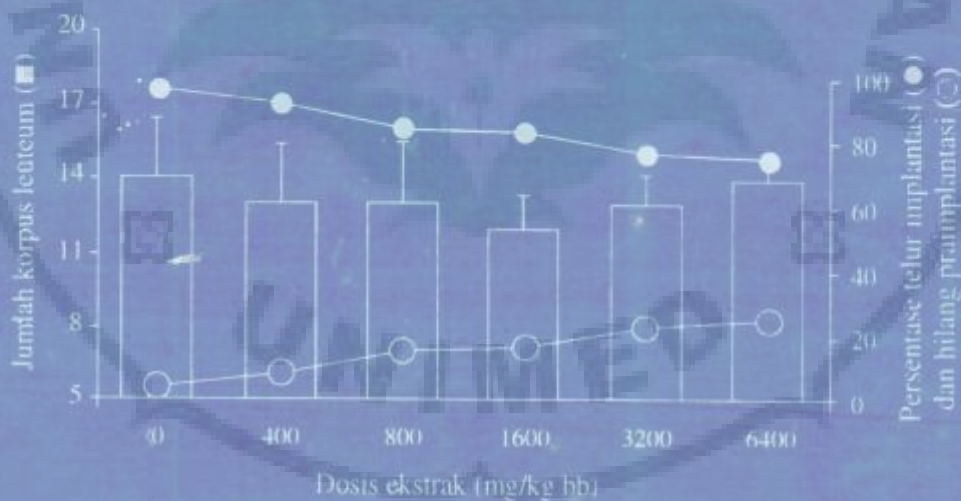


ISSN 0853-3792  
Volume 28, Nomor 2  
April 2004

# JURNAL SAINS INDONESIA

Memuat Hasil Penelitian Sains dan Matematika, Teori dan Penerapannya



THE  
*Character Building*  
UNIVERSITY Universitas Negeri Medan



Diterbitkan Sekali Tiga Bulan Oleh  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Negeri Medan

JURNAL ISSN 0853-3792 Volume 28, Nomor 2  
April 2004

# SAINS INDONESIA

Memuat Hasil Penelitian Sains dan Matematika, Teori dan Penerapannya

## Daftar Isi

<i>Binari Manurung</i>	Kajian Kemampuan Wereng Cokelat <i>Psammotettix alienus</i> Dahlb. (Hemiptera, Auchenorrhyncha) sebagai Vektor <i>Wheat Dwarf Virus</i> (WDV)	48 - 51
<i>Herbert Sipahutar</i>	Uji Aktivitas Antifertilitas Ekstrak Biji <i>Paria</i> ( <i>Momordica charantia</i> Linn) pada Mencit Betina	52 - 59
<i>Suhera</i>	Pembentukan Partikel Primer dan Pengaruh Panjang Rantai Hidrofob dari Surfaktan Amonium Kuaterner terhadap Rekovery Emas	60 - 64
<i>M. Yusuf Nasution</i>	Pengaruh Fermantasi terhadap Kandungan Protein dan Komposisi Asam Amino dalam Singkong	65 - 70
<i>Toyo Manurung</i>	Ontogeni dan Perkembangan Penggunaan Serat Bahan Ulos Khas Batak Toba	71 - 75
<i>Sehat Simatupang</i>	Pembuatan Alat Ukur Resistivitas Listrik Batuan dan Petunjuk Penggunaannya	76 - 79
<i>Asep Wahyu Nugraha</i>	Evaluasi Jenis Kompleks Molekuler pada Campuran Biner Asetonitril-Metanol Melalui Pengukuran Tekanan Uap Total	80 - 87
<i>Nahesson Hotmarama Panjaitan</i>	Modifikasi Teori Konsolidasi 1 Dimensi Terzaghi dengan Perhitungan Parameter Perubahan Tegangan Air Tanah ( $\Delta U$ )	88 - 92

UNIVERSITY

Character Building

## Evaluasi Jenis Kompleks Molekuler pada Campuran Biner Asetonitril-Metanol Melalui Pengukuran Tekanan Uap Total

Asep Wahyu Nugraha

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Medan  
Jl. Willem Iskandar Pasar V, Medan 20221

### Abstract

[EVALUATION OF TYPES OF MOLECULAR COMPLEX ON ACETONITRILE-METHANOL BINARY MIXTURES BASED ON TOTAL PRESSURE MEASUREMENTS]. *Evaluation of types of molecular complex on an acetonitrile-methanol binary mixture was determined based on total pressure measurements. The plots of mole fractions versus total vapor pressures data of acetonitrile-methanol show that the solutions give positive deviation from ideal solutions behavior. These characters gave result that for the determination of types of molecular complex will need quantities of activity ( $\zeta$ ) and activity coefficient ( $\gamma$ ) which can be found by using Barker's method. The assumption to determine the association of types of molecular complex on acetonitrile-methanol followed the ideal association solution models. Acetonitrile-methanol binary mixtures formed molecular complex types of  $AM_1$  and  $AM_2$ ;  $[CH_3CN(CH_3OH)_4]$  and  $[CH_3CN(CH_3OH)_2]$ .*

**Kata kunci:** Larutan, jenis kompleks molekuler, metoda Barker, aktivitas, campuran biner.

(*J. Sains Indon.*, 28(2): 80-87, 2004)

