

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 PROSES TAK REVERSIBEL

Sistem kesetimbangan adalah sistem yang diam. Sistem ini terjadi dari sistem tak setimbang yang merupakan sistem dinamis karena adanya gaya dorong yang mengakibatkan terjadinya perubahan sistem. Secara berangsur-angsur sistem akan mencapai kesetimbangan. Kesetimbangan ini dapat dicegah dengan adanya gaya dari luar, sehingga sistem akan terjaga dari kesetimbangan termodinamika. Dalam sistem kesetimbangan untuk gaya dorong atau gaya dorong total diberikan oleh seluruh perubahan materi yang ada.

Sebagai contoh, pemasukan dan pengeluaran energi atau materi yang jumlah keluarannya sama dengan jumlah yang masuk (konstan) menjaga sistem non kesetimbangan konstan. Maka masalah irreversibel dan non kesetimbangan merupakan dua hal yang dapat dipandang sama. Misalnya gaya dorong untuk sistem non kesetimbangan, timbul karena adanya reaksi kimia, perbedaan temperatur dan juga dapat terjadi karena adanya perbedaan konsentrasi diberbagai titik sistem. Kuantitas yang dihasilkan dari perbedaan-perbedaan ini dinamakan dengan gradien. Gaya dorong ini akan menghasilkan aliran atau fluks, yang pada umumnya mempunyai kecenderungan untuk mengurangi besarnya gaya yang dibangkitkan. Semua perbedaan yang dinamakan gradien tersebut akhirnya akan hilang, dan sistem mencapai kesetimbangan akhir. Se-

bagai contoh, gaya dorong dalam bentuk perbedaan konsentrasi di antara dua titik dalam sistem, menyebabkan terjadinya perpindahan materi dari titik berkonsentrasi tinggi ke titik yang berkonsentrasi rendah. Fluks konsentrasi ini menyebabkan bertambahnya konsentrasi di titik yang berkonsentrasi rendah dan sistem berangsur-angsur menjadi setimbang (Babloyantz, A, 1989).

2.2 GAYA DORONG DALAM PROSES TAK REVERSIBEL

Perpindahan materi suatu sistem dapat disebabkan oleh gradien konsentrasi, medan sentrifugal atau oleh medan listrik untuk ion. Dalam setiap kasus, gaya yang menyebabkan perpindahan dapat dianggap sebagai gradien potensial negatif (Daniels. A, 1979). Telah diketahui bahwa gradien negatif dari potensial listrik adalah gaya dorong untuk perpindahan dalam medan listrik, gradien negatif dari potensial kimia adalah gaya dorong untuk difusi.

Dalam membahas proses perpindahan, gerak dari komponen i dapat dinyatakan dalam suku fluks J_i , yang didefinisikan sebagai banyaknya komponen i (dinyatakan dalam gram atau mol) yang melewati satu satuan luas permukaan per satuan waktu. Bila molekul zat terlarut pada konsentrasi c_i semua bergerak dengan kecepatan v_i tegak lurus terhadap permukaan yang ditinjau, fluks J_i dinyatakan dengan suku-suku kecepatan sebagai :

$$J_i = v_i c_i \dots\dots\dots(1)$$

Dalam teori untuk proses tak reversibel, fluks J_i sebanding dengan gradien potensial. Bila potensial berubah dalam arah x ,

$$J_i = v_i c_i = -L_i d\phi/dx \dots\dots\dots(2)$$

dengan ϕ adalah potensial dan L_i adalah hantaran jenis. Persamaan diatas dapat ditulis dengan ungkapan gaya F_i pada partikel tunggal, yang sama dengan $-(1/N_A)d\phi/dx$.

$$v_i c_i = N_A L_i F_i = N_A L_i v_i f_i \dots\dots\dots(3)$$

jadi hantaran L_i adalah :

$$L_i = c_i / N_A f_i \dots\dots\dots(4)$$

Karena $N_A f_i$ adalah koefisien gesekan per mol, hantaran L_i adalah sebanding dengan konsentrasi zat yang dipindahkan dan berbanding terbalik dengan tahanan gesekan.

