

TEKNIK REAKSI KIMIA 1

Penyusun :

Joni Prasetyo

Suwoto

Sudiyarmanto



Jl. Surya Kencana No. 1 Pamulang
Gd. A, Ruang 212 Universitas Pamulang
Tangerang Selatan - Banten

TEKNIK REAKSI KIMIA 1

Penulis :

Joni Prasetyo

Suwoto

Sudiyarmanto

ISBN : 978-623-7833-54-3

Editor :

Wiwik Indrawati

Desain Sampul:

Putut Said Permana

Tata Letak:

Aden

Penerbit:

Unpam Press

Redaksi:

Jl. Surya Kencana No. 1

R. 212, Gd. A Universitas Pamulang Pamulang | Tangerang Selatan | Banten

Tlp/Fax: **021.** 741 2566 – 7470 9855 Ext: 1073

Email: unpampress@unpam.ac.id

Cetakan pertama, 23 Oktober 2020

Hak cipta dilindungi undang-undang

Dilarang memperbanyak karya tulis ini dalam bentuk dan dengan cara apapun tanpa izin penerbit.

DATA PUBLIKASI UNPAM PRESS
I Lembaga Penerbit dan Publikasi

Gedung A. R.212 Kampus 1 Universitas Pamulang
Jalan Surya Kencana No.1, Pamulang Barat, Tangerang Selatan, Banten.

Website : www.unpam.ac.id **I email :** unpampress@unpam.ac.id

Teknik Reaksi Kimia 1/Joni Prasetyo, Suwoto, Sudiyarmanto-1sted.
ISBN 978-623-7833-54-3

1. Teknik Reaksi Kimia 1 I. Joni Prasetyo, II. Suwoto, III. Sudiyarmanto
M083-12022020-01

Ketua Unpam Press: Pranoto

Koordinator Editorial dan Produksi: Ubaid Al Faruq, Ali Madinsyah

Koordinator Bidang Hak Cipta: Susanto

Koordinator Publikasi dan Dokumentasi: Aden

Desain Cover: Putut Said Permana

Cetakan pertama, 23 Oktober 2020

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menggandakan dan memperbanyak sebagian atau seluruh buku ini dalam bentuk dan dengan cara apapun tanpa ijin penerbit.

MODUL MATA KULIAH TEKNIK REAKSI KIMIA I

IDENTITAS MATA KULIAH

Program Studi	: Teknik Kimia S-1
Mata Kuliah/Kode	: Teknik Reaksi Kimia I/TKM0402
Sks	: 2 Sks
Prasyarat	: Kinetika dan Katalisa
Semester	:
Deskripsi	: Mata Kuliah Teknik Reaksi Kimia I merupakan mata kuliah wajib yang diberikan untuk memperdalam pengetahuan dan pemahaman kinetika reaksi kimia (TRK I) yang diperlukan untuk menentukan system reaksi yang sesuai dengan kondisi operasi dan berjalan secara optimal. Pendekatan optimasi proses reaksi kimia ini dilihat dengan pertimbangan efisiensi dan efektif: seperti murah, fleksibel dan safety. Dalam TRK I akan dipelajari jalannya dan tahapan-tahapan proses yang terjadi dari bahan baku sampai produk. Selama pembelajaran, digunakan tools, seperti software, yang mendukung konsep dan latihan sehingga didapatkan gambaran global TRK I dan contoh kasus aplikasinya. Pemahaman dari prinsip TRK ini pada akhirnya dapat diaplikasikan untuk menganalisa fenomena disekitar kita.
Capaian pembelajaran:	Setelah mengikuti mata kuliah ini mahasiswa mampu menganalisa berbagai fenomena yang terjadi disekitar kita dan memberikan solusi teknologi tepat guna untuk menyelesaikannya.
Penyusun	: Joni Prasetyo (Ketua) Suwoto (anggota 1) Sudiyarmanto (anggota 2)

Ketua Program Studi

Ketua Tim Penyusun

Ir. Wiwik Indrawati, M. Pd
NIDN. 0429036203

Joni Prasetyo
NIDK. 8894600016

KATA PENGANTAR

Segala puji syukur kamu ucapkan kepada Allah yang Maha Mengetahui atas rahmat-Nya yang telah dicurahkan kepada kami atas izinNya dan petunjukNya, sehingga Modul Mata Kuliah Teknik Reaksi Kimia I bisa terselesaikan dengan baik untuk edisi yang pertama ini. Modul Mata Kuliah ini disusun sebagai bahan ajar untuk mahasiswa sehingga dapat membantu memberikan gambaran yang jelas dan aplikatif manfaat mengikuti Mata Kuliah ini.

Pemahaman konsep dan prinsip-prinsip pada Teknik Reaksi Kimia akan meningkatkan kemampuan mahasiswa untuk membaca fenomena yang ada di sekitarnya, menyelesaikan permasalahan, dan merancang tahapan-tahapan solusinya. Untuk pemahaman yang berkaitan dengan proses yang terjadi di industry kimia, pemahaman yang didapatkan dari pembelajaran TRK I akan mampu membarikan gambaran pada mahasiswa untuk memahami proses-proses yang terjadi di dalamnya. Penguasaan konsep dan latihan penyelesaian dari contoh soal merupakan tahapan praktis untuk meningkatkan kemampuan dasar dalam memahaminya.

Tersusunnya modul ini sebagai bahan ajar ini bisa diselesaikan atas dukungan semua pihak khususnya di Program Studi Teknik Kimia dan Universitas Pamulang pada umumnya. Oleh karena itu, kami ucapkan terima kasih pada semua pihak baik yang terkait langsung maupun tidak langsung yang membantu baik moral dan material sehingga tersusunnya Modul Menggambar Teknik Berbasis Komputer.

Modul Menggambar Teknik Berbasis Komputer yang tersusun ini tentu saja masih jauh sempurna. Untuk itu, kami mengharapkan masukan, kritik dan saran dari semua pihak untuk menjadikan Modul Menggambar Teknik Berbasis Komputer lebih baik dimasa yang akan datang.

Tangerang Selatan, 23 Oktober 2020

Penulis

DAFTAR ISI

DATA PUBLIKASI UNPAM PRESS.....	iii
IDENTITAS MATA KULIAH	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vi
PERTEMUAN I	1
PENDAHULUAN TRK I	1
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	1
B. URAIAN MATERI	1
C. LATIHAN SOAL.....	14
D. REFERENSI	15
PERTEMUAN 2	16
DASAR PENENTUAN KOMPOSISI PADA KESETIMBANGAN	16
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	16
B. URAIAN MATERI	16
C. LATIHAN SOAL.....	23
D. REFERENSI	23
PERTEMUAN 3	24
DASAR REAKSI KIMIA : BATCH DAN CSTR.....	24
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	24
B. URAIAN MATERI	24
C. LATIHAN SOAL.....	33
D. REFERENSI	33
PERTEMUAN 4	34
DASAR REAKSI KIMIA : PFR	34
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	34
B. URAIAN MATERI	34
C. LATIHAN SOAL.....	44
D. REFERENSI	44
PERTEMUAN 5	46

REAKTOR DAN LAJU REAKSI.....	46
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	46
B. URAIAN MATERI	46
C. LATIHAN SOAL.....	53
D. REFERENSI	54
PERTEMUAN 6	55
DASAR REAKSI TEKNIK KIMIA	55
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	55
B. URAIAN MATERI	55
C. LATIHAN SOAL.....	61
D. REFERENSI	65
PERTEMUAN 7	66
KONDISI TRANSISI.....	66
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	66
B. URAIAN MATERI	66
C. LATIHAN SOAL.....	71
D. REFERENSI	80
PERTEMUAN 8	81
REAKTOR BATCH & SEMI BATCH.....	81
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	81
B. URAIAN MATERI	81
C. LATIHAN SOAL.....	88
D. REFERENSI	89
PERTEMUAN 9	90
PENDALAMAN MATERI VARIASI REAKTOR	90
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	90
B. URAIAN MATERI	90
C. LATIHAN SOAL.....	96
D. REFERENSI	97
PERTEMUAN 10.....	98
KOMPARASI JENIS REAKTOR:	98
PENGUKURAN LAJU REAKSI	98
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	98

B. URAIAN MATERI	98
C. LATIHAN SOAL.....	104
D. REFERENSI	106
PERTEMUAN 11.....	107
KONDISI STEADY STATE	107
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	107
B. URAIAN MATERI	107
C. LATIHAN SOAL.....	111
D. REFERENSI	115
PERTEMUAN 12.....	116
KONDISI STEADY STATE LANJUTAN.....	116
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	116
B. URAIAN MATERI	116
C. LATIHAN SOAL.....	119
D. REFERENSI	127
PERTEMUAN 13.....	128
KONDISI STEADY STATE: REGRESI NON LINIER	128
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	128
B. URAIAN MATERI	128
C. LATIHAN SOAL.....	136
D. REFERENSI	138
PERTEMUAN 14.....	139
KOMPILASI KONSEP TEKNIK REAKSI KIMIA I.....	139
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN	139
B. URAIAN MATERI	139
C. LATIHAN SOAL.....	143
D. REFERENSI	144
DAFTAR PUSTAKA.....	145
RENCANA PEMBELAJARAN SEMESTER.....	159
(RPS)	159

PERTEMUAN I

PENDAHULUAN TRK I

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Pada pertemuan pertama ini mahasiswa akan dijelaskan scope pembelajaran TRK I dan kaitannya dengan mata kuliah prasyarat, Kinetika dan Katalisa, dan mata kuliah lanjutannya, TRK II. Pada akhir pembelajaran, mahasiswa mampu memahami secara global yang akan dipelajari pada TRK I dan membuat persiapan-persiapannya, mencari referensi yang terkait dan merancang studi kasus.

B. URAIAN MATERI

1. Cakupan Materi TRK I

Teknik Reaksi Kimia I (TRK I) merupakan mata kuliah wajib yang diberikan untuk memperdalam pengetahuan dan pemahaman kinetika reaksi kimia yang akan membahas materi yang berkaitan dengan reaksi kimia yang diperlukan di industry. Pembelajaran yang dihantarkan bertujuan untuk memperkuat pemahaman yang berkaitan dengan kedalaman reaksi kimia, menentukan system reaksi yang sesuai dengan kondisi operasi dan berjalan secara optimal. Pendekatan optimasi proses reaksi kimia ini dilihat dengan pertimbangan efisiensi dan efektif: seperti murah, fleksibel dan safety. Dalam TRK I akan dipelajari jalannya dan tahapan-tahapan proses yang terjadi dari bahan baku sampai produk.

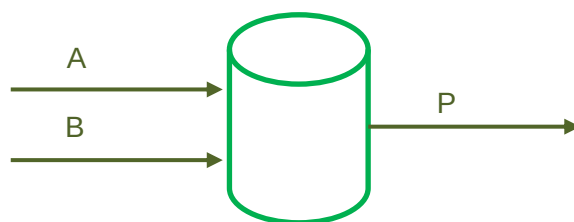
Subjek TRK I dimulai dengan mengenal dan membahas serta mendeskripsikan bagaimana memilih, mengukur, dan menentukan kondisi operasi yang optimal pada suatu reaktor untuk menghasilkan serangkaian proses dari bahan kimia menjadi produk, seperti pada aplikasi petrokimia. Saat ini, prinsip yang dikembangkan saat ini sudah cukup untuk membangun reaktor kimia, yang artinya sebagian besar konsep tersebut adalah *applicable*, jika belum applicable pada semua system, maka pada umumnya bias diterapkan pada sistem reaksi kimia, seperti proses kimia atmosferik dan proses metabolisme dalam organisme hidup. Prinsip-prinsip TRK 1 disusun untuk meningkatkan atau memungkinkan pemahaman yang komprehensif. Penguasaan konsep-konsep tersebut akan memungkinkan generalisasi untuk bereaksi sistem independen dari asalnya dan akan memberikan strategi untuk menyerang masalah seperti itu.

Perekayasa pada reaksi kimia merupakan inti pada proses kimia. Pemahaman perekayasa reaksi kimia merupakan kompetensi utama di Teknik Kimia yang membedakan dengan jurusan Teknik yang lainnya. Scope materi TRK I secara garis besar akan di hantarkan dengan mencakup pokok-pokok materi:

- Mass balance*: neraca masa yang menghantarkan konsep hukum kekekalan masa dan kekekalan energi.
- Hukum kinetika reaksi kimia.
- Stoichiometri.
- Difusi dan transportasi.
- Konsep tumbukan dalam reaksi kimia, *contacting*.

Perekayasa reaksi kimia membahas laju dan mekanisme reaksi kimia serta desain peralatan, reactor, yang digunakan tempat di mana proses tersebut berlangsung. Pada pembahasan yang pertama diperlukan pendefinisian dari topik materi yang akan di hantarkan dalam mata kuliah ini.

Neraca masa: neraca masa membahas perubahan masa untuk setiap senyawa pada system tertutup, membahas kendala-kendala pada konservasi massa dari suatu senyawa menjadi senyawa yang lain. Peristiwa terjadinya perubahan senyawa ini menunjukkan diterapkan suatu proses.



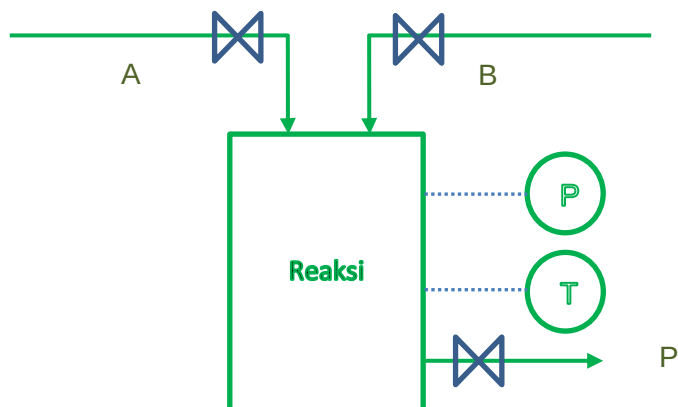
Gambar 1. Konsep neraca masa



$$[mol \text{ reaktan masuk}] - [mol \text{ reaktan keluar}] - [mol \text{ produk terbentuk}] = [mol \text{ terakumulasi}] \dots\dots(2)$$

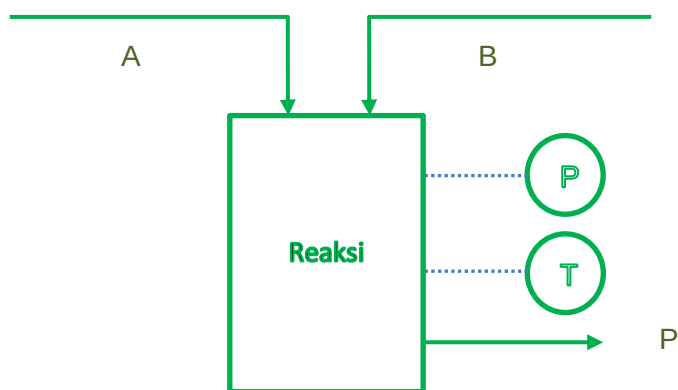
Proses batch: Konsep dalam proses batch, bahan baku, reaktan dan bahan lainnya, dimasukkan ke dalam suatu reactor. Proses terjadi dalam reactor tersebut dalam waktu tertentu terkonversi menjadi produk sampai tercapai konversi tertentu pada kondisi tertentu, P dan T, sebagaimana rancangan proses. Pada akhir

proses, semua material dikeluarkan untuk diproses lebih lanjut, misalkan proses pemisahan dan pemurnian.



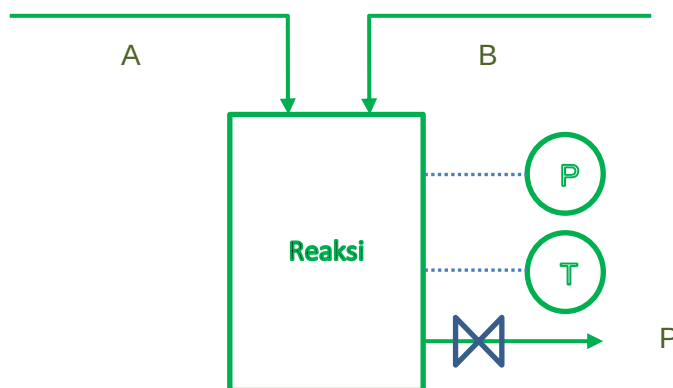
Gambar 2. Konsep proses batch

Proses batch yang berlangsung, biasanya untuk waktu yang relative lama, menghasilkan produk maupun produk samping, dan diharapkan sisa reaktan atau bahan baku yang sesedikit mungkin. Selama proses berjalan, tidak ada reaktan atau bahan baku lain yang masuk dan produk atau produk samping juga tidak ada yang dikeluarkan selama proses. Dengan kata lain, selama proses berlangsung, tidak ada massa yang masuk atau keluar dari system reactor. Di industry, reactor ini biasanya ditempatkan sebagai reactor utama. Adapun proses pre-parasi atau pretreatment sering kali diperlukan untuk optimasi, proses hulu. Disisi lain, proses hilir dimaksudkan untuk mendapatkan kualitas target sesuai dengan tujuan di bangunnya industry kimia tersebut. Misalkan, hasil proses utama yang dikeluarkan untuk diproses lebih lanjut, misalkan proses pemisahan dan pemurnian.



Gambar 3. Konsep proses kontinyu

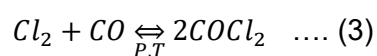
Proses kontinyus: Dalam proses ini, bahan baku terus menerus masuk ke dalam reactor dan dalam waktu yang sama juga ada aliran yang dikeluarkan yang bisa terdiri dari produk, produk samping dan sisa reaktan dan bahan lain yang keluar dari system reactor. Jumlah masa yang masuk dan masa yang keluar ini sudah dalam kondisi stabil atau disebut juga sebagai kondisi *steady state*.



Gambar 4. Konsep proses fed batch

Proses semi-batch atau fed-batch: Proses semi-batch, sebagai contoh kasus adalah fed batch. Bahan baku, reaktan dan bahan lainnya, dimasukkan ke dalam suatu reactor secara bertahap. Rancangan proses dibuat untuk mengkondisikan agar reaksi yang terjadi dalam reactor tersebut dalam waktu tertentu terkonversi menjadi produk sampai tercapai konversi tertentu. Pada akhir proses, semua material dikeluarkan untuk diproses lebih lanjut, misalkan proses pemisahan dan pemurnian.

Kondisi steady-state: Kondisi suatu operasi dalam reactor tercapai steady-state ini terjadi pada system kontinyu. Konsentrasi semua parameter yang ada dalam proses tersebut tidak berubah dengan waktu, atau dalam kondisi stabil. Kondisi operasi pada reactor kontinyu dalam proses tersebut adalah pada tekanan dan suhu tertentu dengan jumlah material didalam reactor pada kondisi batas-batas tertentu, seperti dalam kesetimbangan tertentu.



Operasi transien atau tidak stabil atau unsteady state: Kondisi operasi ini digambarkan sebagai kondisi dimana masih terjadi proses perubahan dalam reactor. Beberapa nilai parameter reaktan masih berubah seiring waktu. Dalam

kondisi ini, bukan merupakan akhir. Untuk proses batch, masih menunggu waktu tertentu sebelum melangkah ke proses selanjutnya. Sedangkan pada proses kontinyu, masih harus menunggu steady state.

$$\frac{dC}{dt} = R \quad \dots (4)$$

Reaksi Kimia

Suatu bahan kimia dikatakan bereaksi ketika mengalami perubahan menjadi dalam bentuk lain atau senyawa lainnya. Bahan kimia tersebut merupakan suatu senyawa yang mempunyai jenis, jumlah, dan konfigurasi atom spesies tertentu. Bahan kimia tersebut disebut sebagai **chemical identity**.

Berdasarkan bentuk perubahan chemical identity tersebut, maka bisa dikelompokkan menjadi:

- Dekomposisi : $H_3C - CH_3 \rightarrow H_2 + H_2C = CH_2$
- Kombinasi : $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$
- Isomerisasi : $C_2H_5CH = CH_2 \rightarrow CH_2 = C(CH_3)_2$

Laju reaksi didefinisikan sebagai laju proses perubahan di mana suatu spesies bahan kimia mengalami pengurangan chemical identity per satuan volume. Oleh karena itu, Laju reaksi kimia direpresentasikan (mol / liter / s) atau Molar / s. Penulisan laju reaksi bias ditunjukkan pada perubahan reaktan dan perubahan produk sebagai berikut:

Laju tingkat pengurangan reaktan A pada suatu reaksi ditulis sebagai: $-r_A$

Laju tingkat penambahan produk P pada suatu reaksi ditulis sebagai: $-r_P$

Sebagai contoh untuk penjelasan reaksi isomerisasi berikut ini:



- r_A = reaksi pembentukan senyawa A dengan satuan yang ditunjukkan sebagai $[Molar]_A$ per satuan waktu.
- $-r_A$ = reaksi penguraian atau pengurangan senyawa A dengan satuan yang ditunjukkan sebagai $[Molar]_A$ per satuan waktu.
- r_P = reaksi pembentukan produk senyawa A dengan satuan yang ditunjukkan sebagai $[Molar]_P$ per satuan waktu.

Contoh soal: $A \rightarrow B$

Reaksi kimia diatas menginformasikan senyawa B yang terbentuk. Misalkan diketahui laju reaksi kimia 0.2 Molar per liter per second, maka ditulis sebagai

$$r_B = 0.2 \text{ Molar/s}$$

Sedangkan yang terjadi pada reaktan senyawa A berarti pengurangan reaktan A pada laju reaksi yang sama dan ditulis sebagai :

$$-r_A = 0.2 \text{ Molar /s}$$

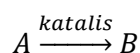
Adapun penulisan lain pada reaksi tersebut untuk laju reaksi senyawa A, maka proses tersebut ditulis sebagai

$$r_A = -0.2 \text{ Molar/s}$$

Reaksi yang melibatkan katalis.

Pada banyak kasus di industry kimia, suatu reaksi yang melibatkan katalis. Katalis ini secara teori tidak terlibat reaksi bila dilihat dari neraca massa, dimana perhitungan perubahan hanya terjadi pada jumlah reaktan, yang berupa pengurangan reaktan dan jumlah produk yang berarti terjadi penambahan atau pembentukan produk.

Untuk kasus diatas



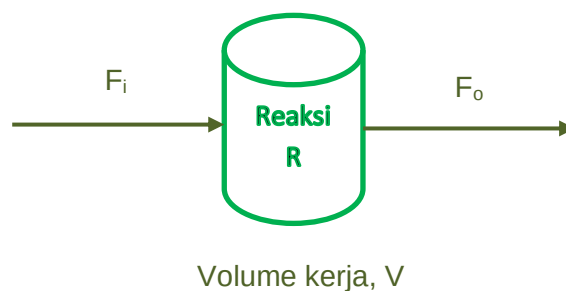
Pada reaksi berkatalis tersebut maka bila dilihat dari $-r_A$ yang berarti pengurangan senyawa A, pada kasus ini pada umumnya ditulis sebagai mol A / gr katalis / s. Sebagai catatan untuk yang membedakan adalah $\frac{dC_A}{dt}$ bukan untuk menunjukkan laju reaksi A itu sendiri. Untuk membedakan dengan penjelasan yang sebelumnya, reaksi tanpa katalis, maka perhatikan penjelasan berikut ini:

- r_A merupakan laju reaksi pembentukan senyawa A dengan satuan Molar/s.
- r_A merupakan reaksi yang ditentukan oleh konsentrasi, suhu, tekanan dan katalis.
- r_A laju reaksi ini tidak tergantung pada jenis proses pada system tersebut, seperti proses batch, fed batch atau kontinyu.

- d. r_A merupakan persamaan aljabar, bukan differential equation atau persamaan yang memperhitungkan perubahan seperti misalnya $-r_A = kC_A$ or $-r_A = kC_A^2$.

Neraca mol:

Untuk pendekatan pada reaksi kimia, pada umumnya digunakan kesetimbangan mol atau kekekalan mol. Neraca mol membahas perubahan mol untuk setiap senyawa dalam system tertutup. Kekekalan mol ini membahas kendala-kendala pada konservasi mol dari suatu senyawa menjadi senyawa yang lain.



$$\begin{array}{ccccccc}
 \left(\begin{array}{c} \text{Molar feed} \\ \text{masuk} \end{array} \right) & - & \left(\begin{array}{c} \text{Molar feed} \\ \text{keluar} \end{array} \right) & + & \left(\begin{array}{c} \text{Molar} \\ \text{yang} \\ \text{terbentuk} \end{array} \right) & = & \left(\begin{array}{c} \text{Molar yang} \\ \text{terakumulasi} \end{array} \right) \\
 F_i & - & F_o & + & R & = & \frac{dmol}{dt} \\
 \left(\begin{array}{c} \text{mol} \\ \text{waktu} \end{array} \right) & - & \left(\begin{array}{c} \text{mol} \\ \text{waktu} \end{array} \right) & + & \left(\begin{array}{c} \text{mol} \\ \text{waktu} \end{array} \right) & = & \left(\begin{array}{c} \text{mol} \\ \text{waktu} \end{array} \right)
 \end{array}$$

Gambar 5. Neraca masa berbasis mol

Reaksi yang terjadi didalam reactor sangat bervariasi. Oleh karena itu, berikut ini digambarkan untuk reactor dengan 1 reaksi atau 1 produk dan reactor dengan banyak produk.

$$R = r \times \Delta V$$

Untuk reaksi lebih dari satu:

$$R = \sum r_i \Delta V_i$$

Dengan pendekatan ke limit, maka bentuk limit nya sebagai berikut:

$$R = \lim_{\Delta V \rightarrow 0, n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n r_i \Delta V_i = \int r_i \times dV_i$$

$$F_{IA} - F_{OA} + \int r_i \times dV_i = \frac{dN_A}{dt}$$

Laju reaksi kimia merupakan laju perubahan jumlah reaktan atau produk per satuan waktu. Oleh karena itu, tingkat atau order suatu reaksi kimia ditentukan dengan mengukur durasi waktu reaksinya dari beberapa sifat yang dapat dikaitkan dengan jumlah reaktan atau produk.

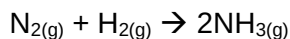
Untuk fase gas, order suatu reaksi yang menguraikan atau membentuk senyawa gas, maka akan ditentukan dengan mudah, seperti dengan mengukur perubahan volume atau tekanan.

Untuk fase cair, dimana suatu reaksi mengakibatkan perubahan warna. Untuk reaksi yang melibatkan satu atau lebih zat berwarna, maka laju reaksi kimia dapat dilihat melalui pengukuran penyerapan cahaya.

Untuk fase cair, dimana suatu reaksi melibatkan perubahan listrik. Untuk reaksi yang melibatkan elektrolit ber-air, suatu laju reaksi dapat diukur melalui perubahan konduktivitas larutan.

Contoh soal:

a. Pada suatu reactor terjadi proses sebagai berikut:

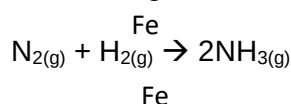


Jelaskan 2 pertanyaan berikut ini tentang reaksi kimia yang terjadi pada suatu system.:

- 1) Perubahan apa saja yang kemungkinan terjadi?
- 2) Seberapa cepat proses tersebut akan terjadi?

Jawaban:

Memahami pertanyaan dan menjelaskan proses yang terjadi berdasarkan hukum termodinamika. Proses reaksi N_2 dan H_2 menggunakan katalis besi (Fe) untuk menghasilkan amonia (NH_3):





dimana $\Delta H_{r, 773 \text{ K}}$ adalah entalpi reaksi pada 773 K, juga biasanya disebut sebagai panas reaksi. Reaksi tersebut berlangsung dalam suatu reaktor untuk sintesis ammonia di industry. Pada umumnya produk yang keluar dari reaktor merupakan hasil dari sekitar 50 % N_2 yang terkonversi menjadi amonia.

Jika dilihat dari konversi bahan baku, sepertinya seorang peneliti akan berharap untuk meningkatkan konversi produksi ammonia, misalkan dengan memodifikasi atau mengganti katalis, (dimana katalis merupakan zat yang berfungsi untuk meningkatkan laju reaksi tanpa ikut bereaksi), dapat dikembangkan. Tetapi dengan melakukan checking terhadap sifat termodinamika dari proses tersebut, maka peningkatan yang signifikan dalam produksi amonia tidak dimungkinkan karena sudah mendekati kondisi kesetimbangan. Selain itu, katalis tidak mempengaruhi sifat termodinamika. Peningkatan bias dilakukan dengan perubahan pada suhu dan tekanan. Oleh karena itu, perlu untuk melihat sifat termodinamika pada suatu proses reaksi di industry kimia.

Untuk memperoleh tingkat konversi yang direncanakan dan layak untuk skala komersial, reaktor untuk sintesis NH_3 sebaiknya dioperasikan pada tekanan 150 hingga 300 atm dan suhu 700 hingga 750 K.

Direncanakan untuk N_2 pada 300 atm dan 723 K dengan komposisi awal $X_{\text{N}_2} = 0,25$, $X_{\text{H}_2} = 0,75$.

Maka pada 300 atm dan 723 K didapatkan konstanta kesetimbangan

$$K_a = 6.6 \times 10^{-3}.$$

Aktifitas gas a_i atau $[i] = a = \frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_{i0}}$ dimana $\bar{f}_{i0}$ merupakan fugasitas pada kondisi standard 1 atm.

$$\text{Maka : } K_a = \left[\frac{\bar{f}_{\text{NH}_3}}{\bar{f}_{\text{N}_2}^{1/2} \bar{f}_{\text{H}_2}^{3/2}} \right] \left[\frac{(\bar{f}_{\text{N}_2}^0)^{1/2} (\bar{f}_{\text{H}_2}^0)^{3/2}}{(\bar{f}_{\text{NH}_3}^0)} \right]$$

$$\text{Pada 1 atm : } K_a = \left[\frac{\bar{f}_{\text{NH}_3}}{\bar{f}_{\text{N}_2}^{1/2} \bar{f}_{\text{H}_2}^{3/2}} \right]$$

Berdasarkan hukum Lewis and Randall :

$$\bar{f}_i = X_i \bar{\phi}_i P$$

Dimana $\bar{\phi}_i$ merupakan koefisien fugasitas untuk senyawa murni i pada P dan T tertentu.

Sehingga $K_a = K_x \cdot K_\phi \cdot K_P$

$$K_a = \left[\frac{X_{NH_3}}{X_{N_2}^{1/2} X_{H_2}^{3/2}} \right] \left[\frac{\bar{\phi}_{NH_3}}{\bar{\phi}_{N_2}^{1/2} \bar{\phi}_{H_2}^{3/2}} \right] [P^{-1}] [1 \text{ atm}]$$

Dengan mendapatkan data $\bar{\phi}_i$ untuk setiap senyawa maka akan didapatkan:

$$\left[\frac{X_{NH_3}}{X_{N_2}^{1/2} X_{H_2}^{3/2}} \right]_a = K_a \left[\frac{\bar{\phi}_{N_2}^{1/2} \bar{\phi}_{H_2}^{3/2}}{\bar{\phi}_{NH_3}} \right] [P]$$

$$\left[\frac{X_{NH_3}}{X_{N_2}^{1/2} X_{H_2}^{3/2}} \right] = 6.6 \times 10^{-3} \left[\frac{1.14^{1/2} \cdot 1.09^{3/2}}{0.91} \right] [300]$$

$$\left[\frac{X_{NH_3}}{X_{N_2}^{1/2} X_{H_2}^{3/2}} \right] = 2.64$$

Jika perhitungan didasarkan pada 100 mol dengan ξ merupakan N_2 yang bereaksi maka disusun table sebagai berikut:

Senyawa	Mula-mula	Kesetimbangan
N ₂	25	25- ξ
H ₂	75	75-3 ξ
NH ₃	0	2 ξ
Jumlah	100	100-2 ξ

$$\text{Maka akan didapatkan: } \left[\frac{X_{NH_3}}{X_{N_2}^{1/2} X_{H_2}^{3/2}} \right] = \left[\frac{\left(\frac{2\xi}{100-2\xi} \right)}{\left(\frac{25-\xi}{100-2\xi} \right)^{1/2} \left(\frac{75-3\xi}{100-2\xi} \right)^{3/2}} \right] = 2.64$$

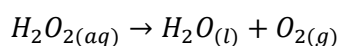
$$\xi = 13.1$$

Jadi akan didapatkan $X_{N_2} = \frac{25-13.1}{100-26.2} = 0.16$. Pada 300 atm, fraksi mol NH₃ pada kesetimbangan $X_{NH_3} = \frac{26.2}{100-26.2} = 0.36$.

Sebagaimana pertimbangan teknis diatas bahwa pada kondisi operasi tersebut, sekitar 50% N₂ terkonversi, maka berdasarkan perhitungan ini, N₂ yang terkonversi adalah $13.1 / 25 = 52.4\%$. Kondisi ini adalah sudah sangat dekat

dengan kondisi kesetimbangan sehingga tidak bisa dinaikan dengan mengganti katalis.

- b. Pada suatu reaksi menggunakan reaktan dan untuk menghasilkan produk dalam larutan, jumlah perubahan relatifnya (konsentrasi) digunakan untuk keperluan mengekspresikan laju reaksi tersebut. Pada kasus ini, jika akan dilakukan pengukuran konsentrasi hidrogen peroksida, H_2O_2 , dalam larutan air. Bagaimanakah untuk menemukan bahwa terjadinya reaksi itu berubah perlahan seiring waktu untuk menunjukkan H_2O_2 terurai. Berdasarkan persamaan reaksi dekomposisi berikut:



Laju reaksi dimana H_2O_2 terurai menjadi air dan gas O_2 dapat diekspresikan melalui laju reaksi perubahan konsentrasi, seperti yang ditunjukkan di sini:

$$r_{H_2O_2} = \frac{[H_2O_2]_{t_2} - [H_2O_2]_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

$$r_{H_2O_2} = \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$$

Jawaban:

Representasi bentuk matematika dari perubahan konsentrasi senyawa H_2O_2 dari waktu ke waktu ini, merupakan ekspresi laju reaksi. Sebagai contoh $[H_2O_2]_{t_1}$ merupakan konsentrasi Molar pada saat t awal. $[H_2O_2]_{t_2}$ merupakan konsentrasi Molar pada saat t akhir. Pemberian tanda kurung tersebut untuk menunjukkan konsentrasi Molar, dan simbol delta (Δ) menunjukkan "perubahan." Jadi, interval waktu $\Delta t = t_2 - t_1$.

Perubahan konsentrasi reaktan, yang berkurang ketika reaksi berlangsung, $\Delta[H_2O_2]$, mempunyai nilai negatif; pada tahapan penyampaian soal diatas diberikan tanda negatif di depan persamaan laju reaksi yang diekspresikan pada sebelah kanan '='. Pada dasarnya suatu laju reaksi kimia, secara konvensional, adalah bernilai positif, karena merupakan besaran scalar. Data berikut ini menunjukkan proses dekomposisi H_2O_2 .

Waktu (j)	[H ₂ O ₂] (Molar)	Δ[H ₂ O ₂] (Molar)	Δt (j)	Laju reaksi (Molar/j)
0	1.2			
6	0.6	-0.6	6	-0.1
12	0.3	-0.3	6	-0.05
18	0.15	-0.15	6	-0.025
24	0.075	-0.075	6	-0.0125

Penjelasan data hasil yang ditabulasi untuk dekomposisi ini, konsentrasi [H₂O₂] yang diukur untuk setiap 6 jam selama total pengamatan selama sehari atau 24 jam pada suhu yang diatur konstan pada 40°C. Laju reaksi dihitung untuk setiap satuan interval waktu, yang pada contoh kasus ini adalah jam. Dengan melakukan pembagian konsentrasi [H₂O₂] terhadap waktu reaksi yang diukur, seperti yang ditunjukkan pada contoh ini yaitu untuk dengan periode 6 jam pertama:

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(0.6 \text{ Molar} - 1.2 \text{ Molar})}{6 \text{ jam} - 0 \text{ jam}}$$

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = 0.1 \text{ Molar/jam}$$

Pada perhitungan selanjutnya, laju reaksi menjadi bervariasi seiring dengan berjalannya waktu, dimana menurun dikarenakan menurunnya konsentrasi ketika waktu reaksi berlangsung. Pada hasil perhitungan untuk periode 6 jam selanjutnya menghasilkan laju reaksi:

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(0.3 \text{ Molar} - 0.6 \text{ Molar})}{6 \text{ jam} - 0 \text{ jam}}$$

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = 0.05 \text{ Molar/jam}$$

Pada hasil perhitungan untuk periode 6 jam selanjutnya menghasilkan laju reaksi:

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(0.15 \text{ Molar} - 0.3 \text{ Molar})}{6 \text{ jam} - 0 \text{ jam}}$$

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = 0.025 \text{ Molar/jam}$$

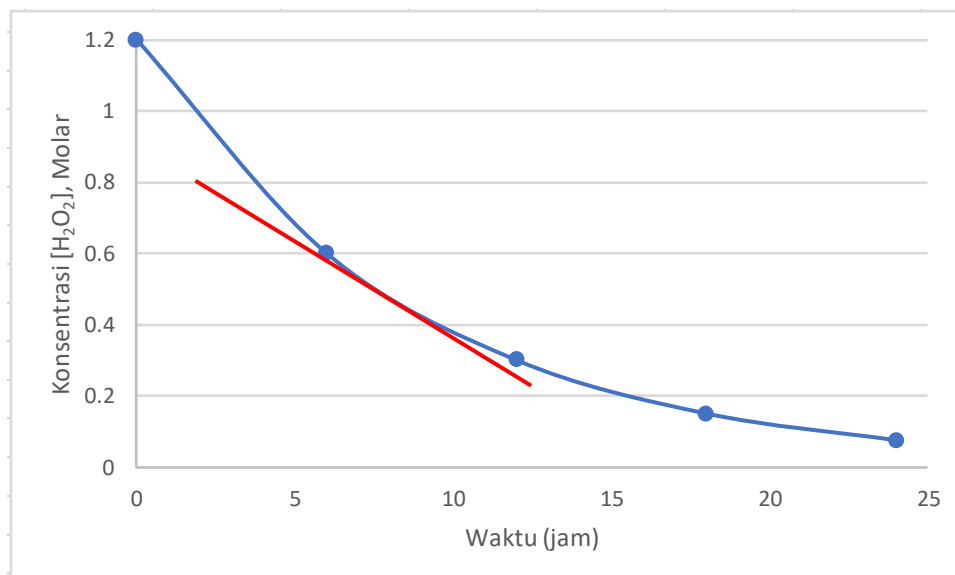
Pada hasil perhitungan untuk periode 6 jam selanjutnya menghasilkan laju reaksi:

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(0.075 \text{ Molar} - 0.15 \text{ Molar})}{6 \text{ jam} - 0 \text{ jam}}$$
$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = 0.0125 \text{ Molar/jam}$$

Pola yang ditunjukkan pada hasil perhitungan laju reaksi yang semakin melambat seiring waktu, karena penurunan konsentrasi awal perhitungan pada setiap perubahan pengambilan sample. Perhitungan yang berbasis pada konsentrasi pada awal dan akhir periode waktu di mana laju reaksi berubah menghasilkan dalam perhitungan laju rata-rata untuk reaksi selama interval waktu tertentu. Untuk waktu tertentu, laju reaksi yang berlangsung disebut juga sebagai **laju sesaat**. Tingkat reaksi sesaat pada “waktu nol,” yang diukur ketika reaksi dimulai, dianggap sebagai tingkat awalnya.

