

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE CuSO_4 Soret Coefficient of a $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ Binary Solutions System

Pengukuran Koefisien Soret CuSO_4 pada Sistem Larutan Biner $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ Secara Spektrofotometri

IJANG ROHMAN

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Indonesian Education University (UPI), Bandung
DJAKA SASMITA, IIP IZULFALAH
Chemistry Dept. FMIPA Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

A spectrophotometric technique for the determination of the CuSO_4 soret coefficient of a CuSO_4 -water binary solutions system is described.

A short column of solutions is placed between horizontal metal plates that are held at different temperatures. The subsequent changes in composition due to thermal diffusion are followed by monitoring changes of transmittance near the end of the solutions column.

In water, CuSO_4 diffuses to the warm compartment of column. The soret coefficient of CuSO_4 0,0254 molal in water agrees with the appropriate theory, i.e. $17.60 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ on the average.

Keywords: Soret coefficients, diffusion, thermal

PENDAHULUAN

Fenomena-fenomena alam, secara termodinamika banyak yang diungkap melalui pendekatan proses reversibel. Para ahli menyadari bahwa proses reversibel hanya merupakan proses idealisasi, proses yang sebenarnya tidak pernah reversibel [1,3].

Sistem tak-seimbang merupakan sistem yang sedang melangsungkan proses irreversibel yang ditandai oleh bagian-bagiannya yang tidak seragam. Ketidakseragaman ini akan mengakibatkan munculnya fluks-fluks dalam sistem dan akan berperan sebagai gaya dorong (termodinamika). Fluks-fluks yang muncul dalam sistem dapat berupa energi maupun materi. Sedangkan gaya dorong yang berperan dalam membangkitkan fluks-fluks dapat berupa gaya mekanik, listrik, magnetik, grafitasi, termal, kimia dan lain-lain. Dalam sistem seperti ini ada pertautan antara fluks-fluks yang muncul dan gaya dorong pembangkitnya. Namun demikian, pertautan fluks-gaya tidak mudah dipelajari, bahkan penelitian atas pertautan fluks-gaya yang menjangkau seluruh sistem kimia masih amat langka [7]. Kesulitan tersebut disebabkan setiap fluks dalam sistem tertaut dengan gaya pembangkit menurut cara-cara yang tidak mudah dipahami [2].

Salah satu contoh pertautan fluks-gaya yang menarik untuk dipelajari adalah peristiwa yang berlangsung di dalam proses difusi termal. Dalam sistem difusi biasa, laju perubahan konsentrasi yang berperan sebagai fluks diakibatkan oleh adanya perbedaan potensial kimia. Sementara itu dalam sistem difusi termal, laju perubahan konsentrasi yang berperan sebagai fluks diakibatkan oleh adanya gradien suhu yang berperan sebagai gaya dorong.

Penelitian-penelitian yang berkenaan dengan difusi termal dapat ditemukan pada beberapa terbitan ilmiah. Cukrowski (1967) melakukan penelitian koefisien difusi termal dan koefisien soret larutan biner NaCl-air dengan menggunakan cara diafragma yang penentuan konsentrasinya dilakukan dengan cara interferometri. Shieh (1969) melakukan penelitian difusi termal biner n-alkana dengan menggunakan cara yang sama tetapi penentuan konsentrasinya melibatkan zat radioaktif. Leaist dan Hui (1990) melakukan penelitian koefisien soret campuran elektrolit terner NaCl-NaOH- H_2O dengan cara konduktometri.

Penelitian tentang difusi termal ini dilakukan untuk mengetahui nilai koefisien soret sistem biner larutan cair CuSO_4 -air dengan menggunakan metode spektrofotometri terpadu.

TINJAUAN TEORI

Langkah pertama dalam setiap mempelajari proses irreversibel adalah menentukan produksi entropi, σ yang dirumuskan dalam bentuk persamaan (1) (Babloyantz, 1986).

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (1)$$

Dalam kasus ini, produksi entropi adalah jumlah dari tiga faktor yang berperan akibat gradien suhu menyebabkan aliran panas, dan gradien potensial kimia zat terlarut dan pelarut menyebabkan aliran difusional. Secara matematika, hubungan antara σ dengan ketiga faktor tadi dinyatakan dalam persamaan (2).

$$\sigma = J_q \cdot \text{grad} \frac{1}{T} + J_d^s \cdot \text{grad} \left(-\frac{\mu_s}{T} \right) + J_d^r \cdot \text{grad} \left(-\frac{\mu_r}{T} \right) \quad (2)$$

μ_s dan μ_r adalah potensial kimia pelarut dan terlarut.