Seperti telah disebutkan diatas gaya dorong untuk aliran zat terlarut adalah gradien negatif dari potensial kimia,

$$J_i = -L_i d\mu/dx \dots\dots\dots(5)$$

potensial kimia (μ) dari zat terlarut diberikan oleh :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c \dots\dots\dots(6)$$

Karena suhu dan tekanan dalam sel tetap maka,

$$d\mu/dx = d\mu/dc / dc/dx = RT dc/cdx \dots\dots\dots(7)$$

Substitusi ke dalam persamaan (5) akan didapatkan :

$$J_i = -L_i RT dc/cdx \dots\dots\dots(8)$$

2.3 KERJA DAN GAYA TERMODINAMIKA GRADIEN KONSENTRASI

Pada temperatur konstan dan tekanan konstan, kerja yang dapat dilakukan ketika partikel bergerak dari daerah dengan potensial kimia μ ke daerah dengan potensial kimia $\mu + d\mu$, adalah $dW = d\mu$. Dalam sistem yang potensial kimianya tergantung pada posisi x , maka

$$dW = d\mu = (d\mu/dx)_{P,T} \cdot dx \dots \dots \dots (9)$$

Pada umumnya kerja dapat dinyatakan dalam bentuk gaya lawannya (yang disini ditulis dengan simbol F),

$$dW = -Fdx \dots \dots \dots (10)$$

Dengan membandingkan pernyataan ini, dapat dilihat bahwa slope dari potensial kimia dapat diinterpretasikan sebagai gaya efektif, maka gaya termodinamikanya dapat ditulis:

$$F = - (d\mu/dx)_{P,T} \dots \dots \dots (11)$$

Gaya Termodinamika Gradien Konsentrasi

Dalam larutan bila aktivitas partikel a , potensial kimianya dapat ditulis $\mu = \mu_0 + RT \ln a$. Jika larutan tak seragam, aktivitas tergantung pada posisi, untuk larutan ideal, a dapat digantikan dengan konsentrasi c , sehingga gaya termodinamikanya dapat ditulis :

$$F = - RT/c (dc/dx)_{P,T} \dots \dots \dots (12)$$

(P.W Atkins, 1989).

2.4 DIFUSI

Bila sedikit tinta diteteska ke dalam air, akan terlihat solut bergerak kesegala arah, dan pada waktu tertentu distribusi molekul-molekul zat terlarut yang merata akan dicapai. Efek yang sama akan dapat terjadi bila suatu larutan mempunyai gradien konsentrasi, dan tak ada penghalang molekul untuk bergerak. Molekul akan bergerak dari titik berkonsentrasi tinggi ke titik yang berkonsentrasi rendah. Pergerakan molekul ini disebut difusi (Warren.Mc. Cabe,1985). Jadi difusi merupakan pergerakan molekul karena adanya gaya dorong dari suatu gradien. Gradien konsentrasi cenderung untuk menggerakkan komponen ke segala arah untuk meratakan konsentrasi dan meniadakan gradien.

Difusi merupakan proses yang lambat, dan beberapa penelitian membuktikan bahwa proses difusi membutuhkan waktu berjam-jam. Irina melaporkan suatu eksperimen sederhana untuk berdifusinya molekul tertentu dari ujung kuvet spektroskopik yang diamati, membutuhkan waktu kurang lebih 40 jam (Crook J.E,1989).

2.4.1 HUKUM FICK I TENTANG DIFUSI

Pada tahun 1853 Fick mempelajari proses difusi dan merumuskan dua hukum, untuk menjelaskan peristiwa difusi tersebut. Hukum Fick yang pertama menyatakan : bahwa massa zat dm menyatakan suatu satuan massa yang sangat kecil yang berdifusi dari kanan ke kiri melewati daerah seluas A dalam waktu dt , yang sebanding dengan gradien konsentrasi

yang terdapat pada titik yang diamati (Bird Tony, 1987).

