^{-1}$)
CH_3COOH	118,1	3,07	17	3,9
C_6H_6	80,2	2,53	5,5	5,12
CCl_4	76,7	5,03	-12,9	32
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	34,7	2,02	-116,2	1,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,4	1,22	-114,7	-
C_{10}H_8	-	-	80,5	6,8
H_2O	100,0	0,52	0,0	1,86

Substitusi (5.15 dan (5.16) dihasilkan

$$\Delta T_b = K_b m_B \tag{5.17}$$

dengan m_B = kemolalan zat terlarut.

Persamaan (5.17) menunjukkan bahwa kenaikan titik didih merupakan sifat koligatif, karena nilainya bergantung pada m_B dan bukan pada ukuran partikel. Persamaan ini dapat dipakai untuk menentukan massa molar suatu senyawa secara eksperimen, karena

$$\Delta T_b = K_b m_B$$

$$\Delta T_b = K_b \left(\frac{w_B / M_B}{1000 / w_A} \right)$$

$$M_B = \frac{1000 K_b w_B}{\Delta T_b w_A} \quad (5.18)$$

dengan M_B = massa molar zat terlarut, w_B = massa zat terlarut, T_b = titik didih larutan dan w_A = massa pelarut.

Contoh 5.2

Dalam 250 gram air dilarutkan 18 gram senyawa X. Melalui pengukuran yang teliti ternyata titik didih larutan adalah $100,208^\circ\text{C}$. Tentukan M_r senyawa X.

Jawab

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{1000 K_b w_B}{T_b w_A} \\ &= \frac{1000(0,52)(18)}{(100,208-100)(250)} \\ &= 180 \end{aligned}$$

5.3 PENURUNAN TITIK BEKU LARUTAN

Pengalaman menunjukkan bahwa ada zat yang dapat mengalir dan ada yang tidak. mengalir adalah perpindahan zat sedikit demi sedikit dari satu tempat ke tempat lain. Membeku adalah perubahan sifat zat yang dapat mengalir (cair) menjadi tidak dapat mengalir (padat). Zat berfasa cair dapat mengalir disebabkan ikatan antara partikelnya relatif lemah, sehingga satu bagian dapat bergeser, lepas dan terikat kembali dengan bagian lain.

Jika suhu cairan diturunkan, mengakibatkan energi kinetik partikel-partikel berkurang. Sampai batas tertentu, partikel tidak mampu bergerak bebas, sehingga saling mendekat dan terikat membentuk padatan atau kristal. Suatu cairan akan membeku pada suhu tertentu yang disebut *titik beku*. Bila cairan mengandung zat terlarut yang sukar menguap, gaya tarik antara partikel zat terlarut dengan pelarut lebih besar dibandingkan antara partikel pelarut murni. Maka pada suhu yang sama, energi kinetik partikel larutan lebih tinggi dari

pelarut murni. Akibatnya, untuk membekukan larutan diperlukan suhu lebih rendah dari pelarut murni, sehingga terjadi penurunan titik beku larutan.

Penurunan titik beku larutan ini dapat pula dijelaskan dengan diagram fasa air murni dan larutan (lihat kembali Gambar 4.35). Pergeseran garis kesetimbangan cair-gas ke kanan (menghasilkan ΔT_b), mengakibatkan pergeseran garis kesetimbangan padat-cair ke kiri menghasilkan ΔT_f . Pada kesetimbangan padat-cair, potensial kimia pelarut dalam padat ($\mu_{A,S}$) sama dengan dalam cair ($\mu_{A,L}$). Jadi $\mu_{A,S} = \mu_{A,L}$ yang mirip dengan (4.11)

Dengan cara yang mirip dengan kesetimbangan cair-gas, sehingga didapat:

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_{fus}} m_B \quad (5.19)$$

atau

$$\Delta T_f = K_f m_B \quad (5.20)$$

dengan

$$K_f = \frac{RT_f^2}{n_A \Delta H_{fus}} \quad (5.21)$$

dengan K_f = konstanta penurunan titik beku larutan (Tabel 5.2), T_f = titik beku pelarut murni, n_A = mol 1000 g pelarut dan ΔH_{fus} = entalpi pembekuan (peleburan). Untuk pelarut air dengan $T_b = 273,15$, $n_A = 1000/18$ dan $\Delta H_{fus} = 6,008$ kJ/mol

$$\begin{aligned} K_f &= \frac{(8,314)(273,15 \text{ }^\circ\text{K})^2}{(1000/18)(6,008)} \\ &= 1,86 \text{ K Kg/mol} \end{aligned}$$