Melalui beberapa transformasi termodinamika, persamaan (2) dapat diubah menjadi persamaan (3).

$$\sigma = J_d^r \frac{\text{grad}(-\mu_r^c)}{T} + J_q \frac{\text{grad}(-T)}{T^2} \quad (3)$$

Dalam sistem yang dekat dalam kesetimbangan terdapat hubungan linier antara fluks-fluks dan gaya-gaya pembangkitnya melalui persamaan (4).

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (4)$$

Jika dalam suatu sistem terdapat dua proses irreversibel yang simultan maka untuk hubungan dua macam fluks dan dua macam gaya dinyatakan sebagai berikut:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad (5)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2$$

Dengan memanfaatkan persamaan (1), (3) dan (5) dapat diperoleh hubungan persamaan (6).

$$J_d^r = -L_{dd} \frac{\text{grad} \mu_r^c}{T} - L_{dq} \frac{\text{grad} T}{T^2} \quad (6a)$$

$$J_q^r = -L_{qd} \frac{\text{grad} \mu_r^c}{T} - L_{qq} \frac{\text{grad} T}{T^2} \quad (6b)$$

L_{dd} , L_{qq} dan L_{dq} , L_{qd} masing-masing menyatakan koefisien fenomenologis untuk difusi biasa, difusi termal serta koefisien suku silang. L_{dd} menyatakan peningkatan dalam fluks materi J_d^r sebagai akibat perbedaan gaya terkonyugasi (perbedaan potensial kimia terlarut) yang menghasilkan aliran ini. L_{dq} menyatakan peningkatan dalam fluks materi J_q^r sebagai akibat perbedaan suhu, suatu

gaya yang tak ter-konyugasi, yang ikut membangkitkan aliran zat. L_{qq} menyatakan peningkatan fluks panas J_q^r sebagai akibat perbedaan suhu. L_{qd} menyatakan peningkatan fluks panas J_q^r sebagai akibat perbedaan potensial kimia.

Persamaan (6a) memberikan informasi yang sangat penting, yaitu bahwa J_d^r dapat juga diakibatkan oleh aksi gradien suhu. Ini berarti bahwa perbedaan suhu sistem menyebabkan variasi konsentrasi cairan. Sehingga dapat diharapkan terjadi suatu distribusi tidak homogen dari larutan dalam tabung. Dari persamaan (6b) dapat disimpulkan bahwa aliran panas tidak hanya karena gradien suhu tetapi juga gradien konsentrasi ikut andil pada aliran panas.

Persamaan (6) merupakan titik tolak dalam mempelajari difusi termal, namun demikian yang dipelajari di dalam penelitian ini hanyalah persamaan (6a). Dengan suatu transformasi matematika, persamaan (6a) dapat diubah menjadi suatu persamaan (7) yang dapat diukur secara langsung dari eksperimen.

$$J_d^r = -D \text{grad} C - C D^T \text{grad} T \quad (7)$$

Koefisien fenomenologis yang baru dalam persamaan (7) didefinisikan, secara berurutan D dan D^T adalah koefisien difusi biasa dan koefisien difusi termal. $D = L_{dd}/T$ ($\partial \mu_d / \partial C_d$) dan $D^T = L_{dq}/CT^2$.

Pada keadaan tunak J_d^r adalah nol sehingga persamaan (7) menjadi

$$\text{grad} C = -\frac{C D^T}{D} \text{grad} T \quad (8)$$

Perbandingan D^T/D disebut koefisien sorot, S_T . Jika sistem hanya dipandang satu dimensi dan diolah menurut aturan matematika tertentu persamaan (8) dapat dituliskan dalam bentuk

$$\frac{dC}{C} = -S_T dT \quad (9)$$

Persamaan ini disusun ulang dan diintegrasikan pada keadaan C_1 dan C_2 serta T_1 dan T_2 dengan asumsi S_T bukan fungsi suhu, diperoleh