Secara matematis Hukum Fick pertama dapat ditulis;

$$dm/Adt = -D(dc/dx) \dots \dots \dots (13)$$

dengan : dm/dt : laju difusi

dc/dx : gradien konsentrasi

Perpindahan materi dengan komponen i dapat dinyatakan dalam komponen i yang melewati satuan luas permukaan per satuan waktu, atau secara matematis ditulis :

$$dm/Adt = J_i \dots \dots \dots (14)$$

Sehingga hukum Fick pertama dapat ditulis,

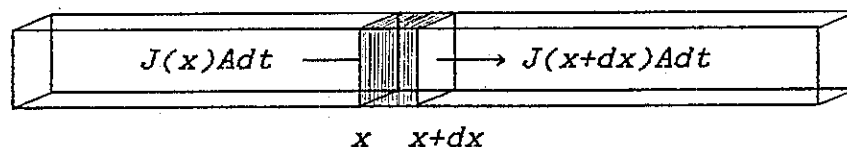
$$J_i = -D_i dc/dx \dots \dots \dots (15)$$

Bila ada banyak komponen persamaan Fick diatas menjadi,

$$J_i = -D_{i1} dc_1/dx + (-D_{i2} dc_2/dx) + \dots + \dots \dots (16)$$

2.4.2 PERSAMAAN KONTINUITAS

Dalam mempelajari proses perpindahan materi fluks J_i , jarang ditentukan langsung. Yang diukur adalah perubahan konsentrasi terhadap waktu pada berbagai titik. Untuk menghubungkan fluks dengan perubahan konsentrasi dapat dijelaskan dengan gambar dibawah ini,



Gambar 01. Sel difusi dengan penampang A yang seragam dimana terjadi perpindahan materi.

Aliran zat terlarut berlangsung pada arah x dalam sel dengan penampang A yang seragam. Untuk pendekatannya dihitung konsentrasi dalam suatu sayatan yang tipis dengan tebal dx . Banyaknya materi yang melewati bidang pada arah x dalam waktu dt adalah $J(x)Adt$; sedangkan kuantitas yang meninggalkan bidang $x + dx$ dalam waktu yang sama adalah $J(x+dx)Adt$, yang dapat ditulis :

$$(J(x) + dJ/dx)Adt \dots\dots\dots(17)$$

Kuantitas materi antara bidang hipotetik ini dapat dinyatakan dalam perubahan konsentrasi dalam volume $A dx$ atau dalam selisih antara kedua kuantitas materi yang dapat dipindahkan. Bila jarak dan waktu dibuat kecil akan diperoleh persamaan :

$$dc/dt = -dJ/dx \dots\dots\dots(18)$$

Persamaan diatas disebut sebagai persamaan kontinuitas yang menghubungkan perubahan konsentrasi pada nilai tertentu dari x dalam sel terhadap perubahan fluks terhadap jarak (Daniels, 1980).

2.4.3 HUKUM FICK II TENTANG DIFUSI

Hukum Fick kedua adalah hukum Fick yang persamaannya digunakan untuk menentukan koefisien difusi. Untuk mendapatkan persamaan dari hukum Fick kedua hukum Fick pertama (pers.15) dikombinasikan dengan persamaan kontinuitas yaitu (pers.18), akan diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$dc/dt = D dc^2/dx^2 \dots\dots\dots(19)$$

persamaan diatas dikenal sebagai persamaan hukum Fick kedua.

Dalam penurunan ungkapan untuk konsentrasi sebagai fungsi jarak dan waktu, maka persamaan diatas diintegrasikan dengan kondisi batas sebagai berikut: $t = 0, C = C_0$ untuk $x > 0$, dan $C = 0$ untuk $x < 0$; dan bila $t > 0$, C mendekati C_0 apabila x mendekati tak terhingga dan C mendekati 0 apabila x mendekati - takterhingga, hasilnya;

$$C = C_0/2 \left\{ 1 + \frac{2}{(\pi)^{1/2}} \int_0^{x/(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\beta^2} d\beta \right\} \dots\dots\dots(20)$$