Persamaan (5.21) dapat dipakai untuk menentukan M_r suatu senyawa dengan rumus

$$M_r = \frac{1000 K_f w_A}{\Delta T_f w_A}$$

Contoh 5.3

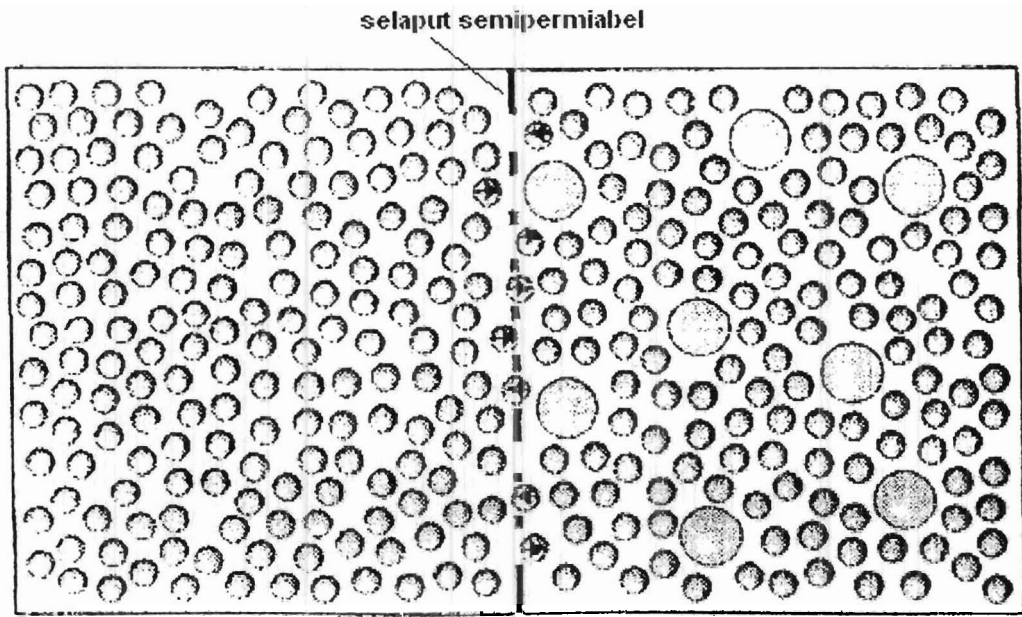
Gula sebanyak 34,2 gram dilarutkan dalam 500 gram air mempunyai titik beku = - 0,372° C.
Tentukan massa mulekul relative gula.

Jawab

$$M_r = \frac{1000 K_f w_A}{\Delta T_f w_A}$$
$$= \frac{1000(1,86)(34,2)}{(0,372)(500)}$$
$$= 342$$

6.4 TEKANAN OSMOTIK

Suatu bidang disebut *selaput* bila mempunyai pori-pori yang dapat dilewati oleh partikel-partikel materi. Jika pori-pori itu dapat dilewati oleh partikel salah satu komponen larutan dan tidak dapat untuk komponen yang lain disebut *selaput semipermeabel* (Gambar 5.2), contohnya kulit binatang dapat dilewati oleh molekul air, tetapi tidak oleh senyawa