### Pendahuluan

Pembahasan tentang larutan merupakan bahan yang penting untuk dipelajari terutama menyangkut sifat komponen dan sifat larutan itu sendiri. Pengetahuan ini bermanfaat dalam memprediksi jenis pelarut yang tepat dalam proses-proses tertentu. Misalnya dalam isolasi suatu bahan kimia dari bahan alam tertentu, pelarutan suatu bahan untuk berbagai keperluan praktis, pengembangan teori terutama menyangkut campuran biner, campuran terner, serta keperluan-keperluan lainnya dalam bidang sains dan teknologi. Tulisan ini membahas jenis asosiasi yang terjadi pada campuran biner asetonitril-metanol. Pengetahuan tentang jenis asosiasi ini dapat dimanfaatkan untuk menentukan harga fungsi-fungsi termodinamika, terutama fungsi termodinamika eksek, di antaranya entalpi molar eksek (Park, 1999), dan fungsi termodinamika eksek lainnya (Nugraha, 2000).

Bila dua macam senyawa murni yang tidak saling bereaksi dicampurkan, maka ada tiga kemungkinan yang akan terjadi, yaitu terbentuk larutan ideal, larutan reguler, dan larutan non ideal. Proses terbentuknya jenis-jenis larutan tersebut sangat tergantung pada

sifat-sifat senyawa yang bercampur. Bila kedua senyawa yang bercampur memiliki sifat-sifat yang memungkinkan tidak adanya interaksi antara satu molekul dengan molekul yang lain atau interaksinya sangat kecil akan mengakibatkan volume campuran merupakan penjumlahan dari volume senyawa murninya, dan tidak mengakibatkan adanya perubahan entalpi. Campuran yang memiliki sifat seperti ini dinamakan sebagai larutan ideal. Menurut Alpelblat (1970) penyimpangan dari keadaan ideal pada sistem-sistem yang mengandung komponen-komponen yang mampu membentuk ikatan hidrogen dapat dijelaskan oleh pembentukan konfigurasi yang relatif stabil (*asosiasi*) di antara molekul-molekul serupa (*swaasosiasi*) atau molekul-molekul yang berbeda (*kompleksi*).

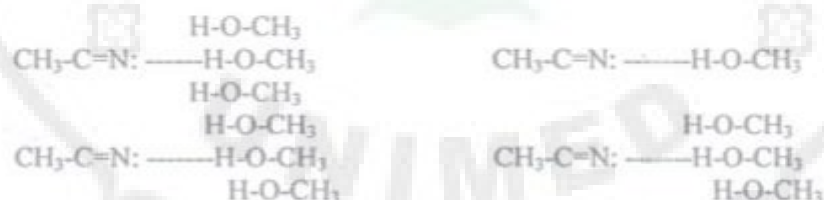
Sifat-sifat campuran sangat tergantung dari jenis asosiasi yang terjadi pada campuran. Sebagai contoh untuk menentukan fungsi-fungsi termodinamika campuran biner harus ditentukan dulu jenis asosiasi yang terjadi. Ada beberapa metoda yang bisa dilakukan untuk menentukan jenis asosiasi seperti telah dilakukan oleh Fletcher dan Heller (1967).

Dengan menggunakan spektroskopi infra merah, Fletcher dan Heller (1967) menentukan jenis asosiasi yang terjadi pada senyawa alkohol yaitu 1-oktanol dan metanol. Disamping itu Lin dan Tsay (1970) mengamati sifat-sifat campuran antara kloroform dengan beberapa pelarut akseptor dengan menggunakan peralatan NMR. Kesulitan dalam menentukan jenis asosiasi yang terjadi adalah bahwa ikatan yang terbentuk sangat lemah sehingga diperlukan suatu metoda pengukuran yang memungkinkan tidak terputusnya ikatan tersebut. Metoda yang digunakan merupakan pengembangan dari metoda yang digunakan oleh Taha (1966). Metoda ini dipandang sangat baik karena dapat menghindari efek pelarut terhadap pemutusan ikatan yang terbentuk antar reaktan. Untuk menentukan harga aktivitas ( $\zeta$ ) dan koefisien aktivitas ( $\gamma$ ), data yang telah diperoleh selanjutnya diolah dengan menggunakan metoda Barker (1953).

Campuran yang dibahas adalah campuran asetonitril-metanol. Asetonitril memiliki atom N dengan satu pasang elektron bebas dan

metanol yang memiliki atom O dengan dua pasang elektron bebas disamping berikatan langsung dengan atom H. Untuk memperkirakan sifat-sifat campuran dan menentukan fungsi-fungsi termodinamika dapat dilakukan dengan percobaan penentuan tekanan uap seperti yang telah dilakukan oleh Nugraha (2000).

Kompleks molekuler asetonitril-metanol terbentuk akibat interaksi antara pasangan elektron non bonding yang dimiliki atom nitrogen dari molekul asetonitril dengan atom hidrogen dari metanol. Atom nitrogen dari asetonitril bertindak sebagai donor pasangan elektron, sedangkan atom hidrogen dari metanol bertindak sebagai akseptor pasangan elektron. Dengan memiliki pasangan elektron bebas atom nitrogen pada asetonitril bisa bertindak sebagai donor pasangan elektron. Disamping itu atom nitrogen memiliki sifat elektronegativitas yang tinggi sehingga bisa berinteraksi dengan ujung yang bermuatan relatif positif. Bentuk asosiasi yang mungkin antara asetonitril dengan metanol di antaranya dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Model asosiasi asetonitril-metanol yang mungkin terjadi.