Tingkat laju reaksi sesaat dapat ditentukan dengan menggunakan salah satu dari dua cara. Yang pertama dengan menggunakan Teknik: jika kondisi pada eksperimen memungkinkan menggunakan pengukuran perubahan konsentrasi untuk selang interval waktu tertentu, yang sangat singkat. Pada kasus ini, tingkat rata-rata laju reaksi yang dihitung sebagaimana yang telah dijelaskan sebelumnya memberikan gambaran perkiraan yang cukup baik untuk laju reaksi tingkat sesaat.

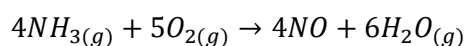
Metode yang kedua adalah menggunakan grafik. Data hasil perhitungan diatas dapat digunakan untuk menjelaskan perubahan konsentrasi atau menggambarkan laju reaksi. Pada dasarnya, untuk memberikan hasil yang akan diperoleh pada kondisi yaitu jika pengukuran interval waktu dilakukan sependek dimungkinkan. Grafik dilakukan melalui pembuatan plot konsentrasi $[H_2O_2]$ terhadap waktu. Laju reaksi dekomposisi untuk waktu yang dianggap singkat $[H_2O_2]$ pada setiap saat t diberikan oleh slope atau kemiringan garis lurus yang bersinggungan dengan kurva sebagaimana ditunjukkan pada grafik berikut.

Gambar 6. Plot konsentrasi [H₂O₂] terhadap waktu

C. LATIHAN SOAL

1. Kasus untuk Tingkat Reaksi Relatif

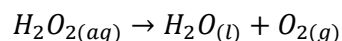
Langkah pertama dalam memproduksi asam nitrat yang paling mudah adalah dengan melakukan pembakaran amonia:



Jawablah dengan menuliskan persamaan yang menghubungkan laju reaksi berkurangnya reaktan dan laju reaksi pembentukan produk.

Petunjuk menjawab:

- Stoichiometri reaksi.
 - Mendefinisikan reaksi pengurangan reaktan dan pembentukan produk.
2. Pada suatu ekspresi Laju Reaksi untuk Dekomposisi H₂O₂. Mereferensikan data grafik pada Gambar 6 yang menunjukkan plot laju reaksi dekomposisi H₂O₂ terhadap waktu.



Berdasarkan data tersebut, laju reaksi dekomposisi H₂O₂ yang dianggap berlangsung secara cepat, maka pada saat t = 11,1 jam, ditentukan menjadi 3.20 x 10⁻² Molar/jam. Maka ditulis :

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = 3.20 \times 10^{-2} \text{ Molar / jam}$$

D. REFERENSI

K. Denbigh, The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge Press, 1971, p. 153.

PERTEMUAN 2

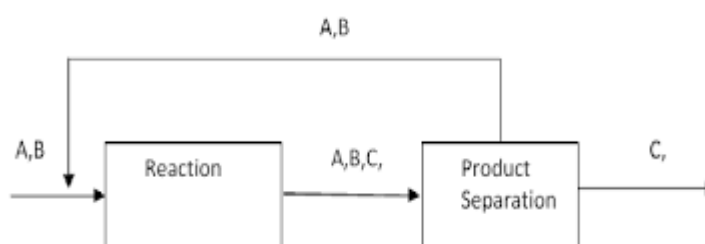
DASAR PENENTUAN KOMPOSISI PADA KESETIMBANGAN

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Pertemuan kedua mahasiswa akan mempelajari penurunan rumus untuk mendapatkan komposisi pada suatu reaksi yang mencapai kondisi kesetimbangan. Laju reaksi kimia pada pertemuan ini melibatkan perhitungan untuk kondisi reaksi yang terdiri lebih dari satu senyawa. Setelah mempelajari penurunan rumus kondisi kesetimbangan, mahasiswa akan belajar menggunakan rumus tersebut untuk menguji apakah suatu proses itu sudah mendekati kondisi kesetimbangan atau tidak. Pada akhirnya mahasiswa mampu menentukan laju reaksi komposisi pada kondisi kesetimbangan.

B. URAIAN MATERI

Definis sistem dalam equilibrium adalah sudah terjadinya kesetimbangan reaksi yang ke kanan sama dengan reaksi yang ke kiri. Sebagai contoh, jika seseorang melakukan olah raga treadmill. Orang tersebut melakukan gerak lari dan selalu bergerak, tetapi orang tersebut tidak bergerak maju atau mundur. Secepat orang tersebut lari kedepan maka treadmill menggerakkannya ke belakang. Pemahaman ini bisa digunakan untuk menggambarkan kondisi keseimbangan.

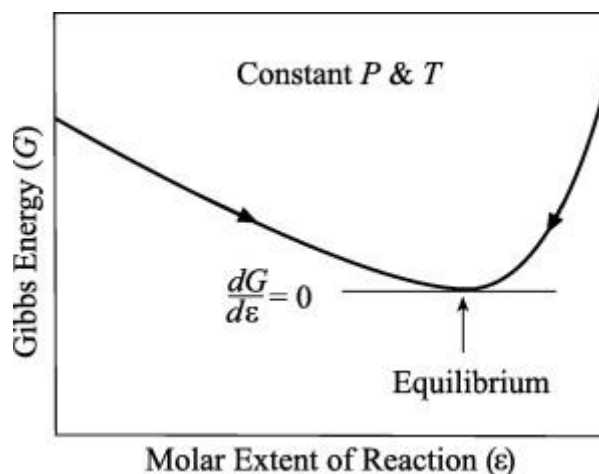


Gambar 7. Skema proses standard reversible.

Pemahaman pada Teknik reaksi kimia dikatakan berada dalam kesetimbangan dimana produk dan reaktan diproduksi pada tingkat kecepatan yang sama. Adapun parameter-parameter yang digunakan untuk menilai kondisi keseimbangan ini dan faktor-faktor yang mempengaruhi keseimbangan adalah sebagai berikut:

1. Apabila suatu reaksi berjalan secara spontan, maka perlu dilihat bahwa

- a. apakah semua reaktan habis? Jika semua reaktan habis, maka reaksi dikatakan telah selesai.
 - b. Dalam beberapa reaksi tidak semua reaktan bisa digunakan semua, tidak habis, maka reaksi tersebut tergolong: reaksi tidak selesai.
 - c. Sebagai syarat pertama: **reaksi tidak pernah selesai**.
2. Apakah reaksi hanya berjalan kearah kanan, reaktan $\rightarrow$ produk, dan dapatkah reaksi berjalan kearah kiri atau sebaliknya, produk $\rightarrow$ reaktan?
- a. Reaksi yang bisa sampai selesai merupakan reaksi yang *irreversible*. Reaksi tersebut tidak dapat balik membentuk reaktan lagi. Adapun bila reaksi yang terjadi adalah, reaktan membentuk produk (reaksi kearah kanan) dan produk dapat berubah kembali menjadi reaktan (reaksi kearah kiri): *reversible*.
 - b. Syarat yang kedua adalah reversible.
3. Apakah ada suatu kondisi dimana reaktan masih ada, tetapi tidak ada perubahan lebih lanjut yang terjadi dalam reaksi?
- a. Dalam semua reaksi, dikatakan terjadi reaksi apabila jumlah reaktan dalam suatu reaksi berkurang maka produk terbentuk lebih lambat.
 - b. Untuk reaksi reversibel, ketika jumlah produk meningkat, reaktan terbentuk lebih cepat.
 - c. Pada akhirnya laju reaksi maju (reaktan $\rightarrow$ produk) sama dengan laju reaksi balik (produk $\rightarrow$ reaktan).
 - d. Pada kondisi ini dimana masih ada reaktan tetapi secara jumlah tidak ada perubahan lebih lanjut yang terjadi. Reaksi dikatakan dalam kondisi kesetimbangan kimia atau *equilibrium*.



Gambar 8. Pola perubahan energi Gibbs dengan tingkat molar reaksi

Pada kondisi suhu dan tekanan konstan, perubahan reaksi kimia akan cenderung terjadi dalam arah apa pun yang mengarah pada penurunan nilai energi bebas Gibbs. Dalam G yang bervariasi dengan komposisi sistem ketika reaktan berubah menjadi produk. Ketika nilai ΔG turun atau kecil, semua perubahan tersebut akan berhenti. Komposisi kesetimbangan campuran ditentukan oleh ΔG° yang juga mendefinisikan konstanta kesetimbangan K .

Ini berarti, jika total energi bebas Gibbs G dari campuran reaktan dan produk melewati nilai minimum ketika komposisi berubah, maka semua perubahan akan berhenti— sistem reaksi akan berada dalam keadaan kesetimbangan kimia, $\Delta G=0$. Konsentrasi relatif reaktan dan produk dalam keadaan kesetimbangan diekspresikan oleh konstanta kesetimbangan.

$$\Delta G = \sum_{i=1}^n v_i \mu_i = 0$$

μ_i adalah potensi kimia dari senyawa i

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_g T \ln a_i$$

a_i merupakan aktifitas reaktan i dan bisa didekati dengan konsentrasi.

R_g adalah konstanta gas universal.

μ_i^0 adalah potensi kimia standar senyawa i dalam keadaan referensi

Untuk $a_i = 1$, maka statusnya adalah sebagai berikut:

Status referensi adalah: (1) untuk gas (mis., $JO = 1$) (gas ideal, $P = 1$ atm) di mana

(1) untuk gas, $\bar{f}$ adalah fugasitas, dalam kondisi tersebut maka $\bar{f}^0 = 1$. Untuk gas ideal dan $P = 1$ atm.

(2) untuk cairan, maka dikatakan senyawa tersebut adalah cairan murni pada suhu T dan $P = 1$ atm.

(3) untuk padatan, maka dikatakan senyawa tersebut adalah cairan murni pada suhu T dan $P = 1$ atm.

Perumusan secara umum adalah

$$\Delta G^0 = \sum_{i=1}^n v_i \mu_i^0 \neq 0$$

Sehingga

$$\Delta G - \Delta G^0 = \sum_{i=1}^n v_i \mu_i^0 \neq 0$$

Dengan mensubstitusi μ_i maka

$$\Delta G - \Delta G^0 = R_g T \sum_{i=1}^n v_i \ln a_i$$

$$\Delta G - \Delta G^0 = R_g T \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

Penyederhanaan untuk $\Delta G=0$ maka

$$\Delta G^0 = -R_g T \ln K_a$$

Sedangkan nilai K_a sebenarnya adalah

$$K_a = \prod_i a_i^{v_i}$$

Untuk δT yang sangat kecil maka

$$\left[\left[\frac{\partial \frac{\Delta G^0}{\partial T}}{\partial T} \right] \right]_p = -R_g \left[\left[\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right] \right]_p$$

Sesuai dengan mata kuliah termodinamika dimana

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \Delta S^0$$

$$\left[\left[\frac{\partial \frac{\Delta G^0}{\partial T}}{\partial T} \right] \right]_p = -\frac{\Delta H}{\partial T^2}$$

$$\left[\left[\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right] \right]_p = \frac{\Delta H}{R_g \partial T^2}$$

Apabila ΔH tidak tergantung pada T maka

$$K_a = \bar{K} \exp \left[\frac{\Delta H}{R_g T^2} \right]$$

Untuk reaksi yang bersifat exothermis maka ΔH akan bernilai (-). K_a akan naik bila T (suhunya) diturunkan.

Untuk reaksi yang bersifat endothermis maka ΔH akan bernilai (+). K_a akan naik bila T (suhunya) dinaikan

$$\ln K_a = \frac{-\Delta G^0}{R_g T}$$

$$K_a = \exp \left[\frac{-\Delta G^0}{R_g T} \right]$$

Karena ΔG^0 bukan merupakan fungsi tekanan, maka K_a tidak dipengaruhi tekanan.

Menentukan Komposisi pada Kesetimbangan

Untuk reaksi kimia pada fase gas, berdasarkan aturan Lewis dan Randall dalam bentuk pencampuran sederhana, dapat diterapkan dengan fugasitas, $\bar{f}$.

$$a = \frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i^0}$$

Dimana

$$\bar{f}_i = X_i \bar{\phi}_i P$$

$\bar{\phi}_i$ merupakan koefisien fugasitas senyawa murni i pada kondisi operasi P dan T untuk fraksi mol X_i .

$$K_a = \left[\frac{X_i \dots}{X_p \dots} \right] \left[\frac{\bar{\phi}_i \dots}{\bar{\phi}_p \dots} \right] P^{i+p+\dots}$$

$$K_a = K_X K_{\bar{\phi}} K_{P^{i+p+\dots}}$$

Dimana nilai fraksi X:

$$X_i = \frac{X_i}{X_{inert} + \sum_j X_j}$$

Untuk neraca mol dituliskan:

$$K_a = K_{\bar{\phi}} \left[\frac{X_i \dots}{X_p \dots} \right] \left[\frac{P}{X_{inert} + \sum_j X_j} \right]^{i+p+\dots}$$

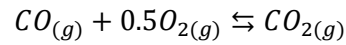
Efek inert terhadap pengaruh tekanan:

$i+p+\dots =$

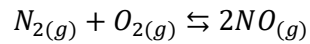
1. negative (-): maka penambahan inert akan menurunkan K_X .
2. positif (+): maka penambahan inert akan menaikkan K_X .
3. 0, tidak mempengaruhi K_X .

Contoh soal:

1. Pada suatu reactor terjadi proses CO dioksidasi dengan jumlah stoikiometrik udara pada suhu tinggi, reaksi keseimbangan adalah sebagai berikut:



Reaksi lain yang terlibat



Reaksi tersebut pada tekanan 1 atm. Konstanta kesetimbangan 2 reaksi diatas adalah sebagai berikut:

$$K_{X1} = \frac{(NO)^2}{(N_2)(O_2)}$$

$$K_{X2} = \frac{(CO_2)}{(CO)(O_2)^{0.5}}$$

Data dan asumsi:

- a. Gas ideal.
- b. $K_{X1} = 8.26 \times 10^{-3}$
- c. $K_{X2} = 0.7$

Pertanyaan:

- a. Hitunglah komposisi pada kondisi kesetimbangan.

Jawaban:

Perhitungan dilakukan dengan basis 1 mol CO dan mol O₂ mengikuti stoichiometri dan sesuai dengan komposisi udara.

ξ_1 merupakan jumlah mol N₂ yang bereaksi.

ξ_2 merupakan jumlah mol CO yang bereaksi.

Senyawa	Mula-mula	Kesetimbangan
N ₂	1.88	1.88- ξ_1
O ₂	0.5	0.5- ξ_1 -0.5 ξ_2
CO	1	1- ξ_2
NO	0	ξ_2
CO ₂	0	2 ξ_1
Jumlah	3.38	3.38-0.5 ξ_2

$$K_{X1} = \frac{(2\xi_1)^2}{(1.88 - \xi_1)(0.5 - 0.5\xi_2 - \xi_1)} = 8.26 \times 10^{-3}$$

$$K_{X1} = \frac{(\xi_2)(3.38 - 0.5\xi_2)^{1/2}}{(1 - \xi_2)(0.5 - 0.5\xi_2 - \xi_1)^{1/2}} = 0.7$$

Dengan metode simulasi untuk menyelesaikan 2 persamaan tersebut maka didapatkan:

$$\xi_1 = 0.037$$

$$\xi_2 = 0.190$$

Pada kondisi kesetimbangan maka didapatkan:

Senyawa	Fraksi mol Kesetimbangan
N ₂	0.561
O ₂	0.112
CO	0.247
NO	0.058
CO ₂	0.022
Jumlah	1.000

Menghitung Extent (Φ) reaksi yang merupakan fungsi waktu diberikan:

$$\Phi(t) = \frac{n_i(t) - n_i^0}{v_i}$$

$$\Phi_1^{eq} = \xi_1^{eq} = 0.037$$

$$\Phi_2^{eq} = \xi_2^{eq} = 0.190$$

C. LATIHAN SOAL

1. Jelaskan notasi-notasi yang digunakan pada penurunan rumus – penurunan rumus ini.
2. Berikan contoh reaksi yang bukan reaksi kesetimbangan (irreversible) dan reaksi kesetimbangan (reversible).

D. REFERENSI

<https://www.siyavula.com/read/science/grade-12/chemical-equilibrium/08-chemical-equilibrium-01>.

G.B.Shinde, V.S.Sapkal, R.S.Sapkal, Nitin Raut, Transesterification by Reactive Distillation for Synthesis and Characterization of Biodiesel, Feedstocks and Processing Technologies

Ismail Tosun, Chemical reaction equilibrium, in The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria, 2013

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Thermodynamics/Chemical_Energetics/Free_Energy_and_Equilibrium](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Chemical_Energetics/Free_Energy_and_Equilibrium).

PERTEMUAN 3

DASAR REAKSI KIMIA : BATCH DAN CSTR

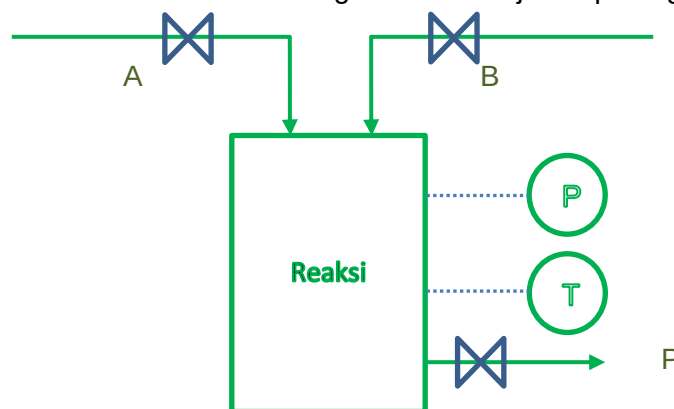
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Pertemuan kedua mahasiswa akan mereview dan memperdalam laju Reaksi Kimia. Laju reaksi kimia pada pertemuan ini melibatkan perhitungan untuk kondisi reaksi yang terdiri lebih dari satu senyawa. Proses dilihat pada operasi yang paling sederhana yaitu pada reactor batch. Beberapa contoh diberikan untuk lebih memudahkan mahasiswa dalam memahami konsep laju reaksi kimia pada proses batch. Pada akhir pembelajaran, mahasiswa mampu memahami laju Reaksi Kimia, perhitungan reaksi dari beberapa senyawa, dan proses pada reactor batch..

B. URAIAN MATERI

Sebagaimana yang telah dijelaskan untuk proses batch:

1. Proses terjadi dalam reactor tersebut dalam waktu tertentu terkonversi menjadi produk sampai tercapai konversi tertentu pada kondisi tertentu, P dan T, sebagaimana rancangan proses.
2. Selama proses berlangsung, tidak ada massa yang masuk atau keluar dari system reactor. Gambaran proses secara umum sebagaimana ditunjukkan pada gambar 2.



Copy gambar 2. Konsep proses batch

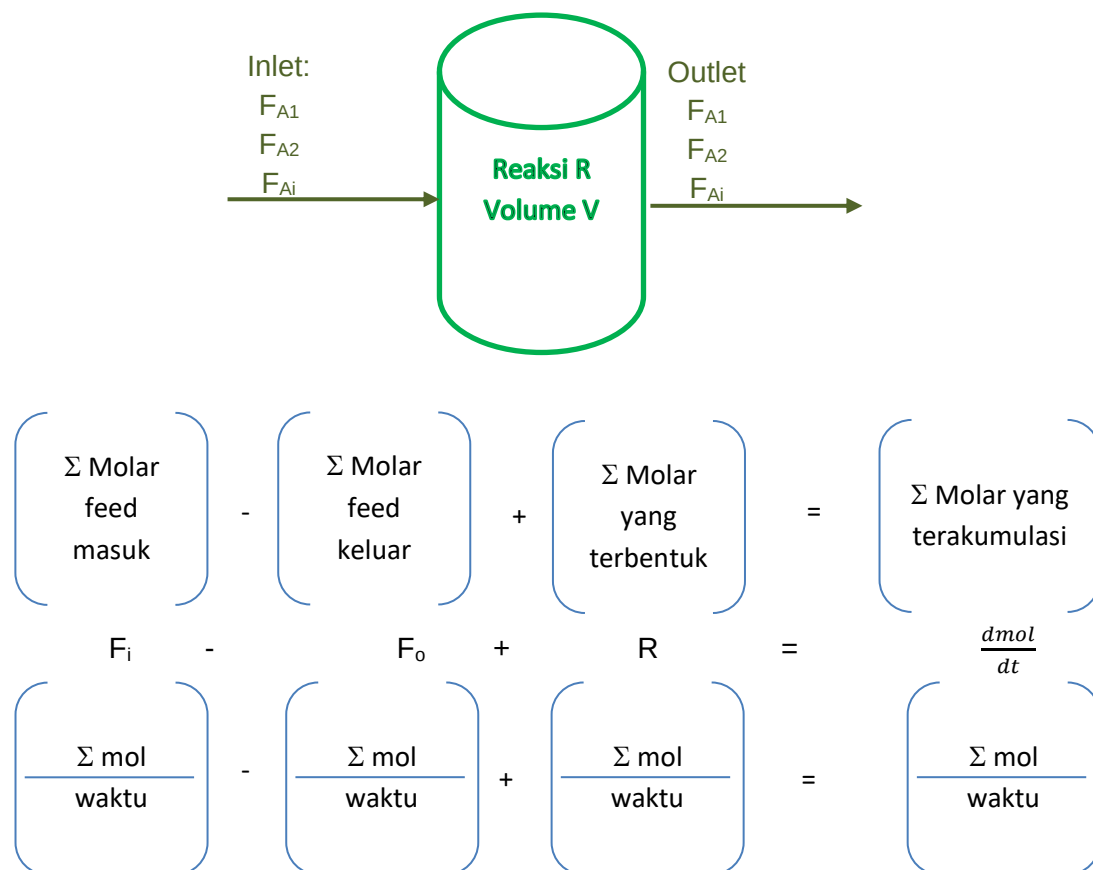
Sebagaimana penyajian ulang gambar 2 pada pertemuan ini, dijelaskan sebagai berikut.

1. Pada proses awal valve untuk memasukan semua reagent, pelarut, reactant maupun bahan pendukung yang lain masuk kedalam reactor dengan system batch. Pada saat ini valve untuk keluaran di tutup.

2. Pengaturan kondisi proses: P dan T. Kondisi pengaturan ini akan mempengaruhi proses termodinamika maupun laju reaksi kimia yang pada ujungnya akan menghasilkan konversi tertentu dari reactant untuk menjadi produk.
3. Proses batch biasanya berlangsung relative lama. Pada akhir proses, valve keluaran akan dibuka. Pada keluaran ini diharapkan jumlah produk sesuai dengan perencanaan, sisa reactant, pelarut, katalis dan produk samping.
4. Pada industry, biasanya keluaran dari reactor ini akan dialirkan ke bagian proses hilir yang bias terdiri dari:
 - a. Proses pemisahan.
 - b. Proses pemurnian.

Neraca mol untuk beberapa senyawa:

Untuk pendekatan pada reaksi kimia, pada umumnya digunakan kesetimbangan mol atau kekekalan mol. Neraca mol membahas perubahan mol untuk setiap senyawa dalam system tertutup. Kekekalan mol ini membahas kendala-kendala pada konservasi mol dari suatu senyawa menjadi senyawa yang lain.



Gambar 9. Neraca masa untuk beberapa senyawa berbasis mol

Kondisi pada proses ini, reaksi yang terjadi didalam reactor sangat bervariasi.

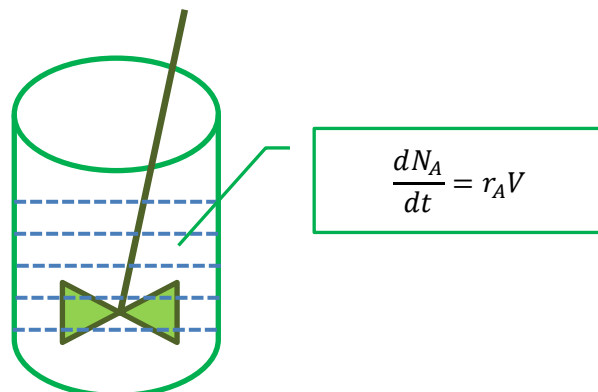
$$R = \sum r_i \Delta V_i$$

Dilakukan dengan pendekatan limit, sehingga persamaan laju reaksi kimia ditulis sebagai berikut:

$$R = \lim_{\Delta V \rightarrow 0, n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n r_i \Delta V_i = \int r_i dV_i$$

$$F_{iA} - F_{oA} + \int r_i dV_i = \frac{dN_A}{dt}$$

Untuk proses batch, homogenisasi sangat diperlukan dalam rangka mendapatkan kecepatan reaksi yang maksimal. Oleh karena itu, biasanya reaktornya dilengkapi dengan system mixer. Pengadukan yang baik diharapkan akan memberikan reaksi yang diharapkan terjadi disemua titik dalam volume kerja di dalam reactor.



Gambar 10. Konsep proses system batch berpengaduk



Gambar 11. Gambar Teknik tanki berpengaduk dan fabrikasinya sertifikat ASME

$$F_{A0} - F_A + \int r_A dV = \frac{dN_A}{dt}$$

Untuk proses batch, maka tidak ada inlet feeding dan outlet produk sehingga volumenya tetap.

$$F_{A0} = F_A = 0$$

Untuk proses pengadukan sempurna, maka

$$\int r_A dV = r_A V$$

Sehingga didapatkan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V$$

$$dt = \frac{dN_A}{r_A V}$$

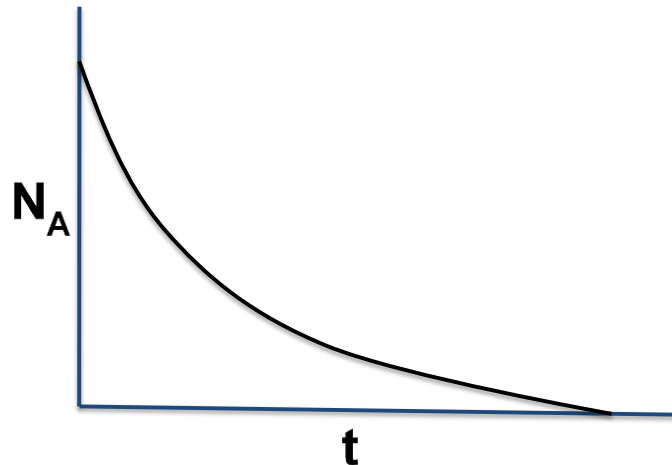
Integrasi persamaan diatas dan penentuan kondisi batas:

$$t=0 \rightarrow N_A = N_{A0}$$

$$t=t \rightarrow N_A = N_A$$

$$dt = \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{-r_A V}$$

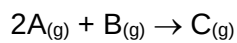
Tanda negative pada r_A menunjukkan terjadinya pengurangan reactant A. Sehingga dari persamaan tersebut didapatkan perhitungan estimasi waktu yang diperlukan untuk berkurangan reaktan A_0 menjadi A adalah selama t. Penggambaran perubahan konsentrasi reactant A dan waktu akan menghasilkan kurva laju reaksi kimia seperti berikut ini:



Gambar 12. Plot laju reaksi kimia pada proses batch.

Berikut ini contoh reaksi pada proses batch:

Diberikan reaksi dari dua senyawa pada fase gas sebagai berikut:



Maka neraca mol adalah

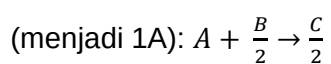
$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

Hukum laju reaksi kimia ideal: $-r_A = kC_A^2C_B$

Analisa stoichiometri dan asumsi kondisi proses dan jumlah senyawa:

1. Untuk fase gas dan isothermal ($T = T_0$)
2. Tidak ada perubahan tekanan ($P = P_0$)
3. $C_{A0} = C_{B0}$ ($\Theta = 1$)
4. $v = v_0 (1 + \epsilon X)$

Untuk mempermudah perhitungan, maka stoichiometri di modifikasi sebagai berikut



Menghitung konsentrasi C_A setiap saat sebagai berikut:

$$C_A = C_{A0} \frac{(1 - X)}{(1 - \epsilon X)}$$

Dimana nilai ϵ didapatkan dari:

$$\varepsilon = Y_{A0}\delta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - 1\right)$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{2}$$

Menghitung v pada saat t :

$$v = v_0\left(1 - \frac{1}{2}X\right)$$

Untuk $\Theta = 1$, maka dilakukan pendekatan $FA0 = FA0 (1-X/2)$:

$$C_B = \frac{F_{A0}}{v}$$

$$C_B = \frac{F_{A0} \left(1 - \frac{X}{2}\right)}{v_0\left(1 - \frac{1}{2}X\right)}$$

$$C_B = C_{A0}$$

Memasukan persamaan yang terakhir pada laju reaksi kimia:

$$-r_A = kC_A^2C_B$$

$$-r_A = kC_{A0}^2\left(1 - \frac{X}{2}\right)^2C_{A0}$$

$$-r_A = kC_{A0}^3 \frac{(1-X)^2}{(1-\varepsilon X)^2}$$

Dimasukan kedalam rumus berikut $V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$, maka didapatkan:

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{kC_{A0}^3 \frac{(1-X)^2}{(1-\varepsilon X)^2}}$$

Untuk k dan C_{A0} konstant, maka

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^3} \int_0^X \frac{(1-\varepsilon X)^2}{(1-X)^2} dX$$

Hasil integral persamaan berikut adalah:

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^3} (2\varepsilon(1+\varepsilon) \ln(1-X) + \varepsilon^2 X + (\varepsilon+1)^2 \frac{X}{1-X})$$

Untuk memperjelas hasil penurunan rumus yang telah dilakukan maka dibuat beberapa nilai parameter secara kuantitatif:

$$F_{A0} = 5 \text{ mol/s},$$

$$C_{A0} = 0.2,$$

$$v = v_0 = 25 \text{ liter/s},$$

$$k = 10 \text{ (liter/mol)}^2 / \text{s},$$

$$\varepsilon = -0.5,$$

$$X = 0.9.$$

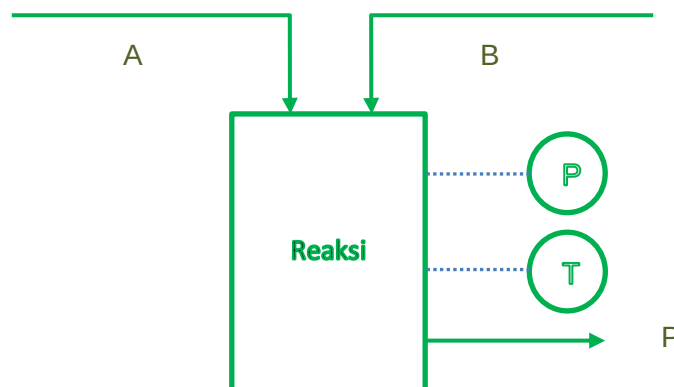
$$V = \frac{5 \frac{\text{mol}}{\text{s}}}{10 \frac{\text{liter}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} * 0.2^3} (2 * 0.5(1 + 0.5) \ln(1 - 0.9) + 0.5^2 0.9 + (0.5 + 1)^2 \frac{0.9}{1 - 0.9})$$

$$V = 227 \text{ liter}$$

Jadi volume kerja reactor batch adalah 227 liter.

Proses yang selanjutnya adalah proses kontinyu. Sebagaimana yang telah dijelaskan pada pertemuan sebelumnya untuk proses kontinyu:

1. Proses terjadi dalam reactor tersebut pada umumnya terjadi terus menerus dengan waktu tinggal tertentu didalam reactor, misalnya CSTR (Continuous Stirrer Tank Reactor), sehingga terkonversi menjadi produk sampai tercapai konversi tertentu pada kondisi tertentu, P dan T, sebagaimana rancangan proses.
2. Selama proses berlangsung, aliran massa yang masuk sama dengan aliran massa keluar dari system reactor. Gambaran proses secara umum sebagaimana ditunjukkan pada gambar 3.

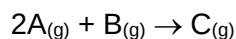


Copy gambar 3. Konsep proses kontinyu

Pada proses kontinyu, bahan baku terus menerus masuk ke dalam reactor dan dalam waktu yang sama juga ada aliran yang dikeluarkan yang bisa terdiri dari produk, produk samping dan sisa reaktan dan bahan lain yang keluar dari system reactor. Jumlah masa yang masuk dan masa yang keluar ini sudah dalam kondisi stabil atau disebut juga sebagai kondisi *steady state*.

Untuk memperdalam pemahaman, maka menggunakan data pada latihan soal sebelumnya, untuk dihitung pada reactor kontinyu. Pada kasus ini yang digunakan adalah CSTR.

Reaksi fase gas pada reactor CSTR dengan model reaksi adalah sebagai berikut:



Pada reactor jenis CSTR ini kondisi operasinya diatur pada suhu konstan, 500K, dengan tekanan yang diatur konstan pada 16,4 atm. Feeding untuk reactant A dan reactant B diatur dengan Molar yang sama A dan B untuk mencapai konversi $X = 0,9$. Diketahui konstanta laju reaksi $k = 10 \text{ Molar}^2/\text{s}$.

Maka neraca mol adalah

$$V = \frac{F_{A0}X}{-r_A}$$

Hukum laju reaksi kimia ideal:

$$-r_A = kC_A^2C_B$$

Analisa stoichiometri dan asumsi kondisi proses dan jumlah senyawa:

1. Untuk fase gas dan isothermal ($T = T_0$)
2. Tidak ada perubahan tekanan ($P = P_0$)
3. $C_A = C_{A0} \frac{1-X}{1-0.5X}$
4. $C_{A0} = \frac{Y_{A0} \cdot P_0}{R \cdot T_0}$
5. $C_{A0} = \frac{0.5 \cdot (16.4 \text{ atm})}{\frac{0.082 \cdot \text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot (500 \text{ K})}$
6. $C_{A0} = 0.2 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} = 0.2 \frac{\text{mol}}{\text{liter}}$
7. $C_{A0} = C_{B0}$

Integrasi kalkulasi:

$$-r_A = kC_A^2C_B = kC_{A0}^3 \frac{(1-X)^2}{(1-\varepsilon X)^2}$$

$$-r_A = 10 \frac{\text{Molar}^2}{s} \cdot 0.2^3 \text{Molar}^3 \frac{(1-X)^2}{(1-0.5X)^2}$$

$$-r_A = 0.08 \frac{\text{Molar}}{s} \frac{(1-X)^2}{(1-\varepsilon X)^2}$$

Evaluasi kuantitatif, memasukkan bilang riil ke persamaan matematika.

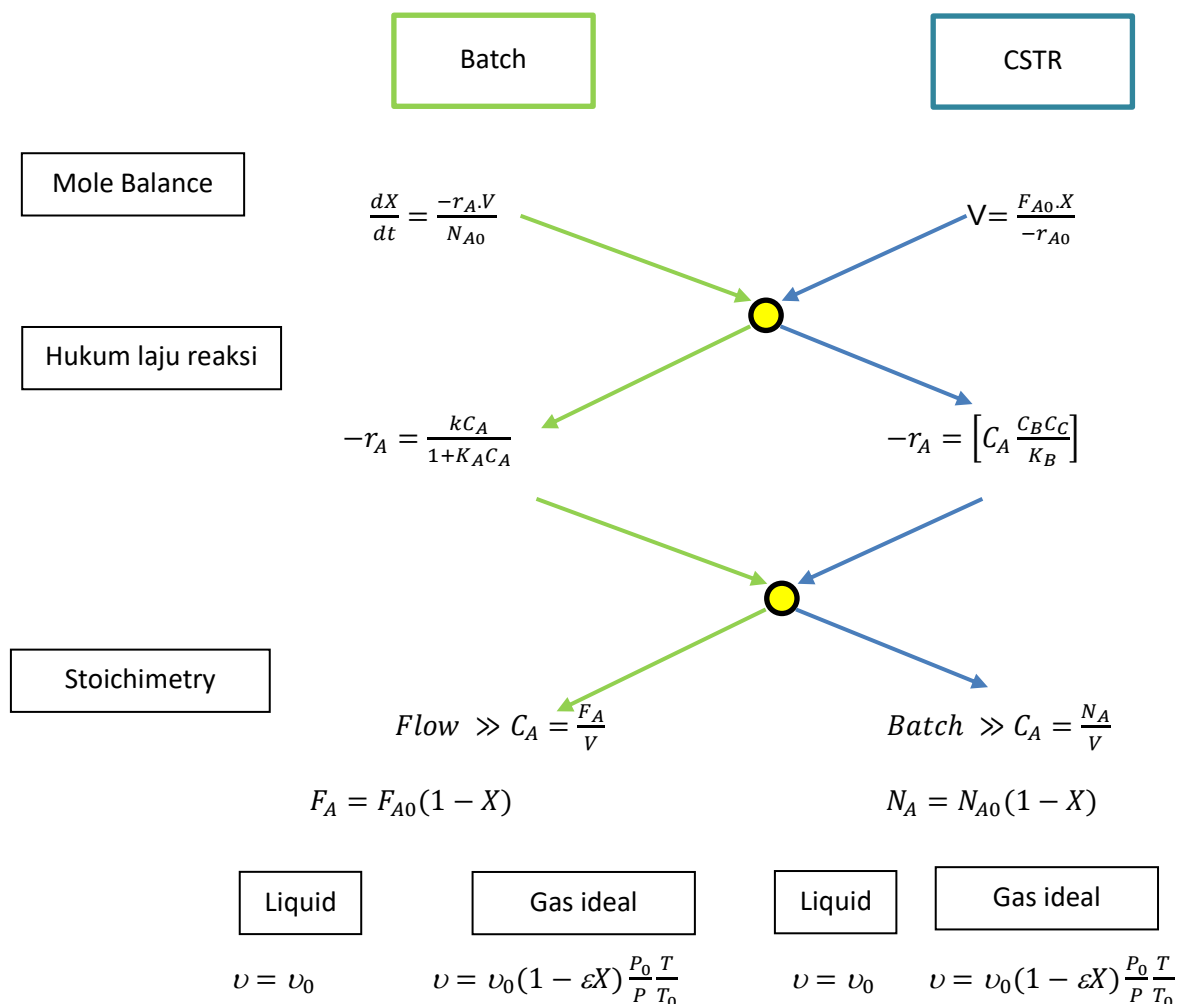
$$V = \frac{F_{A0}X}{-r_A}$$

$$V = \left(\frac{5 \frac{\text{mol}}{s} \cdot (0.9) \cdot (1 - 0.5 \cdot (0.9))^2}{0.08 \frac{\text{Molar}}{s} \cdot (1 - (0.9))^2} \right)$$

$$V = 1701 \text{ liter}$$

Summary

Dari kedua penjelasan neraca mol pada reactor dengan proses batch dan proses kontinyu, maka penurunan rumus-rumus yang digunakan adalah sebagai berikut:



C. LATIHAN SOAL

1. Membuat perbandingan konsep dan langkah-langkah perhitungan untuk proses batch dan proses kontinyu menggunakan CSTR.
2. Mengapa pada CSTR diperlukan volume yang jauh lebih besar.