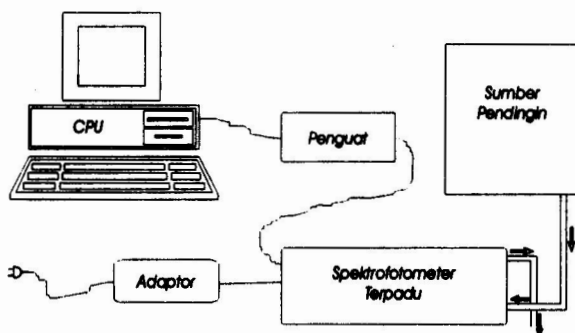
$$S_T = \frac{1}{T_1 T_2} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (10)$$

Harga C_1 dan T_1 diperoleh dari hasil eksperimen. Dengan demikian nilai koefisien sorot dapat ditentukan dengan mudah berdasarkan data lain yang diperoleh dari hasil penelitian yang telah dilakukan oleh para ahli, menunjukkan bahwa kisaran orde koefisien Sorot bernilai antara 10^{-3} /derajat sampai 10^{-5} /derajat. Cukrowski (1967) menemukan nilai koefisien Sorot larutan NaCl

0,1N sebesar $1,25 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Leaist dan Hui (1989) menemukan nilai koefisien Soret larutan NaOH 0,020 m sebesar $11,7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

CARA PENELITIAN

Sel difusi termal terbuat dari bahan tabung kaca silinder (diameter dalam 0,50 cm; panjang 4,50 cm) yang terbuat dari bahan pyrex. Kedua ujung sel dipertahankan suhunya oleh dua termostat pada suhu berbeda. Pada bagian tengah sel ditempatkan masing-masing lima sensor suhu dan lima sensor cahaya. Susunan spektrofotometer terpadu terdiri atas seperangkat komputer (PC), unit interface (ADC, dan unit spektrofotometer. Secara umum skema alat ini digambarkan pada Gambar 1.



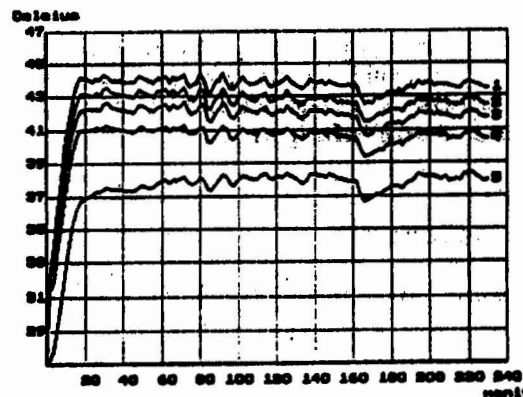
Gambar 1. Skema spektrofotometer terpadu

Pertama-tama sel diisi dengan CuSO_4 , 0,0254 molal. Kemudian sel disimpan dalam termostat. Komputer dan sumber cahaya dijalankan. Program DIFUSI dijalankan. Semua pertanyaan tentang data eksperimen diketikkan, setelah selesai maka komputer akan mengendalikan, mengukur dan mencatat data selama eksperimen berlangsung.

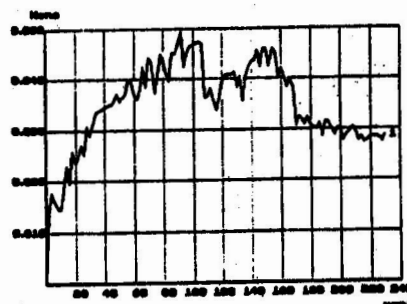
HASIL DAN PEMBAHASAN

Data yang diperoleh dari hasil percobaan difusi termal berupa rekaman suhu dan konsentrasi sel difusi termal. Data tersebut kemudian dirajah ke dalam kedua macam grafik. Pertama grafik hubungan antara suhu dan waktu. Kedua grafik hubungan antara konsentrasi dan waktu. Grafik pertama berguna untuk mengetahui kapan keadaan tunak gradien suhu terjadi sedangkan dari grafik kedua dapat diperoleh kapan keadaan tunak difusi termal tercapai. Kedua grafik

tersebut masing-masing terdapat pada Gambar 2 dan 3 berikut ini.



Gambar 2. Grafik hubungan antara suhu dan waktu



Gambar 3. Grafik hubungan antara konsentrasi dan waktu

Dari gambar 2 diperoleh bahwa keadaan tunak gradien suhu dicapai sekitar 20 menit, sementara itu dari Gambar 3 diperoleh keadaan tunak untuk proses difusi sekitar 3 jam.