Untuk molekul metanol (H-O-CH<sub>3</sub>), ikatan hidrogen yang terbentuk dapat terjadi antara molekul metanol sendiri, sehingga membentuk polimer. Fletcher dan Heller (1967) telah melakukan penelitian terhadap asosiasi yang terjadi pada senyawa-senyawa alkohol yaitu 1-oktanol dan metanol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa alkohol dalam pelarut non polar diperkirakan dapat membentuk asosiasi tetramer di antara sesama molekulnya.

Fletcher dan Heller (1967) menemukan bahwa polimer yang paling stabil adalah tetramer yang berbentuk siklis kemudian tetramer yang berbentuk alipatis. Walaupun bentuk dimer dan trimer terjadi dalam asosiasi

sesama alkohol, tetapi tidak ditemukan dalam jumlah yang cukup banyak. Malahan lebih banyak ditemukan dalam bentuk monomer atau dalam bentuk monomer-pelarut. Berarti terjadi kesetimbangan antara tetramer alkohol dengan bentuk monomernya. Bila ke dalam senyawa murni A ditambahkan senyawa murni B maka kesetimbangan antara monomer dengan polimernya terganggu dan kesetimbangan akan bergeser ke arah monomer. Kalau hal itu terjadi maka akan terjadi penyimpangan positif dari hukum Raoult.

Untuk mengevaluasi jenis asosiasi yang terjadi pada kompleks molekuler asetonitril-metanol diperlukan harga aktivitas ( $\zeta$ ) dan

koefisien aktivitas ( $\gamma$ ). Untuk menentukan aktivitas ( $\zeta$ ) dan koefisien aktivitas ( $\gamma$ ) dapat menggunakan metoda kesetimbangan uap-cair yang telah dikembangkan oleh Barker (1953). Dengan asumsi bahwa dalam fase uap hanya terdapat komponen asetonitril dan metanol saja, maka tekanan uap total larutan dinyatakan dalam bentuk:

$$P = \zeta_M P_M^* + \zeta_A P_A^* \dots\dots\dots (1)$$

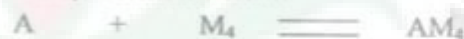
dengan:  $P$  = tekanan uap total larutan,  $\zeta_A$  = aktivitas atau fraksi mol aktual spesies asetonitril di dalam larutan,  $\zeta_M$  = aktivitas atau fraksi mol aktual spesies metanol di dalam larutan,  $P_A^*$  = tekanan uap murni zat asetonitril pada suhu tertentu dari tekanan uap total tertentu,  $P_M^*$  = tekanan uap murni zat metanol pada suhu tertentu dari tekanan uap total tertentu.

Dalam penentuan jenis asosiasi yang terjadi antara asetonitril dengan metanol diasumsikan bahwa larutan yang terbentuk mengikuti model larutan terasosiasi ideal. Asumsi yang paling mendasar dalam model larutan terasosiasi ideal adalah bahwa spesies-spesies penyusun larutan baik reaktan maupun produk asosiasi bercampur secara ideal dan bahwa kontribusi fisiknya adalah jauh lebih kecil dibandingkan dengan kontribusi kimianya terhadap penyimpangan dari keadaan idealnya. Asumsi ini sangat cocok untuk campuran yang tersusun dari reaktan yang volumenya relatif sama dan punya bentuk yang relatif sferis (Sarolea dan Manhot, 1952). Prigogine dan Defay (1954), secara tegas mengungkapkan bahwa larutan terasosiasi ideal didefinisikan sebagai larutan yang mengalami penyimpangan dari keadaan ideal akibat interaksi fisiknya dapat diabaikan terhadap deviasi akibat interaksi kimianya. Lebih lanjut mereka menyatakan bahwa melalui definisi ini dapat diungkapkan bahwa molekul-molekul monomer, tetramer, dan molekul kompleks diasumsikan bercampur secara ideal, yaitu ideal untuk seluruh rentang fraksi mol.

Untuk menentukan jenis asosiasi yang terjadi diantara senyawa-senyawa dalam campuran dapat dilakukan dengan simulasi pada beberapa jenis asosiasi yang mungkin terjadi. Jenis-jenis asosiasi yang disimulasikan di antaranya  $AM$ ,  $AM_2$ ,  $AM_3$ ,  $AM_4$ ,  $A_2M$ ,  $A_3M$ ,  $A_4M$ , serta gabungan dari

jenis-jenis asosiasi diatas. Dalam tulisan ini, jenis asosiasi yang akan dibahas adalah  $AM_2$ ,  $AM_4$ , dan campuran antara  $AM_4$  dan  $AM_2$ .