Pada penyelesaian selanjutnya G.Fate dan David G.Lynn memberikan solusi sebagai berikut :

$$C/C_0 = (Dt)^{-1/2} \cdot e^{-x^2/4Dt} \dots\dots\dots(21)$$

2.4.4 DIFUSIVITAS SEBAGAI FUNGSI BERAT MOLEKUL

Bila persamaan (4) disubstitusikan ke persamaan (7) akan didapatkan :

$$J = -RT dC/N_A f dx \dots\dots\dots(22)$$

f adalah gaya gesek yang oleh Stokes dirumuskan:

$$f = 6\pi\eta r \dots\dots\dots(23)$$

Untuk molekul sperik $M = 4\pi r^3 N_A / 3v$, bila persamaan dimasukkan ke persamaan (23) dan kemudian digabung dengan persamaan (22), akan didapatkan persamaan :

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{6\pi\eta}{\{4\pi N_A / 3Mv\}^{1/3}} \dots\dots\dots (24)$$

Keterangan:

- r : Jari-jari partikel sferik η : koefisien viskositas
 D : Koefisien difusi N_A : Bilangan Avogadro
 T : Temperatur (°K) v : Kecepatan sedimentasi
 η : Viskositas media R : Tetapan gas
 M : Berat molekul zat yang berdifusi

2.4.5 PENENTUAN KOEFISIEN DIFUSI

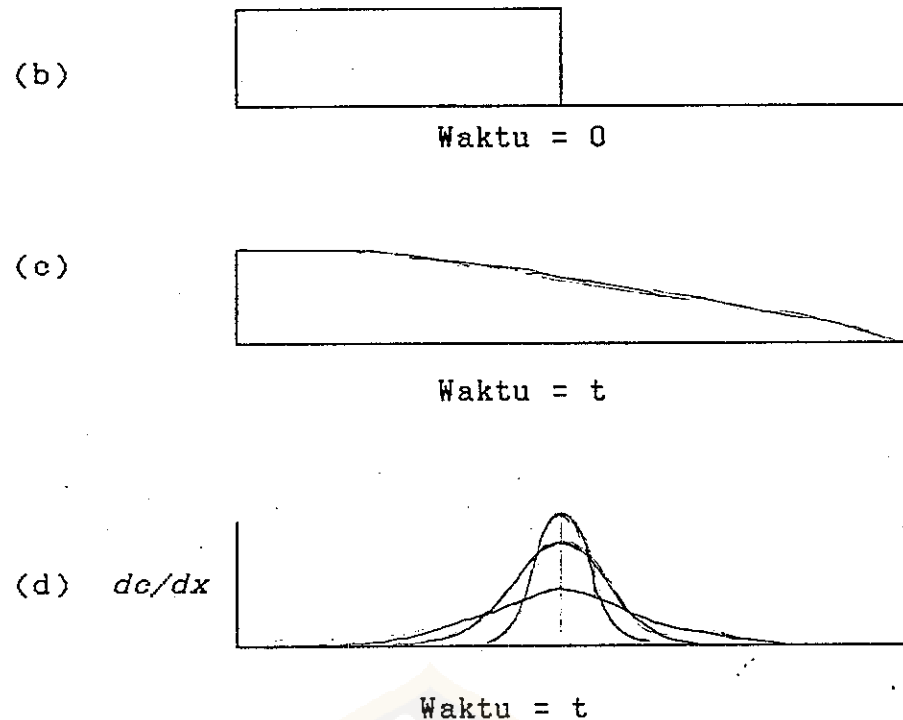
Koefisien difusi dapat ditentukan memakai berbagai metode. Yang biasa digunakan adalah metode pembentukan batas yang tajam antara larutan dan pelarut, seperti digambarkan pada (gb. 02). Proses difusi berlangsung dari daerah berkonsentrasi tinggi ke daerah berkonsentrasi rendah, sampai akhirnya dicapai distribusi molekul yang homogen (Daniels, 1980).