D. REFERENSI

<https://www.siyavula.com/read/science/grade-12/chemical-equilibrium/08-chemical-equilibrium-01>.

G.B.Shinde, V.S.Sapkal, R.S.Sapkal, Nitin Raut, Transesterification by Reactive Distillation for Synthesis and Characterization of Biodiesel, Feedstocks and Processing Technologies

Ismail Tosun, Chemical reaction equilibrium, in The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria, 2013

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Thermodynamics/Chemical_Energetics/Free_Energy_and_Equilibrium](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Chemical_Energetics/Free_Energy_and_Equilibrium).

PERTEMUAN 4

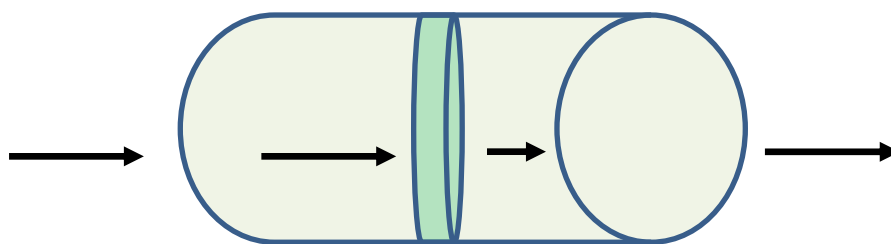
DASAR REAKSI KIMIA : PFR

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Pada pertemuan ini, mahasiswa akan mereview dan menganalisa antara reactor batch dan PFR. Laju reaksi kimia pada pertemuan ini melibatkan perhitungan untuk kondisi reaksi yang terdiri lebih dari satu senyawa. Proses tetap akan dilihat pada operasi yang paling sederhana yaitu pada reactor batch sebagai perbandingan. Beberapa contoh diberikan untuk lebih memudahkan mahasiswa dalam memahami konsep laju reaksi kimia pada proses batch. Pada akhir pembelajaran, mahasiswa mampu memahami laju Reaksi Kimia, perhitungan reaksi dari beberapa senyawa, dan proses di reactor PFR.

B. URAIAN MATERI

Plug Flow Reaktor (PFR) atau Continuous Tubular Reactor adalah model yang digunakan untuk menggambarkan reaksi kimia dalam sistem geometri silinder yang kontinyu dan mengalir. Model PFR ini sering digunakan untuk memprediksi perilaku reaktor dengan reaksi kimia didalamnya dari desain tersebut, sehingga variabel reaktor utama, seperti dimensi reaktor, dapat diperkirakan.

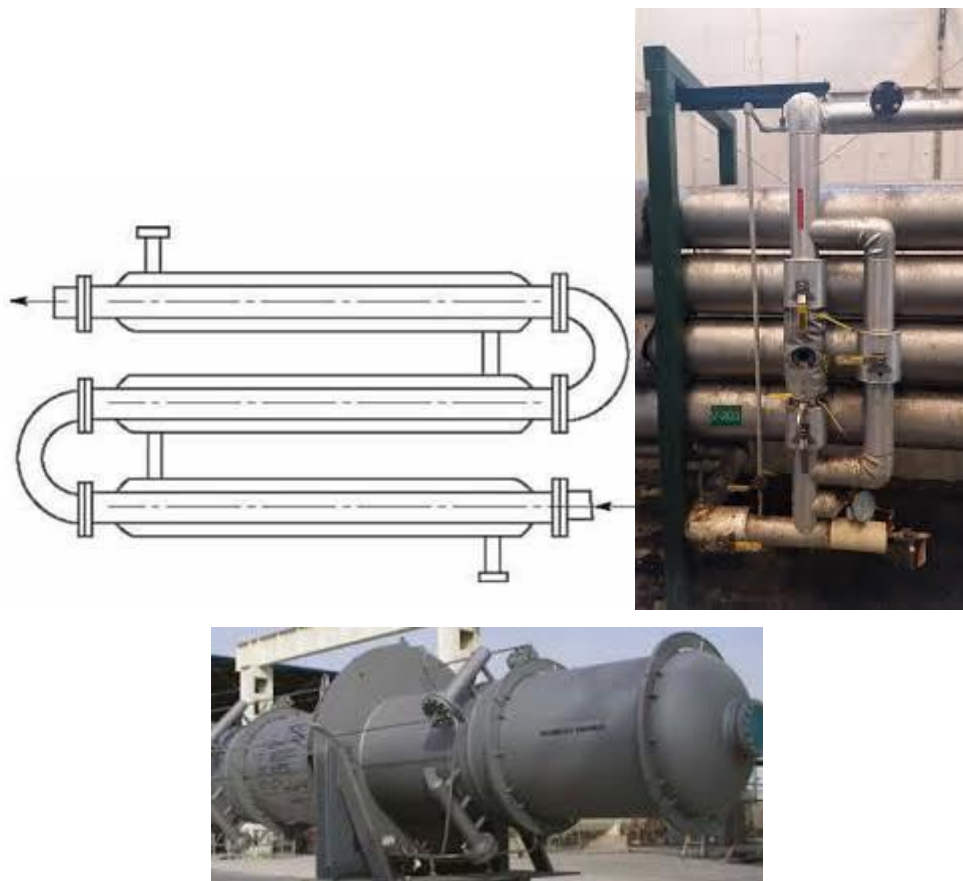


Gambar 13. Konsep aliran pada reaktor pipa tubular

Fluida yang mengalir melalui PFR ini dapat digambarkan dengan model sebagai fluida yang mengalir melalui reaktor sebagai serangkaian potongan kecil Δx dari bentuk fluida yang mengikuti bentuk wadah pipa tubular yang koheren yang sangat tipis, digambarkan sebagai potongan dengan warna lebih gelap pada gambar 11 diatas. Dalam aliran tersebut diasumsikan setiap bagian mempunyai dengan komposisi yang homogen, bergerak dalam arah aksial reaktor, dengan masing-masing sumbat memiliki komposisi yang berbeda dari yang sebelumnya. dan setelah itu. Asumsi lainnya adalah bahwa ketika potongan aliran mengalir melalui PFR, fluida dianggap telah terjadi mixing yang sempurna dalam arah radial tetapi tidak dalam

arah aksial (maju atau mundur). Setiap potongan fluida mempunyai volume diferensial dianggap sebagai entitas yang terpisah, secara efektif reaktor tangki berpengaduk kontinu yang sangat kecil, terbatas pada volume nol. Ketika mengalir turun PFR tubular, waktu tinggal (τ) dari plug adalah fungsi dari posisinya di reaktor. Dalam PFR yang ideal, distribusi waktu tinggal merupakan fungsi Dirac delta (δ) dengan nilai yang sama dengan τ .

[Dirac delta (δ): merupakan fungsi umum atau distribusi yang diperkenalkan oleh fisikawan Paul Dirac].



Gambar 14. Gambar Teknik PFR dan konstruksi dilapangan.

Pada PFR pada umumnya penurunan rumus yang akan digunakan adalah sebagaimana model matematika pada proses batch yaitu persamaan diferensial biasa. Penurunan solusi yang dapat dihitung dengan memberikan kondisi batas – kondisi batas yang diperlukan atau diatur.

Penerapan model PFR ini sangat luas. Model aplikasi ini bias diterapkan untuk berbagai kondisi bahan baku: berupa cairan, gas, dan sludge. Beberapa hal yang perlu dipertimbangkan disini adalah efek dari proses

1. aliran turbulen
2. difusi aksial

kedua kondisi tersebut bias mengakibatkan kesulitan dalam mixing (pencampuran). Tingkat pencampuran untuk arah aksial dalam suatu reactor akan dianggap sempurna pada PFR dengan ukuran kecil. Model PFR dengan ukuran yang relative kecil ini harus diuji sehingga didapatkan Batasan ukuran PFR dimana skalanya masih mentoleransi efek arah aksial terhadap pencampuran sehingga dapat diabaikan.

Penggambaran system model PFR disederhanakan sedemikian rupa untuk bisa diterima. Beberapa asumsi utama untuk menyederhanakan masalah membuat model PFR ini adalah:

1. Aliran plug flow itu sendiri.
2. Sudah dalam kondisi stabil (steady state).
3. Asumsi untuk density (ρ)
 - a. Dianggap konstan untuk beberapa jenis cairan.
 - b. Toleransi kesalahan 20% untuk polimerisasi;
 - c. Untuk phase gas hanya berlaku jika tidak ada penurunan tekanan
 - d. Mengikuti kaidah neraca mol (kekalan mol).
 - e. Tidak ada perubahan suhu yang dianggap cukup besar.
4. Reaksi tunggal terjadi dalam sebagian besar cairan (homogen).

Dengan beberapa diatas, pemberlakuan asumsi itu tidak harus diterapkan semua, disesuaikan dengan kondisi proses yang ada. Yang perlu diperhatikan adalah bahwa penghapusan asumsi ini, atau mengambil factor tersebut sebagai salah satu penentu proses reaksi dalam PFR, maka akan meningkatkan kompleksitas masalah. Model PFR dapat digunakan untuk memodelkan beberapa reaksi serta reaksi yang melibatkan perubahan suhu, tekanan dan kepadatan aliran. Meskipun komplikasi-komplikasi ini diabaikan dalam hal-hal berikut, mereka seringkali relevan dengan proses industri.

Penggunaan rumus-rumus

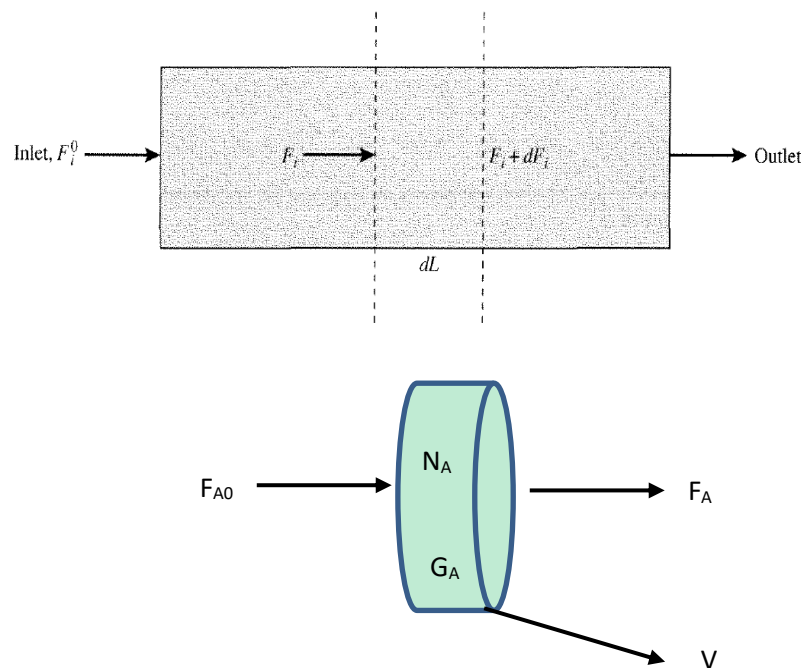
Pada reaksi dalam reactor PFR perlu mempertimbangkan beberapa kaidah:

1. Kekekalan masa atau *mass balance*.

Untuk reaksi kimia, perhitungan mass balance tersebut dilakukan sebagai *mole balance*. Untuk semua bahan, bahan baku maupun produk berlaku:

[Senyawa masuk] – [Senyawa keluar] + [dihasilkan dalam proses] = [terakumulasi]

$$F_{A0} - F_A + \int_0^V r_A dV = \frac{dN_A}{dt}$$



Gambar 15. Deskripsi Neraca mol pada PFR.

Notasi G_A merupakan hasil perubahan penambahan atau pengurangan karena reaksi kimia didalam system yang diamati. Oleh karena itu, formulasi G_A adalah sebagai berikut:

$$G_A = \int_0^V r_A dV$$

Pada kondisi steady state, atau kondisi dimana dalam proses kontinyu, konsentrasi pada setiap senyawa sudah stabil atau mencapai kesetimbangan. Kondisi ini ditunjukkan sebagai:

$$\frac{N_A}{d_t} = 0$$

Untuk mendapatkan reaksi yang terjadi, maka perlu dipelajari dimensi pada setiap simbol formulasi ini:

Tabel 1. Dimensi pada Symbol formulasi

Symbol	Unit
F_A	mol/liter/jam
V	Liter
r_A	mol/jam
X	-

Berdasarkan dimensi diatas, maka bisa didapatkan penurunan rumus berikut:

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A$$

Sedangkan konversi perubahan senyawa A, direpresentasikan dengan symbol X, khususnya untuk reaksi tunggal atau reaksi yang hanya melibatkan perubahan 1 senyawa dimana yang terkonversi adalah sebagai berikut:

$$X = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}$$

Pada industry kimia penentuan volume kerja suatu reactor adalah sangat penting. Untuk proses yang ada dalam PFR, volume tersebut bias di-estimasi melalui penurunan rumus diatas:

$$\int_0^V dV = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

F_{A0} merupakan nilai awal dari input, oleh karena itu sudah diketahui dan tidak berubah. Sehingga nilai F_{A0} merupakan konstan dan dikeluarkan dari area integral.

Contoh kasus pada PFR.

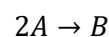
- a. Pada proses yang terjadi di PFR dengan fase gas reaktan A diketahui berubah menjadi produk B dengan perbandingan molar 2A menjadi 1B. Reaksi pada PFR diasumsikan hanya reaksi tunggal dengan feeding reaktan tunggal A. Feeding reaktan yang masuk adalah 0.2 mol/dm^3 dengan debit 25 liter/detik. Kondisi operasi pada PFR diketahui pada tekanan 8.2 atm dan temperature 500 K. Diketahui tetapan konstanta k adalah 10 /Molar-detik.

- 1) Tentukan volume reactor yang diperlukan.
- 2) Waktu tinggal apabila direncanakan pada konversi 90%.

Jawaban:

Diketahui:

- 1) Reaksi yang terjadi pada PFR:



- 2) Kondisi operasi

$$P_0 = 8.2 \text{ atm}$$

$$T = 500 \text{ K}$$

- 3) $C_{A0} = 0.2 \text{ M}$

- 4) $v_0 = 25 \text{ Lt/ detik}$

- 5) $k = 10 \text{ /M-detik}$

Langkah 1: mendefinisikan rumus-rumus yang digunakan.

- 1) Neraca mol:

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

- 2) Hukum laju reaksi gas ideal order 2:

$$-r_A = kC_A^2$$

- 3) Stoichimetri untuk fase gas : $T = T_0$ dan $P = P_0$

- 4) ε ditentukan melalui konstanta reaksi stoichiometri $= \frac{1}{2}$

$$\varepsilon = 1.0 \left(\frac{1}{2} - 1 \right) = -0.5$$

$$5) C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}(1-X)}{v_0(1-\varepsilon X)}$$

$$C_A = C_{A0} \frac{(1-X)}{(1-\varepsilon X)}$$

$$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{A0}(\frac{1}{2}X)}{v_0(1-\varepsilon X)}$$

$$C_B = \frac{C_{A0}X}{2(1-\varepsilon X)}$$

6) Menggabungkan rumus-rumus sehingga mendapatkan:

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2} \int_0^X \frac{(1 - 0.5X)^2}{(1 - X)^2} dX$$

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2} \left[2\varepsilon(1 + \varepsilon) \ln(1 - X) + \varepsilon^2 X + \frac{(1 + \varepsilon)^2 X}{1 - X} \right]$$

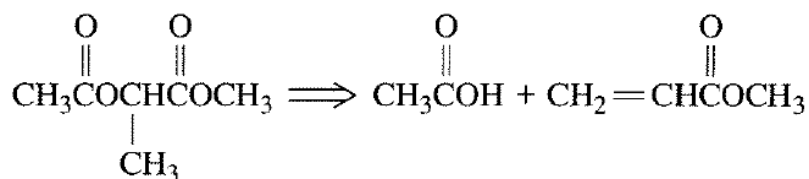
7) Untuk $X = 0.9$ maka $V = 45.3$ lt.

8) Residen time (waktu tinggal)

$$\tau = \frac{V}{v_0}$$

$$\frac{45.3 \text{ liter}}{25 \frac{\text{liter}}{\text{detik}}} = 1.81 \text{ detik}$$

b. Suatu PFR dioperasikan secara otomatis pada 773 K. Reaksi yang terjadi dalam PFR adalah berikut ini:



methylacetoxypionate

Asam asetat

Metil acrilat

Pada PFR tersebut, umpan reaktan, methylacetoxypionate, murni dialirkan masuk pada 5 atm dan pada laju aliran 0,193 ft³/s. Hitunglah berapa panjang pipa yang mempunyai luas penampang 0,0388 ft² yang diperlukan agar konversi reaksi bisa mencapai konversi 90%?

Diketahui $k = 7.8 \times 10^9 \exp[-19200/T]$ /detik

Jawaban:

Analogkan rumus berikut :

$$K_a = \exp \left[\frac{-\Delta G^0}{R_g T} \right]$$

Untuk feeding : $F_A = F_A^0(1 - f_A) = C_A v$

$$F_A^0 \frac{df_A}{dV_R} = (-v_A)r$$

$$\int \frac{F_A^0}{(-v_A)r} df_A = \int dV_R$$

$$\frac{F_A^0}{v^0} \int \frac{1}{(-v_A)r} df_A = \frac{V_R}{v^0}$$

$$C_A^0 \int \frac{1}{(-v_A)r} df_A = \frac{V_R}{v^0} = \tau$$

Untuk reaksi fase gas, maka pengaruh perubahan mol terhadap reaksi adalah sebagai berikut:

$$\varepsilon_A = \frac{2 - 1}{|-1|} = 1$$

$$\tau = C_A^0 \int_0^{0.9} \frac{1}{(-v_A)r} df_A$$

Nilai $(-v_A)r$ dianggap konstan:

$$(-v_A)r = kC_A = k \frac{n_A}{V} = k \frac{n_A^0(1 - f_A)}{V^0(1 + \varepsilon_A f_A)}$$

$$(-v_A)r = kC_A^0 \frac{(1 - f_A)}{(1 + f_A)}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \int_0^{0.9} \frac{(1 + f_A)}{(1 - f_A)} df_A$$

$$k\tau = -2 \ln(1 - f_A) - f_A$$

Pada suhu 773 K, maka $k = 7.8 \times 10^9 \exp[-19200/773]$ /detik

$k = 0.124$ /detik

Maka untuk menghasilkan konversi 0.9, $f_A = 0.9$ didapatkan residence time nya

$$\tau = 29.9 \text{ detik}$$

Pada kondisi khusus, dimana perubahan mol dengan reaksi diabaikan, $\varepsilon_A = 0$, maka akan dihasilkan $\tau = 18.6 \text{ detik}$.

Perbedaan nilai τ menunjukan ketika perubahan mol diperhitungkan dalam reaksi maka terjadi perubahan yang significant. Karena reaksi pada fase gas akan mengembang (volume bertambah besar) dengan meningkatnya tingkat reaksi dan kecepatan yang melaluinya tubular PFR. Oleh karena itu, τ juga harus ditingkatkan untuk memungkinkan konversi yang ditentukan. Volume dan panjang tabung reaktor dapat dihitung sebagai:

$$V_R = \tau v^0$$

$$V_R = 29.9 \times 0.193 = 5.78 \text{ cuft}$$

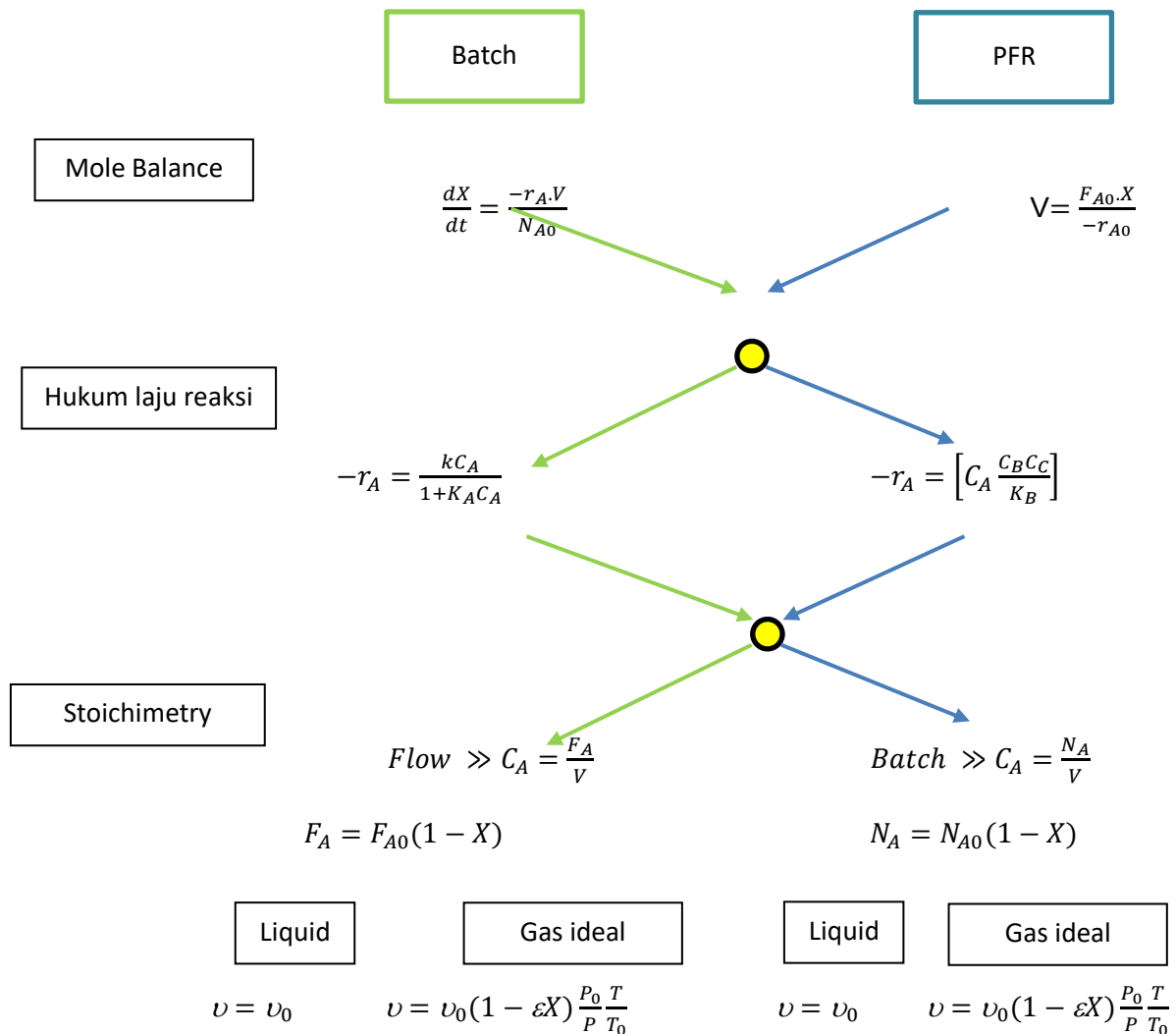
Panjang PFR

$$L = \frac{V_R}{A_C}$$

$$L = \frac{5.78}{0.0388} = 149 \text{ ft}$$

Summary

Dari kedua penjelasan neraca mol pada reactor dengan proses batch dan PFR kontinyu, maka penurunan rumus-rumus yang digunakan adalah sebagai berikut:



C. LATIHAN SOAL

1. Membuat perbandingan konsep dan langkah-langkah perhitungan untuk proses batch dan proses dalam PFR.
2. Estimasi volume yang diperlukan untuk alat CSTR dan PFR, lebih besar mana? Jelaskan alasannya.

D. REFERENSI

Schmidt, Lanny D. (1998). *The Engineering of Chemical Reactions*. New York: Oxford University Press. ISBN 978-0-19-510588-9.

C. G. Hill, *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. Wiley, 1977, pp. 266-267

PERTEMUAN 5

REAKTOR DAN LAJU REAKSI

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Pertemuan ke-5 akan mereview dan menganalisa beberapa jenis reactor yang telah disampaikan, penurunan rumus dan latihan-latihan. Berdasarkan aplikasi tersebut, mahasiswa akan mendapatkan pembelajaran berkaitan dengan konsep reactor dan perbandingan-perbandingan reactor, dan arah pemanfaatannya yang sesuai khususnya di industry kimia. Beberapa contoh diberikan untuk lebih memudahkan mahasiswa dalam memahami konsep reactor dan laju reaksi kimia. Akhir pembelejarana mahasiswa mampu membandingkan dari proses batch dan PFR.

B. URAIAN MATERI

Reaktor kimia adalah system tertutup tempat dimana terjadinya reaksi kimia dan berlangsung selama waktu tertentu. Reaktor kimia secara umum dipahami sebagai bejana dimana suatu proses terjadi didalamnya yang digunakan untuk melakukan reaksi kimia, yang merupakan salah satu unit operasi klasik dalam analisis proses kimia. Desain reaktor kimia berkaitan dengan berbagai aspek teknik kimia. Oleh karena itu, tahap yang harus dilakukan adalah merancang reaktor untuk mengoptimalkan suatu proses dalam menghasilkan produk tertentu. Desainer harus bisa memastikan reaksi apa saja yang berlangsung dengan efisiensi tertinggi terhadap produk keluaran yang diinginkan, menghasilkan hasil produk tertinggi sambil memerlukan jumlah uang paling sedikit untuk membeli dan beroperasi. Biaya operasi normal termasuk input energi, penghilangan energi, biaya bahan baku, tenaga kerja, dll. Perubahan energi dapat datang dalam bentuk pemanasan atau pendinginan, pemompaan untuk meningkatkan tekanan, kehilangan tekanan gesekan atau agitasi.



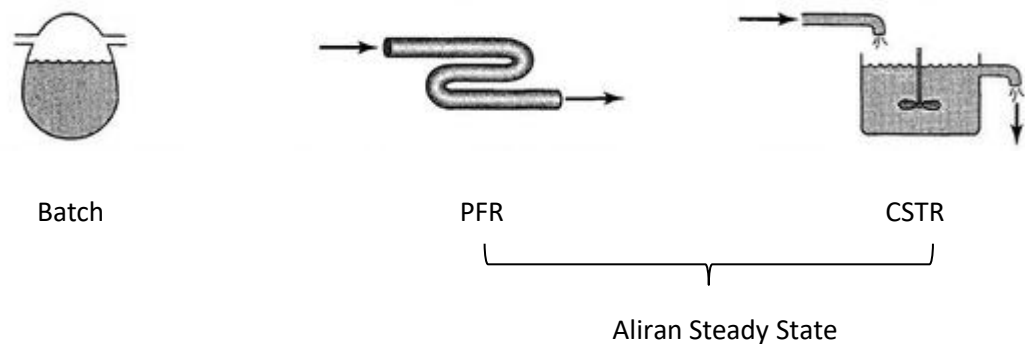
Gambar 16. Reaktor secara umum.

Dengan kata lain, batas-batas di mana reaksi kimia terjadi disebut reaktor. Reaktor dapat berupa reaktor kimia dalam pengertian tradisional atau entitas lain, misalnya, alat pengendapan uap kimia untuk membuat chip komputer. Pembahasan reaktor dibatasi pada topik untuk penentuan laju reaksi. Topik yang juga penting disini adalah berkaitan dengan masalah yang menggambarkan secara matematis dan memprediksi perilaku reaktor.

Teoritis reaktor sebagaimana disampaikan, merupakan penyederhaan dari reaktor yang ada di lapangan. Kondisi reaktor di lapangan biasanya mempunyai perbedaan berdasarkan penyederhanaan yang digunakan pada teoritis reaktor atau reaktor ideal. Hal ini khususnya berkaitan dengan laju reaksi kimia yang merupakan kegiatan utama yang ada dalam reaktor tersebut. Ada reaktor yang bukan sebagai sistem tertutup terhadap suhu, tekanan, dan komposisi senyawa yang terlibat dalam reaktor. Kondisi ideal ini tidak mungkin bisa terjadi di lapangan, karena asumsi kondisi ideal tersebut tidak dapat dipenuhi bahkan dalam reaktor eksperimental yang dirancang untuk pengukuran laju reaksi. Lebih dari itu, fakta menunjukkan bahwa laju reaksi tidak dapat diukur secara langsung dalam sistem tertutup. Dalam sistem tertutup, komposisi sistem bervariasi dengan waktu dan laju kemudian disimpulkan atau dihitung dari pengukuran ini. Oleh karena itu, perihal reaktor dilihat seberapa jauh perbedaan reaktor teoritis dan kondisi ideal dengan yang ada di lapangan, dapat digunakan untuk membentuk dasar mengklasifikasikan dan mendefinisikan kondisi ideal yang diinginkan untuk pengukuran laju reaksi yang tepat:

1. **Mass Balance.** Apakah sistem neraca massa memperhitungkan perpindahan dari system ke lingkungan?
 - a. Tidak berarti dikategorikan system reaktor BATCH.
 - b. Ya, berarti diklasifikasikan system reaktor KONTINYU.
2. **Heat Balance.** Apakah system neraca panas perpindahan dari system ke lingkungan atau sebaliknya.
 - a. Tidak ada pertukaran panas: reaktor adiabatik.
 - b. Ya, ada pertukaran panas
 - c. Kontak termal dijaga pada suhu constant: reaktor isothermal.
3. **Mekanik:** tekanan dan volume. Apakah reaktor pada tekanan konstan atau volume konstan?
4. **Residence time:** Apakah waktu tinggal dalam reaktor untuk setiap elemen volume fluida adalah sama?
 - a. Tidak sama: Distribusi waktu tinggal.

- b. Distribusi eksponensial: kebalikan dari waktu tinggal yang unik.
5. Reaktor Fix Volume: Apakah itu ada perubahan yang merupakan fungsi waktu?
- a. Tidak: beroperasi pada kondisi keadaan stasioner.
- b. Ada perubahan fungsi waktu: reaktor beroperasi dalam kondisi yang belum stabil / temporary / belum selesai. Contoh non-pasif dari situasi transien dirancang dengan tujuan untuk mengamati bagaimana sistem reaktif secara kimiawi mencapai kesetimbangan kembali dari ke keadaan kesetimbangan setelah mengalami gangguan kecil, *equilibrium relaxes*. Percobaan untuk mengetahui kesetimbanganrelaksasi ini penting untuk memberikan informasi **perilaku kinetik** yang informatif.



Gambar 17. Reaktor Teoritis.

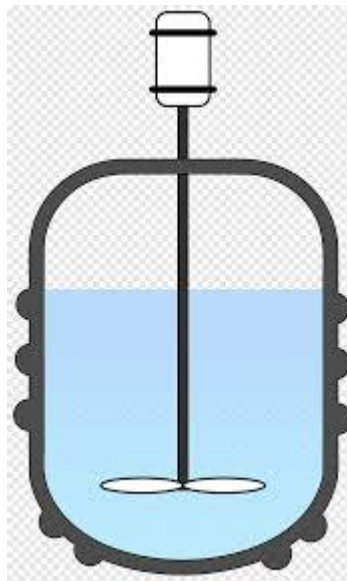


Gambar 18. Reaktor di Plant: (a) bio-reaktor, (b) reaktor.

Tabel 2. Batasan Kondisi Reaktor

Kondisi operasi	Status Kondisi	
Exchange of mass	Batch	Flow
Exchange of heat	Isothermal	Adiabatic
Mechanical variables	Constant volume	Constant pressure
Residence time	Unique	Exponential distribution
Space-time behavior	Transient	Stationary

Reaktor Batch



Gambar 19. Reaktor Batch.

Berdasarkan gambaran reaktor batch ideal yang diilustrasikan pada Gambar 19, dengan adanya pengaduk maka diasumsikan:

Pengadukan sempurna = isi reaktor dicampur sempurna,

Dengan demikian neraca masa dalam reaktor di formulasikan sebagai berikut::

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 + 0 + v_i r V$$

Akumulasi = input + output + hasil reaksi

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i r V$$

Pada $t = 0$ maka $n_i = n_i^0$

Keseimbangan massa atau neraca massa ini, untuk penulisan konversi fraksional, :

$$n_i^0 \frac{dn_i}{dt} = -(v_i r) V_i^0 (1 + \varepsilon_i f_i)$$

Dimana pada saat $t=0$ maka $f_i = f_i^0$

Pada volume yang masih belum constan maka $|\varepsilon_i| > 0$

Untuk estimasi volume reactor batch:

$$\begin{aligned} r_i &= \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \\ r_i &= \frac{1}{V} \frac{d(C_i V)}{dt} \\ r_i &= \frac{1}{V} \left[V \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{dV}{dt} \right] \\ r_i &= \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} \end{aligned}$$

Dari persamaan diatas seolah-olah terjadi perubahan volume terhadap waktu. Oleh karena itu, untuk mengakomodirnya, maka menggunakan perubahan fraksi dalam volume atau factor ekspansi (ε_A);

$$\varepsilon_A = \frac{\text{perubahan total jumlah mol ketika sudah selesai}}{\text{total mol yang dimasukkan}}$$

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}}$$

$$\varepsilon_A = \frac{V - V_0}{V_0 X_A}$$

Faktor ekspansi bisa didapatkan jika diketahui volume awal dan volume fraksi X. Sama halnya fraksi X bisa didapatkan dari factor ekspansi.

$$\frac{V}{V_0} = \frac{N_\tau}{N_{\tau 0}}$$

$$\frac{N_\tau}{N_{\tau 0}} = 1 + \frac{N_{A0}}{N_{\tau 0}} \delta X_A$$

$$\frac{N_\tau}{N_{\tau 0}} = 1 + \delta Y_{A0} X_A$$

$$\frac{N_{\tau}}{N_{\tau 0}} = 1 + \varepsilon_A X_A$$

Dimana

$$\varepsilon_A = \delta Y_{A0}$$

$$\delta = \frac{r}{a} + \frac{s}{a} + \frac{b}{a}$$

Contoh:

1. Diketahui reaksi $A \rightarrow 3R$, dengan kondisi awal yang ada dalam reactor adalah hanya reaktan A.

Untuk murni reaktan A maka $y_{A0} = 1$

Dari stoichimetri maka didapatkan

$$\delta = \frac{3}{1} - 1$$

$$\delta = 2$$

Sehingga $\varepsilon_A = \frac{3-1}{1} = 2$

Apabila diketahui inert untuk $y_{A0} = 0.5$ dan $\delta = 2$

Produk adalah $3R + 1 \text{ inert} = 4$ dan reaktan (termasuk inert) menjadi 2

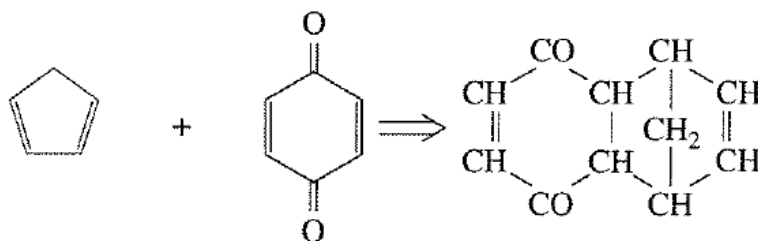
$$\varepsilon_A = \frac{4 - 2}{2} = 1$$

Oleh karena itu

$$\varepsilon_A = 0.5 (3 - 1) = 1$$

2. Pada reaksi ikatan karbon-karbon seperti reaksi Diels-Alder, reaksi untuk 2 senyawa berikut ditunjukkan di bawah ini:

Cyclopentadiene + Benzoquinone $\rightarrow$ tricycle [6,2,1,0]-undec-4,9 diene 3,6-dione



Untuk reaksi yang dilakukan dalam reaktor batch isothermal dengan mixing sempurna, tentukan waktu yang diperlukan untuk mencapai reaktan mencapai konversi 95%.

Diketahui:

$$k = 9.92 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol \cdot detik}$$

Cyclopentadine (A) = 100 mol / m³.

Benzoquinone (B) = 80 mol / m³.

Jawaban:

Dikondisikan reaktan yang dalam jumlah terbatas adalah benzoquinon. Reaksi terjadi pada fase cair-encer, sehingga perubahan densitas dapat diabaikan. Laju reaksi kimia adalah orde dua berdasarkan unit yang disediakan untuk konstanta laju reaksi.

$$(v_B r) = -k(C_B^0)^2(1 - f_B)(\bar{M} - f_B)$$

$$\bar{M} = \frac{C_A^0}{C_B^0}$$

Neraca massa untuk reactor batch – isothermal:

$$\frac{dn_B}{dt} = v_B r V$$

Pada saat t=0, maka $f_B = 0$,

$$t = \int_0^{f_B} \frac{d\gamma}{k C_B^0 (1 - \gamma)(\bar{M} - \gamma)}$$

Catatan:

γ merupakan variable integral. Sehingga hasil integral nya adalah sebagai berikut:

$$t = \frac{\ln \left[\left(\frac{\bar{M} - f_B}{1 - f_B} \right) \frac{1}{\bar{M}} \right]}{k C_B^0 (\bar{M} - 1)}$$

Hasil perhitungan:

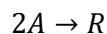
Dengan data diatas maka didapatkan $t = 7,9 \times 10^3$ s atau 2,2 jam untuk mencapai konversi benzoquinon sebesar 95%. Dari perhitungan ini, tergambar cara atau

prosedur umum yang digunakan untuk memecahkan masalah pada reactor batch-isothermal dengan langkah sebagai berikut:

- a. Menuliskan persamaan reaksi kimia stoichiometri dan laju reaksinya.
- b. Menurunkan rumus untuk reaksi kesetimbangan.
- c. Menyesuaikan ekspresi laju reaksi kimia ke dalam keseimbangan senyawa atau molekul dan memecahkannya dalam persamaan matematisnya.

C. LATIHAN SOAL

Untuk mengetahui seberapa jauh memahami reaksi dasar ini, penting dilakukan untuk merancang atau design reactor batch. Reaktor untuk proses batch dengan reaksi didalamnya adalah:



Perancangan dilakukan untuk memproduksi 3 ton per hari produk R. R merupakan suatu produk yang mempunyai berat molekul (BM) 120. Adapun reaktan A mempunyai densitas 0.8 kg/liter. Dalam rancangan ini, konversi yang terjadi adalah 75%. Prosedur proses batch ini adalah sebagai berikut:

1. Waktu pengisian ke dalam reactor memerlukan waktu 30 menit.
2. Waktu untuk menguras produk dari reactor dan untuk membersihkan adalah 45 menit.
3. Waktu reaksi batch dengan konversi yang direncanakan adalah 4 jam 45 menit.
4. Volume kerja reactor total untuk reactor berpengaduk adalah 70% dari total volume.