*Kasus asosiasi 1:4.* Gagasan dasar model larutan terasosiasi ideal untuk kasus asosiasi 1:4 meliputi perlakuan suatu larutan biner tak ideal dipandang sebagai suatu larutan terner ideal. Penyimpangan positif dari hukum Raoult atau panas pencampuran yang endotermis disebabkan oleh pemutusan ikatan molekul tetramer dari metanol dalam pembentukan molekul kompleks  $AM_4$ . Untuk sistem yang hanya membentuk molekul kompleks 1:4;  $AM_4$ ; dari reaktan A dan  $M_4$ , model kesetimbangannya dapat diungkapkan oleh persamaan reaksi:



Menurut hukum kesetimbangan materi, dapat dimengerti bahwa:

$$\hat{n}_A = n_A + \hat{n}_{AM_4} \text{ dan } \hat{n}_{M_4} = n_{M_4} + \hat{n}_{AM_4} \dots (2)$$

dengan:  $n_A$  adalah jumlah mol stoikiometrik spesies A,  $n_{M_4}$  adalah jumlah mol stoikiometrik spesies  $M_4$ ,  $\hat{n}_A$  adalah jumlah mol aktual spesies A di dalam larutan,  $\hat{n}_{M_4}$  adalah jumlah mol aktual spesies  $M_4$  di dalam larutan,  $\hat{n}_{AM_4}$  adalah jumlah mol aktual spesies  $AM_4$  di dalam larutan.

Fraksi mol aktual atau aktivitas spesies A,  $M_4$ , dan  $AM_4$  di dalam larutan ( $\zeta_i$ ) masing-masing dinyatakan oleh:

$$\zeta_A = \frac{\hat{n}_A}{\hat{n}_A + \hat{n}_{M_4} + \hat{n}_{AM_4}}, \zeta_{M_4} = \frac{\hat{n}_{M_4}}{\hat{n}_A + \hat{n}_{M_4} + \hat{n}_{AM_4}},$$

$$\text{dan } \zeta_{AM_4} = \frac{\hat{n}_{AM_4}}{\hat{n}_A + \hat{n}_{M_4} + \hat{n}_{AM_4}} \dots\dots\dots (3)$$

Kuantitas konstanta asosiasi  $K_{CAM_4}$  dinyatakan oleh:

$$K_{CAM_4} = \frac{\zeta_{AM_4}}{\zeta_A \zeta_{M_4}} \dots\dots\dots (4)$$

Dalam sistem larutan tersebut berlaku hubungan:

$$\zeta_A + \zeta_{M_4} - \zeta_{AM_4} = 1 \dots\dots\dots (5)$$

Substitusi  $\zeta_{AM_4}$  pada persamaan 4 diperoleh:

$$\frac{(\zeta_A + \zeta_{M_4} - 1)}{\zeta_A} = K_{CAM_4} \zeta_{M_4} \dots\dots\dots (6)$$

Aluran  $[(\zeta_A + \zeta_{M_4} - 1)/\zeta_A]$  terhadap  $\zeta_{M_4}$  akan membentuk garis lurus dengan lereng

adalah  $K_{CAM4}$  dan memotong titik pangkal jika larutan tersebut hanya membentuk jenis kompleks molekular 1:4.

**Kasus asosiasi 1:2.** Untuk sistem yang hanya membentuk molekul kompleks 1:2;  $AM_2$ ; dari reaktan A dan  $M_2$ , model kesetimbangannya dapat diungkapkan oleh persamaan reaksi:



Menurut hukum kesetimbangan materi, dapat dimengerti bahwa:

$$\hat{n}_A = n_A + \hat{n}_{AM2} \text{ dan } \hat{n}_{M4} = n_{M4} + \hat{n}_{AM2} \dots (7)$$

Fraksi mol aktual atau aktivitas spesies A,  $M_4$ , dan  $AM_2$  di dalam larutan ( $\zeta_i$ ) masing-masing dinyatakan oleh:

$$\zeta_A = \frac{\hat{n}_A}{\hat{n}_A + \hat{n}_{M4} + \hat{n}_{AM2}}, \zeta_{M4} = \frac{\hat{n}_{M4}}{\hat{n}_A + \hat{n}_{M4} + \hat{n}_{AM2}}$$

$$\text{dan } \zeta_{AM2} = \frac{\hat{n}_{AM2}}{\hat{n}_A + \hat{n}_{M4} + \hat{n}_{AM2}} \dots (8)$$

Kuantitas konstanta asosiasi  $K_{CAM2}$  dinyatakan oleh:

$$K_{CAM2} = \frac{(\zeta_{AM2})^2}{(\zeta_A)^2 \zeta_{M4}} \dots (9)$$

Dalam sistem larutan tersebut berlaku hubungan:

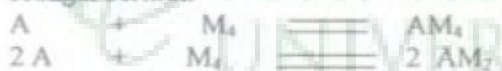
$$\zeta_A + \zeta_{M4} - \zeta_{AM2} = 1 \dots (10)$$

Substitusi  $\zeta_{AM2}$  pada persamaan 9 diperoleh:

$$\frac{(\zeta_A + \zeta_{M4} - 1)^2}{(\zeta_A)^2} = K_{CAM2} \zeta_{M4} \dots (11)$$

Aluran  $[(\zeta_A + \zeta_{M4} - 1)^2 / \zeta_A^2]$  terhadap  $\zeta_{M4}$  akan membentuk garis lurus dengan lereng adalah  $K_{CAM2}$  dan memotong titik pangkal jika larutan tersebut hanya membentuk jenis kompleks molekular 1:2.