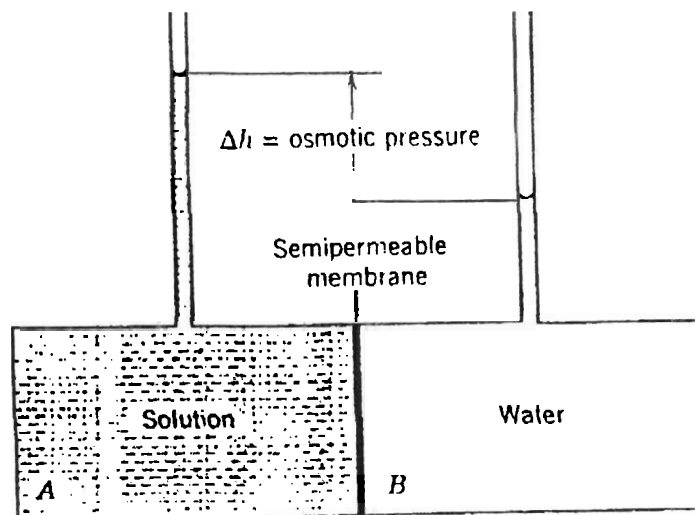


Gambar 5.2 Masuknya molekul pelarut melalui selaput semi permeable.

bermolekul besar. Bila suatu larutan dan pelarut murni dipisahkan oleh selaput semiabel, akhirnya ternyata volume larutan semakin bertambah, sedangkan volume pelarut murni makin berkurang (Gambar 5.3). Ini menunjukkan bahwa molekul pelarut mengalir dari yang murni ke larutan karena adanya tekanan (tolakan) tertentu. Gejala ini disebut osmotik (Romawi = tolakan) yang mula-mula dilaporkan oleh Abbe Nollet tahun 1748.

Gejala osmotik suatu larutan dapat dihilangkan dengan memberikan tekanan mekanik kepada larutan yang dibatasi oleh selaput semipermeabel dengan pelarut murni tersebut. Besarnya tekanan yang diperlukan itu disebut *tekanan osmotik* (π), yang dapat diukur dengan menggunakan alat seperti Gambar 5.4. Tekanan osmotik larutan bergantung pada konsentrasi dan suhu larutan (Tabel 5.3).

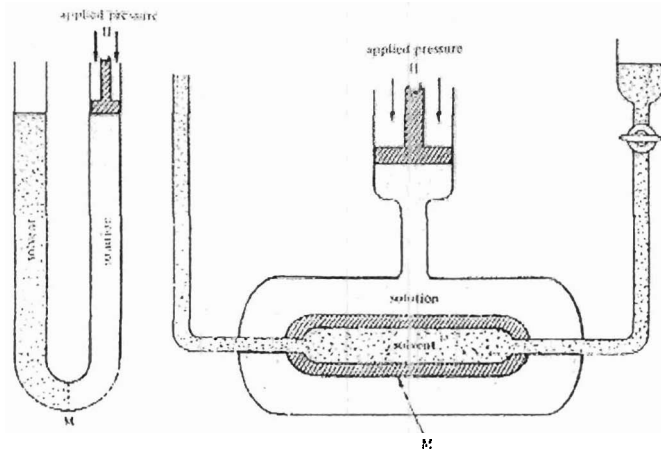
Secara termodinamika, pindahnya pelatut melalui selaput semipermeabel disebabkan potensial kimia pelarut murni (μ_A^0) lebih besar dari potensial pelarut dalam



Gambar 5.3 Mengalirnya pelarut (air) dari pelarut murni ke larutan.

larutan (μ_A). Jika suhu (T) dan tekanan (P) sama, maka

$$\mu_A^0 (P,T) = \mu_A (P,T,x_A)$$



Gambar 5.4 (a) Skema percobaan penentuan tekanan osmosis, dan (b) alat penentuan tekanan osmosis Barkeley dan Hartley. M = Selapur semipermeabel.

Agar tidak terjadi gejala osmotik, kepada larutan harus ditambah tekanan sebesar π , sehingga tekanan di atas larutan $P + \pi$. dengan $\mu_A^{\circ}(P,T)$ adalah potensial kimia pelarut murni, $\mu_A(P+\pi,T,x_A)$ adalah potensial kimia pelarut dalam larutan dan x_A adalah fraksi mol pelarut.