Terlihat pada gambar 02 bahwa keadaan awal grafik konsentrasi pada sumbu horizontal terhadap tinggi dalam sel, pada sumbu vertikal mempunyai bentuk seperti tertera pada gambar 02.b. Pada waktu yang lebih lama batas ini akan menjadi baur, dan konsentrasi berubah terhadap tingginya, seperti pada gambar 02.c.

(a)

Larutan $c = c_0$	Pelarut $c = 0$
-------------------	-----------------

Waktu = 0



Gambar 02. Difusi dari batas awal yang tajam dalam sel berpenampang seragam.

Terlihat bahwa perubahan konsentrasi tidak terjadi secara mendadak, tetapi terjadi perubahan secara eksponensial. Dalam penurunan ungkapan untuk konsentrasi sebagai fungsi jarak dan waktu maka dipakailah hukum Fick II tentang difusi (persamaan 19) yang mempunyai solusi seperti pada persamaan (21). Bila variabel-variabel telah diketahui maka dengan memakai persamaan (21) koefisien difusi dapat dihitung.

2.5 TINJAUAN PENELITIAN YANG TELAH DILAKUKAN ORANG LAIN

Pada tahun 1990 Gwendolyn Fate dan David G. Lynn dari Searle Chemistry Laboratory, The University of Chicago, telah melakukan penelitian tentang difusivitas

dengan menggunakan media agar-agar. Fate dan Lynn mencoba meneliti bermacam-macam molekul mulai dari molekul oksigen sampai molekul protein yang berukuran kecil. Hasil yang diperolehnya seperti dalam tabel I.

Dari tabel I diperoleh informasi, bahwa temperatur sangat mempengaruhi laju difusivitas molekul, seperti pada Kobal Heksahidrat. Juga adanya kecenderungan semakin besar berat molekul (M) harga koefisien difusi semakin kecil, kecuali untuk 2,6 dimetoksi-p-benzoquinon dan triptopan.

Tabel I. Data Koefisien difusi beberapa zat pada suhu 20°C

Molekul	M (g mol ⁻¹)	D _{obs} x10 ⁸ cm/s 1% agar-agar
O ₂ (oksigen)	32	13 (± 3)
2,5-dihidraksi -p-benzoquinon	142	6,4 (± 6)
2,6-dimetoksi -p-benzoquinon	168	7,4 (± 1,3)
Triptopan	204	7,1 (± 0,7)
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	168	4,8 (± 0,5)
a) Pada 31°C		13 (± 0,5)
Biru metilena	374	3,1 (± 1)
Mioglobin	18.800	0,60 (± 0,02)

Fate dan Lynn juga membandingkan hasil koefisien difusi dalam media agar-agar dan media air, ternyata diperoleh kemiripan, meskipun tidak sama persis. Sebagai contoh koefisien difusi CsCl dalam air pada 25°C adalah

$19,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, sedangkan dalam agar-agar $19,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Untuk molekul yang lebih besar lagi seperti hemoglobin, koefisien difusi dalam air pada 20°C $D = 0,69 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ harga ini ternyata lebih besar dari koefisien difusinya dalam media agar-agar yaitu $D = 0,58 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Perbedaan ini disebabkan konsentrasi agar-agar bertambah (Fate dan Lynn, 1990).