**Kasus campuran asosiasi 1:4 dan 1:2.** Untuk suatu campuran yang dapat membentuk kompleks molekular jenis  $AM_4$  dan  $AM_2$ , sistem kesetimbangannya dapat dimodelkan sebagai berikut:



Kedua konstanta asosiasi  $K_{CAM4}$  dan  $K_{CAM2}$  dinyatakan oleh:

$$K_{CAM4} = \frac{\zeta_{AM4}}{\zeta_A \zeta_{M4}} \text{ dan } K_{CAM2} = \frac{(\zeta_{AM2})^2}{(\zeta_A)^2 \zeta_{M4}} \dots (12)$$

dengan  $\zeta_A$ ,  $\zeta_{M4}$ ,  $\zeta_{AM4}$ , dan  $\zeta_{AM2}$  adalah fraksi mol aktual spesi-spesi A,  $M_4$ ,  $AM_4$ , dan  $AM_2$ . Penatulangan persamaan 12 menghasilkan

$$\zeta_{AM4} = K_{CAM4} \zeta_A \zeta_{M4} \dots (13)$$

$$\zeta_{AM2} = (K_{CAM2})^{1/2} \zeta_A (\zeta_{M4})^{1/2} \dots (14)$$

Dalam sistem larutan tersebut berlaku hubungan:

$$\zeta_A + \zeta_{M4} - \zeta_{AM4} - \zeta_{AM2} = 1 \dots (15)$$

Dari persamaan 12 diperoleh

$$\frac{(\zeta_A + \zeta_{M4} - 1)^2}{(\zeta_A)^2 \zeta_{M4}} = (K_{CAM4})^2 \zeta_{M4} + K_{CAM2} \dots (16)$$

Aluran  $[(\zeta_A + \zeta_{M4} - 1)^2 / (\zeta_A)^2 \zeta_{M4}]$  terhadap  $\zeta_{M4}$  akan membentuk garis lurus dengan lereng adalah  $(K_{CAM4})^2$  dan intersep  $K_{CAM2}$  jika larutan tersebut memenuhi model tersebut.

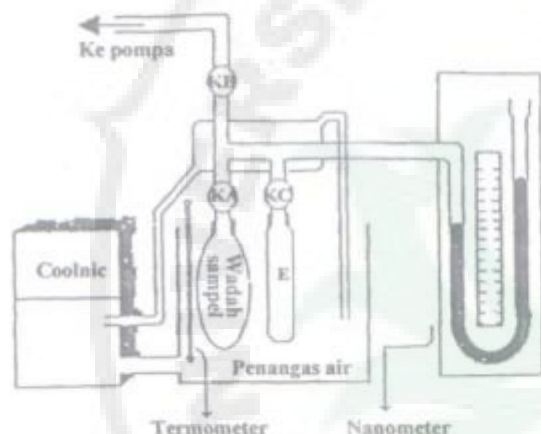
### Bahan dan Metode

**Bahan dan alat:** Bahan-bahan yang digunakan terdiri atas benzena, toluena, asetonitril dan metanol (seluruh bahan yang tersebut bergrade pro analisis (*pa*) dan diperoleh dari Merck), disamping aquabides, kloroform dan etanol teknis. Alat yang digunakan terdiri atas *coolnics* (model CTR 120 Komatsu, Yamamoto), manometer raksa (terbuat dari pipa kaca), penangas air (Yamamoto), pompa vakum (tipe SKD from DBKK, Toshiba), alat pengukur tekanan uap satu set (terbuat dari bahan kaca), termometer 100°C (1 buah), gelas kimia 250 mL (5 buah), buret 50mL (2buah), gelas ukur 50mL (1 buah), pengaduk kaca (2 buah), corong kaca (2 buah), piknometer 10mL dilengkapi dengan termometer (1 buah), neraca listrik (tipe AT 200, Metler), barometer (Fortin Barometer, Shimadzu).

**Prosedur kerja:** Untuk menentukan massa jenis dari asetonitril dan metanol digunakan piknometer. Sebelumnya volume piknometer dibakukan terhadap volume aquabides pada suhu 298,15K. Tekanan uap murni asetonitril, metanol, dan campurannya ditentukan dengan alat pengukur tekanan sebagaimana yang telah digunakan oleh Nugraha (2000). Sesuai dengan tujuan yang harus dipenuhi, maka prosedur penelitian terdiri dari: (a) penentuan massa jenis cairan murni pada berbagai

temperatur, (b) penentuan tekanan uap cairan murni pada berbagai temperatur, dan (c) penentuan tekanan uap campuran pada berbagai fraksi mol dan berbagai temperatur.

**Penentuan massa jenis ( $\rho$ ) cairan murni:** Massa jenis asetonitril dan metanol pada berbagai temperatur ditentukan dengan piknometer yang telah dibakukan volumenya terhadap volume aquabides.



Gambar 1. Bagan alat pengukur tekanan uap.