Tabel 5.3 Tekanan osmotik sukrosa dalam air.

m [moles/1000 g H ₂ O]	Osmotic Pressure (atm)				
	0°	20°	40°	60°	80°
0.100	2.46	2.59	2.66	2.72	
0.200	4.72	5.06	5.16	5.44	
0.300	7.09	7.61	7.84	8.14	
0.400	9.44	10.14	10.60	10.87	
0.500	11.90	12.75	13.36	13.67	
0.600	14.38	15.39	16.15	16.54	
0.700	16.89	18.13	18.93	19.40	
0.800	19.48	20.91	21.80	22.33	23.06
0.900	22.12	23.72	24.74	25.27	25.92
1.000	24.83	26.64	27.70	28.37	28.00

$$\mu_A^{\circ}(P,T) = \mu_A(P+\pi,T,x_A) \quad (5.22)$$

Potensial kimia suatu zat cair dalam larutan yang tidak bersifat ideal adalah

$$\mu_A(P+\pi,T) = \mu_A^{\circ}(P,T) + RT \ln \gamma_A x_A \quad (5.23)$$

Pengaruh perubahan tekanan pada potensial kimia pada suhu dan komposisi tetap adalah :

$$d\mu_A = \bar{V}_A dP \quad (5.24)$$

dengan \bar{V}_A = volume molar pelarut. Integrasi (5.24) dari tekanan P sampai $P+\pi$, menghasilkan

$$\mu_A(P+\pi, T) - \mu_A^0(P, T) = \int_P^{P+\pi} \bar{V}_A dP \quad (5.25)$$

Volume molar larutan \bar{V}_A dianggap sama pada tekanan P dan $P+\pi$, karena pengaruh perubahan tekanan dapat diabaikan terhadap volume. Karena konsentrasi zat terlarut untuk larutan ideal sangat kecil, maka volume \bar{V}_A dapat dianggap sama dengan V_A . Akibatnya,

$$\int_P^{P+\pi} V_A dP = V_A (P+\pi - P) = V_A \pi \quad (5.26)$$

Substitusi persamaan di atas menghasilkan

$$V_A \pi = -RT \ln \gamma_A x_A \quad (6.27)$$

untuk larutan ideal. Jika larutan yang sangat encer $\gamma_A \approx 1$. Karena $x_A = 1 - x_B$, maka (5.27) menjadi

$$V_A \pi = -RT \ln (1 - x_B) \quad (5.28)$$

Untuk larutan ideal, nilai x_B sangat kecil. Secara matematik : $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$. Akibatnya (5.28) menjadi

$$V_A \pi = RT x_B \quad (5.29)$$

Untuk larutan encer. $x_B = n_B/(n_A + n_B) \cong n_B/n_A$ dan $V_A = V/n_A$, dengan V adalah volume larutan. Dengan demikian,

$$\frac{V\pi}{n_A} = \frac{n_B}{n_A} RT$$

$$\pi = \frac{n_B}{V} RT$$

Karena n_B/V adalah kemolaran (C_B), maka

$$\pi = C_B RT \quad (5.30)$$

Persamaan (5.30) ini disebut *hukum Van't Hoff*, yang menyatakan bahwa tekanan osmotik larutan bergantung pada konsentrasi dan suhu, maka dari itu tekanan osmotik termasuk sifat koligatif.

Tekanan osmotik dapat dipakai untuk menentukan massa molar senyawa dengan rumus:

$$\pi = (w_B/M_B) \times 1000 \times RT$$
$$M_B = \frac{w_B \times 1000 \times RT}{\pi} \quad (5.31)$$

5.5 KELARUTAN GAS DALAM CAIRAN

Gas yang terdapat pada ruang di atas cairan akan dapat larut sebagian. Kelarutannya bergantung pada sifat gas, sifat pelarut, suhu larutan dan tekanan parsial gas dalam ruang tersebut. Gas seperti nitrogen, hidrogen, helium dan oksigen larut sedikit dalam air, tetapi hidrogen klorida dan amonia sangat besar kelarutannya. Nitrogen, oksigen dan karbon dioksida lebih besar kelarutannya dalam etil alkohol dibandingkan dalam air, sedangkan hidrogen sulfida dan amonia lebih larut dalam air dibandingkan etil alkohol.