Bagaimanakah logika penggunaan rumus berikut untuk mendesign sebuah batch reactor:

$$-r_A = \frac{(-1) dN_A}{V dt} = \frac{N_{A0} dX_A}{V dt}$$

D. REFERENSI

- Pereira, Carmo J.; Leib, Tiberiu M. (2008). "Section 19, Reactors". Perry's Chemical Engineer's Handbook (8th ed.). New York: McGraw-Hill. p. 4. ISBN 9780071542265.
- Prud'homme, Roger (2010). Flows of Reactive Fluids. Springer Science and Business Media. p. 109. ISBN 9780817646592.
- Schmidt, Lanny D. (1998). The Engineering of Chemical Reactions. New York: Oxford University Press. ISBN 0195105885.
- Levenspiel, Octave (1993). The Chemical Reactor Omnibook. Oregon St Univ Bookstores. ISBN 0882461605.
- Suresh, S.; Sundaramoorthy, S. (2014). Green Chemical Engineering: An Introduction to Catalysis, Kinetics, and Chemical Processes. CRC Press. p. 67. ISBN 9781466558854.
- M. Boudart, *Kinetics of Chemical Processes*, Butterworth & Heinemann, 1991, p. 13.
- C. Hill, *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*, Wiley, 1977, p. 259

PERTEMUAN 6

DASAR REAKSI TEKNIK KIMIA

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Dasar reaksi Teknik Kimia akan diperdalam pada pertemuan ke 6 ini. Pada dasar reaksi ini akan membahas juga secara mendalam berkaitan dengan Hukum Arrhenius yang biasanya diterapkan pada laju reaksi konstan. Hal yang sangat penting lainnya akan dijelaskan pendahuluan berkaitan dengan Teori untuk Kondisi Transisi. Pemahaman mahasiswa berkaitan dengan konsep dan latihan yang diberikan merupakan pengetahuan yang spesifik yang membedakan dengan konsep dasar dengan jurusan Teknik lainnya di Fakultas Teknik, Universitas Pamulang. Akhir pembelajaran, Mahasiswa mampu memahami hukum Arrhenius pada laju reaksi konstan, teori untuk Kondisi Transisi.

B. URAIAN MATERI

Sebagaimana pembahasan sebelumnya, pada pertemuan ini disampaikan pendalaman dasar keilmuan Teknik Kimia yang sangat diperlukan oleh engineer Teknik kimia. Pemahaman reaksi elementer harus dijelaskan secara formulasi sampai pada tingkat molekuler yang menjelaskan bagaimana reaksi tersebut berlangsung.

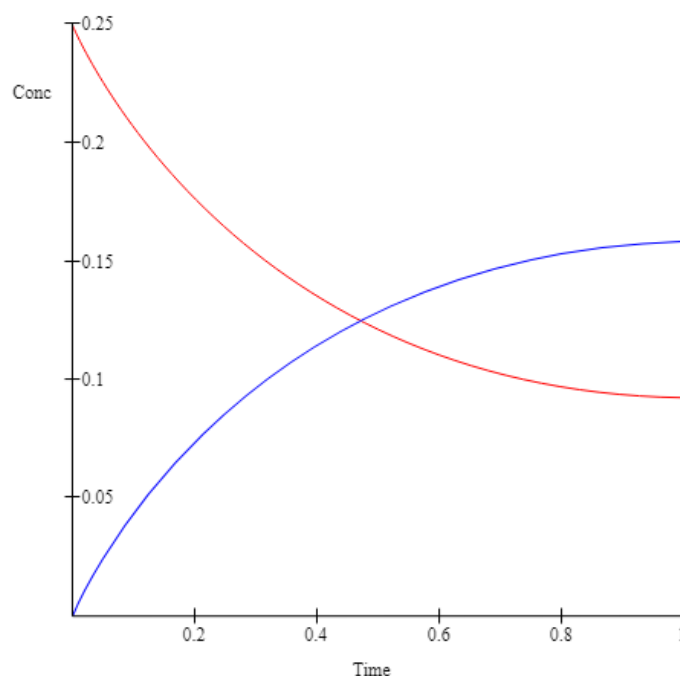
Aturan yang berkaitan dengan reaksi Dasar, Reaksi elementer, didefinisikan sebagai reaksi yang terjadi dalam satu tahap dan yang melibatkan satu, dua atau tiga molekuler reaktan di mana semua reaktan saling bertumbukan antar molekul (molecularity) sehingga terjadi reaksi dan membentuk produk dari 'tahap' itu. Adapun hukum laju reaksi kimia akan dipengaruhi konsentrasi reaktan dari waktu ke waktu. Lebih detail untuk menjelaskan peristiwa tersebut akan diuraikan dalam mekanisme reaksi kimia dibawah ini.

Mekanisme Reaksi

Setiap reaksi kimia berlangsung pada prinsipnya akan mengikuti phenomena alam mekanisme reaksi, dimana deskripsi tahapan-demi-tahapan kejadian dalam system yang menjelaskan tentang apa yang terjadi selama reaksi pada tingkat molekuler. Setiap tahapan mekanisme reaksi yang terjadi disebut sebagai **proses reaksi elementer**. Penyederhanaannya diuraikan sebagai: yang menggambarkan satu momen tunggal selama reaksi di mana molekul putus dan / atau membentuk ikatan baru. Hal penting dalam reaksi elementer, bahwa setiap mekanisme reaksi

hanyalah versi yang **diusulkan** oleh para ahli dari apa yang mungkin terjadi pada tingkat molekuler; bahkan jika suatu mekanisme setuju dengan hasil eksperimen, tidak mungkin untuk membuktikan suatu mekanisme reaksi pasti. Oleh karena itu, ada dua hukum yang harus dipenuhi agar mekanisme reaksi valid.

1. Jumlah dari setiap tahap dasar reaksi dalam mekanisme reaksi harus menghasilkan persamaan reaksi yang secara keseluruhan.
2. Hukum laju reaksi dari tahapan-tahapan, rate-determining (laju reaksi yang menentukan dalam keseluruhan proses reaksi), merupakan gabungan laju reaksi dari tahapan yang paling menentukan dari laju reaksi yang harus dilalui sesuai dengan hukum laju reaksi yang bisa dibuktikan melalui percobaan atau eksperimen.
3. Oleh karena itu rate-determining merupakan laju reaksi yang paling lambat dalam keseluruhan reaksi yang dijelaskan dalam mekanisme reaksi, laju reaksi yang paling lambat inilah yang paling menentukan laju reaksi secara keseluruhan. Ini akan dieksplorasi nanti secara lebih rinci.



Gambar 20. Penyederhaan Mekanisme reaksi

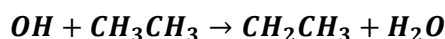
Reaksi Elementer dan Hukum Laju reaksi

Berdasarkan jumlah jenis molekul reaktannya, reaksi elementer di kelompokkan menjadi 3 kelompok:

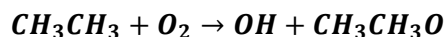
1. Unimolecular $A \rightarrow P$
2. Bimolecular $A + B \rightarrow P$
3. Termolecular $A + B + C \rightarrow P$

Termolekular sebenarnya tidak umum terjadi di industry dimana terjadi tumbukan pada 3 reaktan dalam waktu bersamaan. Tahapan elementer untuk molekularitas dengan reaktan yang terlibat, maka akan mengikuti berapa ketentuan sesuai dengan hukum laju reaksi dalam mekanisme tersebut. Untuk memahami lebih lanjut, perhatikan latihan soal no 1 pada pertemuan ini.

Reaksi dasar merupakan penguraian yang melibatkan pemecahan atau pembuatan ikatan kimia tunggal, walaupun lebih jarang, dua ikatan reaktan yang terurai dan dua ikatan terbentuk dalam apa yang dilambangkan sebagai reaksi empat pusat. Misalnya dicontohkan dalam reaksi berikut:



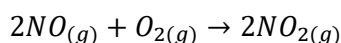
Reaksi diatas merupakan bentuk reaksi elementer. Sementara model reaksi berikut **bukan** bentuk reaksi elementer.



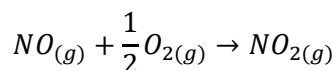
Karena reaksi elementer harus bisa dibuktikan dalam sebuah experiment.

Suatu reaksi elementer harus mengikuti aturan dalam penulisannya. Seperti contoh berikut ini,

reaksi:



Reaksi tersebut tidak dapat ditulis dengan bentuk seperti ini:



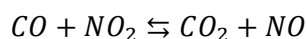
karena tidak ada suatu proses yang membutuhkan setengah molekul oksigen. Pertimbangan ini merupakan suatu catatan logika yang harus dipahami sebagai perbedaan antara persamaan stoikiometrik dan reaksi elementer.

Penentuan determination-rate.

Laju reaksi kimia yang terdiri dari multi-tahapan akan ditentukan oleh tahapan elementer dengan laju reaksi yang paling lambat, yang dikenal sebagai langkah penentuan laju reaksi, determination-rate.

Penulisan persamaan reaksi kimia untuk suatu reaksi merupakan tahap pertama yang hanya menunjukkan hasil bersih dari suatu reaksi. Pada umumnya, sebagian besar reaksi kimia terjadi melalui serangkaian reaksi elementer. Urutan lengkap tahap-demi-tahap dasar ini disebut mekanisme reaksi. Mekanisme reaksi adalah proses tahapan demi tahapan dimana reaktan menjadi produk: "bagaimana" suatu reaksi kimia terjadi. Adapun persamaan keseluruhan yang dalam kesetimbangan hanya menunjukkan "apa" yang terjadi dari reaksi tersebut. Sesuai dengan kinetika reaksi kimia yang telah dipelajari sebelumnya, laju reaksi yang terjadi dari beberapa langkah maka akan ditentukan oleh tahapan reaksi yang mempunyai laju reaksi kimia yang paling lambat, *determination-rate*, penentuan kecepatan, atau pembatasan kecepatan.

Pemahaman konsep yang lain adalah berkaitan bahwa suatu reaksi kimia harus bisa dibuktikan dalam suatu experiment. Seperti pada reaksi kimia pada fase gas berikut:



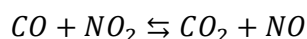
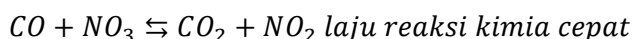
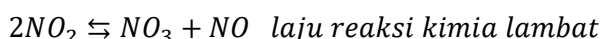
Berdasarkan reaksi diatas, secara ideal laju reaksi kimia seharusnya ditulis sebagai:

$$r = k[NO_2][CO]$$

Tetapi dari hasil eksperiment menunjukan bahwa laju reaksi kimia adalah sebagai berikut :

$$r = k[NO_2]^2$$

Hasil dari eksperiment ini yang akan digunakan untuk menentukan hukum laju reaksi kimia. Karena bentuk umum yang pertama, diturunkan dari persamaan reaksi keseluruhan, secara eksperimental tidak sesuai dengan laju reaksi dalam eksperiment. Oleh karena itu, harus dibuat reaksi kimia yang sesuai walaupun reaksi kimia tersebut terjadi dengan beberapa tahap.



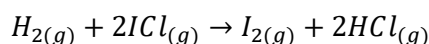
Berhubung laju reaksi kimia ditentukan oleh laju reaksi kimia yang paling lambat maka secara keseluruhan laju reaksi kimia adalah

$$r = k[NO_2]^2$$

Dalam peristiwa laju reaksi kimia yang terdiri dari 2 reaksi kimia, maka ada dua kemungkinan yang terjadi:

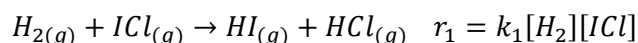
1. Laju reaksi kimia Lambat yang diikuti dengan Laju reaksi kimia Cepat

Pada contoh eksperimen, yang terjadi dimana

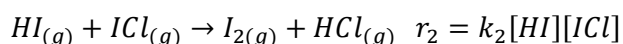


Tahapan reaksi kimia yang pertama dalam mekanisme reaksi merupakan penentuan laju reaksi kimia karena laju reaksi kimianya yang lambat. Oleh karena itu, hukum laju reaksi kimia secara keseluruhan ditulis dengan hanya mengikuti stoikiometri tahapan reaksi yang pertama saja. Sebagai contoh adalah reaksi berikut:

Laju reaksi kimia lambat:



Laju reaksi kimia cepat:

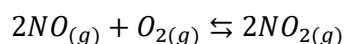


Oleh karena tahapan reaksi pertama mempunyai laju reaksi kimia yang lambat, maka tahapan reaksi pertama merupakan tahapan penentuan laju reaksi kimia secara keseluruhan

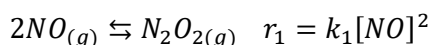
$r_1 = k_1[H_2][ICl]$. Kebenaran laju reaksi kimia ini harus diverifikasi dengan bukti data eksperimen.

2. Laju reaksi kimia Cepat yang diikuti dengan Laju reaksi kimia Lambat

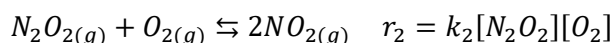
Pada contoh eksperimen, yang terjadi dimana



Laju reaksi kimia cepat:



Laju reaksi kimia lambat:



Pada tahapan reaksi kedua mempunyai laju reaksi kimia yang lambat. Oleh karena itu, sesuai dengan aturan hukum laju reaksi kimia maka tahapan laju reaksi

kimia ditentukan oleh tahapan reaksi kimia yang kedua, untuk laju reaksi kimia secara keseluruhan. Pada penulisan dalam reaksi kimia, molekul N_2O_2 , merupakan produk intermediate, produk sementara yang akan hilang ketika dilakukan penulisan reaksi kimia secara keseluruhan. Aturan laju reaksi kimia tidak memungkinkan mengandung molekul yang berupa produk intermediate dan tidak ada molekul tersebut dalam penulisan reaksi kimia secara keseluruhan. Disisi lain, laju reaksi kimia lebih ditentukan oleh hasil eksperimen, dimana dalam kasus ini produk intermediate (perantara tersebut) tidak dapat diamati. Oleh karena itu, harus dilakukan penurunan rumus yang didasarkan pada hasil eksperimen dan mempertimbangkan reaksi tahap pertama, dimana terbentuk produk intermediate. Konsep ini tentunya melibatkan keseimbangan antara NO dan N_2O_2 . Pada kesetimbangan, laju reaksi kimia kearah produk akan sama dengan laju reaksi balik.

$$r_1 = k_1[NO]^2$$

Maka laju reaksi balik nya akan sebagai berikut

$$r_{-1} = k_{-1}[N_2O_2]$$

$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2]$$

Sehingga :

$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$$

Nilai N_2O_2 tersebut disubstitusikan dalam laju reaksi kimia tahap kedua yang merupakan laju reaksi kimia yang lambat dan menentukan laju reaksi kimia secara keseluruhan:

$$r_2 = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [NO]^2 [O_2]$$

Bisa dituliskan :

$$r = k[NO]^2[O_2] \text{ dimana } k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Hukum laju reaksi secara keseluruhan merupakan order dua berdasarkan konsentrasi molekul NO dan order satu berdasarkan konsentrasi O_2 , laju reaksi ini juga telah dikonfirmasi secara eksperimen.

Untuk pendalaman materi ini, kerjakan latihan soal no 2 tanpa melihat jawaban soal terlebih dulu.

Pengaruh Temperatur Arrhenius Pada Konstanta Laju Reaksi

Konstanta pada laju reaksi pada umumnya tergantung pada suhu absolut seperti T (Kelvin atau Rankine), dan bentuk hubungan fungsional ini suhu – konstanta laju reaksi dipelopori oleh Arrhenius, 1889. Persamaan fungsi T ini untuk menentukan konstanta pada laju reaksi. Persamaan fungsi ini memiliki aplikasi yang luas dan penting dalam menentukan laju reaksi kimia dan untuk perhitungan energi aktivasi. Arrhenius merupakan salah satu pelopor untuk pembuktian fisik dan interpretasi nya dalam suatu formula. Untuk hubungan empiris, penerapan atau aplikasinya dapat digunakan dalam memodelkan variasi suhu untuk koefisien difusi, populasi lowongan kristal, laju creep, dan banyak proses / reaksi lain yang diinduksi oleh panas.

Persamaan Arrhenius: $k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$

A: pre-exponential factor.

E_a : Energi aktivasi.

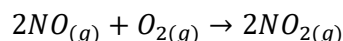
T: Temperature absolute.

R: Konstanta gas universal.

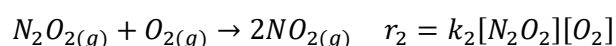
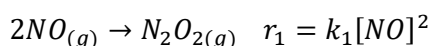
Teori transisi untuk formulasi Arrhenius bisa dibuktikan melalui pembuatan hubungan linier antara $\ln K$ dan $1/T$. Untuk itu silahkan dilihat di Latihan 3.

C. LATIHAN SOAL

1. Pada suatu reaksi bimolecular $A + B \rightarrow P$ untuk

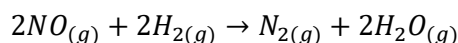


Persamaan reaksi secara keseluruhan yang ditunjukkan diatas menggambarkan dua molekul NO akan bertumbukan dengan satu molekul oksigen untuk membentuk 2 molekul NO₂. Namun, karena reaksi termolekul sangat jarang, reaksi ini kemungkinan besar terdiri dari dua atau lebih langkah dasar. Setelah dianalisis lebih lanjut, mekanismenya diberikan sebagai:



Dari uraian tahapan reaksi kimia, termolekuler menjadi bimolekuler, maka dengan reaksi tersebut secara keseluruhan sama dengan reaksi awal. N_2O_2 merupakan produk intermediat, dengan kata lain N_2O_2 adalah sebagai perantara yang jika dikombinasikan menjadikan N_2O_2 bisa dihilangkan. Oleh karena itu sesuai aturan laju reaksi kimia dimana setiap tahap reaksi elementer ditentukan oleh molekuleritas setiap tahap reaksi saja.

2. Pada suatu reaksi antara 2 reaktant NO dan H_2 terjadi dalam tiga reaksi untuk membentuk produk N_2 dan H_2O .



$$rate \propto [NO]^x [H_2]^y$$

Solusi dari permasalahan tersebut melalui data experiments:

Exp	Moles NO	Moles H_2	Initial rate (M/s)
1.	0.1	0.1	1.23×10^{-3}
2.	0.1	0.2	2.46×10^{-3}
3.	0.2	0.1	4.92×10^{-3}

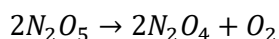
- a. Dengan melakukan double 2x H_2 , laju reaksi menjadi 2x. Sehingga $[H_2]^1$.
 b. Dengan melakukan double 2x NO, laju reaksi menjadi 4x. Sehingga $[NO]^2$.

Jadi

$$rate \propto [NO]^2 [H_2]^1$$

$$rate = k [NO]^2 [H_2]^1$$

3. Reaksi penguraian pada



Proses diatas pada suhu $< 100^\circ C$, ada hubungan antara suhu dan konstanta laju reaksi order 1 sebagaimana ditunjukkan pada table berikut:

T (K)	$K(s^{-1})$
-------	-------------

288	1.04×10^{-5}
298	3.38×10^{-5}
313	2.47×10^{-4}
323	7.59×10^{-4}
338	4.87×10^{-3}

Temukan pendekatan eksperiment untuk memperoleh data konstanta laju reaksi ini dan hitunglah energi aktivasi dan faktor pra-eksponensial.

Solusi:

Untuk reaksi order 1, maka neraca masa atau neraca mol yang digunakan adalah sebagai berikut:

$$\frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = -kn_{N_2O_5}$$

$n_{N_2O_5}$: jumlah mol N_2O_5

Untuk system yang tertutup dengan reactant dan produk fase gas, maka diasumsikan pada volume tetap. Oleh karena itu, Ketika reaksi terjadi, dimana sebelah kanan reaksi mol stoikhiometri lebih banyak berarti mol gas secara total akan lebih banyak. Pada system tertutup, penambahan volume gas ini akan menjadikan peningkatan tekanan.

Jadi tekanan akan meningkat ketika N_2O_5 terurai. Untuk setiap mol N_2O_5 karena faktor ekspansi molar sama dengan 0,5. Ekspresi untuk total mol dalam sistem tertutup dapat ditulis sebagai:

$$n = n_0(1 + 0.5f_{N_2O_5})$$

Persamaan diatas menunjukkan bahwa:

n adalah jumlah mol total dalam system.

Neraca massan selanjutnya bisa diformulasikan sebagai berikut:

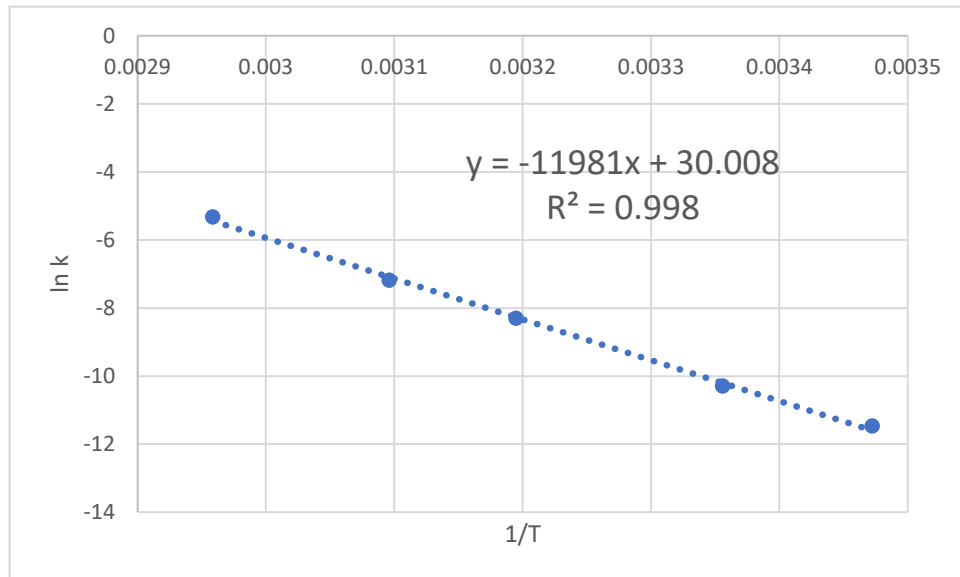
$$f_{N_2O_5} = 1 - e^{-kt}$$

Diasumsikan pada system tertutup dengan V dan T constant. Maka $PV=nR_gT$

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n}{n_0} = (1 + 0.5f_{N_2O_5})$$

$$P = P_0(1.5 - 0.5e^{-kt})$$

Bila tekanan meningkat dalam system tertutup, bisa dilihat sebagai fungsi waktu. Untuk menentukan faktor pra-eksponensial dan energi aktivasi, $\ln k$ bisa diplot terhadap $1/T$ sebagaimana ditunjukkan pada grafik dibawah ini.



Slope pada grafik tersebut menunjukkan $slope = -\frac{E_a}{R_g}$

$$-11981 = -\frac{E_a}{R_g}$$

$$R_g = 1.9872035 \text{ cal / (K.mol)}$$

$$E_a = 23.80869 \text{ kcal / mol}$$

$$\text{Intercept } \ln A = 30.008, A = 1.077 \times 10^{13} \text{ /s.}$$

D. REFERENSI

<https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/reaction-mechanisms/>

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/Rate_Laws/Reaction_Mechanisms/Rate-Determining_Step](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/Rate_Laws/Reaction_Mechanisms/Rate-Determining_Step)

Arrhenius, S. A. (1889). "Über die Dissociationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte" (PDF). *Z. Phys. Chem.* **4**: 96–116. [doi:10.1515/zpch-1889-0408](https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0408).

Arrhenius, S. A. (1889). "Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren". *Z. Phys. Chem.* **4**: 226–48. [doi:10.1515/zpch-1889-0116](https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0116).

Laidler, K. J. (1987) *Chemical Kinetics*, Third Edition, Harper & Row, p. 42

PERTEMUAN 7

KONDISI TRANSISI

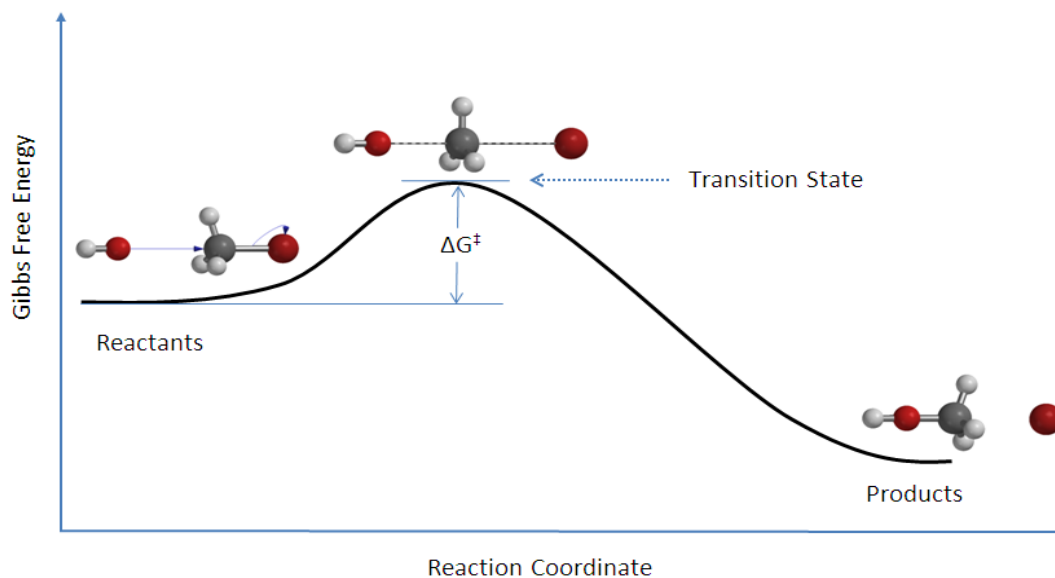
A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Sebagai kesinambungan reaksi Teknik Kimia, maka kondisi transisi merupakan keadaan yang harus dipahami oleh seorang engineer Teknik Kimia. Kondisi transisi sedikit akan dibahas dan diperdalam pada pertemuan ke 7 ini. Pemahaman mahasiswa berkaitan dengan konsep dan latihan yang diberikan merupakan pengetahuan yang spesifik yang membedakan dengan konsep dasar dengan jurusan Teknik lainnya di Fakultas Teknik, Universitas Pamulang. Setelah menyelesaikan materi pada pertemuan ini, Mahasiswa mampu memahami reaksi kesinambungan dan kondisi transisi.

B. URAIAN MATERI

Dalam suatu reaksi kimia, perubahan yang terjadi pasti akan melalui kondisi transisi. Kondisi transisi pada reaksi kimia dijelaskan sebagai berikut:

Secara umum yang terjadi pada reaksi elementer, adalah terjadinya penataan ulang atom dalam proses berpindahannya dari reaktan menjadi produk, melalui keadaan transisi. Kondisi transisi ini berlangsung melalui pergerakan inti atom yang mengalami medan energi potensial yang dihasilkan oleh gerakan cepat dari elektron dalam sistem.



Gambar 21. Diagram koordinat reaksi bimolekul nukleofilik antara bromometana dan anion hidroksida

Konsep dasar kondisi transisi terdiri dari beberapa point sebagai berikut:

1. Laju reaksi dipelajari dengan melihat kompleksitas senyawa yang diaktifkan (di dekat titik sadel permukaan energi potensial). Rincian tentang seberapa jauh kompleksitas ini terbentuk tidak penting. Titik sadel itu sendiri disebut kondisi transisi (*transition state*).
2. Kompleksitas senyawa yang diaktifkan berada dalam kondisi kesetimbangan khusus (quasi-equilibrium) dengan molekul reaktan.
3. Kompleksitas senyawa yang diaktifkan dapat dikonversi menjadi produk, dan teori kinetik dapat digunakan untuk menghitung tingkat konversi ini.

Energi potensial ini terletak pada permukaan yang akan terjadi di jalur pengeluaran energi minimum untuk reaksi untuk melanjutkan dari reaktan ke produk (koordinat reaksi). Posisi energi kondisi reaktan dan kondisi produk yang sama-sama rendah pada permukaan energi potensial akan dipisahkan oleh wilayah energi yang lebih tinggi, yang juga disebut sebagai energi aktivasi. Energi aktivasi ini pada umum merupakan energi tertinggi di sepanjang jalur energi minimum dalam beralih dari reaktan ke produk menentukan kondisi transisi. Kondisi transisi bukanlah reaksi antara tetapi konfigurasi energi yang tinggi dari suatu sistem dalam perjalanan dari satu keadaan ke keadaan lain.

Gambaran perbedaan antara energi reaktan dan produk terkait dengan panas reaksi - kuantitas termodinamika. Sebagaimana ditunjukkan pada gambar 21, profile energi potensial dikelompokkan menjadi 2 keadaan:

1. Reaksi elementer endotermik.

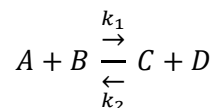
Reaksi elementer endotermik terjadi apabila energi potensial product lebih besar dari energi elementer reaktan. Sehingga total energi potensialnya menjadi positif yang berarti system secara keseluruhan akan menyerap panas dari lingkungan.

2. Reaksi elementer eksotermik.

Reaksi elementer eksotermik terjadi apabila energi potensial product lebih kecil dari energi elementer reaktan. Sehingga total energi potensialnya menjadi negatif yang berarti system secara keseluruhan akan melepaskan panas ke lingkungan.

Kondisi Kesetimbangan

Perhatikanlan persamaan-persamaan yang berhubungan dengan reaksi berikut:



Pada kondisi kesetimbangan maka

$$k_1 C_A C_B = k_2 C_C C_D$$

Sehingga

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \left[\frac{C_C C_D}{C_A C_B} \right]$$

Menerapkan hukum Arheinus, maka

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \left[\frac{A_1}{A_2} \right] \exp \left(\frac{E_2 - E_1}{R_g T} \right) = \left[\frac{C_C C_D}{C_A C_B} \right]_{\text{kesetimbangan}}$$

Dalam sistem yang sudah tercapai kesetimbangan, akan diuraikan lebih lanjut yaitu kondisi **konsentrasi kesetimbangan kondisi transisi**, pada umumnya ditulis sebagai C_{TS} . TS menunjukan *transition state*. Sebagaimana kondisi kesetimbangan menunjukan bahwa

Laju reaksi kearah kanan = laju reaksi kearah kiri.

Hal ini menyiratkan bahwa ada sejumlah ekuivalen senyawa yang melintasi simbul aktivasi reaksi (tanda panah), baik dari sisi reaktan maupun dari sisi produk. Kondisi ini dituliskan sebagai berikut:

$$k_1 (C_A C_B)_{\text{kesetimbangan}} = k_2 (C_C C_D)_{\text{kesetimbangan}} = \lambda C_{TS}$$

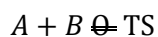
λ diartikan sebagai frekuensi

C_{TS} diartikan sebagai kuantitas termodinamika yang estimasinya dilakukan dengan pendekatan statistik termodinamika.

Asumsi mendasar teori keadaan transisi ini adalah apabila ingin dilakukan manipulasi proses dengan melakukan perubahan pada sistem keseimbangan, salah satunya dengan mengambil produk, yang berarti produk dihilangkan dari system. Maka reaksi ke depan tetap mengikuti :

$$k_1(C_A C_B) = \lambda C_{TS}$$

Disini C_{TS} merupakan konsentrasi keadaan transisi dalam kesetimbangan untuk reaktan A dan B dengan konsentrasi terakhir. Kondisi ini disebut dengan **Keseimbangan Fiktif** dan ditulis dengan persamaan reaksi sebagai berikut.



$$K^\ddagger = \frac{C_{TS}}{C_A C_B}$$

Nilai $K^\ddagger$ tersebut digunakan dalam serangkaian persamaan berikut:

$$R_g T \ln K^\ddagger = -\Delta G_0^\ddagger = -\Delta H_0^\ddagger + T \Delta S_0^\ddagger$$

$\Delta G_0^\ddagger$ merupakan perubahan dalam fungsi Gibbs pada kondisi standar pada reaksi tersebut.

$\Delta H_0^\ddagger$ merupakan perubahan dalam entalpi pada kondisi standar pada reaksi tersebut.

$\Delta S_0^\ddagger$ merupakan perubahan dalam entropi pada kondisi standar pada reaksi tersebut.

0 (nol) menunjukkan pernyataan kondisi standard.

$\ddagger$ menunjukkan perubahan yang berkaitan dengan keadaan transisi.

Oleh karena itu nilai C_{TS} bisa dihitung dengan formulasi termodinamika berikut:

$$C_{TS} = \exp \left[\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R_g} \right] \exp \left[\frac{-\Delta H_0^\ddagger}{TR_g} \right] C_A C_B$$

Bandingkan dengan persamaan reaksi berikut yang bukan pada kondisi transisi (TS):

$$r = k_1 C_A C_B = \lambda \exp \left[\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R_g} \right] \exp \left[\frac{-\Delta H_0^\ddagger}{TR_g} \right] C_A C_B$$

Oleh karena itu bisa disimpulkan bahwa pada keadaan transisi, maka λ yang merupakan frekuensi universal, tidak tergantung pada sifat reaksi yang diberikan tetapi tergantung pada kondisi akhir. Karena itu nilai dari λ diberikan dengan persamaan :

$$\lambda = \frac{\bar{k}T}{h}$$

h merupakan konstanta Planck.

$\bar{k}$ merupakan konstanta Boltzmann

$$r = \left(\frac{\bar{k}T}{h} \right) \exp \left[\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R_g} \right] \exp \left[\frac{-\Delta H_0^\ddagger}{TR_g} \right] C_A C_B$$

Persamaan diatas digunakan untuk memahami tentang **bagaimana reaksi berlangsung**. Reaksi akan terjadi akan perlu untuk dilakukan dalam mengatasi mencapai energi aktivasi. Pencapaian energi aktivasi ini ditentukan oleh

1. Energi barrier (di terjemahkan dalam Bahasa Indonesia energi penghalang).
2. Free energi barrier (di terjemahkan dalam Bahasa Indonesia energi penghalang gratis).

Yang artinya, suatu reaksi tidak hanya melibatkan energi tetapi juga membutuhkan pencapaian yang menguntungkan.

Berkaitan dengan permasalahan tersebut, kerjakanlah Latihan no 3 dan 4 dibawah ini.

Untuk reaksi unimolecular, kondisi transisi untuk dapat memiliki struktur yang mirip dengan reaktan, kecuali untuk perpanjangan ikatan sebelum putus. Pada kondisi ini $\Delta S_0^\ddagger = 0$ dan

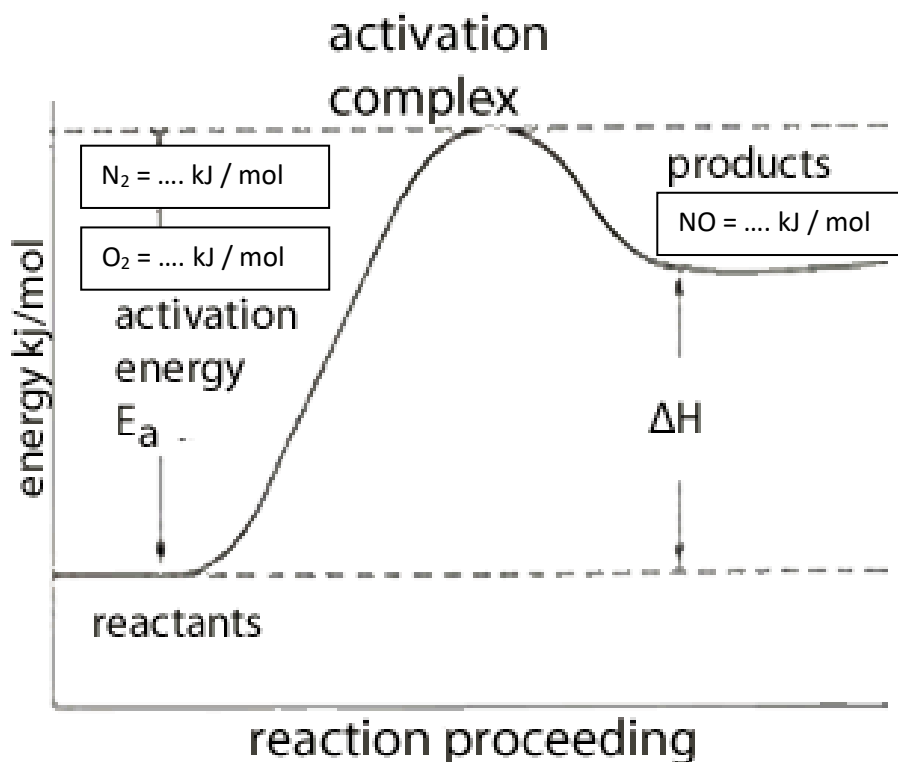
$$\bar{A} \cong \frac{\bar{k}T}{h} \cong 10^{13} \text{ dtk}^{-1}$$

Verifikasi dari eksperiment menunjukkan bahwa banyak reaksi unimolecular memiliki konstanta laju dengan faktor pra-eksponensial pada urutan 10^{13} /dtk. Namun, faktor yang sudah ada sebelumnya bisa lebih besar atau lebih kecil dari 10^{13} /dtk tergantung pada detailnya dari keadaan transisi.

Dalam teori pada kondisi transisi memberikan perspektif molekuler tentang reaksi dan cara menghitung laju, hal ini sulit untuk diterapkan karena $\Delta S_0^\ddagger$, $\Delta H_0^\ddagger$ dan $\bar{\gamma}_{TS}$ biasanya tidak dikenal sebagai apriori. Oleh karena itu, tidak mengherankan bahwa persamaan laju Arrhenius telah digunakan untuk mensistematiskan sebagian besar data eksperimen.

C. LATIHAN SOAL

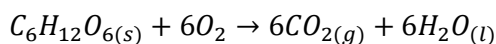
1. Reaksi dengan energi total adalah positif sebagaimana ditunjukkan pada system reaksi berikut ini: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{NO}$ $\Delta H = +181 \text{ kJ / mol}$

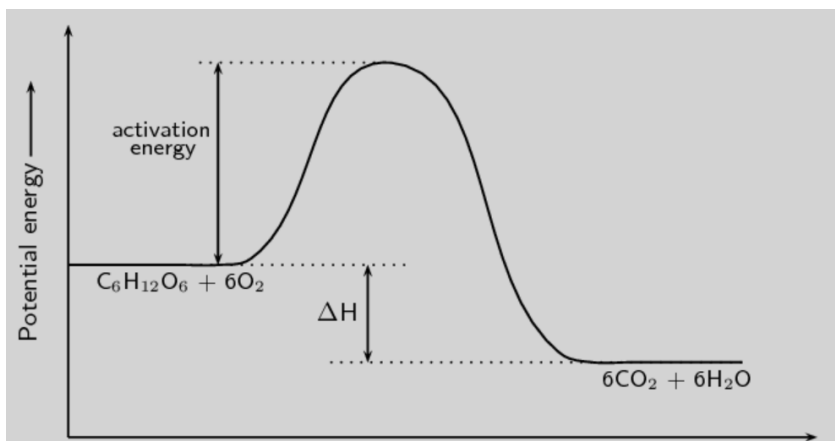


Lengkapilah energi potensial sesudah dan sebelum reaksi pada gambar diatas dengan menuliskan besarnya energi potensial di kotak yang disediakan.