**Pengukuran tekanan uap cairan murni:** Kelayakgunaan alat pengukur tekanan uap yang telah dimodifikasi diujicobakan untuk mengukur tekanan uap zat murni dari zat-zat yang akan diteliti pada beberapa temperatur. Hasil dari pengukuran tersebut dibandingkan dengan tekanan uap murni zat tersebut yang diperoleh dari *handbook*. Kemudian ditentukan prosentase kesalahannya, bila prosentase kesalahannya kecil berarti alat tersebut layak untuk mengukur tekanan uap zat tersebut. Dari hasil tersebut bisa juga menentukan temperatur pengukuran yang optimal untuk suatu campuran, sehingga hasil pengamatannya lebih bisa dipertanggung-jawabkan. Mengenai cara pengerjaannya sama seperti pengukuran tekanan uap murni yang akan dikemukakan berikut ini: (a) alat pengukur tekanan uap dipasang seperti pada Gambar 1 (Nugraha, 2000), (b) wadah sampel dan wadah cairan pengusir udara diisi dengan metanol, (c) temperatur penangas air diatur pada temperatur tertentu, (d) kebocoran alat diperiksa sehingga data yang diperoleh betul-betul valid, (e) pengusiran udara dilakukan untuk membersihkan sistem dari bahan-bahan yang

tidak diinginkan, (f) setelah prosedur e dan f dilakukan, dilanjutkan dengan pengukuran tekanan uap yang pengamatannya dilakukan pada selang-selang waktu tertentu sampai tercapai keadaan kesetimbangan uap-cair, (g) temperatur waterbath diatur lagi ke temperatur percobaan lainnya dan setelah kesetimbangan uap-cair tercapai lagi, skala manometer dicatat lagi, (h) pengerjaan a sampai dengan g dilakukan sebanyak tiga kali.

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

## Hasil dan Pembahasan

### Hasil penelitian

Berikut ini disajikan data hasil pengamatan untuk campuran asetonitril-metanol yang disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Kurva sistem biner asetonitril-metanol.

### Pembahasan

Dari Gambar 2 terlihat bahwa campuran biner asetonitril-metanol menyimpang dari keadaan ideal, dan penyimpangan yang terjadi adalah penyimpangan positif. Karena terjadi penyimpangan dari larutan ideal maka untuk menentukan fungsi-fungsi termodinamika mengikuti persamaan-persamaan untuk larutan non ideal. Dalam penentuan fungsi-fungsi termodinamika untuk larutan non ideal harus ditentukan jenis asosiasi yang terjadi yang mengakibatkan campuran tersebut

menyimpang dari keadaan ideal. Untuk menentukan jenis asosiasi yang terjadi harus ditentukan dulu harga aktivitas dari komponen dalam campuran tersebut pada berbagai temperatur dengan menggunakan metoda Barker (1953).

Metoda Barker (1953) yang telah diuji digunakan untuk menghitung aktivitas dan

koefisien aktivitas komponen campuran biner asetonitril-metanol pada berbagai temperatur. Dalam penelitian ini proses perhitungan aktivitas dan koefisien aktivitas dilakukan dengan menggunakan program komputer (Nugraha, 2000). Berikut ini dikemukakan salah satu hasil perhitungannya pada temperatur 298,15K pada Tabel 1.

Tabel 1. Kuantitas  $P_{ex}$ ,  $S$ ,  $Pr$ ,  $\gamma_A$ ,  $\gamma_M$ ,  $\zeta_A$ , dan  $\zeta_M$  pada 298,15K

No.	$X_B$	$P_{ex}$ (mmHg)	$S$	$Pr$ (mmHg)	$\gamma_A$	$\gamma_M$	$\zeta_A$	$\zeta_M$
1	0	90.667			0	0		
2	0.102	109.7	0.4082	0.2552	1.008	2.343	0.905	0.239
3	0.206	118.167	1.6997	-1.4819	1.039	1.99	0.825	0.41
4	0.306	129.067	0.4714	0.5639	1.097	1.699	0.762	0.52
5	0.401	134.633	0.9428	2.0488	1.185	1.477	0.71	0.592
6	0.5	137.967	0.4714	1.003	1.316	1.3	0.658	0.65
7	0.701	139.733	2.4944	1.0778	1.725	1.084	0.516	0.76
8	0.8	124.3	1.4142	-0.1504	1.997	1.032	0.399	0.826
9	0.901	123.833	1.2472	-0.2937	2.299	1.006	0.228	0.907
10	1	114						

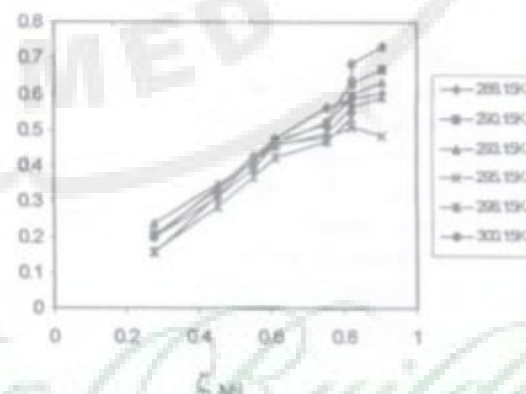
$Z_0 = 1,0730$ ;  $Z_1 = 0,0224$ ;  $Z_2 = -0,1012$ ; Chi kuadrat = 2,4169

Secara lengkap hasil perhitungan aktivitas ( $\zeta$ ) dan koefisien aktivitas ( $\gamma$ ) pada beberapa temperatur dikemukakan dalam Nugraha (2000).