Suatu gas dalam larutan merupakan zat terlarut dan akan membentuk kesetimbangan dengan gas yang terdapat dalam ruangan di atasnya, contohnya O_2 dalam air. Pada keadaan setimbang, jika larutan gas bersifat ideal ($\gamma = 1$), maka

$$\mu_i^{\circ}(l) + RT \ln x_i = \mu_i^{\circ}(g) + RT \ln P_i \quad (5.32)$$

sehingga :

$$\ln \frac{P_i}{x_i} = \frac{\mu_i^{\circ}(l) - \mu_i^{\circ}(g)}{RT}$$

Jika $\frac{P_i}{x_i} = K_i$ ($K_i = \text{konstanta}$), maka

$$K_i = \exp \frac{\mu_i^{\circ}(l) - \mu_i^{\circ}(g)}{RT}$$

Karena nilai ruas kanan tertentu, maka K_i dapat dihitung pada suhu tertentu. Nilai $P_i/x_i = P_i$, maka

$$P_i = K_i x_i \quad (5.33)$$

dengan P_i = tekanan gas dalam ruang di atas permukaan cairan, dan x_i = fraksi mol gas dalam larutan. Jika gas dalam ruang bercampur, maka P_B merupakan tekanan parsial. Persamaan (5.33) disebut *hukum Henry*.

Kelarutan gas dalam cairan berbanding lurus dengan tekanan gas tersebut dalam ruang di atasnya.

Jika dibandingkan (4.3) dengan (5.33) tampaklah bahwa antara hukum Raoult dan hukum Hendry ada persamaan dan perbedaan. Hukum Raoult menyatakan tekanan uap parsial zat terlarut dengan fraksi mol zat terlarut $P_i = P_i^{\circ} x_i$, sedangkan hukum Hendry menyatakan hubungan antara tekanan parsial gas dengan kelarutannya ($P_i = K_i x_i$).

SOAL DAN LATIHAN

- 5.1 Bagaimana pengaruh suhu terhadap kelarutan.
- 5.2 Apa yang dimaksud zat terlarut lebih sulit menguap
- 5.3 Apa yang dimaksud sifat koligatif
- 5.4 Apa yang dimaksud penurunan tekanan uap
- 5.5 Turunkanlah rumus penurunan tekanan uap larutan.
- 5.6 Apa yang dimaksud kenaikan titik didih larutan. Turunkan rumus kenaikan titik didih itu.

- 5.7 Apa yang dimaksud penurunan titik beku larutan. Turunkanlah rumus penurunan titik beku tersebut
- 5.8 Apa yang dimaksud tekanan osmotik. Bagaimana cara mengukur tekanan osmotik suatu larutan
- 5.9 Turunkanlah rumus tentang tekanan osmotik larutan
- 5.10 Apa yang dimaksud hukum van't Hoff
- 5.11 Terangkanlah apa yang dimaksud dengan hukum Henry.
- 5.12 Apakah factor yang mempengaruhi kelarutan gas dalam cairan. Jelaskan dengan contoh.

DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, Robert and Daniels, Ferrington, 1978. *Physical Chemistry*, New York, John Wiley & Sons.
- Atkin, P.W, 1986, *Physical Chemistry*, New York W.H. Freeman and Company
- Barrow, Gordon M, 1983, *Physical Chemistry*, Tokyo, McGraw Hill International Book Company
- Dykstra, Clifford EE, 1997, *Physical Chemistry*, New Jersey, Prentice Hall International
- Hadi, Dimsiki, 1993, *Termodinamika*, Jakarta; Dikti P dan K
- Katz, David A, 2003 . *Chemical Thermodynamics*, Department of Chemistry Pima CommunityCollege Tucson, AZ 85709, USA
- Levine, Ira N, 1983, *Physical Chemistry*, New York, Mc Graw Hill, Book Company
- Lando, Jerome, B dan Maron, Samuel H, 1982, *Fundamentals of Physical Chemistry*, New York, Macmillan Publishing Co Inc.
- Mulder, W.H, 2004, *Chemical Therodynamics*, Department of Chemistry, University of the West Indies Mona.