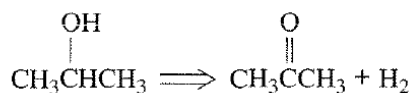
Tunjukkan bahwa arti dari reaksi tersebut adalah Untuk setiap mol gas nitrogen yang bereaksi 181 kJ energi diserap. Proses ini biasanya terjadi di atmosfer dimana adanya petir di atmosfer mengakibatkan terjadinya proses tersebut. Petir memberikan energi yang diperlukan untuk terjadi proses tersebut.

2. Reaksi respirasi sel yang biasanya terjadi karena adanya bio-katalis (atau enzim) dengan persamaan untuk reaksi sebagai berikut:





- a. Apakah nilai ΔH positif atau negative?
- b. Carilah nilai energi potensial dari setiap senyawa pada kondisi standard sehingga mendukung jawaban pertanyaan a yang bernilai negative atau positif.
 - 1) $C_6H_{12}O_{6(s)}$
 - 2) $6O_2$
 - 3) $CO_{2(g)}$
 - 4) $6H_2O_{(l)}$
3. Perhatikan gambar reaksi berikut:



Reaksi tersebut menggunakan katalis padat **hydrotalcites**. Diberikan data kecepatan reaksi dan energi sebagai berikut:

Katalis	$\bar{A}(\text{dtk}^{-1})$	$E(\text{kJ}(\text{dtk}^{-1}))$
1	4.3×10^{12}	172
2	2.3×10^{11}	159
3	2.2×10^{10}	146
4	1.6×10^9	134

Rumus yang digunakan:

$$\bar{A} = \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left[\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R_g} \right]$$

$$E = -\Delta H_0^\ddagger$$

Data table di atas menunjukkan bahwa energi barrier meningkat (E lebih tinggi), mengakibatkan entropi aktivasi menjadi lebih positif. $\Delta S_0^\ddagger$ yang semakin besar menyiratkan driving force (kekuatan pendorong karena perbedaan

koncentrasi) yang semakin besar. Konfigurasi menunjukkan keadaan yang lebih menguntungkan untuk reaksi, karena entropi akan selalu berusaha untuk dimaksimalkan.

Sebelumnya kita lihat bahwa formulasi yang diberikan oleh bentuk Arrhenius untuk konstanta laju reaksi yang menentukan bahwa $\bar{A}$ dan E tidak tergantung pada T . Tetapi formulasi untuk **State Transition** menunjukkan bahwa $\bar{A}$ dan E ditentukan oleh T .

Catatan:

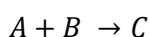
$\Delta H_0^\ddagger$: pengaruh suhu terhadap $\Delta H_0^\ddagger$ sangat lemah. Ditunjukkan dengan $\exp\left[\frac{-\Delta H_0^\ddagger}{TR_g}\right]$. Nilai negative dari ΔH menjadikan nilai hasil exp menjadi kecil. Selain itu diperkecil lagi dengan nilai suhu absolut yang merupakan pembagi.

Adapun ketergantungan T yang diuraikan di persamaan $\left(\frac{\bar{k}T}{h}\right) \exp\left[\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R_g}\right]$, menunjukkan bahwa nilai T pada persamaan tersebut lebih dominan dibandingkan dengan nilai T yang dijelaskan pada $\Delta H_0^\ddagger$ yang telah dijelaskan di catatan.

Kesimpulan:

Bentuk Arrhenius adalah perkiraan yang bisa diterima untuk penjelasan dari teori keadaan transisi, pada kisaran suhu tidak menjadi terlalu besar.

4. Carilah pendekatan untuk laju reaksi konstan pada persamaan reaksi berikut:



Pada variasi kekuatan ion yang digunakan sebagai fungsi yang diberikan. Kekuatan ion disimbolkan dengan $\bar{I}$.

Jika kondisi A dan B dalam suatu larutan berupa ion, kondisi standard 25°C.

Diberikan Teori Debye-Huckel dengan persamaan:

$$-\log \bar{\gamma}_i = 0.5 Z_i^2 \sqrt{\bar{I}}$$

Z merupakan ion bermuatan z_1e^+ dan z_2e^- , di mana z berupa bilangan bulat. Pada Teori Debye-Huckel, penyederhanaan untuk kondisi ideal berupa adanya interaksi elektrostatik antara ion dan pada pendekatan terornya didukung dengan hukum Coulomb.

$$\bar{I} = \frac{1}{2} \sum_i \bar{Z}_i^2 C_i$$

Adapun i adalah untuk menunjukan komposesn reaktan atau produk : A, B, atau C.

(Note : Kerjakan Latihan soal dulu baru membuka halaman selanjutnya untuk solusi penyelesaian soal no 4)

Penyelesaian:

Struktur kondisi transisi didekati dengan estimasi persamaan Debye-Hlickel

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = 0.5[\overline{Z}_A - \overline{Z}_B]^2\sqrt{\overline{I}} - 0.5\overline{Z}_A^2\sqrt{\overline{I}} - 0.5\overline{Z}_B^2\sqrt{\overline{I}}$$

Persamaan tersebut disederhanakan menjadi:

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = [\overline{Z}_A\overline{Z}_B]\sqrt{\overline{I}}$$

Catatan:

Penyederhanaan ini, menunjukan hubungan Z dan k, telah diverifikasi secara eksperimental, bahwa penyederhanaan ini bisa digunakan.

Pada reaktan yang tidak bermuatan, misalkan reaktan B tidak bermuatan ion, maka

$$\overline{Z}_B = 0 \text{ dan } k = k_0.$$

Selanjutnya slope antara $\log\left(\frac{k}{k_0}\right)$ dan $\sqrt{\overline{I}}$. Slope tersebut akan menunjukan nilai $\overline{Z}_A$.

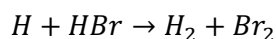
Perhatikan untuk tidak menjawab seperti ini:

$$r = k_0 a_A a_B = k_0 \gamma_A C_A \gamma_B C_B$$

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \log\left(\frac{k\gamma_A\gamma_B}{k_0}\right) = 0.5[\overline{Z}_A^2 + \overline{Z}_B^2]\sqrt{\overline{I}}$$

Selanjutnya slope antara $\log\left(\frac{k}{k_0}\right)$ dan $\sqrt{\overline{I}}$ tidak akan menunjukan Slope. tersebut akan menunjukan nilai $\overline{Z}_A$. Sehingga untuk $\overline{Z}_B=0$, maka persamaan tersebut tidak bisa menunjukan pengurangan k menjadi k_0 .

- Reaksi manakah yang lebih cepat pada Transition state: $\Delta G^\ddagger = + 55 \text{ kJ/mol}$ or $\Delta G^\ddagger = + 75 \text{ kJ/mol}$?
- Menghitung factor frekwensi menggunakan teori Transition State pada suhu 300°K untuk reaksi:

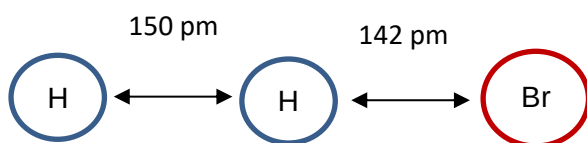


Tabel 3: Data Reaktan

Komponen	Nilai
Masa atom H	1 amu
Masa molekul HBr	80.9 amu
Nilai vibrasi HBr	2650 cm ⁻¹
Jarak H - Br	142 pm

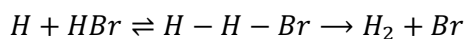
Untuk nilai vibrasi -H-H-Br: 2340 cm⁻¹

Untuk degenerasi: 460 cm⁻¹



Penyelesaian:

Penulisan reaksi



Laju reaksi spesifik:

$$k = \left[\left(\frac{k_B T}{h} \right) \frac{q'_{HHBr^\ddagger} \cdot N_{ave}}{q'_H \cdot q'_{HBr}} \right] \cdot e^{\frac{\Delta E_0}{RT}}$$

$$A = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \frac{q'_{HHBr^\ddagger} \cdot N_{ave}}{q'_H \cdot q'_{HBr}}$$

Perhitungan reaktan:

Hydrogen (H₂) translation : $q'_{T,H}$.

$$q'_{T,H} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^3} \right)^{3/2}$$

$$q'_{T,H} = \left(\frac{9.88 \times 10^{29}}{m^3} \right) \left(\frac{m_H}{1 \text{ amu}} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{3/2}$$

$$q'_{T,H} = \left(\frac{9.88 \times 10^{29}}{m^3} \right) \left(\frac{1 \text{ amu}}{1 \text{ amu}} \right)^{3/2} \left(\frac{300 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right)^{3/2}$$

$$q'_{T,H} = 9.88 \times 10^{29} m^{-3}$$

HBr translation: $q'_{T,HBr}$

$$q'_{T,HBr} = \left(\frac{9.88 \times 10^{29}}{m^3} \right) \left(\frac{m_{HBr}}{1 \text{ amu}} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{3/2}$$

$$q'_{T,H} = \left(\frac{9.88 \times 10^{29}}{m^3} \right) \left(\frac{80.9 \text{ amu}}{1 \text{ amu}} \right)^{3/2} \left(\frac{300 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right)^{3/2}$$

$$q'_{T,HBr} = 7189 \times 10^{29} m^{-3}$$

Perhitungan vibrasi:

$$q_V = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

$$\frac{h\nu}{k_B T} = \frac{hc\bar{\nu}}{k_B T} = 4.8 \times 10^3 \left(\frac{\bar{\nu}}{1 \text{ cm}^{-1}} \right) \left(\frac{300 \text{ K}}{T} \right)$$

$$\frac{h\nu}{k_B T} = 4.8 \times 10^3 \left(\frac{2650 \text{ cm}^{-1}}{1 \text{ cm}^{-1}} \right) \left(\frac{300 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right)$$

$$\frac{h\nu}{k_B T} = 4.8 \times 10^3 \times 2650$$

$$\frac{h\nu}{k_B T} = 12.7$$

$$q_{V,HBr} = \frac{1}{1 - \exp(-12.7)}$$

$$q_{V,HBr} \cong 1.0$$

Perhitungan rotasi:

$$q_R = \frac{8\pi^2 I k_B T}{S_y h^2}$$

$$q_R = 12.4 \left(\frac{300 \text{ K}}{T} \right) \left(\frac{I_{AB}}{1 \text{ amu } \text{\AA}^2} \right) \left(\frac{1}{S_y} \right)$$

$$I_{HBr} = \sum m_i r_i^2$$

$$I_{HBr} = \mu_{HBr} d_{HBr}^2$$

$$I_{HBr} = \frac{79.9 \times 1}{79.9 + 1} (1.42 \text{ \AA})^2$$

$$I_{HBr} = 1.99 \text{ Å}^2$$

$$S_y = 1$$

$$q_{R,HBr} = 12.4 \left(\frac{300 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right) \left(\frac{1.99 \text{ Å}^2}{1 \text{ amu Å}^2} \right) \left(\frac{1}{1} \right)$$

$$q_{R,HBr} = 24.6$$

Fungsi total partisi:

$$q'_{HBr} = q'_T q'_v q'_r$$

$$q'_{HBr} = 7189 \times 10^{29} m^{-3} \times 1 \times 24.6$$

$$q'_{HBr} = 1.76 \times 10^{34} m^{-3}$$

Kondisi transisi complex:

a. Translasi:

$$q'_{T,H-H-Br} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^3} \right)^{3/2}$$

$$q'_{T,H-H-Br} = \left(\frac{9.88 \times 10^{29}}{m^3} \right) \left(\frac{m_{H-H-Br}}{1 \text{ amu}} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{3/2}$$

$$q'_{T,H-H-Br} = \left(\frac{9.88 \times 10^{29}}{m^3} \right) \left(\frac{81.9 \text{ amu}}{1 \text{ amu}} \right)^{3/2} \left(\frac{300 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right)^{3/2}$$

$$q'^{\#}_{T,H-H-Br} = 7322 \times 10^{29} m^{-3}$$

b. Vibrasi:

$$q_v^{\#} = q_{v1} q_{v2}^2$$

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

$$\frac{h\nu}{k_B T} = \frac{hc\bar{\nu}}{k_B T} = 4.8 \times 10^3 \left(\frac{\bar{\nu}}{1 \text{ cm}^{-1}} \right) \left(\frac{300 \text{ K}}{T} \right)$$

1) $\nu = 2,340 \text{ cm}^{-1}$ maka

$$\frac{h\nu}{k_B T} = 11.2$$

$$q_{v1} = \frac{1}{1 - e^{(-11.2)}}$$

$$q_{V,HBr} \cong 1.0$$

$$2) \nu = 460 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{h\nu}{k_B T} = 2.2$$

$$q_{V2} = \frac{1}{1 - e^{(-2.2)}}$$

$$q_{V2} \cong 1.235$$

$$q_v^\ddagger = q_{v1} q_{v2}^2$$

$$q_v^\ddagger = 1(1.235)^2$$

$$q_v^\ddagger = 1.26$$

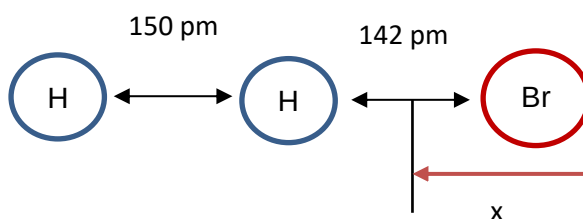
Rotation:

$$q_R = \frac{8\pi^2 I k_B T}{S_y h^2}$$

$$q_R = 12.4 \left(\frac{300 \text{ K}}{T} \right) \left(\frac{I_{AB}}{1 \text{ amu } \text{\AA}^2} \right) \left(\frac{1}{S_y} \right)$$

$$I_{HBr} = \sum m_i r_i^2$$

Perhitungan fungsi partisi rotasi, $q_r^\ddagger$, untuk kondisi transisi:



Adapun tahapannya adalah sebagai berikut:

- a) Mencari pusat masa dengan menghitung nilai x sebagaimana diilustrasikan pada gambar diatas.

$$m_{Br} x = (292 - x)m_H + (142 - x)m_H$$

$$7.9.9x = (292 - x)(1) + (142 - x)(1)$$

$$x = 5.34 \text{ pm} = 0.0534 \text{ \AA}$$

b) Menghitung moment inersia:

$$I = m_H r_1^2 + m_{H_2} r_2^2 + m_{Br} r_3^2$$

$$r_1 = 292 - 5.34$$

$$r_1 = 286.6 \text{ pm} = 2.866 \text{ \AA}$$

$$r_2 = 142 - 5.34$$

$$r_2 = 136.6 \text{ pm} = 1.366 \text{ \AA}$$

$$r_3 = 0.0534 \text{ \AA}$$

$$I = (1 \text{ amu})(2.866 \text{ \AA})^2 + (1 \text{ amu})(1.366 \text{ \AA})^2 + (79.9 \text{ amu})(0.0534 \text{ \AA})^2$$

$$I = 8.21 \text{ amu \AA}^2 + 1.866 \text{ amu \AA}^2 + 0.228 \text{ amu \AA}^2$$

$$I = 10.3 \text{ amu \AA}^2$$

Fungsi partisi rotasi:

$$q_T^\# = (12.4)(10.3)$$

$$q_T^\# = 127.8$$

$$q_{HHBr}^{\prime\#} = q_T^{\prime\#} q_v^\# q_r^\#$$

$$q_{HHBr}^{\prime\#} = (7322 \times 10^{29})(1.26)(127.8)$$

$$q_{HHBr}^{\prime\#} = 1.17 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$$

Menghitung factor frekwensi A:

$$A = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \frac{q_{HHBr}^{\prime\#}}{q_H q_{HBr}} N_{Ave}$$

$$A = \left(\frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2 / \text{K} \cdot 300 \text{ K}}{h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}} \right) \frac{1.17 \times 10^{35} / \text{m}^3}{(9.99 \times 10^{29} / \text{m}^3)(1.76 \times 10^{34} / \text{m}^3)} N_{Ave}$$

$$A = (62.5 \times 10^{11} / \text{s}) \left(\frac{6.78 \times 10^{-30} \text{ m}^3}{\text{molecule}} \right) \left(6.02 \times 10^{23} \frac{\text{molecule}}{\text{mole}} \right)$$

$$A = 253 \times 10^5 \frac{\text{m}^3}{\text{mole} \cdot \text{s}} \times \frac{1000 \text{ dm}^3}{\text{m}^3}$$

$$A = 2.53 \times 10^{10} \frac{\text{dm}^3}{\text{mole} \cdot \text{s}}$$

D. REFERENSI

https://en.wikipedia.org/wiki/Transition_state_theory.

Wright, M.R. (2007). *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*. Wiley. ISBN 978-0-470-84293-5.

<http://umich.edu/~elements/5e/03chap/prof-TSEexample1.html>

PERTEMUAN 8

REAKTOR BATCH & SEMI BATCH

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Untuk mempermudah pemahaman mahasiswa, maka pembelajaran kearah penerapan di berikan pada pertemuan 8 ini. Konsep dasar reactor dan implementasi yang paling sederhana, yaitu reactor batch dihantarkan pada pertemuan 8. Pemahaman mahasiswa berkaitan dengan konsep dan latihan yang diberikan merupakan pengetahuan yang spesifik yang membedakan dengan konsep dasar dengan jurusan Teknik lainnya di Fakultas Teknik, Universitas Pamulang. Setelah mahasiswa menyelesaikan materi pada pertemuan ini, Mahasiswa mampu memahami reaksi pada reactor batch dan semi batch.

B. URAIAN MATERI

Sebagai Langkah awal untuk menyamakan persepsi mahasiswa, maka pemahaman teoritis tentang REAKTOR dijelaskan di pertemuan ini. Batasan-batasan reaksi kimia terjadi disebut reactor harus didefinisikan. Implementasi reactor dapat berupa reactor kimia dalam pengertian tradisional, modern atau artinya lain. Beberapa contoh reactor:

1. alat pengendapan uap kimia untuk membuat chip komputer,
2. organ tubuh manusia,
3. suasana kota besar.

Definisi reactor dibatasi pada topik yang berhubungan dengan **penentuan laju reaksi**. Metode untuk menjelaskan permasalahan yang menggambarkan secara matematis dan memprediksi perilaku reactor secara umum disajikan.

Penerapan reactor di lapangan, kondisinya reactor biasanya sangat berbeda dari persyaratan kondisi ideal yang digunakan dalam definisi laju reaksi. Untuk kondisi ideal, beberapa asumsi yang secara umum adalah:

1. Reaktor bukan sistem tertutup.
2. Beroperasinya tidak seragam pada suhu, tekanan, dan komposisinya.

Kondisi ideal ini tidak mungkin terjaga sepanjang waktu di lapangan, bahkan pada reactor skala eksperimental di laboratorium yang memang dirancang untuk pengukuran laju reaksi. Beberapa kondisi riil yang harus disadari adalah :

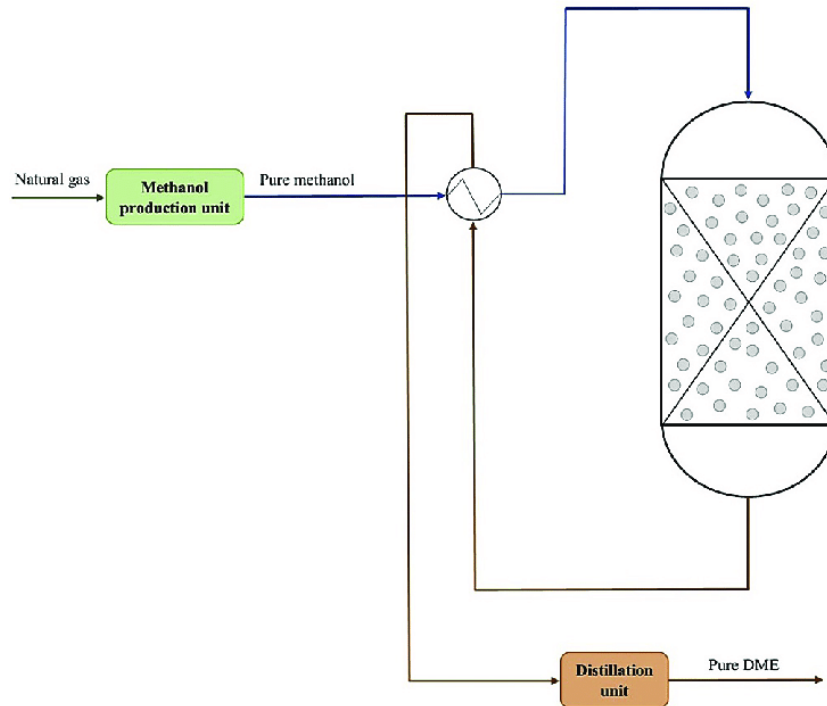
1. laju reaksi tidak dapat diukur secara langsung dalam sistem tertutup.
2. Dalam sistem tertutup, komposisi sistem bervariasi dengan waktu dan laju kemudian disimpulkan atau dihitung dari pengukuran ini.

Beberapa konsep penting pada operasi reactor. Konsep dasar tersebut digunakan untuk klasifikasi jenis reactor dan menjelaskan definisi kondisi ideal nya untuk menghitung laju reaksi.

1. Neraca masa: menjelaskan aliran masa dalam sistem dan lingkungan.
 - a. Tidak terjadi aliran masa dari system ke lingkungan atau dan sebaliknya: **batch reactor**.
 - b. Terjadi aliran masa dari system ke lingkungan atau dan sebaliknya: **reactor kontinyu** (flow reactor).
2. Neraca panas/energi: menjelaskan aliran panas/energi dalam sistem dan lingkungan.
 - a. Tidak terjadi aliran / perpindahan panas dari system ke lingkungan atau dan sebaliknya: **adiabatic reactor**.
 - b. Terjadi aliran / perpindahan panas dari system ke lingkungan atau dan sebaliknya dan dijaga pada suhu konstan: **isothermal reactor**.
3. Kondisi operasi: tekanan dan volume.

Beroperasi pada suhu dan tekanan konstan?

4. Waktu tinggal reaktan / produk dalam reactor untuk setiap elemen.
 - a. Sama (merata).
 - b. Tidak sama:
 - 1) kemungkinan ada distribusi waktu tinggal
 - 2) kebalikan dari waktu tinggal yang unik adalah distribusi eksponensial
5. Kondisi volume media dalam reactor.
 - a. Tidak berubah: beroperasi pada kondisi stasioner.
 - b. Berubah terhadap fungsi waktu: kondisi sementara / transisi / transien.



Gambar 22. Skema adiabatic reactor pada produksi DME (di-methyl eter)



Gambar 23. Prototype Adiabatic reactor¹⁾

Pemanfaatan reactor yang didesain untuk kondisi volume yang berubah / situasi transien biasanya dilakukan untuk mengamati **pengaruh reaktif secara kimiawi pada kesetimbangan**. Untuk mempelajari bagaimana kondisi dalam reactor dalam mencapai kondisi kesetimbangan, pengujian dilakukan biasanya dengan memberikan gangguan (perubahan kondisi reactor) kecil. Sehingga didapatkan perilaku kinetic reactor tersebut (kinetical behaviour).

Reaktor Batch dan Semi Batch

Untuk menggambarkan jenis reaktor batch ideal bisa dilihat pada Pertemuan 5, review karakteristik reaktor batch adalah mempunyai asumsi:

1. Komponen didalam reaktor dianggap tercampur sempurna.
2. Terjadi keseimbangan material dalam reaktor.

Review penulisan formulasi untuk setiap komponen i adalah sebagai berikut:

$$\frac{dn_i}{dt} = \text{input} - \text{output} + v_i r V$$

$$\text{akumulasi} = 0 - 0 + \text{jumlah yang dihasilkan karena reaksi}$$

Sehingga:

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i r V$$

Dimana pada saat $t = 0$ maka $n_i = n_i^0$

Penulisan neraca masa bisa dituliskan berdasarkan fraksi setiap komponen didalam sebagai berikut:

$$n_i^0 \frac{df_i}{dt} = -(v_i r) V^0 (1 - \varepsilon_i f_i)$$

Dimana pada saat $t = 0$ maka $f_i = 0$ yang artinya belum terbentuk produk.

Pada volume yang tidak konstan maka $|\varepsilon_i| > 0$



Gambar 24. Contoh reaktor (a) batch reaktor (b) semi batch reaktor

Oleh karena itu, dari perbandingan gambar 24 tersebut, maka untuk semi batch reactor maka : $input \neq 0$

Penulisan formulasi untuk setiap komponen i adalah sebagai berikut:

$$\frac{dn_i}{dt} = input - output + v_i r V$$

$$akumulasi = input - 0 + jumlah\ yang\ dihasilkan\ karena\ reaksi$$

Sehingga:

$$\frac{dn_i}{dt} = input + v_i r V$$

Dimana pada saat $t = 0$ maka $n_i = n_i^0$

Adapun untuk penulisan neraca masa yang dituliskan berdasarkan fraksi setiap komponen hamper sama dengan reactor batch karena perhitungan berdasarkan pembentukan produk, tetapi volume media dalam reactor berubah, pendekatan pertama bisa ditulis sebagai berikut:

$$n_i^0 \frac{df_i}{dt} = -(v_i r) V (1 - \varepsilon_i f_i)$$

Dimana pada saat $t = 0$ maka $f_i = 0$ yang artinya belum terbentuk produk.

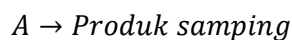
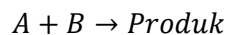
Pada volume yang tidak konstan maka $|\varepsilon_i| > 0$.

Pada reaktor semibatch biasanya dilakukan apabila ada permasalahan berkaitan dengan reaktan yang digunakan. Sebagai contoh pada kasus Fermentasi sering dilakukan dalam reaktor semibatch. Pada umumnya ada Batasan yang mempengaruhi reaksi biologi didalamnya, misalnya inhibisi yang disebabkan oleh konsentrasi bahan baku yang tidak memungkinkan dilakukan pada konsentrasi tinggi atau pekat. Konsentrasi glukosa dalam fermentasi dapat dikontrol dengan memvariasikan konsentrasi dan laju alirannya ke dalam reaktor agar memiliki waktu yang tepat, dimana mengkondisikan agar bahan baku / reaktan bereaksi menjadi produk, seiring dengan berkurangnya konsentrasi reaktan, dilakukan penambahan bahan baku reaktan secara bertahap.

1. fase pertumbuhan awal dari katalis biologis,
2. periode produksi metabolit.

Selain itu, banyak bioreaktor semibatch bahkan jika reaktan fase cair tidak diumpankan ke reaktor karena oksigen harus terus dipasok untuk mempertahankan sistem kerja secara biologi.

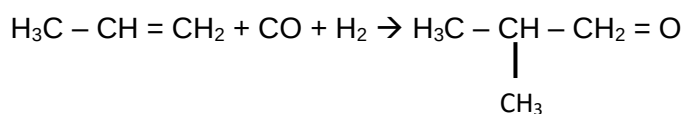
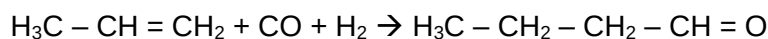
Reaktor semibatch berguna untuk reaksi yang memiliki stoikiometri:



Dua proses yang berjalan dalam fermentasi, diatur untuk mempertahankan konsentrasi B yang konstan dan tinggi tentunya akan membantu mengubah selektivitas terhadap produk yang diinginkan.

Ini dilakukan untuk reaksi:

1. yang mengungkapkan penghambatan produk, yaitu, produk memperlambat laju reaksi,
2. yang memiliki konstanta kesetimbangan rendah (penghapusan produk tidak memungkinkan kesetimbangan tercapai), atau
3. di mana produk mengubah jaringan reaksi yang sedang berjalan dalam reaktor. Kelas umum dari reaksi di mana pemindahan produk diperlukan adalah pembentukan ester di mana air dihilangkan.



Neraca masa untuk semi batch diformulasikan sebagai berikut:

$$\frac{dn_i}{dt} = \text{input} - \text{output} + v_i rV$$

$$\frac{dn_i}{dt} = v(t)C_i^0(t) - \text{output} + v_i rV$$

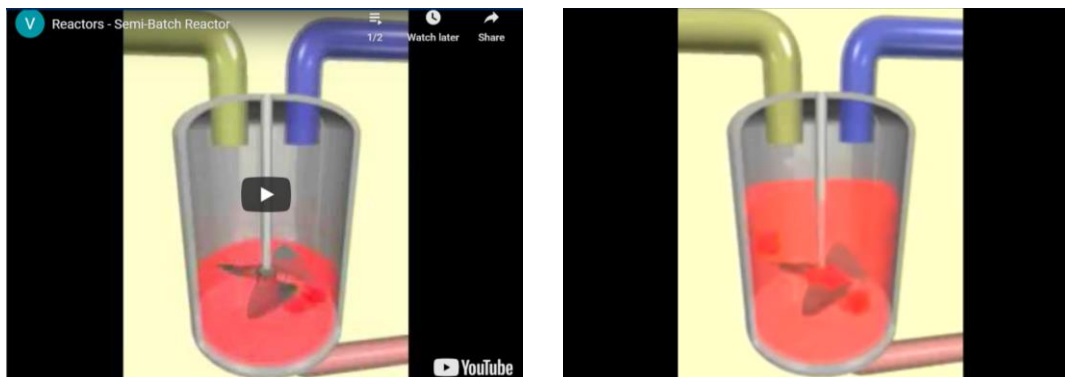
$$\frac{dn_i}{dt} = v(t)C_i^0(t) + v_i rV$$

C_i^0 merupakan konsentrasi reaktan komponen I yang dimasukkan secara fungsi waktu sebagai aliran input dengan volumetric flow rate (laju kecepatan volume), $v(t)$.

Untuk memahami semi batch, perhatikanlah Latihan soal no 1.

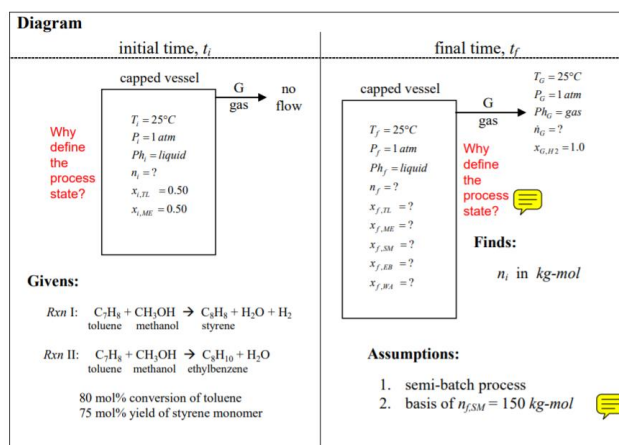
Visualisasi proses semi batch reactor:

Proses pada semi batch ini, bisa di visualisasi melalui simulasi. Yang disajikan dengan menunjukkan perubahan volume sebagai fungsi waktu karena adanya input yang masuk kedalam reactor.



Gambar 25 Visualisasi Semi Batch Reactor (a) volume mula-mula $t=0$, (b) volume akhir $t=t$.

Model konsep bisa ditunjukkan dalam bentuk sebagai berikut



Ringkasan dan implementasi

Berikut ini adalah rangkuman perbandingan antara batch reactor dan semi batch reactor. Untuk memahami penjelasannya, dijelaskan pada salah satu kasus yang telah dipublikasikan dengan judul: BATCH AND SEMIBATCH REACTORS MODELING AND VALIDATION BASED ON ON-LINE pH MEASUREMENT

Berdasarkan pengukuran pH yang dilakukan secara on-line, publikasi dari studi dengan judul diatas mempelajari perbandingan antara kinerja reaktor batch dan semi batch yang dilakukan dalam reaktor berjaket kaca yang dilengkapi dengan sistem pengukuran, perolehan data dan pengendalian.

Sistem reaksi yang dipilih adalah reaksi asam-basa, konsentrasi spesies dalam reaktor diperoleh hanya dengan mengukur pH larutan reaksi.

Dilakukan Analisa pengukuran profil konduktivitas larutan pada suhu yang berbeda, persamaan kinetik dari reaksi asam-basa ini dibuat.

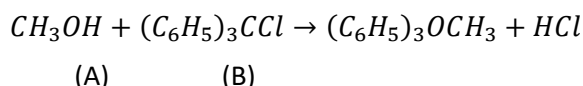
Perilaku termal reaktor batch diselidiki dengan memanaskan dan mendinginkan air dalam reaktor.

Perilaku dinamis dari reaksi betas dapat digambarkan dengan seperangkat persamaan diferensial yang dihasilkan dari massa dan keseimbangan energi dari campuran reaksi, keseimbangan energi dari dinding jaket dan cairan yang bersirkulasi di dalam jaket.

Model ini telah divalidasi dengan hasil eksperimen, dan dapat diterapkan pada situasi kontrol yang kompleks.

C. LATIHAN SOAL

1. Pada tangka berpengaduk, pada saat $t = 0$, mengandung 40 mol triphenylmethylchloride dalam benzena kering (volume awal adalah 378 L). Aliran yang dimasukan adalah metanol dalam benzena pada 0,054 mol / L ditambahkan pada 3,78 L / menit. Reaksi berlangsung sebagai berikut:



Reaksi yang terjadi adalah reaksi searah (ireversibel), karena piridin ditempatkan dalam benzena untuk menetralkan HCl. Laju reaksi berdasarkan experiment mengikuti formulasi adalah:

$$r = 0.263 C_A^2 C_B \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{menit}}$$

Hitunglah konsentrasi produk ether sebagai fungsi waktu.

2. Permasalahan kombinasi pada batch reactor dan tubular reactor.

Reaksi fase cair dibawah ini:



Dirangkum dari permasalahan bahwa datanya adalah sebagai berikut:

- a. Reaksi searah (irreversible)
- b. Reaksi orde satu.

- c. Konsentrasi komponen A pada saat memulai dan menghentikan reaktor, waktu reaksi dan jumlah panas yang dikurangi dalam rangka mempertahankan operasi isothermal diukur dalam reaktor batch isothermal dengan volume 2 liter.

T (°C)	70	100
cA0 (kmol/m ³)	3	3
t (min)	40	34
cA (kmol/m ³)	2,1	0,9
Q (kJ)	302,4	705,6

Berapakah volume yang diperlukan pada reaktor tubular adiabatik untuk mendapatkan 17,1 kmol / jam produk T, jika reaktor dioperasikan pada konversi 90%?

Konsentrasi bahan A yang tersedia adalah 3 kmol / m³, suhu saluran masuk reaktor adalah 70 ° C.

Kepadatan campuran adalah 1 g / ml, kapasitas panas spesifiknya adalah 3,5 kJ / kgK.

D. REFERENSI

<https://www.jlabexport.com/adiabatic-batch-reactor>

M. Boudart, *Kinetics of Chemical Processes*, Butterworth & Heinemann, 1991, p. 13.

N. H. Chen, *Process Reactor Design*, Allyn and Bacon, Inc., 1983, pp. 176-177

<http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/Reactors/Semi-Batch/Semi-Batch.html>

M. D. Grau & I. Puigjaner, batch and semibatch reactors modelling and validation based on on-line ph measurement, journal chemical engineering communications, volume 178, 2000 – issue 1, <https://doi.org/10.1080/00986440008912176>

PERTEMUAN 9

PENDALAMAN MATERI VARIASI REAKTOR

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Pendalaman materi ini untuk mereview materi yang telah dijelaskan sebelumnya. Tambahan konsep yang dihantarkan dengan Bahasa yang lain diberikan sebagai contoh cara menterjemahkan konsep. Pendalaman materi diberikan dengan memberikan latihan-latihan dari konsep pertemuan pertama sampai pertemuan 8. Pada akhir pertemuan 9, mahasiswa bisa menilai pemahamannya (self assessment) dan mengetahui bagian yang harus dipelajari lebih lanjut. Berkaitan dengan konsep dan latihan yang diberikan merupakan pengetahuan yang spesifik yang membedakan dengan konsep dasar dengan jurusan Teknik lainnya di Fakultas Teknik, Universitas Pamulang. Setelah menyelesaikan materi pada pertemuan ini, Mahasiswa mampu mereview untuk (self assessment) dan mengembangkan ke proses isothermal, kondisi steady state pada beberapa reactor.

B. URAIAN MATERI

Dasar penggunaan reaktor secara teoritis, reactor ideal, yang digunakan untuk experiemn dengan melakukan analisa pengukuran langsung laju reaksi biasanya untuk kondisi proses

1. isothermal,
2. tekanan konstan,
3. kondisi steady state (sudah stabil) aliran input atau output,
4. pencampuran sempurna dimana semua komponen tersebar merata dalam reactor,

Beberapa jenis reactor yang digunakan untuk kondisi diatas meliputi:

1. Tangki berpengaduk (stirrer tank reactor).
2. Reaktor tangki berpengaduk dengan aliran input-output secara kontinu (Continuos Stirrer Tank Reactor CSTR))
3. reaktor dengan aliran yang tercampur (mixed flow reactor (MFR)).

Pada beberapa tipe reaktor di atas mempunyai efluen :

4. Aliran efluen mempunyai komposisi yang sama dengan yang ada dalam reactor dan bersifat konstan, karena sudah tercapai kondisi steady state.

Untuk kondisi reaktor yang dianggap sudah tercapai kondisi steady state, maka:

Perbedaan dalam aliran input dan aliran output atau efluen terjadi karena reaksi yang terjadi dalam reactor.

Pendekatan neraca masa untuk jenis reactor yang tercampur tersebut didekati dengan model matematika sebagai berikut:

$$\text{akumulasi} = \text{input} - \text{output} + \text{produk terbentuk dari reaksi}$$

$$0 = F_i^0 - F_i + (v_i \cdot r)V$$

Beberapa simbol yang perlu diingat perbedaannya:

V merupakan volume media cair dalam sistem reaksi, dan bisa disebut sebagai volume kerja.

V_R merupakan volume reaktor;

Pada beberapa system yang bepengaduk, biasanya digunakan dengan rasio $V = 0.7 \times V_R$, untuk proses fermentasi beberapa penelitian menggunakan rasio $V = 0.5 \times V_R$.

Pada kondisi teoritis, untuk memudahkan perhitungan, ada yang menggunakan $V = V_R$.