Dari hasil hitungan aktivitas yang diperoleh, pertama-tama dilakukan analisa terhadap berbagai kemungkinan kompleks yang terjadi dan jenis reaktannya diantaranya  $AM_4$ ,  $AM_2$ ,  $AM_3$ ,  $A_2M$ ,  $A_3M$  dan yang lainnya. Pada kesempatan ini tidak akan dilakukan penjelasan dari semua kemungkinan yang ada tetapi hanya disajikan kemungkinan yang mendukung hasil yang diperoleh. Analisa terhadap kemungkinan terbentuknya jenis kompleks  $AM_4$  saja dari A dan  $M_4$ . Pengerjaan ini dilakukan dengan mengalurkan harga  $(\zeta_A + \zeta_M - 1) / \zeta_A$  terhadap harga  $\zeta_M$ , disajikan pada Gambar 3.

Pada Gambar 3 terlihat bahwa aluran kuantitas  $(\zeta_A + \zeta_M - 1) / \zeta_A$  terhadap harga  $\zeta_M$  tidak memberikan garis lurus. Hal ini menunjukkan bahwa campuran Asetonitril-Metanol tidak memberikan jenis kompleks  $AM_4$ . Kenyataan tersebut dikonfirmasi dengan harga-harga  $K_{CAMH}$  hasil hitungan. Pada Tabel 2 terlihat bahwa harga  $K_{CAMH}$  tidak

konstan pada suhu tertentu. Hal ini menegaskan bahwa campuran Asetonitril-Metanol tidak membentuk campuran  $AM_4$  dan  $AM_4$ .



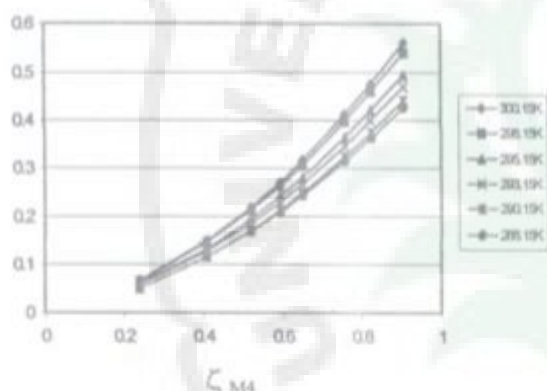
Gambar 3. Grafik antara  $(\zeta_A + \zeta_M - 1) / \zeta_A$  terhadap harga  $\zeta_M$

Kemungkinan terbentuknya jenis kompleks 1:2 dianalisis dengan mengalurkan kuantitas  $(\zeta_A + \zeta_M - 1) / \zeta_A^2$  terhadap harga  $\zeta_M$  yang dimuat pada Gambar 4.



Tabel 2. Kuantitas  $K_{CAM4}$  pada berbagai fraksi mol dan temperatur.

$X_B$	$K_{CAM4}$					
	288,15K	290,15K	293,15K	295,15K	298,15K	300,15K
0.102	0.05475	0.05723	0.07044	0.0376	0.0381	0.05352
0.206	0.15475	0.14716	0.15319	0.14081	0.11671	0.13007
0.306	0.2364	0.22446	0.21415	0.23296	0.19212	0.20435
0.401	0.29137	0.28737	0.26454	0.28226	0.25192	0.27847
0.5	0.42354	0.34629	0.31632	0.30892	0.304	0.35985
0.701	0.47964	0.46378	0.43252	0.36587	0.40584	0.52111
0.8	0.47964	0.52963	0.49959	0.40371	0.46501	0.59428
0.901	0.54563	0.60921	0.57824	0.4315	0.53547	0.67631



Gambar 4. Grafik antara  $(\zeta_A + \zeta_{M4} - 1) / \zeta_A^2$  terhadap harga  $\zeta_{M4}$  pada berbagai temperatur

Pada Gambar 4 terlihat bahwa alur tersebut mendekati garis lurus sehingga diperkirakan bahwa kompleks 1:2 terbentuk tetapi masih ada kompleks yang lain. Kebenaran grafik tersebut dikonfirmasi dengan menghitung nilai  $K_{CAM2}$  melalui ungkapan  $K_{CAM2} = \frac{(\zeta_{M4} + \zeta_A - 1)^2}{\zeta_A^2 \zeta_{M4}}$ , hasilnya pada Tabel 3.

Pada Tabel 3 di atas dapat dilihat bahwa harga  $K_{CAM2}$  tidak konstan untuk satu temperatur percobaan. Hal ini menegaskan bahwa campuran asetonitril-metanol tidak membentuk sistem terner yang terdiri dari spesies-spesies A,  $M_4$ , dan  $AM_2$ .

Tabel 3. Harga  $K_{CAM2}$  pada berbagai fraksi mol dan temperatur.