2.6 SIFAT-SIFAT METIL VIOLET, METIL ORANYE DAN MUREKSIDA

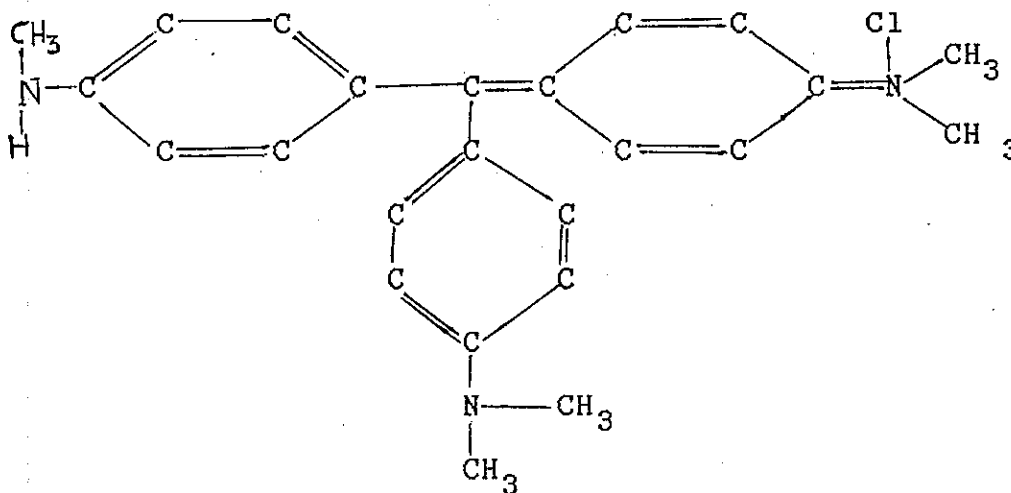
Metil violet nama lainnya adalah Penta metil ross anilina klorida dengan berat molekul 393,98 gram/mol. Berupa kristal warna violet kebiruan. Rumus molekulnya: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$. Dan serapan maksimumnya pada panjang gelombang 590 nm.

Metil Oranye nama lainnya, Natrium paradimetil amino azobenzena sulfonat, dengan berat molekul 327,33 gram/mol. Rumus molekulnya $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{NaS}$, warna kristalnya oranye. Serapan maksimumnya pada panjang gelombang 460 nm.

Mureksida nama lainnya adalah Amonium purpurat, rumus molekulnya $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$, berat molekulnya 284,20 gr/mol. Warna kristalnya merah ungu. Serapan maksimumnya pada panjang gelombang 520 nm (Robert C. Weast, 1989).

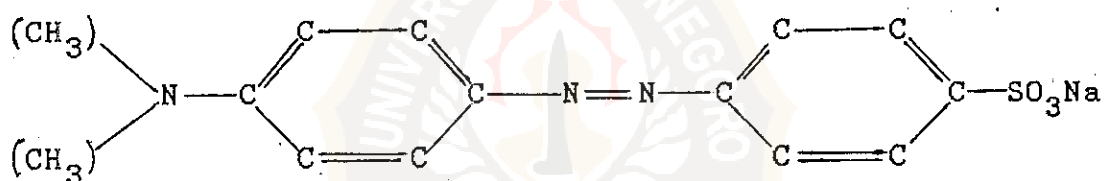
Dengan rumus molekulnya saja sulit untuk mengetahui pengaruh sifat bawaan molekul yaitu bentuk atau struktur molekul terhadap laju difusi. Dibawah ini digambarkan struktur masing-masing molekul, untuk dapat memperkirakan berapa besar pengaruh struktur molekul terhadap laju

difusi masing-masing sampel. Rumus struktur masing-masing sampel adalah sebagai berikut:



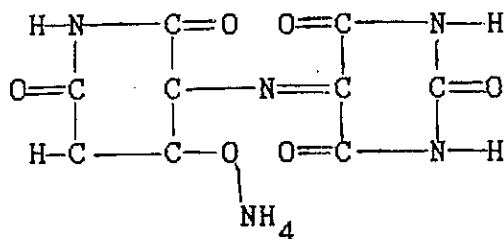
Metil Violet

(Penta metil ross anilina klorida)



Metil Oranye

(Natrium p-dimetil amino azobenzena Sulfonat)



Mureksida (Amonium purpurat)

2.7 HUKUM BOUGUER (LAMBERT)

Hubungan antara absorpsi radiasi dan panjang jalan medium yang menyerap pertama kali dirumuskan oleh Bouguer (1729), meskipun kadang-kadang dianggap dari berasal dari Lambert (1768). Bila suatu medium penyerap yang homogen dibagi menjadi lapisan-lapisan imajiner yang sama tebalnya dan suatu berkas radiasi monokromatik dilewatkan medium, diketahui bahwa tiap lapisan menyerap bagian yang sama dari radiasi. Misalnya lapisan yang pertama menyerap 50% dari radiasi yang melewatinya, maka yang diteruskan tinggal 50%, demikian juga untuk lapisan kedua dan seterusnya.