Selanjutnya penurunan dari persamaan diatas bisa didapatkan:

$$v_i \cdot r = \frac{F_i - F_i^0}{V}$$

Untuk perhitungan yang menggunakan konversi fraksi komponen:

$$f_i = \frac{n_i^0 - n_i}{n_i^0}$$

$$(-v_i)r = \left(\frac{F_i^0}{V}\right)f_i$$

Untuk $v_i = -1$ berarti laju reaksinya sejumlah mol reaktan yang diumpankan dalam reactor/waktu/volume fluida. Oleh karena itu terbentuknya produk p dimana pada aliran inputnya tidak mengandung produk p, maka neraca masa pembentukan produk p adalah:

$$v_p r = \frac{F_p}{V}$$

Dengan catatan $\frac{F_p}{V}$ ini disebut sebagai *space time yield*.

Bentuk model persamaan matematika yang digunakan untuk menggambarkan perilaku reaksi dalam reaktor diatas, berlaku untuk reaktor berpengaduk, kontinyu, baik untuk volume konstan maupun volume yang berubah. Media yang ada dalam reaktor pada umumnya mempunyai fase cair. Pada kebanyakan pelarut yang digunakan, untuk kategori larutan reaktan atau produk yang encer, maka perubahan

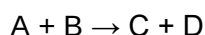
volume dapat diabaikan. Tetapi asumsi ini tidak dapat diterapkan larutan reaktan atau produk yang pekat atau murni. Sebagai contoh pada proses reaksi polimerisasi, dimana volumenya akan berubah seiring dengan luasnya reaksi.

Pendalaman Reaksi elementer/ reaksi dasar

Suatu reaksi pada dasarnya akan mengikuti hukum laju reaksi elementernya. Jika dan hanya jika: koefisien stoikiometri sama dengan urutan reaksi individu masing-masing spesies.

Sebagai contoh diberikan reaksi sebagai berikut:

Untuk reaksi dalam contoh sebelumnya



Maka jika mengikuti hukum dasar suatu reaksi, maka laju reaksi proses tersebut akan :

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Aturan yang mendasar ini merupakan turunan dari teori tumbukan (Collision Theory).

Salah satu contoh pendekatan teori reaksi elementer adalah $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$

Pada reaksi tersebut telah dibuktikan bahwa laju reaksi sesuai dengan hasil estimasi laju reaksi

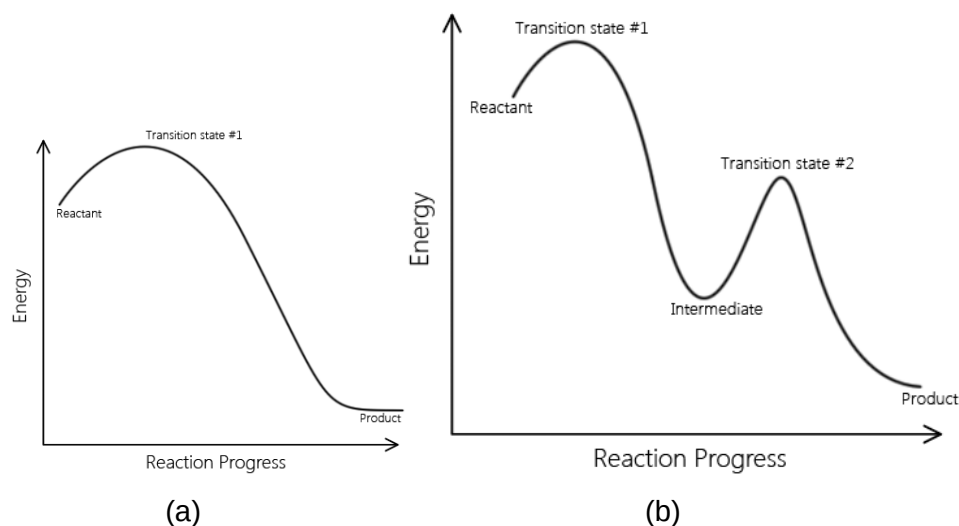
$$-r_{NO} = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}$$

Jadi bisa disimpulkan bahwa reaksi tersebut merupakan reaksi elementer. Untuk itu silahkan dikerjakan soal no 4.

Reaksi non elementer

Beberapa reaksi tidak mengikuti secara tepat seperti yang digambarkan pada reaksi elementer. Reaksi yang berlangsung ada yang menjadi reaksi yang lebih kompleks, yang disebut sebagai **reaksi non-elementer**. Pada reaksi non elementer bisa dijadikan beberapa tahap reaksi yang mengikuti reaksi elementer. Rangkaian beberapa reaksi elementer ini terdiri dari mekanisme reaksi, yang digunakan untuk memprediksi beberapa tahap reaksi elementer dan menjadi reaksi yang lebih kompleks.

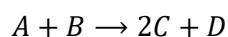
Berikut ini ditunjukkan melalui diagram perbedaan antara reaksi elementer, dan reaksi non-elementer.



Gambar 26 Perbedaan karakteristik reaksi (a) reaksi elementer, (b) reaksi non elementer.

Gambar 26 b menunjukkan contoh reaksi kompleks dimana terdapat beberapa reaksi transisi. Selanjutnya reaksi transisi – reaksi transisi tersebut bisa dijelaskan lebih lanjut dalam bentuk reaksi elementer.

Beberapa reaksi homogen dan heterogen tidak mengikuti sebagaimana laju reaksi seperti yang dijelaskan untuk reaksi elementer. Pemisalan reaksi non elementer

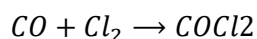


Sedangkan hasil eksperimen menunjukkan bahwa laju reaksi sebagai berikut:

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B^2$$

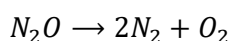
Laju reaksi yang diformulasikan tersebut menunjukkan bahwa laju reaksi order 2 untuk komponen A dan laju reaksi order 2 untuk komponen B. Secara keseluruhan, reaksi tersebut adalah order 3.

Contoh reaksi non elementer:



Dimana laju reaksi eksperimen menunjukkan

$$-r_{CO} = k \cdot C_{CO} \cdot C_{Cl_2}^{\frac{3}{2}}$$



Dimana laju reaksi eksperimen menunjukkan

$$-r_{N_2O} = \frac{k \cdot C_{N_2O}}{1 + k' O_2}$$

Pada reaksi tersebut nilai k dan k' dipengaruhi oleh suhu.

Penyederhanaan untuk penyesuaian dengan reaksi elementer diuraikan sebagai berikut.

1. Pada suatu kondisi dimana konsentrasi O_2 sangat rendah $O_2 \ll$, maka nilai $k'O_2$ adalah sangat kecil. Sehingga $1 + k'O_2 \approx 1$. Maka $-r_{N_2O} = k \cdot C_{N_2O}$. Persamaan ini menunjukkan bentuk reaksi order 1.
2. Pada suatu kondisi dimana konsentrasi O_2 sangat rendah $O_2 \gg$, sehingga penyebut tidak bisa diabaikan. Secara total $-r_{N_2O} = \frac{k \cdot C_{N_2O}}{1 + k'O_2}$ merupakan persamaan order 0.

Untuk memahami lebih lanjut, kerjakanlah soal no 6.

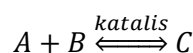
Reaksi kesetimbangan fase gas

Laju reaksi fase gas secara total merupakan pembentukan setiap senyawa pada reaktan akan sama dengan laju reaksi pembentukannya produk. Reversible.

Laju reaksi akhir = laju maju reaktan + laju reaksi produk

Pada kesetimbangan laju reaksi total ≈ 0 dan hukum laju harus direduksi menjadi persamaan yang secara termodinamika konsisten dengan konstanta kesetimbangan untuk reaksi.

Misalkan diketahui bahwa pada suhu tinggi, terjadi reaksi eksoterm secara signifikan reversibel:



Maka reaksi tersebut dipecah menjadi reaksi oleh reaktan atau reaksi ke kanan dalam bentuk: $A + B \rightarrow C$. Laju reaksi pada fase gas dituliskan sebagai:

$$r'_A = \frac{-k_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}$$

Selanjutnya perlu dikaji reaksi ke arah kiri, reaksi dari produk untuk pembentukan A kembali, $C \rightarrow A + B$. Adapun laju reaksi kebalikannya ini ditulis sebagai

$$r'_A = \frac{k_{A'} P_C}{1 + K_A P_A}$$

Pada kondisi kesetimbangan maka total laju reaksi A bisa dituliskan sebagai

$$r_A = r_{A, \text{akhir}} = r_{A \text{ kekanan}} + r_{A \text{ kekiri}}$$

$$-r_A = \frac{k_A P_A P_B}{1 + K_A P_A} - \frac{k_{A'} P_C}{1 + K_A P_A}$$

$$K_P = \frac{k_A}{k_{A'}}$$

$$-r_A = \frac{k_A}{1 + K_A P_A} \left(P_A P_B - \frac{P_C}{K_P} \right)$$

Penulisan reaksi pada kesetimbangan (e):

$$K_P = \frac{P_{C,e}}{P_{A,e} P_{B,e}}$$

Pada kondisi kesetimbangan $-r_A = 0$

$$0 = \frac{k_A}{1 + K_A P_A} \left(P_A P_B - \frac{P_C}{K_P} \right)$$

$$P_{A,e} P_{B,e} = \frac{P_{C,e}}{K_P}$$

$$K_P = \frac{P_{C,e}}{P_{A,e} P_{B,e}}$$

Terbukti

Penurunan $-r_A$

Berikut ini materi untuk mempelajari penurunan rumus yang harus dipahami mahasiswa. Dengan mengetahui karakterisasi proses melalui model matematikanya dan penurunan rumus, maka gambaran proses dan turunannya akan lebih mudah dipahami.

Reaksi ke kanan:

$$r_A = \frac{-k_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}$$

Reaksi ke kiri:

$$r_A = \frac{k_{A'} P_C}{1 + K_A P_A}$$

Kombinasi kedua rumus tersebut bisa digunakan untuk mengetahui total reaksi komponen i. $r_A = r_{A,total} = r_{A,ke\ kanan} + r_{A,ke\ kiri}$

$$r_A = \frac{-k_A P_A P_B}{1 + K_A P_A} + \frac{k_{A'} P_C}{1 + K_A P_A}$$

$$-r_A = \frac{k_A P_A P_B}{1 + K_A P_A} - \frac{k_{A'} P_C}{1 + K_A P_A}$$

$$-r_A = \frac{k_A}{1 + K_A P_A} \left(P_A P_B - \frac{P_C}{K_P} \right)$$

$$K_P = \frac{P_{C,e}}{P_{A,e} P_{B,e}} = \frac{k_A}{k_{A'}}$$

C. LATIHAN SOAL

Kerjakanlah soal-soal Latihan berikut ini. Bandingkanlah jawaban anda dengan jawaban yang sudah disediakan.

1. Diberikan persamaan reaksi $A \rightarrow B$

Apakah artinya pembuatan produk B $0.2 \frac{\text{mol}}{\text{ltr.s}}$, buatlah model matematika laju reaksi B dan laju reaksi A

2. Pada reactor dengan system batch dimana terdapat reaksi didalamnya: $A \rightarrow B$

Hitung waktu yang diperlukan sehingga sisa komponen A menjadi 10%, bila diketahui

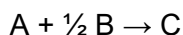
$$-r_A = k \cdot C_A$$

$$k = 0.046 \text{ min}^{-1}$$

3. Pada suatu CSTR diberikan data:

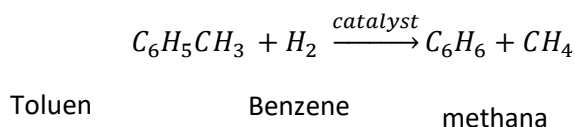
Kecepatan aliran input reaktan, $F_{A0} = 0.4 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$. Dan $\frac{F_A}{-r_A} = 20 \frac{\text{m}^3}{\text{mol.s}}$ untuk F_A murni =

1. Hitunglah volume reactor CSTR yang diperlukan agar tercapai A yang terkonversi mencapai 80%.
4. Hitunglah laju reaksi searah elementer (irreversible) dalam suatu CSTR untuk reaksi



Tuliskanlah:

- a. Laju reaksi r_B dan hitunglah.
- b. Laju reaksi r_C dan hitunglah
- c. Hitunglah jika diketahui konsentrasinya
 - 1) $C_A = 1,5 \text{ mol / liter}$,
 - 2) $C_B = 9 \text{ mol / liter}$
 - 3) $k_A = 2 \left(\frac{\text{liter}}{\text{mol}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1}{\text{s}} \right)$
5. Hitunglah laju reaksi kesetimbangan elementer (reversible) dalam suatu CSTR untuk reaksi : $A + B \rightleftharpoons C + D$
6. Pada suatu reaksi heterogen diberikan sebagai berikut:



Gambarkan laju reaksi untuk proses diatas pada fase gas.

D. REFERENSI

Naveen Kango, Text Book of Microbiology, Dept. Applied of Microbiology and Biotechnology, Dr. Hari Singh Gour University, I. K. International Pvt Ltd, New Delhi.

<https://www.britannica.com/science/collision-theory-chemistry>

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/Rate_Laws/Reaction_Mechanisms/Elementary_Reactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/Rate_Laws/Reaction_Mechanisms/Elementary_Reactions)

PERTEMUAN 10

KOMPARASI JENIS REAKTOR: PENGUKURAN LAJU REAKSI

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Perbandingan komparasi jenis reactor khususnya untuk pengukuran laju reaksi merupakan pendalaman materi Teknik Reaksi Kimia (TRK). Penurunan materi lebih detil diberikan dengan membahas materi sebelumnya tetapi melalui sudut pandang yang berbeda. Tambahan konsep yang dihantarkan dengan bahasa yang lain diberikan sebagai contoh cara menterjemahkan konsep. Pertemuan 10 ini juga dilengkapi dengan Latihan soal untuk menggali dan mengukur pemahaman mahasiswa yang mengikuti mata kuliah TRK I. Diharapkan melalui hantaran materi dengan melihat bahasan melalui beberapa sudut pandang ini, akan memberikan pemahaman yang lebih komprehensif bagi mahasiswa, khususnya Program Studi Teknik Kimia untuk level S1. Setelah menyelesaikan materi pada pertemuan ini, Mahasiswa mampu memahami laju reaksi order 0, 1, dan 2 dan beberapa reactor aliran..

B. URAIAN MATERI

Untuk memahami reactor di industry kimia, maka perlu melihat dan memetakan jenis permasalahan yang ada dan bagaimana mengatasinya seperti melakukannya melalui pendekatan dengan mengukur laju reaksi. Gambaran solusi dari pertanyaan-pertanyaan tersebut, mungkin akan sangat beragam, oleh karena itu perlu dilakukan pengelompokan-pengelompokan baik pengelompokan terhadap pertanyaan maupun pengelompokan pendekatan solusi permasalahannya. Sebagai contoh sederhana dalam pengujian katalis. Suatu katalis baru perlu dilakukan evaluasi untuk kapan penggantian katalis lain dalam proses yang ada / atau untuk pengembangan pendekatan jalur proses alternative lainnya. Oleh karena itu, sangat diperlukan data laju reaksi yang akurat khususnya pada eksperimen skala laboratorium, melakukan scaling up untuk pendekatan proses yang lebih besar, pilot plant, demo plant dan yang terakhir digunakan untuk men-desain reactor untuk industri.

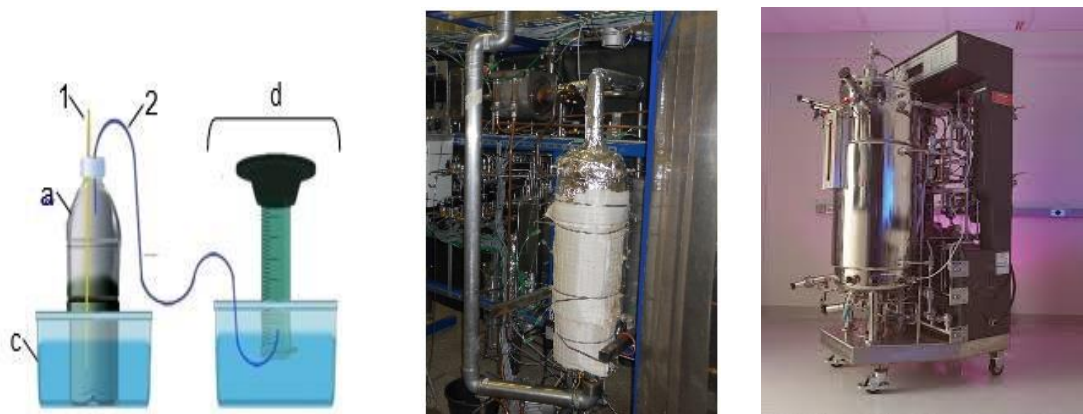
Sebagai contoh diberikan metode rangkuman untuk memetakan jenis reactor berkaitan dengan karakteristik estimasi pengukuran laju reaksi pada jenis reactor tersebut:

Tabel 4: Laju reaksi proses isothermis berdasar jenis reactor

Jenis Reaktor Ideal	Laju reaksi umum	Konsentrasi konstan
Batch	$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = v_i r$	$\frac{dC_i}{dt} = v_i r$
Kontinyu berpengaduk	$\frac{F_i^0}{V} f_i = (-v_i) r$	$\frac{C_i^0 - C_i}{(V/v)} = (-v_i) r$
Tubular	$F_i^0 \frac{df_i}{dV_R} = (-v_i) r$	$\frac{dC_i}{d(V_R/v)} = v_i r$

Pemahaman mengapa data laju reaksi sangat diperlukan untuk dipahami, karena melalui pembuatan prediksi untuk *scaling up* maka pola terjadinya proses didalam bisa dikatakan sudah sesuai dengan yang terjadi di lapangan. Sebagai contoh, proses efek rumah kaca berkaitan dengan lubang ozon di atmosfer dan dan pembentukan kabut asap. Oleh karena itu, semua keadaan ini akan memberikan data laju reaksi berkualitas tinggi.

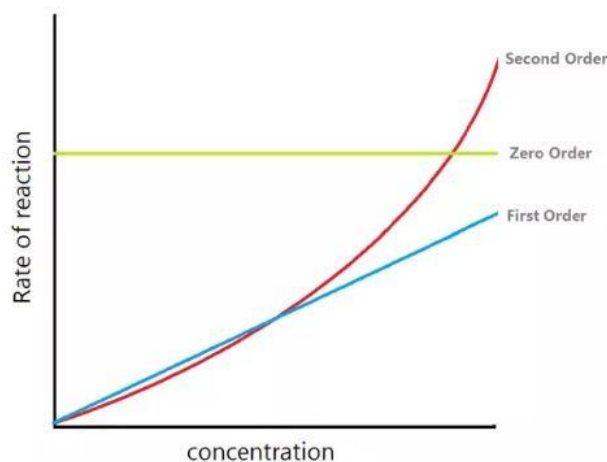
Untuk melakukan ini, reaktor skala laboratorium harus digunakan. Meskipun penyimpangan dari perilaku ideal masih ada di reaktor laboratorium, upaya yang disengaja dapat dilakukan untuk memperkirakan kondisi ideal sedekat mungkin. Tabel 3.5.1 merangkum persamaan keseimbangan material untuk reaktor ideal yang dijelaskan di atas. Contoh bagaimana reaktor jenis ini digunakan untuk mengukur laju reaksi disajikan di bawah ini.



Gambar 27. Skema skala percobaan inovasi dan pengembangan laboratorium, prototype dan pilot plant.

Pola yang ditunjukkan oleh laju reaksi orde 1, merupakan suatu fungsi. Laju reaksi ini digambarkan sebagai garis singgung dengan sumbu (dC / dt) dan sumbu X sebagai konsentrasi. Dan untuk laju reaksi order 1, maka akan tergambar sebagai garis linier dengan slope atau kemiringan dan intersep. Pada kondisi ideal, dimana jumlah produk pada saat $t=0$ maka intersepnya akan pada titik 0 juga. Oleh karena itu, untuk menggambarkan pola reaksi ini diperlukan keakuratan data dan permasalahan lainnya berkaitan dengan metode ini adalah menentukan tingkat reaksi yang baik.

Akurasi data bisa didapatkan dengan menggunakan teknik analitik dan kualitas alat yang digunakan. Sehingga, semakin banyak jumlah titik data, maka akan semakin baik untuk penentuan tingkat keakuratan proses ini. Adapun Teknik yang paling sederhana untuk mengukur konsentrasi adalah dengan mengambil sampel reaktor batch dan menggunakan kromatografi untuk pemisahan dan penentuan jumlah masing-masing komponen.



Gambar 28. Pola laju reaksi untuk beberapa order yang berbeda.

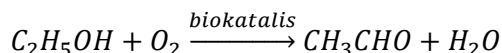
Sebagaimana pembahasan sebelumnya, grafik yang menggambarkan perbandingan laju reaksi beberapa tingkat order reaksi. Reaksi kimia dapat digolongkan ke dalam tipe-tipe berikut berdasarkan pada konsentrasi yang ditunjukkan sebagai sumbu X. Reaksi kimia ditunjukkan pada sumbu Y, dilihat dari pengaruh konsentrasi yaitu sumbu X:

$$f(x) = ax^n + \dots + c$$

Reaksi Order 0

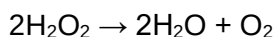
1. Laju reaksi tidak tergantung pada konsentrasi reaktan.

2. Artinya perubahan konsentrasi reaktan tidak berpengaruh pada kecepatan reaksi.
3. Contoh laju reaksi order 0 adalah reaksi pembakaran, misalkan oksidasi etanol dengan biokatalis menjadi asetaldehid.



Reaksi Order 1

1. Laju reaksi order 1 ini mempunyai ketergantungan pada konsentrasi, tapi hanya satu reaktan dan pangkat 1.
2. Dimungkinkan dalam reaksi ini, terdapat lebih dari satu komponen atau reaktan, tetapi hanya satu reaktan saja yang berpengaruh. Sehingga reaktan tersebut sebagai konsentrasi order 1, sedangkan reaktan yang lain akan mempunyai order reaksi 0.
3. Contoh reaksi orde1 ini adalah reaksi pembentukan air dari hydrogen peroksida:



Reaksi Order 2

1. Laju reaksi order 2, untuk reaksi elementer, berarti reaksi reaktan yang mempunyai pangkat 2.
2. Pangkat 2 dari reaktan ini bisa terjadi dari 1 reaktan dengan laju reaksi yang dipengaruhi 1 reaktan dengan pangkat 2, atau laju reaksi yang dipengaruhi oleh konsentrasi dari 2 reaktan dengan masing-masing reaktan berpangkat 1.
3. Bentuk persamaan laju reaksi order 2 bisa berupa:
 - a. $r_A = k[A]^2$
 - b. $r_A = k[A][B]$
4. Contoh reaksi di alam untuk reaksi orde kedua: $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$

Reaksi Order 1 semu (pseudo order 1)

1. Reaksi orde 1 semu (pseudo-order 1), laju reaksi dipengaruhi konsentrasi satu reaktan tetap konstan dan karenanya termasuk dalam konstanta laju. Ketika diekspresikan sebagai laju reaksi.
2. Anggapan konsentrasi reaktan satu reaktan dalam jumlah yang constant ini dimungkinkan karena:
 - a. jumlah reaktan tersebut sangat banyak / berlebihan, sehingga pengurangan yang terjadi bisa diabaikan,
 - b. jumlah ini jauh lebih banyak dibandingkan reaktan yang lain,

- c. karena reaktan tersebut berperan sebagai katalis.
3. Contoh reaksi orde 1 semu ini adalah: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ (reaksi ini mengikuti kinetika orde-pertama semu karena air hadir secara berlebihan).

Aliran-aliran dari Reaktor

Yang dimaksud dengan aliran-aliran reaktor adalah jenis-jenis reaktor yang memungkinkan adanya aliran, baik itu input, output maupun keduanya. Sebagaimana yang telah dijelaskan sebelumnya, penggunaan reaktor dimana terdapat aliran pada sistem tersebut, akan memungkinkan pengukuran langsung laju reaksi.

Pada kondisi yang sudah tercapai kestabilan, hal ini tidak akan pada terjadi pada reaktor dengan sistem batch maupun semi batch, maka skala waktu dari teknik analisis yang digunakan dan reaksi dipisahkan. Selain itu, data hasil Analisa sampel yang didapatkan pada kondisi ini secara teoritis, seharusnya mempunyai nilai yang sama karena sudah tercapai kondisi steady state. Data hasil Analisa sampel pada kondisi steady state, seharusnya dapat diperoleh pada kondisi yang sama, sehingga memberikan hasil yang sama.

Melihat pada kasus di dalam industri petrokimia, dimana banyak reaksi oksidasi dan hidrogenasi eksotermal. Oleh karena itu, harus dilakukan pengontrolan suhu dalam reaktor industri. Proses pendinginan bisa dilakukan dalam bentuk jaket, atau piping yang dimasukkan dalam reaktor untuk menyalurkan fluida yang mampu menyerap suhu. Luas permukaan alat untuk penyerapan panas, atau pertukaran panas atau heat exchanger, perlu diperhitungkan sehingga suhu reaktor terkontrol dan pelepasan panas yang besar dapat dihilangkan secara efektif. Penggunaan katalis baru juga perlu disiapkan untuk penggunaan akhir dalam reaktor jenis ini untuk melakukan reaksi fase gas.

Reaktor tubular

Pada reaktor tubular, diberikan neraca masa seperti dibawah ini. Bentuk fungsional laju reaksi kimia bisa dilakukan dengan mencari integral yang menunjukan outlet reaktor.

$$F_i^0 \frac{df_i}{dV_R} = (-v_i)r$$

Bila yang ingin diketahui laju reaksi awal dan akhir, maka reaktor tubular dapat digunakan dengan memperhatikan bahwa jika diferensial diganti oleh delta:

$$F_i^0 \frac{\Delta f_i}{\Delta V_R} = (-v_i)r|_{C_i^0}$$

Untuk reaktor tabular kecil digunakan untuk mencari konversi diferensial yang kecil, dibawah 5%, maka bisa digunakan C_i rata-rata yang dihitung dari C_i masuk, C_i^0 , dan C_i keluar, C_i^t .

$$C_i = \frac{C_i^0 + C_i^t}{2}$$

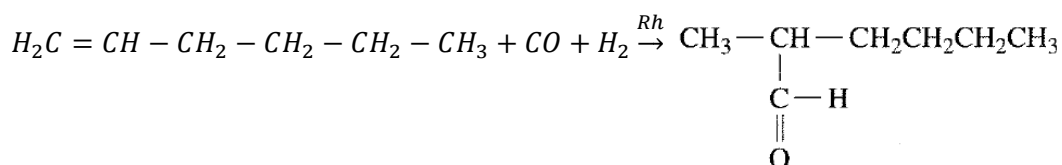
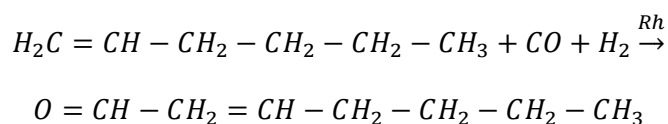
Sifat termodinamika yang berperan dalam laju reaksi kimia:

1. Hukum Termodinamika tidak bisa digunakan memprediksi kinetika. Perubahan $\Delta G \ll$ (energi bebas yang semakin negative, tidak ada hubungannya terhadap peningkatan atau penurunan laju reaksi. Pada laju reaksi kimia dengan konstanta kesetimbangan yang lebih besar, bukan berarti $\Delta G \ll$ semakin turun, menjadikan laju reaksi yang lebih cepat.
2. Katalis hanya dapat meningkatkan laju reaksi kimia, tetapi tidak dapat merubah sifat termodinamika. Jadi reaksi tetap tidak bisa berjalan bila secara termodinamika tidak memungkinkan. Dengan kata lain, katalis tidak mengubah ΔG , ΔH , atau konstanta kesetimbangan.
3. Tiga perhitungan terpenting untuk reaktor adalah:
 - a. suhu adiabatik: jika panas yang dilepaskan untuk reaksi eksotermik tidak dihilangkan, suhu ini akan tercapai pada konversi total.
 - b. komposisi kesetimbangan: tidak ada reaktor yang dapat menghasilkan produk di luar yang diprediksi oleh kesetimbangan, tetapi bisa dilakukan pemilihan reaksi mana yang perlu dipertimbangkan dalam perhitungan keseimbangan (lihat di bawah).
 - c. Pada panas hasil reaksi proses isothermal: maka panas harus diserap dengan laju yang sama dengan waktu dihasilkan (dikonsumsi) oleh suatu reaksi. Menggunakan pendingin.
 - d. Beban panas isothermal akan bervariasi dengan waktu dalam reaktor batch, dengan jarak dalam reaktor aliran plug, dan tidak berubah dalam reaktor tangki berpengaduk kontinyu yang beroperasi pada kondisi tunak.

- e. Ketika suhu meningkat untuk reaksi eksotermik, konversi keseimbangan menurun. Untuk reaksi endotermik, konversi meningkat.

C. LATIHAN SOAL

1. Hasil penelitian kinetika reaksi hexene dengan Carbon monoxida dan hydrogen yang menggunakan katalis rhodium pada reactor batch diprediksi mempunyai jalur reaksi seperti dibawah ini:



Ada 2 macam produk yang dihasilkan: n-heptanal dan 2-methyl hexanal

Proses pembentukan 2 produk tersebut dijelaskan sebagai reaksi hidro-formilasi homogen yang terjadi dalam system reaktor batch. Keberadaan katalis, mengarahkan reaksi isomerisasi menjadi 1-heksena menjadi 2 dan 3-heksena dan reaksi hidrogenasi dari heksena menjadi heksana dan aldehida terhadap alkohol diminimalkan. Kondisi operasi pada reaktor batch tersebut dilakukan pada 323 K, $[1\text{-heksena}]_0 = 1 \text{ mol / L}$ dalam toluena dan $P_{CO} = P_{H_2} = P_{N_2}$ (sebagai inert) = 0,33 atm.

Hitunglah laju reaksi mula-mula pembentukan aldehida linier, r_N , dan bercabang, r_B . Data hasil experiment adalah sebagai berikut :

Waktu (jam)	n-heptanal (Molar)	2-methyl hexanal (Molar)
0.17	0.0067	0.0000
0.67	0.0266	0.0058
1.08	0.0461	0.0109
1.90	0.1075	0.0184
2.58	0.1244	0.0279

2. Melanjutkan soal no 1, beberapa data lain yang diperoleh yaitu data laju reaksi awal yang diberikan. Pada table yang kedua yang diberikan dibawah ini. Hitunglah ekspresi laju reaksi dengan pendekatan lainnya.

P_{CO} (atm)	P_{H2} (atm)	C_{Heksena} (Molar)	T K	r_{heptanal} (M/L/Jam)	r_{hexanal} (M/L/Jam)
0.5	0.5	1.00	323	0.0280	0.0074
0.33	0.33	1.00	323	0.0430	0.0115
0.66	0.33	1.00	323	0.0154	0,0040
0.33	0.33	1.00	313	0.0156	0.0040
0.33	0.33	1.00	303	0.0044	0.0016
0.33	0.33	0.45	323	0.0312	0.0069
0.33	0.33	1.00	323	0.0410	0.0100

3. Diketahui reaksi sederhana $A \rightarrow B$,

Laju reaksi kimia ditunjukkan dalam bentuk model 3 persamaan. Jelaskan bagaimana ekspresi laju reaksi reaktor tubular.

$$r_1 = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_B}$$

$$r_2 = \frac{k_3 C_A}{1 + k_4 C_A + k_5 C_B}$$

$$r_3 = \frac{k_6 C_A}{1 + k_7 C_A}$$

4. Suatu reaksi exoteris pada reactor tubular, mengalir didalam reaktan pada fase cair pada volume reactor 100 L. Diketahui suhu inlet 400 K dengan debit 1.5 L/menit dan konversi yang terjadi pada outlet adalah 40%. konversi terukur tidak berubah secara signifikan ketika laju aliran inlet turun menjadi 0,75 L / mnt. Bila suhu inlet 350 K dengan debit 1.5 L/menit didapatkan pada outlet bahwa konversi yang dicapai 35%, dan laju aliran inlet turun menjadi 0,75 L / mnt, bagaimana konversi nya?

D. REFERENSI

https://en.wikipedia.org/wiki/Pilot_plant.

<https://byjus.com/chemistry/order-of-reaction/>

P. Butler, Butler's Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, 1984.

<http://www.pitt.edu/~gveser/ChE2201/concepts.html#:~:text=adiabatic%20temperature%3A%20if%20the%20heat,be%20attained%20at%20complete%20conversion.&text=As%20temperature%20increases%20for%20an,an%20endothermic%20reaction%2C%20conversion%20increases>.

PERTEMUAN 11

KONDISI STEADY STATE

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Kondisi steady state merupakan kondisi yang harus dijaga di industry kimia. Pemahaman kondisi steady state ini harus dipahami secara konseptual. Pemahaman selanjutnya harus didukung dengan tanya jawab yang berkaitan dengan konsep steady state. Materi steady state pada Teknik Reaksi Kimia (TRK 1) akan diperdalam kearah aplikasi di TRK II. Pertemuan 11 ini akan menekankan Latihan soal untuk menggali dan pemahaman khususnya dalam konsep steady state. Oleh karena itu, materi pertemuan 11 adalah materi yang sangat penting bagi mahasiswa, khususnya Program Studi Teknik Kimia untuk level S1. Setelah menyelesaikan materi pada pertemuan ini, Mahasiswa menganalisa konsep kondisi steady state dan membandingkan kondisi transisi.

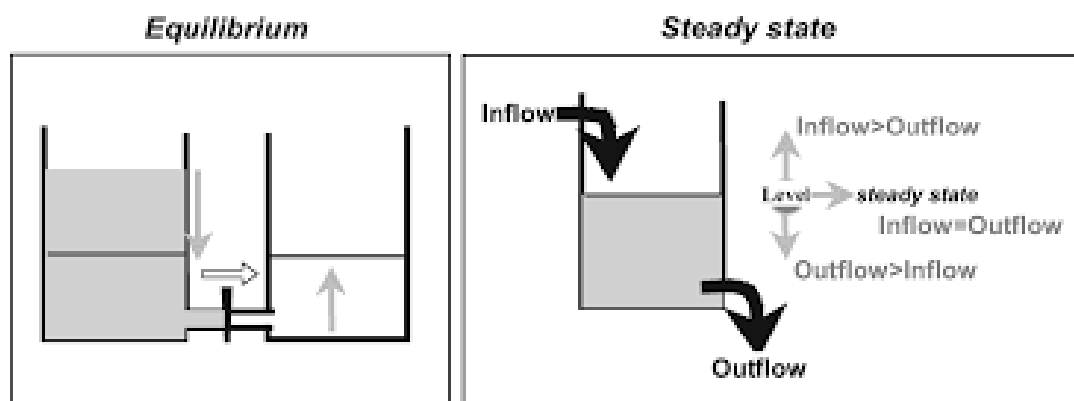
B. URAIAN MATERI

Dalam industry kimia, keadaan steady state merupakan tercapainya keadaan yang sudah stabil. Pada kondisi ini, semua parameter nilai sudah konstan. Untuk proses yang berkelanjutan, yang akan merubah nilai dari proses tersebut, maka asumsinya proses tersebut berperan sebagai lingkungan dari system yang sudah mencapai kondisi steady state tersebut. Untuk semua variabel status sistem menjadi konstan, harus ada aliran melalui sistem (bandingkan keseimbangan massa). Contoh fisik yang paling sederhana dari sistem steady state adalah kasus bak mandi dengan keran berjalan tetapi dengan saluran pembuangan dicabut: setelah waktu tertentu, air mengalir masuk dan keluar pada tingkat yang sama, sehingga level air (variabel keadaan Volume) stabil dan sistem dalam kondisi stabil. Pada saat itu sudah tercapai kondisi steady state.

Ada perberdaan antar konsep steady state dengan kondisi keseimbangan kimia. Kedua kondisi itu menunjukkan ilustrasi yang bisa sama yaitu konsentrasi nya dalam keadaan sama atau tetap. Tetapi dalam kesetimbangan kimia, total laju reaksi adalah 0, dimana laju reaksi kearah kanan sama dengan kearah kiri. Pembentukan produk berubah menjadi reaktan pada laju yang sama dengan reaktan berubah menjadi produk. Sedangkan kondisi steady state bisa dianalogkan tidak ada batasan seperti itu di stabil konsep negara: tidak harus ada reaksi sama sekali untuk kondisi mantap untuk berkembang.

Istilah steady state digunakan untuk menggambarkan situasi di mana beberapa, tetapi tidak semua, variabel keadaan dalam suatu sistem adalah konstan. Untuk menjaga agar keadaan stabil dapat berkembang, sistem tidak harus menjadi sistem aliran (yang mengalir secara kontinyu). Oleh karena itu, keadaan yang steady state tersebut dapat terjadi dan berkembang dalam sistem tertutup di mana serangkaian reaksi kimia terjadi. Literatur dalam kinetika kimia biasanya merujuk pada kasus ini, menyebutnya **perkiraan steady state**.

Dalam contoh sistem yang paling sederhana, kondisi steady didekati oleh variabel keadaan yang secara bertahap menurun atau meningkat hingga mencapai nilai kondisi steady state kembali. Dalam sistem yang lebih kompleks, variabel keadaan mungkin berfluktuasi di sekitar kondisi mapan teoritis baik selamanya (siklus batas) atau secara bertahap semakin dekat dan semakin dekat. Secara teoritis dibutuhkan waktu tak terbatas untuk mencapai kondisi mapan, seperti halnya dibutuhkan waktu tak terbatas untuk mencapai keseimbangan kimia.



Gambar 28. Ilustrasi perbandingan sifat equilibrium dan steady state.

Ilustrasi konsep gambar 28 adalah sebagai berikut:

Dua gelas kimia terhubung melalui stopcock (kunci pipa). Misalkan stopcock disimpan tertutup dan air diisi ke dalam salah satu gelas kimia. Apa yang akan terjadi jika (kunci pipa) stopcock dibuka? Air akan bergerak ke dalam gelas kimia kedua hingga level dalam kedua gelas kimia itu sama. Setelah kedua level air menjadi sama, tidak ada aliran air bersih, dan sistem secara keseluruhan menjadi stabil (dan mencapai keseimbangan). Sementara molekul air terus berdifusi dari satu gelas kimia ke gelas kimia lainnya - level air di kedua gelas kimia tersebut tetap sama. Ini adalah contoh keseimbangan dinamis. Apa yang terjadi jika stopcock sekarang ditutup? Ketinggian air di keduanya sisi-sisinya tetap sama, tetapi tidak ada pertukaran bebas

molekul air di kedua gelas kimia tersebut. Keadaan stabil ini adalah contoh keseimbangan statis. Jadi dapat membedakan antara keseimbangan statis dan dinamis dengan tes sederhana. Pewarna yang diperkenalkan pada gelas mana saja akan berdifusi ke gelas lain hanya dalam waktu kesetimbangan dinamis. Pengaturan dua gelas ini adalah analogi yang sangat baik untuk isomerisasi "glukosa $\rightleftharpoons$ fruktosa". Campuran keseimbangan antara glukosa dan fruktosa mendefinisikan keseimbangan statis, karena tidak ada interkonversi karena hambatan energi aktivasi yang berlaku. Penambahan isomerase glukosa (enzim mengkatalisasi interkonversi ini, setara dengan membuka stopcock dan membuka jalan untuk mencampur dua kompartemen!) Menjadikannya keseimbangan dinamis.