Sepuluh data terakhir digunakan untuk menentukan nilai-nilai koefisien Soret, dengan mempergunakan persamaan 10 yang telah diubah menjadi persamaan 11.

$$S_T = -\frac{1}{T_H - T_L} \ln \frac{m_2}{m_1} \tag{11}$$

Keterangan:

S_T = koefisien Soret

T_H = suhu pada ujung yang panas

T_L = suhu pada ujung yang dingin

m_2 = molalitas larutan pada keadaan tunak

m_1 = molalitas larutan pada saat seragam

Dari hasil perhitungan diperoleh sebaran harga-harga koefisien Soret pada keadaan tunak, seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Sebaran nilai-nilai koefisien Soret

$T_H/^\circ\text{C}$	$T_L/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	M_2/molal	M_2/m_1	$S_T/10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
43,53	37,93	5,60	0,0277	1,0920	-15,72
43,46	37,99	5,46	0,0283	1,1142	-19,79
43,46	37,89	5,57	0,0274	1,0773	-13,36
43,76	38,26	5,50	0,0276	1,0884	-15,40
43,85	38,33	5,52	0,0283	1,1142	-19,58
43,72	38,32	5,40	0,0283	1,1142	-20,02
43,67	38,16	5,51	0,0283	1,1142	-19,63
43,62	38,01	5,61	0,0281	1,1068	-18,07
43,49	37,87	5,62	0,0275	1,0810	-13,86
43,47	37,89	5,58	0,0285	1,1215	-20,56

Berdasarkan pada orde yang diperoleh, setiap koefisien memiliki orde yang sama, yaitu 10^{-3} . Orde ini sesuai dengan prakiraan secara teori, dengan rerata sebesar $-17,60 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Namun demikian apabila dilihat dari nilai angka berartinya masih memiliki sebaran yang cukup besar, dengan simpangan baku sebesar $2,75 \times 10^{-3}$. Tanda negatif menunjukkan bahwa CuSO_4 bergerak menuju daerah yang panas sementara pelarutnya menuju daerah yang dingin.

KESIMPULAN

Berdasarkan pada pembahasan atas hasil-hasil pengamatan di laboratorium yang telah diuraikan di atas maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Nilai-nilai koefisien Soret larutan cair CuSO_4 -air dapat ditentukan dengan menggunakan spektrofotometer terpadu.
2. Rerata koefisien Soret larutan cair CuSO_4 -air 0,0254 molal adalah sebesar $-17,60 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Penelitian ini dapat dikembangkan ke arah perbaikan alat-alat yang digunakan dalam metode spektrofotometer terpadu terutama algoritma perangkat lunaknya, penentuan nilai-nilai koefisien Soret untuk sistem-sistem larutan cair lain yang memenuhi hukum Bouguer-Beer-Lambert, serta pengaruh konsentrasi awal terhadap nilai koefisien sistem yang bersangkutan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Alberty, R.A., 1987, *Physical Chemistry*, 7th Edition, John Wiley & Sons New York.
2. Babloyantz, A., 1986, *Molecules Dynamics & Life: An Introduction to Self-Organization of Matter*, John Wiley & Sons, New York.
3. Castellan, G.W., 1983, *Physical Chemistry*, 3rd Edition, Addison-Wesley Company, London.
4. Cukrowski, A.S., 1969, *The Diaphragm Cell Method for the Investigation of Thermal and Self-Thermal Diffusion in Liq. Electrolyte Solution*, J. Phys. Chem., 73, 6-14.
5. Leaist, D.G., and Hui, L., 1990, *Conductometric Determination of Soret Coefficients of a Ternary Mixed Electrolyte. Reserved Thermal Diffusion of Sodium Hydroxide Solutions.*, J. Phys. Chem., 94, 447-451.
6. Shieh, J.J.C., 1969, *Thermal Diffusion and Segmental Motion in Binary n-alkane Systems*, J. Phys. Chem., 73, 1508-1513.
7. Sunyono, 1997, Koefisien Difusi dan Pertautan Fluks-gaya Sistem Isotermal Larutan Terner $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, Tesis, Program Pascasarjana, UGM, Yogyakarta.