Penemuan Bouguer dapat dirumuskan secara matematik sebagai berikut, dengan ketentuan I_0 adalah tenaga radiasi yang jatuh, dan I adalah tenaga yang keluar dari suatu lapisan medium setebal b satuan :

$$- dI/db = k_1 I \dots\dots\dots(22)$$

Berkurangnya tenaga radiasi tiap satuan ketebalan medium penyerap sebanding tenaga radiasi. Persamaan diatas dapat ditulis kembali dalam bentuk:

$$- dI/I = k_1 db \dots\dots\dots(23)$$

Bila diintegrasikan dengan batas I_0 sampai I dan 0 sampai b akan diperoleh :

$$- \int_{I_0}^I dI/I = k_1 \int_0^b db$$

$$-\{\ln I - \ln I_0\} = k_1 b$$

$$\ln I_0 - \ln I = k_1 b$$

$$\ln I_0/I = k_1 b$$

atau dapat ditulis: $\log I_0/I = k_2 b \dots\dots\dots(24)$

Menurut Hukum Bouguer jika tebal medium semakin meningkat sampai tak terhingga, maka tenaga radiasi yang ditransmisikan akan mendekati nol.

HUKUM BEER

Hubungan antara konsentrasi zat penyerap dan besarnya absorpsi dirumuskan oleh Beer (1859). Analog dengan hukum Bouguer, Beer dalam menguraikan pengurangan eksponensial tenaga transmisi dengan suatu peningkatan aritmatik dalam konsentrasi:

$$-dI/dc = k_3 I \dots\dots\dots(25)$$

Setelah diintegrasikan dan pengubahan menjadi logaritmik biasa menjadi:

$$\log I_0/I = k_4 c \dots\dots\dots(26)$$

dengan : k_4 : Suatu tetapan

c : Kadar zat penyerap

Apabila persamaan (20) dan persamaan (22) digabung akan diperoleh :

$$\log I_0/I = k_2 b = k_4 c \dots\dots\dots(27)$$

Jadi $k_2 b = k_4 c$ atau dapat ditulis sebagai berikut:

$$k_2/c = k_4/b = a \quad (a \text{ suatu tetapan})$$

maka diperoleh $k_2 = a.c$ dan $k_3 = a.b$, dan apabila disubstitusikan ke persamaan Hukum Bouguer dan Beer didapat

$$\text{H.Bouguer} \quad : \log I_0/I = k_2 \cdot b = a.c.b \dots\dots\dots(28)$$

$$\text{H.Beer} \quad : \log I_0/I = k_4 \cdot c = a.b.c \dots\dots\dots(29)$$

Maka didapat persamaan baru,

$$\log I_0/I = a.b.c \dots\dots\dots(30)$$

Persamaan (24) dikenal sebagai Hukum Bouguer-Beer atau Hukum Beer Lambert. $\log I_0/I$ disebut absorbansi (A), sedangkan (I_0/I) disebut transmitansi (T), yaitu proporsi radiasi yang diteruskan. Bila T dikalikan dengan 100% disebut persen transmitansi, %T. Hubungan Absorbansi dan Transmitansi adalah sebagai berikut:

$$\log (I_0/I) = A = - \log T = \log(1/T) \dots\dots\dots(31)$$

Sehingga Hukum Beer dapat ditulis:

$$A = a.b.c \dots\dots\dots(32)$$

$$\log = -a.b.c \dots\dots\dots(33)$$

$$T = 10^{-abc} \dots\dots\dots(34)$$

Tebal medium penyerap (b) biasanya dinyatakan dalam cm, sedangkan untuk kadar zat penyerap (C) dapat dinyatakan dalam % (mgr/100ml), molar(M), gr/lt atau cara lain yang menyatakan kadar. Tetapan 'ε' (absorpsivitas molar) digunakan bila satuan kadar dalam Molar, sedangkan 'a' (absorpsivitas) bila kadar dalam mgr per liter.