Adapun ilustrasi steady state adalah gelas yang dilengkapi dengan saluran masuk dan saluran keluar untuk air. Ketika gelas mulai diisi dengan air dan membiarkan air masuk (melalui saluran masuk) dengan laju yang konstan. Awalnya air mengalir keluar (melalui outlet) lebih lambat daripada masuk karena tingkat air yang lebih rendah (dan tekanan hidrostatik yang lebih rendah). Namun, ini akan menyebabkan level air naik dalam gelas - menghasilkan lebih banyak tekanan - akibatnya air akan mengalir lebih cepat. Ketika aliran air menjadi sama dengan aliran keluar, level air dalam gelas dipertahankan - dan mencapai kondisi stabil. Ada aliran materi konstan (dan / atau energi) melalui sistem dalam kondisi steady state.

Tabel 4: Komarison karakteristik kondisi kesetimbangan dan steady state

Kondisi Kesetimbangan	Steady State
Kondisi kesetimbangan adalah suatu kondisi dimana laju reaksi ke kanan (pembentukan produk) sama dengan laju reaksi ke kiri (pembentukan reaktan Kembali dari senyawa produk).	Kondisi steady state dari suatu reaksi kimia adalah suatu tahap yang mempunyai nilai konsentrasi constant dari satu atau lebih komponen, di dalam (bisa pada saat) pertengahan proses / intermediate.
Nilai (besaran) untuk reaktan-reaktan dan produk-produk pada kondisi constant.	Nilai yang tetap / konstan hanya untuk konsentrasi komponen di produk tengah/intermediate.
Nilai (besaran) untuk reaktan-reaktan dan produk-produk pada kondisi constant.	Konsentrai reaktan dan produk lainnya bisa berubah.

Kondisi Kesetimbangan	Steady State
Reaksi yang terjadi harus reaksi bolak-balik (reversible)	Digunakan ketika laju reaksi sebagai "tahap penentu" tidak diketahui

Pendekatan steady state dengan katalis.

Untuk reaksi tunggal

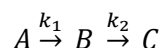
Satu tahap reaksi antar molecule yang stabil itu jarang terjadi karena molekul yang stabil adalah biasanya senyawa yang tidak reaktif. Sebaliknya, penyusunan ulang ikatan kimia yang rumit biasanya diperlukan untuk beralih dari reaktan ke produk. Hal ini bisa diartikan bahwa sebagian besar reaksi tidak terjadi dengan satu tahap elementer reaksi tunggal sebagaimana yang digambarkan di bawah ini untuk pembentukan NO dari N₂ dan O₂:

Satu tahap reaksi yang tidak diamati	Urutan reaksi yang diamati
$N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{katalis}} 2NO$ $\begin{array}{c} N \dots O \\ \quad \\ N \dots O \end{array}$ → $\begin{array}{c} NO \\ NO \end{array}$	$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$ $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$ $N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{katalis}} 2NO$

Contoh pada Latihan soal 2 - 3.

Konsep Pendekatan Steady State.

Untuk menjelaskan konsep pendekatan ini, maka diberikan ilustrasi pada sistem tertutup yang didalamnya terjadi dua proses, reaksi orde satu, ireversibel (satu arah) dengan konstanta laju k_1 dan k_2 :



C_A^0 : Konsentrasi A pada saat $t = 0$.

C_B^0 : Konsentrasi B pada saat $t = 0$.

C_C^0 : Konsentrasi C pada saat $t = 0$.

Maka neraca masa ditunjukkan sebagaimana persamaan-persamaan untuk system tersebut sebagai berikut:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x \dots x = \frac{C_A}{C_A^0}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 \dots y = \frac{C_B}{C_A^0}$$

$$\frac{dw}{dt} = k_2 y \dots w = \frac{C_C}{C_A^0}$$

Integrasi persamaan-persamaan tersebut dengan kondisi batas $x=1$, $y=0$, $z=0$ dan $t=0$; maka akan memberikan:

$$x = e^{-k_1 t}$$

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

$$w = 1 - \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}$$

Kerjakanlah Latihan 4 dibawah ini.

C. LATIHAN SOAL

1. Untuk mempelajari ΔG dan ΔG^0 . ΔG digunakan untuk reaksi yang mempunyai ketergantungan pada k
2. onsentration reaktan dan produk. Nilai ΔG Ini bisa lebih besar secara numerik, lebih kecil, atau sama dengan ΔG tergantung parameter thermodinamikanya. Sebagai contoh pada kasus Isomerisasi glukosa menjadi fruktosa mempunyai nilai konstanta kesetimbangan K_{eq} satu, yaitu,

$$[glucose]_{eq} = [fructose]_{eq}$$

(eq = equilibrium = kesetimbangan). Perubahan energi bebas standar, ΔG^0 , untuk reaksi isomerisasi ini dapat dihitung dengan substitusi

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} = 0$$

Dengan kata lain pada kondisi kesetimbangan ini tidak ada perubahan total / penjumlahan reaksi ke kanan dan kekiri.

3. Laju reaksi suatu proses direct (proses langsung), diberikan sebagai berikut:

$$r_d = k[O][O_3]$$

Keterangan:

r_d : Laju reaksi dengan satuan molecule/cm³/dtk.

$[O]$: Konsentrasi atom O dalam molecule /cm³.

$[O_3]$: Konsentrasi molekul O₃ (ozon) dalam molecule /cm³.

k : konstanta laju reaksi dalam cm³/dtk/molecule sesuai dengan order reaksi.

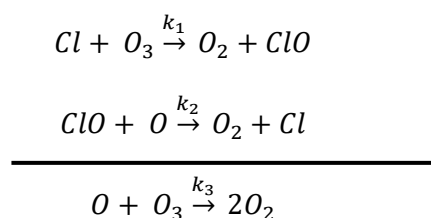
Dalam persamaan ini diberikan nilai k :

$$k = 1.9 \times 10^{-11} \cdot e^{\left[-\frac{2300}{T}\right]}$$

T : Suhu mutlak dalam K (kelvin).

Diketahui dekomposisi ozon atau terurainya ozon pada tekanan atmosfer terjadi pada suhu rendah sekitar 200-an K dan berlangsung sangat pelan.

Penuraian ozon bisa dipercepat dengan adanya katalis chlorine (Cl₂). Katalis ini menjadikan reaksi penguraian ozon berlangsung sangat cepat dengan jalur reaksi sebagai berikut:



Nilai konstanta:

$$k_1 = 5 \times 10^{-11} \cdot e^{\left[-\frac{140}{T}\right]} \frac{cm^3}{dtk.molecule}$$

$$k_2 = 1.1 \times 10^{-10} \cdot e^{\left[-\frac{220}{T}\right]} \frac{cm^3}{dtk.molecule}$$

Pada kondisi steady state (menggunakan pendekatan kondisi steady state) maka diturunkan persamaan reaksi sebagai berikut, dimana laju reaksi r_c berkatalis:

$$r_c = \frac{k_1 k_2 [O][O_3][[Cl] + [ClO]]}{k_1 [O_3] + k_2 [O]}$$

Untuk kondisi di atmosfer konsentrasi $[O] \ll [O_3]$ dan $k_1 \cong k_2$ maka yang menentukan kecepatan reaksi adalah $[O]$:

$$r_c = k_2 [O][[Cl] + [ClO]]$$

$$\frac{r_c}{r_d} = \frac{k_2 [O][[Cl] + [ClO]]}{k [O][O_3]}$$

$$\frac{r_c}{r_d} = \frac{k_2 [CL] + [ClO]}{k [O_3]}$$

Diketahui nilai kondisi di atmosfer pada umumnya adalah

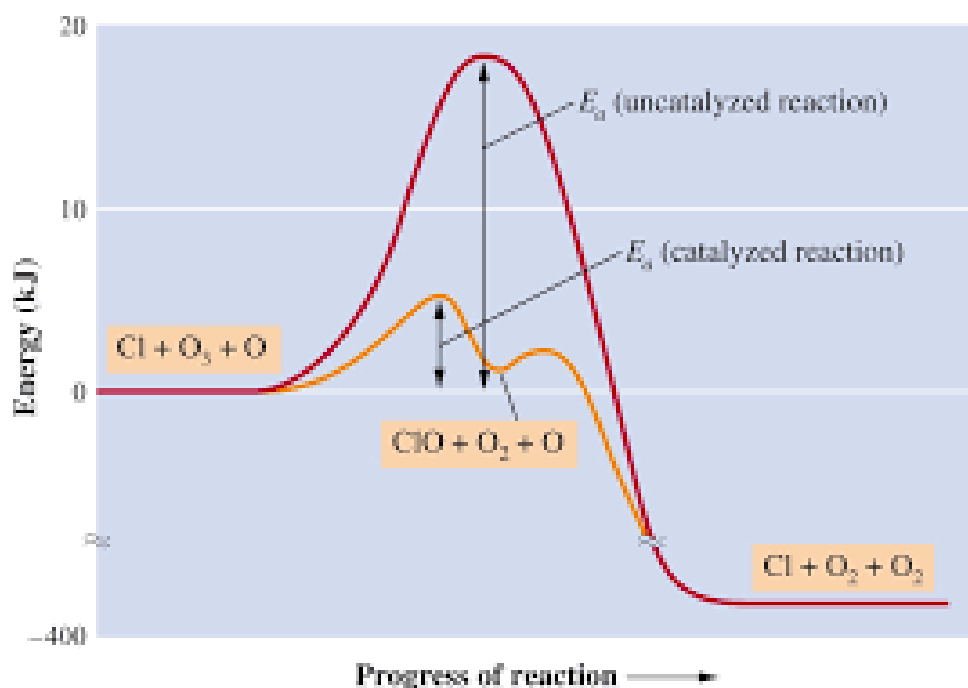
$$\frac{[CL] + [ClO]}{[O_3]} \cong 10^{-3}$$

$$\frac{r_c}{r_d} = \frac{k_2}{k} \times 10^{-3}$$

$$\frac{r_c}{r_d} = 5.79 \times 10^{-3} \cdot e^{\left[\frac{2080}{T}\right]}$$

Oleh karena itu pada suhu 200 K, maka nilai $\frac{r_c}{r_d} = 190$.

Digambarkan dalam grafik:



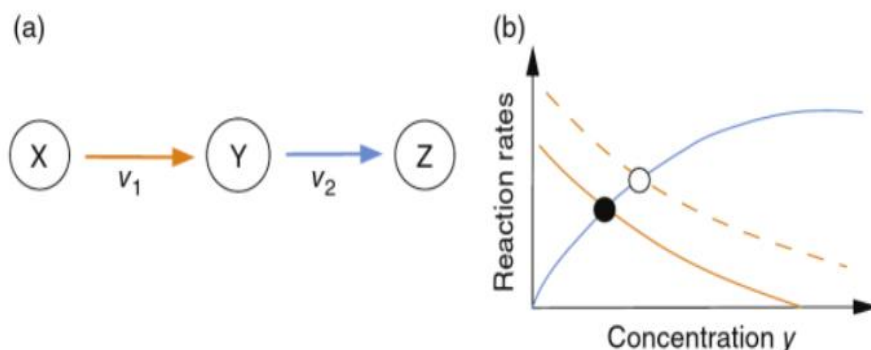
Gambar 29. Pengaruh katalis Cl pada penguraian Ozon di atmosfer.

Kenaikan laju reaksi karena adanya katalis (Cl) dan tanpa katalis Cl ditunjukkan grafik diatas. Keberadaan katalis akan menurunkan energi aktivasi, yang sebelumnya memperlambat reaksi karena puncak energi aktivasi sulit dicapai.

Katalis Cl pertama bereaksi dengan O untuk menghasilkan ClO antara reaksi, yang kemudian bereaksi dengan O₃ dan menghasilkan O₂ serta mengembalikan

molekul (atom) Cl. Dengan demikian, katalis dapat melakukan banyak siklus reaksi.

4. Laju reaksi dan flux steady state. Untuk kondisi metabolisme makhluk hidup pada kondisi steady state, pendekatan reaksi tunggal berkaitan erat oleh flux-nya.



Gambar 30. Kondisi Steady State single reaction pada metabolime mikroba.

Pada dua reaksi berantai yang ditunjukkan gambar 30, menunjukkan studi yang mengamati pemisahan reaksi pertama yaitu konsentrasi substrate X dan pembentukan produk Y. Laju reaksi diberikan secara umum untuk proses ini sesuai dengan aturan laju reaksi $v_1(X, Y, E_1)$. Respon atau output dari laju reaksi yang pertama ini diberikan dalam bentuk peningkatan secara bertahap aktivitas enzim yang telah digambarkan sebagai koefisien elastisitas: $\tilde{\pi}_{E_1}^{v_1} = \frac{\partial v_1}{\partial E_1}$. Dengan peningkatan aktivitas enzim pada level reaksi yang ditetapkan. Kecepatan reaksi bisa dinaikkan dengan memperbesar nilainya. Menggabungkan kedua reaksi yang berkesinambungan / saling berkaitan dan flux dalam kondisi steady dimana ditunjukkan pada koordinat X dan Z adalah sudah ditetapkan. Sedangkan sumbu Y ditetapkan sudah dalam kondisi steady state. Laju reaksi untuk reaksi pertama sama dengan kondisi steady state flux yang ditunjukkan dengan fungsi $j(x, z, E_1, E_2)$. Selanjutnya efek dari peningkatan aktivitas enzim diberikan sebagai koefisien respon (R) sebagai berikut: $\tilde{R}_{E_1}^{v_1} = \frac{\partial j}{\partial E_1}$. Jadi mempunyai efek terbatas laju reaksi sebagai berikut: meningkatnya aktivitas, mengakibatkan flux akan turun, dan flux dipengaruhi oleh enzim kedua.

5. Buktikanlah penurunan rumus yang membuktikan bahwa:

$$x = e^{-k_1 t}$$

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$
$$w = 1 - \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}$$

D. REFERENSI

[https://en.wikipedia.org/wiki/Steady_state_\(chemistry\)#:~:text=In%20chemistry%2C%20a%20steady%20state,system%20\(compare%20mass%20balance\).](https://en.wikipedia.org/wiki/Steady_state_(chemistry)#:~:text=In%20chemistry%2C%20a%20steady%20state,system%20(compare%20mass%20balance).)

https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-981-13-0785-0_10.pdf. Doi:
[https://doi.org/ 10.1007/978-981-13-0785-0_10](https://doi.org/10.1007/978-981-13-0785-0_10)

<http://www2.onu.edu/~s-bates/chem172/Ch13PresStudent.pdf>

Edda Klipp, Wolfram Liebermeister, Christop Wierling, dan Axel Koward, System Biology, A Text Book, Second Edition, Wiley-VCH, Verlag GmbH and Co, KGaA, John Wiley and Son.

PERTEMUAN 12

KONDISI STEADY STATE LANJUTAN

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Pembelajaran kondisi steady state lanjutan membahas lebih spesifik berkaitan dengan kasus turunannya. Dengan mempelajari implikasinya, pemahaman kondisi steady state ini semakin dapat dipahami dan memperdalam pemahaman konseptual. Pertemuan 12 juga memberikan Latihan soal – Latihan soal yang berkaitan dengan kondisi steady state dan turunan penerapannya. Materi steady state pada Teknik Reaksi Kimia (TRK 1) nantinya akan diperdalam di TRK II. Oleh karena itu, materi pertemuan 12 adalah materi yang sangat penting bagi mahasiswa, khususnya Program Studi Teknik Kimia untuk level S1. Setelah menyelesaikan materi pada pertemuan ini, Mahasiswa mampu menganalisa konsep kondisi steady state dan kasus turunannya pada proses kontinyu.

B. URAIAN MATERI

Memahami mekanisme reaksi yang terdiri dari beberapa tahap laju reaksi dan menentukan di tahap laju reaksi mana yang menjadi penentuan laju reaksi secara keseluruhan, seringkali tidak jelas.

Adapun, adanya beberapa tahap dalam tahap intermediate yang juga menghasilkan produk intermediate. Produk intermediate merupakan produk antara yang bukan reaktan (bahan baku), atau bukan juga produk target. Hal ini terjadinya hanya temporary / sementara selama reaksi berlangsung. Aproksimasi steady-state adalah metode yang digunakan untuk menurunkan hukum laju reaksi. Metode ini didasarkan pada asumsi bahwa salah satu produk antara dalam mekanisme reaksi yang bereaksi membentuk komponen lain (mungkin juga menjadi produk), secepat produk antara tersebut dihasilkan. Konsentrasinya tetap sama dalam durasi reaksi.

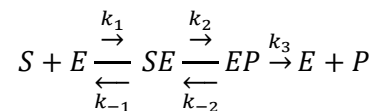
Konsep Pendekatan Steady State.

Pada kasus yang sebelumnya disampaikan pada sistem tertutup yang didalamnya terjadi dua proses. Kasus tersebut bisa dilanjutkan dengan melihat pengurangan konsentrasi A secara monoton sementara konsentrasi B tersedia sangat banyak, jauh melebihi konsentrasi yang dibutuhkan, melewati maksimum. Proses reaksi merupakan order satu, ireversibel (satu arah) dengan konstanta laju k_1

dan k_2 . Mengkaji pengembangan implikasi dari pendekatan steady state bisa dipelajari di Latihan soal no 1.

Reaksi ensimatik, isomerisasi.

Untuk menggambarkan kinetika reaksi misalnya reaksi yang berkatalisis. Pada reaksi ensimatis isomerisasi dari glucose menjadi fruktose.



S: substrate (reaktan)

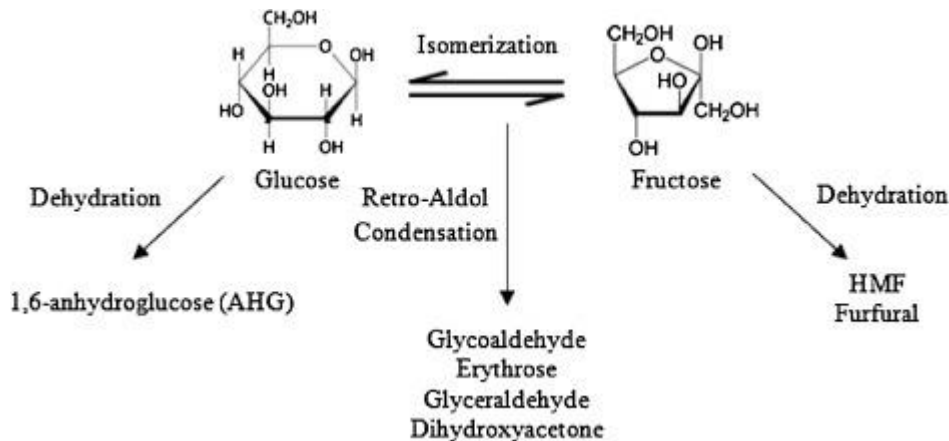
E: Ensim

P: Produk

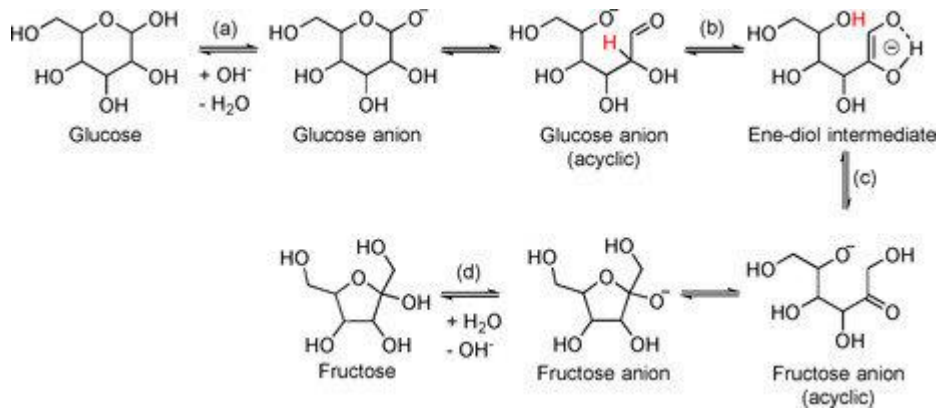
SE: Senyawa kompleks substrate-ensim

EP: Senyawa kompleks ensim-produk

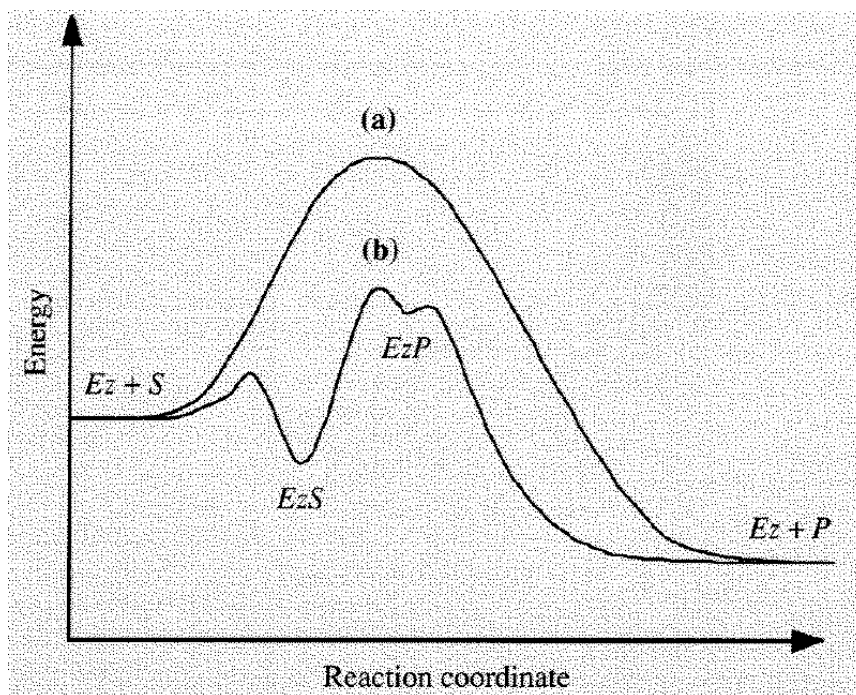
Diagram energi untuk urutan proses diatas digambarkan secara umum:



Gambar 31. Reaksi isomerisasi ensimatik dari glukosa menjadi fruktosa.



Gambar 32. Mekanisme reaksi isomerisasi enzimatis dari glukosa menjadi fruktosa.



Gambar 33. Pola Energi aktivasi reaksi isomerisasi enzimatis dari glukosa menjadi fruktosa.

Persamaan laju yang digunakan untuk menggambarkan urutan ini adalah:

$$\frac{dC_S}{dt} = -k_1 C_E C_S + k_{-1} C_{ES}$$

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = k_1 C_E C_S - k_{-1} C_{ES} - k_2 C_{ES} + k_{-2} C_{EP}$$

$$\frac{dC_{EP}}{dt} = k_2 C_{ES} - k_{-2} C_{EP} - k_3 C_{EP}$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_3 C_{EP}$$

Dengan menggunakan pendekatan steady state pada produk intermediate reaktif C_{ES} dan C_{EP} , maka berdasarkan neraca masa untuk enzim:

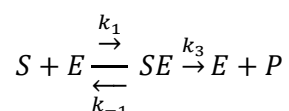
$$C_E^0 = C_E + C_{ES} + C_{EP}$$

C_E^0 : merupakan konsentrasi enzim yang ada. Karena enzim ini berperan sebagai katalis, maka pendekatannya adalah bahwa jumlah enzim itu tetap. Enzim secara teoritis, merupakan komponen yang pada akhir reaksi tidak tampak digunakan, walaupun enzim ini berperan dalam tahap di proses intermediate. Tetapi aktivitas enzim ini akan berkurang seiring dengan penggunaan enzim atau waktu proses, sehingga perlu dilakukan *make up*.

$$r = \frac{k_2 k_3 C_E^0 C_S}{(k_2 + k_{-2} + k_3) \left[C_S \frac{k_2 k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3}{k_1 (k_2 + k_{-2} + k_3)} \right]}$$

Jika produk yang terdisosiasi dengan cepat oleh proses enzimatik ini:

$k_3 \gg k_2$ dan $k_3 \gg k_{-2}$, maka persamaan reaksi diatas dapat disederhanakan menjadi:

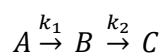


Model reaksi diatas merupakan model tahapan reaksi enzimatik yang paling umum digunakan untuk menggambarkan kinetika reaksi yang dikatalisis oleh enzim.

C. LATIHAN SOAL

1. Pada sistem tertutup yang didalamnya terjadi dua proses yang merupakan order satu, ireversibel (satu arah). Bagaimanakah kondisi maximum in C_B yang bisa dicapai dengan melihat pengurangan konsentrasi A secara monoton sementara konsentrasi B tersedia sangat banyak, jauh melebihi konsentrasi yang dibutuhkan, melewati maksimum.

Proses reaksi merupakan order satu, ireversibel (satu arah) dengan konstanta laju k_1 dan k_2 :



Pengembangan untuk mencari kondisi optimum bisa didekati dan disampaikan sebagaimana pembahasan pada Latihan 1.

C_A^0 : Konsentrasi A pada saat $t = 0$.

C_B^0 : Konsentrasi B pada saat $t = 0$.

C_C^0 : Konsentrasi C pada saat $t = 0$.

Maka neraca masa ditunjukkan sebagaimana persamaan-persamaan untuk system tersebut sebagai berikut:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1x \dots x = \frac{C_A}{C_A^0}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y \dots y = \frac{C_B}{C_A^0}$$

$$\frac{dw}{dt} = k_2y \dots w = \frac{C_C}{C_A^0}$$

Integrasi persamaan-persamaan tersebut dengan kondisi batas $x=1$, $y=0$, $z=0$ dan $t=0$; maka akan memberikan:

$$x = e^{-k_1t}$$

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1t} - e^{-k_2t}]$$

$$w = 1 - \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2t}$$

Langkah pertama adalah mencari pendekatan untuk formulasi mencari $t_{\max}$, waktu yang diperlukan untuk mendapatkan C_B maksimal.

$$t_{\max} = \frac{1}{(k_2 - k_1)} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

$$C_B^{\max} = C_A^0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\left[\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right]}$$

Pada $t_{\max}$ perlu dibuat grafik C_C terhadap t menunjukkan kelengkungan yang secara matematis bisa didapatkan melalui

$$\frac{d^2w}{dt^2} = 0$$

Pada suatu kasus dimana B dianggap bukan produk antara (intermediate product) tetapi proses B ini sangat reaktif. Secara kinetik proses intermediate yang berlangsung sangat cepat berarti ditunjukkan dengan nilai $k_2 \gg k_1$. Oleh karena itu, simplikasi $\frac{k_1}{k_2} \rightarrow 0$. Maka

$$x = e^{-k_1 t}$$

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

$$w = 1 - \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}$$

Menjadi:

$$x = e^{-k_1 t}$$

$$y = \frac{k_1}{k_2} [e^{-k_1 t}]$$

$$w = 1 - e^{-k_1 t}$$

Untuk $t_{max} \rightarrow 0$ akan menghasilkan y_{max} . Dengan demikian, waktu yang dibutuhkan C_B untuk mencapai konsentrasi maksimumnya juga sangat kecil. Selain itu, titik balik atau titik belok dalam kurva C_C terhadap waktu di kembalikan lagi, ke titik asal. Jadi untuk $t_{max} \rightarrow 0$ dimana untuk mencapai y_{max} , titik balik untuk y , maka:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x$$

$$0 = k_1 x - k_2 y$$

$$\frac{dw}{dt} = k_2 y$$

Untuk catatan, persamaan diatas merupakan persamaan dua persamaan diferensial dan satu persamaan aljabar. Persamaan aljabar menentukan bahwa:

$$\frac{dy}{dt} = 0$$

Ekspresi analitik dari perkiraan kondisi steady state: turunan terhadap waktu dari konsentrasi komponen atau produk antara reaktif sama dengan nol, $\frac{dy}{dt} = 0$.

Persamaan

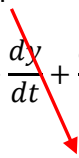
$$\frac{dy}{dt} = 0$$

tidak harus di integrasikan karena hasil bahwa $y = \text{konstan}$, akan kontradiksi dengan persamaan

$$y = \frac{k_1}{k_2} [e^{-k_1 t}] .$$

Untuk catatan komponen B yang nilainya bervariasi terhadap fungsi waktu. Proses tersebut secara implisit melalui A, dengan demikian perubahan A (reaktan stabil). Cara lain untuk pendekatan steady-state dengan $dy/dt = 0$:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dw}{dt} = 0$$



$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dw}{dt}$$

Jadi, urutan tahapan-tahapan proses dari reaktan melalui produk antara / intermediate dimana pada pada kasus tersebut merupakan komponen antara yang reaktif. Laju reaksi reaksi pada tahapan-tahapan tersebut mempunyai urutan yang sama. Persamaan reaksi ini cukup kompleks ini seperti

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dw}{dt}$$

bahwa reaksi, disederhanakan menjadi satu parameter, tingkat reaksi

$$\Phi(t) = \frac{n_i(t) - n_i^0}{v_i}$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{1}{v_1} \frac{dn_1}{dt} = \dots = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Oleh karena itu, reaksi tersebut bisa disederhanakan menjadi



Mereupakan penyederhanaan dari persamaan matematika:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dw}{dt}$$

Sub kesimpulan:

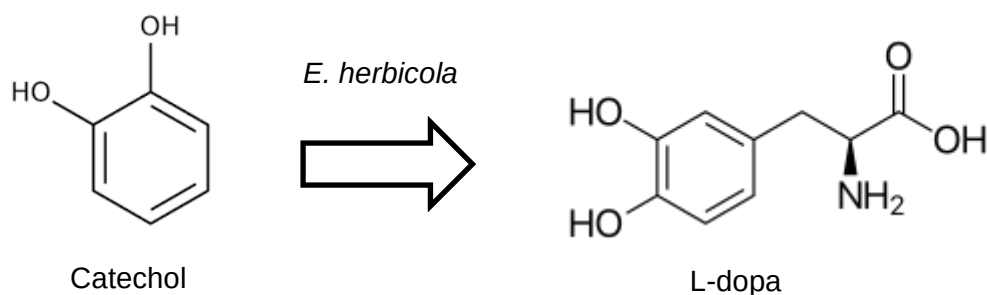
Pendekatan Steady state dapat dilakukan dengan tiga cara berbeda:

- a. Derivatif: merupakan pendekatan dari melihat hubungan konsentrasi komponen / produk antara yang reaktif dengan waktu. Pada proses yang

reaktif konsentrasi produk antara reaktif sama dengan nol,
 $\frac{dy}{dt} = 0$.

- b. Konsentrasi pada kondisi steady-state untuk reaksi antara /intermediate adalah sangat kecil. Karena nilai $k_1 / k_2 \ll 1$, $t_{max} \rightarrow 0$ dan $C_B^{max} \rightarrow 0$.
- c. Order reaksi untuk semua tahapan reaksi adalah sama, baik yang melibatkan reaktan, produk antara dan produk: $\frac{dx}{dt} = -\frac{dw}{dt}$

2. Pemanfaatan sel *E. herbicola* yang diimobilisasi dalam gel polimer yang berfungsi sebagai katalis pada reaksi catechol dikonversi menjadi L-dopa:



Data experiment menunjukan catechol pada konsentrasi awal 0.027 M yang terkonversi adalah sebagai berikut:

Tabel . Data konversi catechol menjadi L-dopa

Waktu (jam)	Catechol terkonversi (%)
0.00	0.00
0.25	11.10
0.50	22.20
0.75	33.30
1.00	44.40
1.25	53.70
1.50	62.60
2.00	78.90
2.50	88.10
3.00	94.80
3.50	97.80
4.00	99.10
4.50	99.60
5.00	99.85

Data tersebut merupakan konfirmasi dari model Michaelis-Menten. Analisa lah data tersebut dengan Lineweaver-Burk.

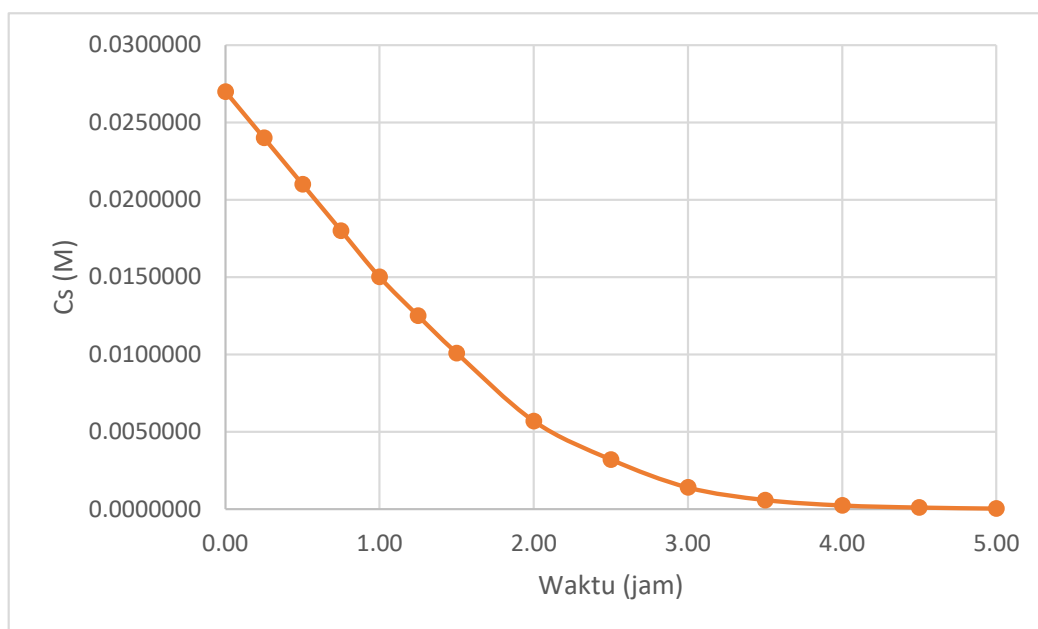
Jawaban:

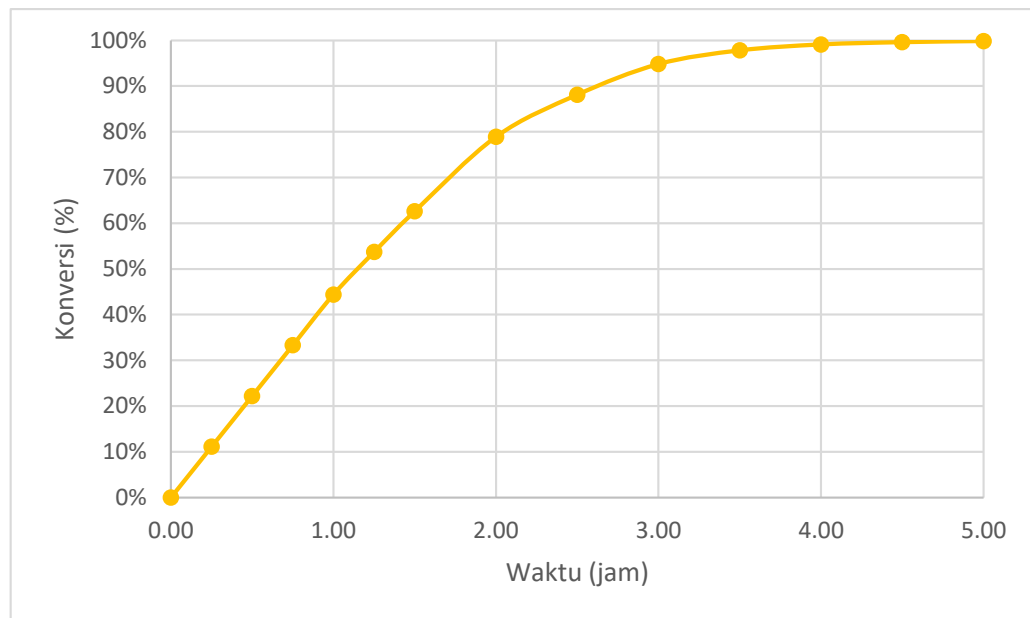
Berdasarkan Analisa Lineweaver-Burk, maka perubahan konsentrasi reaktan dihitung berdasarkan rumus.

$$\left[-\frac{dC_S}{dt} \right]^{-1} = \frac{K_m}{r_{max} C_S} + \frac{1}{r_{max}}$$

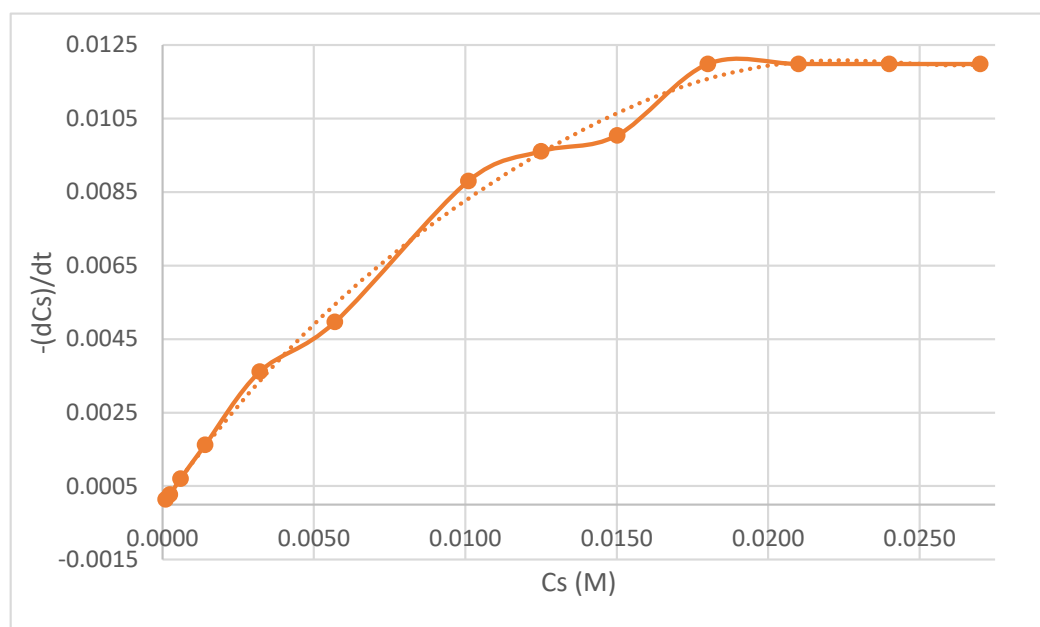
Tabel : Perhitungan Lineweaver-Burk

Waktu (jam)	Catechol terkonversi (%)	C _S (M)
0.00	0.00%	0.027
0.25	11.10%	0.02697
0.50	22.20%	0.02694
0.75	33.30%	0.02691
1.00	44.40%	0.026881
1.25	53.70%	0.026856
1.50	62.60%	0.026832
2.00	78.90%	0.026788
2.50	88.10%	0.026764
3.00	94.80%	0.026746
3.50	97.80%	0.026738
4.00	99.10%	0.026735
4.50	99.60%	0.026734
5.00	99.60%	0.026734

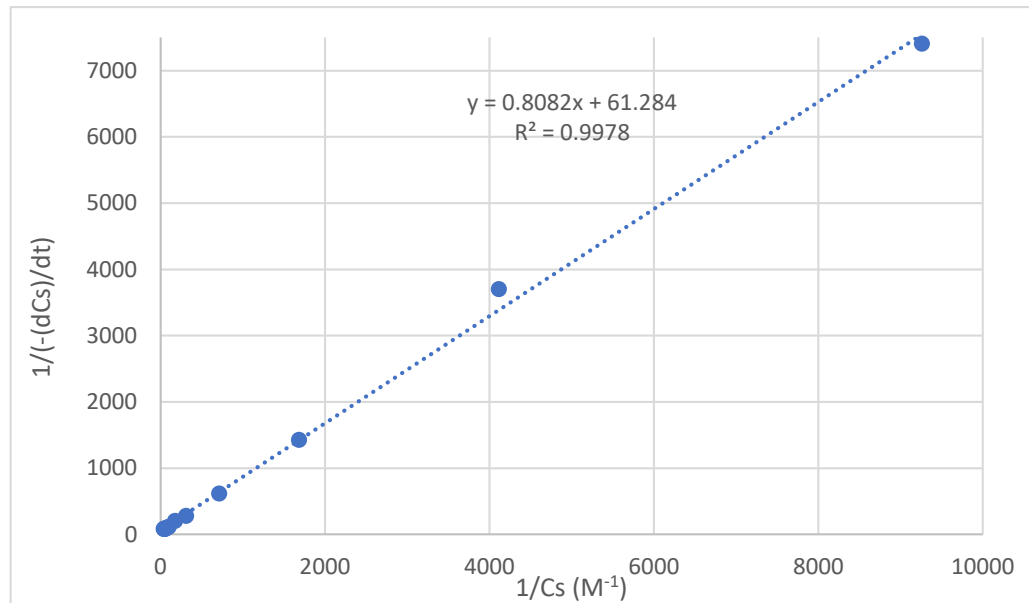




Dari data diatas C_s terhadap waktu, $-dC_s / dt$ dapat dihitung dan diplot terhadap seperti yang ditunjukkan di bawah ini.