$X_B$	300.15K	298.15K	295.15K	293.15K	290.15K	288.15K
0.102	0.2776	0.2708	0.24754	0.2392	0.21118	0.213604
0.206	0.3647	0.354	0.3238	0.3106	0.28181	0.279607
0.306	0.4207	0.4076	0.37288	0.3565	0.32727	0.322091
0.401	0.4576	0.4429	0.40514	0.3867	0.35715	0.350014
0.5	0.487	0.471	0.43089	0.4108	0.381	0.372298
0.701	0.5429	0.5245	0.47988	0.4567	0.42638	0.414704
0.8	0.5765	0.5566	0.50929	0.4842	0.45362	0.440155
0.901	0.6179	0.5962	0.54552	0.5181	0.48718	0.471515

Analisis terhadap kemungkinan terbentuknya kompleks campuran  $AM_4$  dan  $AM_2$  dilakukan dengan menggunakan ungkapan:

$$K_{CAM2} + (K_{CAM4})^2 \zeta_{M4} = \frac{(\zeta_{M4} + \zeta_A - 1)^2}{\zeta_A^2 \zeta_{M4}}$$

Aluran  $(\zeta_A + \zeta_{M4} - 1) / \zeta_A^2 \zeta_{M4}$  terhadap  $\zeta_{M4}$  memberikan garis lurus dan garis tersebut memotong sumbu tegak di atas titik pangkal. Oleh karena itu dapat ditafsirkan bahwa

kemungkinan terbentuknya campuran jenis kompleks 1:4 dan 1:2;  $AM_4$  dan  $AM_2$  adalah benar, tampilan grafik tersebut dimuat pada gambar 5. Lereng garis lurus tersebut merupakan harga konstanta asosiasi 1:2;  $K_{CAM2}$ ; pada temperatur yang bersesuaian sedangkan intersepsnya merupakan harga konstanta asosiasi 1:4;  $K_{CAM4}$ . Harga-harga konstanta asosiasi tersebut pada beberapa suhu dimuat pada Tabel 4.

Tabel 4. Kuantitas  $K_{\zeta_{AM4}}$  dan  $K_{\zeta_{AM2}}$  pada berbagai temperatur.

No.	T(K)	K-AM <sub>2</sub>	K-AM <sub>4</sub>
1	288.15	0.12132	0.6277
2	290.15	0.11701	0.6364
3	293.15	0.14206	0.6462
4	295.15	0.16699	0.6680
5	298.15	0.16548	0.6981
6	300.15	0.21453	0.6459
7	303.15	0.19179	0.7532



Gambar 5. Aluran  $(\zeta_A + \zeta_{M4} - 1)^2 / \zeta_A^2 \zeta_{M4}$  terhadap  $\zeta_{M4}$

Akhirnya, sampai pada tahap ini dapat diungkapkan bahwa dalam larutan yang terbentuk pada pencampuran antara asetonitril dan metanol terbentuk dua jenis kompleks molekuler; yaitu  $[\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  dan  $[\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ .

### Penutup

Berdasarkan analisis terhadap hasil pengukuran tekanan uap total campuran biner asetonitril-metanol, diperoleh kesimpulan berikut. *Pertama*, campuran asetonitril-metanol merupakan larutan non ideal, penyimpangan yang terjadi adalah penyimpangan positif. *Kedua*, campuran asetonitril-metanol membentuk kompleks molekuler campuran jenis AM<sub>4</sub> dan AM<sub>2</sub>;  $[\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3\text{OH})_4]$  dan  $[\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ . *Ketiga*, aluran tekanan uap total larutan terhadap fraksi mol metanol pada suhu 298,15K memenuhi ungkapan:

$$P_w = P_w^0 \{ 0,73012x_w^2 - 0,024231x_w^3 \} - 4x_w - 0,101211x_w^2 \{ -4x_w + 12x_w^2 \} + P_w^0 \{ 0,73012x_w^2 + 0,024231x_w^3 \} \{ -4x_w \} - 0,101211x_w^2 \{ -4x_w + 12x_w^2 \}$$

Keempat, konstanta asosiasi untuk pembentukan kompleks molekuler  $[\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3\text{OH})_4]$  dan  $[\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  pada suhu 298,15K berturut-turut adalah  $K_{\zeta_{AM4}} = 0,6981$  dan  $K_{\zeta_{AM2}} = 0,16548$ .

### Daftar Pustaka

Alphelblat, A. (1970) *Thermodynamics properties of nonelectrolyte solution*. Orlando: Academic Press, Inc.

Barker, J. A. (1953) Determination of activity coefficients from total pressure measurements. *Austr. J. Chem.*, 6: 207-210

Fletcher, A. N. dan Heller, C. A. (1967) Self association of alcohols in nonpolar solvent. *J. Phys. Chem.*, 71: 3742-3756

Lin, W. C. dan Tsay, S. (1970) Nuclear magnetic resonance studies of the intermolecular association in some binary mixtures 1. Chloroform and proton acceptor solvents. *J. Phys. Chem.*, 55: 298-301

Nugraha A Wahyu (2000) Kajian termodinamika campuran biner benzena-toluena toluena dan campuran biner asetonitril-metanol melalui pengukuran tekanan uap total. Tesis, Yogyakarta: UGM

Nugraha, A. Wahyu dkk (2000) Fungsi-fungsi termodinamika eksek campuran biner asetonitril-metanol pada 298,15 K. *Teknosains Program Pascasarjana UGM*, 13: 323 - 330

Park, S.B. dkk. (1999) Excess molar enthalpies of (propylene carbonate + an alcohol). *J. Chem. Thermodynamics*, 31: 1265-1271

Prigogine, I. dan Defay, R. (Alih bahasa H. Everett D) (1954) *Chemical thermodynamics*. Glasgow: University Press

Sarolea dan Manhot (1953) Thermodynamic and spectroscopic properties of associated solution. *Trans. Faraday Soc.*, 49: 8-20

Taha, A. A. dkk (1966) Manometric apparatus for vapor and solution studies. *J. Chem. Ed.*, 43: 432-43.