INDEKS

- Abbe Nollet, 148
Adiabatik, 12
Adiatermal, 1
Air kelewat dingin, 35
Aktivitas, 66
Analisis termal, 115
Aturan fasa, 92, 96
Aturan Trouton, 45
Bercampur sempurna, 112, 117, 118
Barkeley dan Hartley, 149
Berthelot, 4
Campuran coarsa, 52
Campuran eutektik, 117
Cairan kelewat dingin, 41
Derajat kebebasan, 94
Destilasi bertingkat, 109
Diagram fasa, 33, 34
Diagram fasa zat murni, 33
Diatermal, 1
Diferensial parsial, 4
Dispersi koloid, 52
Ekspansi, 10
Enantiotropy, 41
Energi dalam, 7
Energi bebas parsial molar, 59
Entalpi penguapan, 143
Entalpi, 7
Entalpi parsial molar, 58
Entalpi pencampuran, 58
Entropi parsial molar, 59
Fasa, 3
Fraksi mol, 53
Fraksi volume, 53
Fungsi, 34
Fugasitas, 25
Gas ideal, 13, 29
Garis ikat, 113
Gas nyata, 29
Heterogen, 3
Hubungan Maxwell, 16, 21
Hubungan resiprositas Euler, 16
Hukum Amagat, 72
Hukum Dalton, 72
Hukum Henry, 82, 152
Hukum Raoult, 77, 100, 101
Homogen, 3
Isoteniskop, 99
Komposisi eutektik, 129
Komponen, 3
Konstanta, 7
Konstanta zat, 7
Kalor, 7
Kalorimeter, 64
Kapasitas kalor, 9
Kapasitas kalor molar, 9
Keseimbangan material, 32
Koefisien aktivitas, 66
Koefisien fugasitas, 26
Koefisien Joule, 12
Koefisien Joule-Thomson, 12, 13
Koefisien kompresibilitas, 10
Koefisien muai, 10
Koefisien termal isobarik, 10
Kristal, 31
Kurva destilasi, 108
Komposisi eutektik, 117

Kurva bimodal, 133
 Larut sebagian, 112, 127, 130
 Larutan encer, 65
 Larutan ideal, 65
 Larutan jenuh, 138
 Larutan tidak ideal, 66
 Meta stabil, 41
 Molarita, 53
 Molalitas, 53
 Monoklin, 3, 31
 Monokomponen, 3
 Monotropi, 42
 Multi fasa, 3
 Nilai parsial molar, 54
 Non rigid, 1
 Orthorombik, 31
 Padatan kelewat panas, 41
 Parsial, 4
 Permiabel, 1
 Penurunan tekanan uap pelarut, 139
 Perubahan entalpi, 20
 Perubahan entropi, 22
 Perubahan energi dalam, 17
 Perubahan energi bebas, 23
 Persamaan Antoine, 45
 Persamaan Clausius-Clapayron, 42
 Persamaan Gibbs, 16
 Persamaan Gibbs-Duhem, 60
 Persen massa, 52
 Polimorfis, 37, 41
 Potensial kimia, 59
 Potensial kimia pelarut, 71
 Reaksi peritektik, 122
 Rhombis, 3
 Rigit, 1
 Satu fasa, 3
 Selaput permiabel, 147
 Sifat koligatif, 139
 Semi permiabel, 1
 Sistem, 1
 Sistem terbuka, 1
 Sistem tertutup, 1
 Sistem terisolasi, 2
 Skala molaritas, 85
 Skala molalitas, 85
 Skema kolom fraksinasi, 109
 Stokes dan Roozeboon, 129
 Struktur Kristal, 31
 Suhu eutektik, 117
 Suhu konsulat, 113
 Suhu kritis, 37, 113
 Suhu peritektik, 122
 Suhu transisi, 125
 Suhu tripel, 35
 Tekanan kritis, 37
 Tekanan osmotik, 147, 148
 Tekanan uap larutan, 139
 Tekanan uap parsial, 139
 Tekanan tripel, 35
 Teknik destilasi, 107
 Titik beku larutan, 146
 Titik cair yang kongruen, 123, 124
 Titik didih, 106
 Titik didih larutan, 140
 Titik inversi, 14
 Titik kritis, 37
 Titik kritis isothermal, 132
 Titik maksimum, 110
 Titik minimum, 110
 Titik plait, 132

Titik tripel, 35
Tipe intermediet, 104
Tipe maksimum, 105
Tipe minimum, 105
Transisi lambda, 48
Transisi orde tinggi, 48
Transisi fasa orde dua, 46
Variabel, 4
Van der Waals, 4, 5
Variabel konstan, 4
Volume parsial molar, 54
Wujud, 3

MILIK PERPUSTAKAAN
UNIV. NEGERI PADANG