Maka berdasarkan persamaan tersebut dibuat grafik antara $\left[-\frac{dC_s}{dt}\right]^{-1}$ terhadap $1/C_s$ sehingga didapatkan slope yang merupakan $\frac{K_m}{r_{max}}$ dan intercept nya $\frac{1}{r_{max}}$.



Slope = 0.8082

Intercept = 61.284

$$\frac{1}{r_{max}} = 61.284$$

$$r_{max} = 0.0163$$

$$\frac{k_m}{r_{max}} = 0.8082$$

$$k_m = 0.0132$$

Pengkajian hasil perhitungan:

Penggunaan plot Lineweaver-Burk diperlukan banyak data yang menentukan K_m dan r_{max} dalam analisis Lineweaver-Burk berasal dari konsentrasi pada konversi tinggi. Data ini mungkin lebih sulit ditentukan karena teknik analitis yang umum digunakan (mis., Kromatografi, Absorbansi UV), dengan demikian kemungkinan menjadikan kesalahan yang lebih besar daripada data yang diperoleh pada konversi yang lebih rendah.

D. REFERENSI

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/Reaction_Mechanisms/Steady-State_Approximation#:~:text=The%20Steady%2DState%20Approximation,-When%20a%20reaction&text=The%20steady%2Dstate%20approximation%20is,a%20duration%20of%20the%20reaction.](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/Reaction_Mechanisms/Steady-State_Approximation#:~:text=The%20Steady%2DState%20Approximation,-When%20a%20reaction&text=The%20steady%2Dstate%20approximation%20is,a%20duration%20of%20the%20reaction.)

Sadra Souzanchi dkk, Catalytic isomerization of glucose to fructose using heterogeneous solid Base catalysts in a continuous-flow tubular reactor: Catalyst screening study, *Catalysis Today*, Volume 319, 1 January 2019, Pages 76-83, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.056>.

Irina Delidovich dan Regina Palkovits, Catalytic Isomerization of Biomass-Derived Aldoses: A Review, *ChemSusChem* 9(6), DOI: 10.1002/cssc.201501577.

<https://en.wikipedia.org/wiki/L-DOPA#:~:text=I%2DDOPA%2C%20also%20known%20as,as%20some%20animals%20and%20plants.>

PERTEMUAN 13

KONDISI STEADY STATE: REGRESI NON LINIER

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Lanjutan pembelajaran kondisi steady state ini menyampaikan metode pendekatan lain untuk menyelesaikan suatu permasalahan. Point itu dengan metode regresi non linear, bisa dilakukan Ketika jumlah data itu terbatas. Dengan mempelajari implikasinya, pemahaman kondisi steady state ini semakin dapat dipahami dan memperdalam pemahaman konseptual: penggunaan regresi yang linier dan regresi non linier. Pertemuan 13 juga memberikan Latihan soal – Latihan soal yang berkaitan dengan kondisi steady state dan turunan penerapannya. Materi steady state pada Teknik Reaksi Kimia (TRK 1) nantinya akan diperdalam di TRK II. Oleh karena itu, materi pertemuan 12 adalah materi yang sangat penting bagi mahasiswa, khususnya Program Studi Teknik Kimia untuk level S-1. Setelah menyelesaikan materi pada pertemuan ini, Mahasiswa mampu menganalisa kondisi steady state untuk metode regresi non linear pada data terbatas dan implikasinya.

B. URAIAN MATERI

Pendekatan analisis dengan menggunakan metode regresi merupakan pendekatan metode secara statistika. Sebagaimana pengolahan data secara umum, yang digunakan untuk Analisa adalah pola hubungan antara variabel bebas dan variabel terikat (Hosmer and Lemeshow, 2000). Analisa regresi ini bisa dikelompokkan menjadi :

- a. analisis regresi linear.
- b. analisis regresi non-linear. Menurut
- c. (Hasan, 1999)

Terminologi model regresi nonlinear dimaknai sebagai : apabila variabel-variabelnya ada yang berpangkat tidak sama dengan 1. Beberapa kasus model regresi nonlinear dalam antara lain: model parabola, kuadratik, hiperbola, dan lain-lain.

Menurut Montgomery dan Peck (1992) Model regresi nonlinear mempunyai sifat pada parameteranya: apabila dideferensialkan hasilnya masih merupakan fungsi dalam parameter tersebut. Contoh paling sederhana adalah pada model pengelolaan logistic.

Berkaitan dengan mata kuliah TRK 1, metode ini sangat bermanfaat untuk menganalisis jenis data ini adalah dengan melakukan regresi non linier pada data yang tidak diubah. Banyak metode untuk melakukan regresi nonlinear. Khususnya untuk analisis sederhana yang disajikan untuk memberikan konsep umum yang digunakan dalam melakukan analisis regresi nonlinier. Pemanfaatan pada computer, direkomendasikan menggunakan regresi nonlinier, sebagai pengganti analisis Lineweaver-Burk.

Beberapa point yang menjadi perhatian ketika menggunakan regresi nonlinear diilustrasikan sebagai berikut:

Analisis regresi nonlinier, fungsi model harus diketahui. Dimulai dari formulasi dasar:

$$y = f(x, a) + \varepsilon$$

f : fungsi non linier (order $\neq 1$) dengan variabel (terikat) dependen x dan variable bebas (parameter) yang tidak diketahui dituliskan sebagai set $a = [a_1, a_2, \dots, a_n]$.

Kesesuaian kuadrat terkecil dari pengukuran yang diamati y yang merupakan fungsi non linier;

1. Menentukan $\overline{X^2}$

$\overline{X^2}$ merefer pada regresi linier sebagai berikut:

$$\overline{X^2} = \sum_{i=0}^n \left[\frac{y_i - y(x_i)}{\sigma_i} \right]$$

$$\overline{X^2} = \sum_{i=0}^n \left\{ \frac{1}{\sigma^2} [y_i - f(x_i, a)]^2 \right\}$$

Untuk Analisa *least square* linier, meminimalkan nilai $\overline{X^2}$ dengan derivative parsial berdasarkan parameter a (variable bebas) = 0.

$$\frac{\partial \overline{X^2}}{\partial a_i} = 0$$

$$\frac{\partial \overline{X^2}}{\partial a_i} = \frac{\partial}{\partial a_i} \left\{ \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=0}^n [y_i - f(x_i, a)]^2 \right\}$$

$$\frac{\partial \overline{X^2}}{\partial a_i} = \frac{-2}{\sigma^2} \sum_{i=0}^n [y_i - f(x_i, a)]^2 \frac{\partial f(x_i, a)}{\partial a_i}$$

Jadi akan ada sejumlah n persamaan untuk set a yang mempunyai n parameter. Parameter-parameter tersebut melibatkan fungsi $f(x_i, a)$ dan derivative parsial dari fungsi $f(x_i, a)$.

$$\frac{\partial f(x_i, a)}{\partial a_j}, \text{ untuk } j = 1, 2, \dots, n$$

Himpunan (set) dari n persamaan dengan bentuk persamaan seperti diatas. Persamaan-persamaan tersebut yang akan diselesaikan. Serangkaian persamaan tersebut merupakan persamaan nonlinier $f(x_i, a)$. Dengan demikian, solusi dari rangkaian persamaan ini membutuhkan pemecah persamaan aljabar nonlinier. Untuk informasi tentang jenis solusinya, sesuai dengan analisis numerik. Solusinya melibatkan persamaan aljabar nonlinier yang ditetapkan, solusi ini dijalankan dengan proses berulang (iterasi atau trial & error). Dimulai dengan perkiraan nilai awal untuk parameter a diperlukan, berdasarkan pengalaman. Seringkali, solusinya akan berakhir pada nilai minimum local pada suatu persamaan dan bukan nilai minimum dari persamaan-persamaan secara keseluruhan (global). Dengan demikian, perlu nilai trial awal digunakan untuk memastikan **bahwa solusi akhir tidak tergantung pada tebakan awal**.

Perkiraan yang *goodness of fit*, dengan regresi nonlinier yang tidak langsung. Banyak metode numerik yang dapat digunakan untuk mengeksplorasi model "good-of-fit" untuk suatu data (mis., Analisis residual, analisis varians, dan analisis Chi-squared). Membuat plot untuk prediksi $[y = f(x_i)]$ terhadap y dibuat. Nilai-nilai yang harus diperhatikan untuk penyimpangan sistematis. Selain itu, beberapa ukuran analitis untuk "good-of-fit" juga harus digunakan.

Model kasus regresi eksponensial.

$$y_i = \gamma_0 e^{\gamma_1 x_i} + \varepsilon_i$$

Parameter : γ_0 dan γ_1

Konstanta : x_i

ε_i : tidak tergantung pada $N(0, \sigma^2)$

- Cara membuat model regresi non linier.

Membuat dasar teoretis nya (theoretical consideration). Berdasarkan permasalahannya (kimiawi, fisika, atau biologi).

Contoh:

model pertumbuhan Gompertz: $y_i = \beta_1 e^{(-\beta_2 e^{(-\beta_3 x_i)})} + \varepsilon_i$

Model pertumbuhan Weibul : $y_i = \beta_1 \beta_2 e^{(-\beta_3 x_i^{\beta_4})} + \varepsilon_i$

Perhatikanlah Latihan 1 pada pertemuan 13 ini.

Analisis regresi nonlinier

Untuk menambah pemahaman regresi linier khususnya berkaitan K_m dan $r_{\max}$.

Diberikan data sebagai berikut:

Fitting method	Initial values		Result		Relative error ¹
	$r_{\max}$ (kmol/m ³ -hr)	K_m (kmol/m ³)	$r_{\max}$ (kmol/m ³ -hr)	K_m (kmol/m ³)	
Non-linear fitting	0	0	$(1.68 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	$(8.51 \pm 1.19) \times 10^{-3}$	5.4%
Non-linear fitting	1	1	$(1.68 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	$(8.51 \pm 1.19) \times 10^{-3}$	5.4%
Non-linear fitting	1.22×10^{-2}	6.80×10^{-3}	$(1.68 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	$(8.51 \pm 1.19) \times 10^{-3}$	5.4%
Lineweaver-Burk	—	—	1.22×10^{-2}	6.80×10^{-3}	15.2%

Error relative

$$\text{Error relative} = \sqrt{\frac{\sum \left(\text{rate} - \frac{r_{\max} C_S}{K_m + C_S} \right)^2}{\sum (\text{rate})^2}}$$

Karena metode nonlinier kuadrat membutuhkan pengetahuan bagaimana menentukan nilai awal. Oleh karena itu, pengalaman sangat menentukan nilai awal ini yang merupakan tahap pertama dalam iterasi ini. Dari tiga percobaan awal yang berbeda dilakukan setting value bahwa ($r_{\max}, k_m$):

Percobaan 1: (0,0),

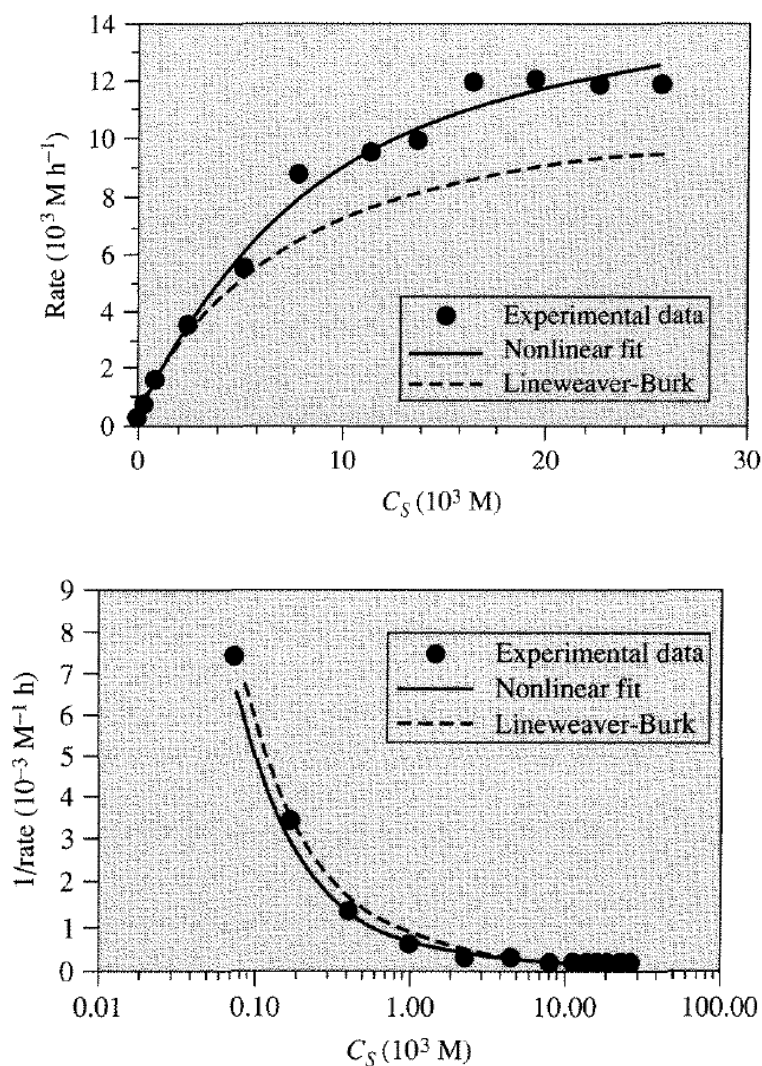
Percobaan 2: (1,1),

Percobaan 3: nilai dari contoh soal yang menggunakan pendekatan Lineweaver -Burk plot: $r_{\max} = 1.22 \times 10^{-2}$, $k_m = 6.80 \times 10^{-3}$.

Dari ketiga percobaan awal tersebut diatas, memberikan hasil yang sama (dan dengan demikian kesalahan relatif yang sama).

Perhatikan perbedaan besar dalam nilai yang diperoleh dari analisis nonlinier dibandingkan dengan dari regresi linier. Jika solusi diplot bersama dengan data

eksperimental seperti yang ditunjukkan di bawah ini, jelas bahwa analisis Lineweaver-Burk tidak memberikan kesesuaian yang baik dengan data.



Perbandingan dengan pendekatan the Lineweaver-Burk method:

1. Alternative pertama plot data rate terhadap C_S dari eksperimen dan pendekatan Lineweaver-Burk memberikan hasil yang kurang begitu sesuai.
2. Alternative pertama plot data rate^{-1} terhadap C_S dari eksperimen dan pendekatan Lineweaver-Burk memberikan hasil yang lebih sesuai.

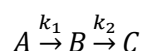
Dari perbandingan pembuatan plot tersebut, terlihat bahwa metode Lineweaver-Burk lebih menggambarkan perilaku yang mirip untuk plot $(\text{rate})^{-1}$ dibandingkan plot ke (rate) .

Penggambaran contoh tersebut, memberikan ilustrasi bagaimana metode kuadrat-terkecil nonlinear dapat digunakan dan bagaimana tebakan awal harus

dieksplorasi untuk memberikan kepercayaan pada solusi yang diperoleh. Ini juga menunjukkan masalah yang terkait dengan metode Lineweaver-Burk.

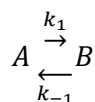
Metode Relaxation

Pada pendekatan steady state yang telah didefinisikan dan diilustrasikan, maka bisa dikatakan bahwa pencapaian kondisi steady state itu terjadi setelah selang waktu tertentu. Perkiraan ini selang waktu tertentu tersebut disebut juga sebagai **waktu relaksasi** tertentu yang merupakan salah satu karakteristik sistem tertentu yang sedang diamati. Bila dilakukan pemberian gangguan pada system untuk melihat seberapa cepat system tersebut mencapai kondisi steady state Kembali, mengamati waktu pemulihan, maka informasi mengenai parameter kinetik dari urutan reaksi ini sangat menentukan. Sebagai contoh:



Bisa untuk menunjukkan waktu relaksasi ketika $k_1 \ll k_2$ adalah k_2^{-1} . Jadi, metode relaksasi dapat sangat berguna dalam menentukan parameter kinetik dari urutan tertentu.

Untuk proses yang reversible (bolak balik):



Dengan menganalogkan pada bentuk reaksi kimia $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ maka bentuk waktu relaksasi dari reaksi diatas adalah:

$$\frac{1}{t_r} = k_1 + k_{-1}$$

Perubahan pada konsentrasi A atau B Ketika dilakukan pada reaksi tersebut yang sudah mencapai kesetimbangan, maka akan menimbulkan relaksasi yang menuju Kembali ke sistem kesetimbangan.

Apabila $K_a = \frac{k_1}{k_{-1}}$

Untuk K_a dihitung dari fungsi Gibbs A dan B, penentuan waktu relaksasi dari percobaan, t_r , maka akan didapatkan k_1 dan k_{-1} , atau sebaliknya. Hal ini tergantung dari besarnya t_r . Adapun solusi teknis analisis dengan konstanta waktu untuk analisis,

yang mempunyai nilai t lebih kecil daripada t_r . Berdasarkan pengalaman, untuk reaksi yang sangat cepat, maka penentuan waktu ini bisa menjadi masalah. Mengapa? Jelaskan pendapat anda.

Untuk pemahaman lebih lanjut, lihat Latihan berikutnya, nomor 2.

Hubungan waktu relaksasi dan steady state

Reaksi kimia bisa terjadi dari tumbukan elastis partikel yang merupakan suatu senyawa dan menjacapi energi aktivasi. Tumbukan partikel ini yang mengarah ke distribusi kecepatan Maxwell dan hubungan tekanan. Proses ini merupakan salah satu proses utama yang menegakkan kesetimbangan termodinamika. Semua proses (gaya) yang mengarah ke keseimbangan termodinamika harus diperhitungkan juga ketika gaya eksternal diterapkan yang (terus-menerus) menyebabkan arus dan dengan demikian menghambat keseimbangan termodinamika.

Adapun dua fenomena tersebut adalah:

1. Terjadi pada kondisi steady state, yaitu ketika semua parameter tidak berubah lagi sebagai fungsi waktu.
2. Waktu relaksasi, yaitu konstanta waktu setelah tercapainya kondisi steady state, misalkan tercapainya kondisi kesetimbangan termodinamika.

Pembahasan umum persamaan Boltzmann; pada partikel (dengan jari-jari, r) yang bergerak di dalam cairan dan terhalang oleh viskositas. Menurut hukum Newton berlaku:

$$F = ma + Bv$$

$$F = m \frac{dv}{dt} + Bv$$

$B \propto 6\pi r \eta$ ditentukan oleh persamaan. Persamaan diferensial untuk larutan homogen diselesaikan dengan:

$$m \frac{dv}{dt} + Bv = 0$$

$$v = C e^{-\frac{Bt}{m}}$$

Sedangkan untuk larutan yang tidak homogen, penyelesaiannya adalah dengan variasi konstanta C :

$$m \frac{dC}{dt} e^{-\frac{Bt}{m}} - mC \frac{B}{m} e^{-\frac{Bt}{m}} + BC e^{-\frac{Bt}{m}} = F$$

Sehingga dengan melakukan integrasi, maka akan didapatkan

$$\int dC = \frac{F}{m} \int e^{\frac{Bt}{m}} dt$$

$$C(t) = \frac{F}{m} \frac{m}{B} e^{\frac{Bt}{m}} + D$$

$$C(t) = \frac{F}{B} e^{\frac{Bt}{m}} + D$$

D adalah constanta pelengkap hasil integral. Pendekatannya dilakukan untuk inisial (nilai awal) kecepatan, v , pada $t \rightarrow 0$, maka $v_0 = \frac{F}{B} + D$.

Sedangkan untuk kecepatan v pada $t \rightarrow \infty$; $v_{\infty} = \frac{F}{B}$

Sehingga formulasi umum :

$$v(t) = C(t) e^{-\frac{Bt}{m}}$$

$$v(t) = \frac{F}{B} + D e^{-\frac{Bt}{m}}$$

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{Bt}{m}} + v_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{Bt}{m}} \right)$$

Sebagai kesimpulan pada contoh ini, maka :

Konstanta waktu relaksasi : $\tau = \frac{m}{B}$

Kondisi steady state tercapai pada v_{∞} . Dan $v_{\infty} = \frac{F}{B}$

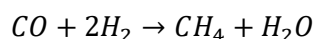
Hal Ini menunjukkan bahwa untuk nilai gaya konstan, viskositas cairan menyiratkan kecepatan konstan suatu partikel. Karena mobilitas adalah faktor proporsionalitas antara medan listrik (sebanding dengan gaya listrik) dan kecepatan drift, cukup jelas bahwa B berbanding terbalik dengan mobilitas partikel dalam cairan.

C. LATIHAN SOAL

1. $y_i = \frac{\gamma_0}{1 + \gamma_1 e^{\gamma_2 x_i}} + \varepsilon_i$, dengan ε_i saling bebas pada $N(0, \sigma^2)$

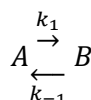
Bagaimana kah cara mengamatinya dan mempelajarinya?

2. Ada metode yang sangat berguna untuk membantu menentukan waktu relaksasi, yaitu proses yang melibatkan penggunaan reaktor aliran, *flow reactor*, dan beberapa senyawa yang sudah sangat dikenal. Contoh berikut ini terjadi dengan menggunakan katalis padat:

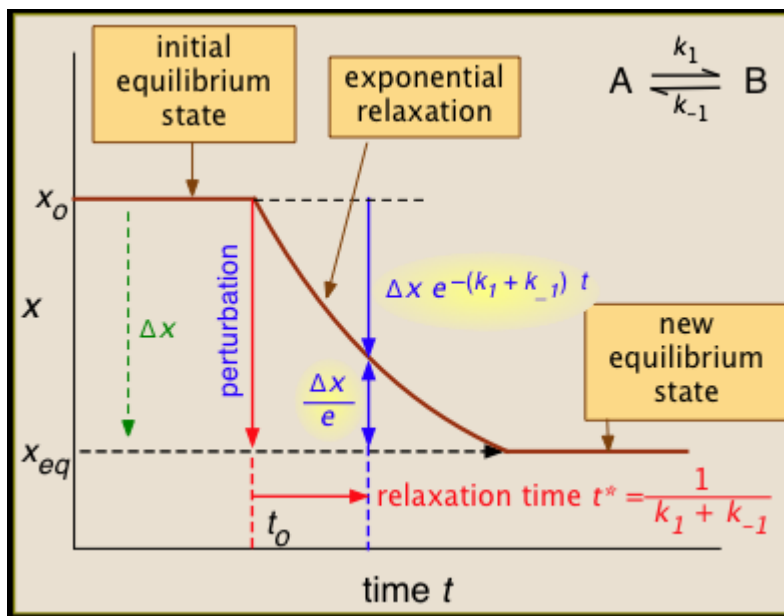


Pada kondisi steady state: ^{12}CO bisa digantikan dengan ^{13}CO dengan semua parameter yang bisa mempengaruhi proses dijaga konstan: suhu, tekanan dan flow rate. Dimana outlet dari reaktor terus diamati dengan spektroskopi massa. Perubahan konsentrasi $^{12}CH_4$ menunjukkan terus menurun dan peningkatan konsentrasi $^{13}CH_4$. Perubahan ini memberikan parameter kinetik untuk sistem ini. Metode ini biasanya disebut "analisis kinetik transien isotopik."

3. Untuk reaksi reversible endothermis:



Sesuai dengan prinsip Le Châtelier, menerapkan sistem pada suhu dengan perubahan yang cepat akan menggeser keadaan kesetimbangan ke kondisi di mana produk B memiliki konsentrasi yang lebih tinggi. Komposisi sistem akan mulai bergeser ke arah komposisi keseimbangan baru pada tingkat yang ditentukan oleh kinetika proses.

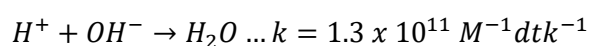


Untuk kasus umum sebagaimana yang diilustrasikan, dibuat plot dengan nilai "x" nilai dependent variable, variable yang dipengaruhi, yang dapat diukur seperti penyerapan cahaya atau konduktivitas listrik yang bervariasi secara linier dengan komposisi sistem. Sehingga dalam proses tersebut maka nilai x akan bervariasi sesuai waktu:

$$x_t = x_0 e^{-kt}$$

Apabila diberikan perubahan (bisa didefinisikan gangguan pada system yang steady state) yang tiba-tiba, maka waktu relaksasi t^* didefinisikan sebagai waktu paruh yang diperlukan untuk kembali ke keseimbangan. Dengan kata lain: waktu yang diperlukan untuk x_0 berkurang sebesar $\frac{\Delta x}{e} = \frac{\Delta x}{2.718}$. Derivasi atau turunan t^* dan hubungan yang dengan Δx yang ditandai dengan highlight kuning pada gambar diatas, merupakan gambaran yang umum. Perubahan suhu yang cepat (lompatan suhu) merupakan fenomena yang paling umum digunakan.

Contoh kasus umum : Metode yang dipelopori Manfred Eigen, awal 1960-an. Mengukur konstanta laju reaksi yang merupakan reaksi tercepat yang pernah diamati:



Penjelasan berkaitan dengan kinetika dari proses ini, mengembangkan fotolisis kilat.

- a. Listrik bertegangan tinggi: Sebuah kapasitor, diisi hingga 5-10 kV, dikeluarkan melalui solusi yang ditambahkan elektrolit untuk memberikan jalur konduktif.
- b. Iradiasi laser: Sampel diberikan radiasi dengan laser yang panjang gelombangnya sesuai dengan puncak penyerapan dalam sampel. Laser inframerah sering digunakan untuk tujuan ini.
- c. Pencampuran dua solusi pra-kesetimbangan: Dua solusi, jika tidak sama tetapi pada suhu yang berbeda, dengan cepat dicampur dalam jenis peralatan yang berhenti mengalir. Meskipun metode ini tidak secepat, tetapi memberikan keuntungan memungkinkan perubahan T yang cepat negatif dan positif. Perangkat yang ditampilkan di sini menggunakan sampel 0,1 mL dan memberikan lompatan hingga $\pm 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama beberapa mikro detik. Waktu pengamatan, bagaimanapun, terbatas pada 1-2 mili detik untuk berkurangnya suhu yang cepat.

D. REFERENSI

Hosmer, D.W dan S.Lemeshow. 2000. *Applied Logistic Regression*. 2nd Edition. New Yor: John Willey and Sons.

Montgomery, D.C., Peck, E.A. 1992. *Introduction to Linear Regression Analysis: Second Edition*. New York: John Wiley & Sons.

<https://docplayer.info/47949686-Analisis-regresi-nonlinear-i.html>

https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/td_kin_ii/kap_1/backbone/r_se25.pdf

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_\(Lower\)/17%3A_Chemical_Kinetics_and_Dynamics/17.07%3A_Experimental_methods_of_chemical_kinetics](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/17%3A_Chemical_Kinetics_and_Dynamics/17.07%3A_Experimental_methods_of_chemical_kinetics)

PERTEMUAN 14

KOMPILASI KONSEP TEKNIK REAKSI KIMIA I

A. CAPAIAN PEMBELAJARAN

Mengkaji sejauh mana pemahaman mahasiswa dalam kompilasi materi TRK I. Konsep TRK I ini membahas beberapa latar belakang mata kuliah yang lainnya:

- a. Secara konsep: Neraca massa, neraca panas, kesetimbangan, kinetika reaksi, katalis dan masih banyak lagi.
- b. Penerapan konsep: memahami alat-alat proses kimia, mulai dari system batch, semi batch, kontinyu, reactor alir dan CSTR maupun kombinasi dari beberapa alat reactor tersebut.

Konsep tersebut cukup sulit untuk dipahami secara menyeluruh, maka perlu diperkaya dengan Latihan soal atau contoh kasus dengan materi yang berkaitan. Pada akhir mata kuliah ini, pemahaman TRK I akan memberikan gambaran edukasi di jurusan Teknik Kimia ini. Setelah menyelesaikan materi pada pertemuan ini, Mahasiswa mampu menganalisa konsep TRK I, rumus turunan, laju reaksi, kinetika, termodinamika pada reaktor batch sampai kontinyu.

B. URAIAN MATERI

Penguasaan materi ajar TRK I merupakan pemahaman kinetika reaksi kimia yang diperlukan di industry. Pendekatan optimasi proses reaksi kimia ini sangat penting untuk efisiensi dan efektif serta berkaitan dengan keekonomian. TRK I menggambarkan jalannya dan tahapan-tahapan proses yang terjadi dari bahan baku sampai produk. Pemahaman yang diberikan memerlukan keahlian dalam pemilihan kondisi proses yang sesuai, pengukuran, dan kondisi operasi optimal dari serangkaian proses pengolahan bahan kimia menjadi produk. Prinsip-prinsip TRK I untuk memberikan generalisasi sistem dan sebaliknya, pendetailan system di industry kimia.

Beberapa jenis alat untuk pemrosesan kimia ini,:

1. Batch,
2. Proses kontinyus,
3. Proses semi batch.

Proses ini, jika dilihat dari strategi penggunaan bahan baku atau pengambilan produk bisa disebut juga sebagai :

1. Batch,
2. Proses kontinyus,
3. Fed batch.

Tantangan soal no 1, menguji pemahaman logika jenis reactor dan penggunaan bahan baku atau pengambilan produk.

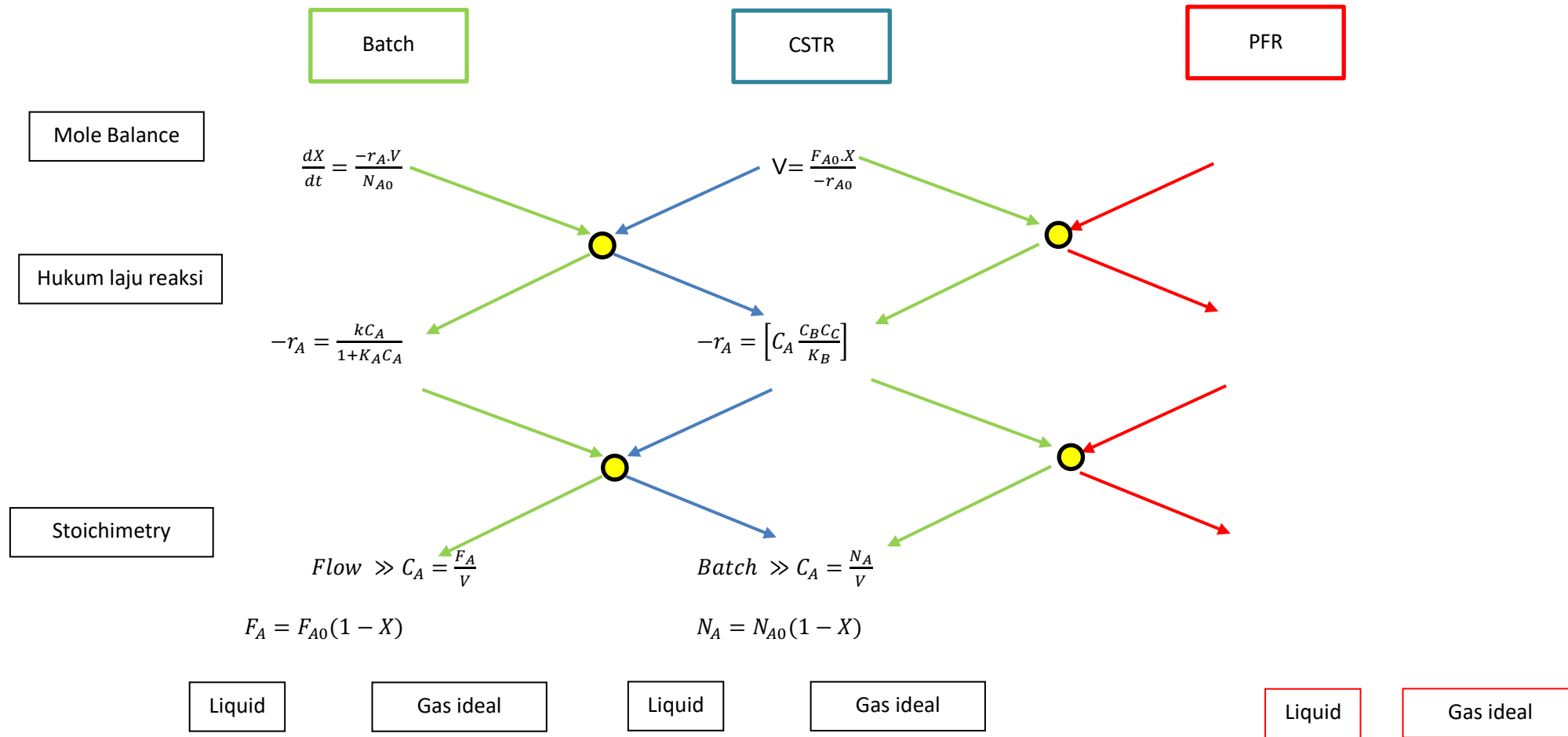
Jika melihat kondisi kestabilan proses, proses tersebut akan dibagi menjadi 2 bagian:

1. Batch dan fed batch
2. Kontinyu.

Pada model pertama, selama proses kondisi dalam system selalu berubah. Proses ini memang secara alami tidak mencapai steady state, atau selalu dalam kondisi yang tidak stabil.

Pada proses kedua, kontinyu, proses ini mempunyai kondisi yang sama baik dari input, proses yang terjadi didalamnya dan output dari proses ini. Proses kontinyu ini sangat disukai di industry, karena efisiensi SDM dan kemudahan pengawasan kestabilan prosesnya.

Karakteristik dari proses dalam variasi reactor tersebut menjadikan pembagian dan pengelompokan formulasi yang digunakan. Hal ini sering kali berkaitan kinetika reaksi maupun kesetimbangan termodinamikanya. Oleh karena itu, rangkuman pengelompokan formulasi berdasarkan jenis reaktornya disajikan sebagai berikut.



$$v = v_0 \quad v = v_0(1 - \varepsilon X) \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \quad v = v_0 \quad v = v_0(1 - \varepsilon X) \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0}$$

Konsep reactor merupakan penyederhaan dari reactor dalam dunia nyata. Penyederhanaan yang dilakukan dalam mata kuliah ini khususnya berkaitan dengan laju reaksi kimia sebagai reactor utama dimana terjadinya proses reaksi. Kondisi operasi biasanya hanya ditentukan oleh:

1. sistem tertutup
2. suhu,
3. tekanan,
4. komposisi senyawa

Pada umumnya ada penyimpangan dari kondisi ideal, lebih tepatnya koreksi khususnya pada skala industry. Oleh karena itu, reactor teoritis dibandingkan pada skala industry, perlu penentuan factor koreksi.

Mekanisme Reaksi.

Setiap tahapan mekanisme, **proses reaksi elementer**, menggambarkan satu momen tunggal selama reaksi di mana molekul putus dan / atau membentuk ikatan baru. Setiap mekanisme reaksi pada dasarnya merupakan versi yang **diusulkan** oleh para penemu berdasarkan prediksi dari hasil percobaan atau pemikirannya, pada kasus di TRK I ini adalah yang mungkin terjadi pada tingkat molekuler. Bahkan jika suatu mekanisme dikategorikan setuju dengan hasil eksperimen, tidak mungkin untuk membuktikan suatu mekanisme reaksi yang pasti. Rasionalitas sebaiknya dilandaskan pada hukum yang harus dipenuhi agar mekanisme reaksi valid.

1. Jumlah dari setiap tahap dasar reaksi dalam mekanisme reaksi harus sama dengan hasil persamaan reaksi totalnya.
2. Laju reaksi di setiap tahapan, rate-determining (laju reaksi yang menentukan dalam keseluruhan proses reaksi), merupakan gabungan laju reaksi dari tahapan yang paling menentukan yaitu laju reaksi yang paling lambat. Laju reaksi yang biasanya dibuktikan melalui percobaan atau eksperimen.

Reaksi Elementer termolecular : $A + B + C \rightarrow P$

Termolekular tidak umum terjadi di industry dimana terjadi tumbukan dari 3 reaktan untuk membentuk 1 produk dalam waktu bersamaan. Tahapan elementer untuk molekularitas dengan reaktan yang terlibat, maka akan mengikuti berapa ketentuan sesuai reaksi dasar merupakan penguraian yang melibatkan pemecahan atau pembuatan ikatan kimia tunggal. Dua ikatan reaktan yang terurai dan dua ikatan terbentuk dalam apa yang dilambangkan sebagai reaksi empat pusat.

Temperatur Arrhenius berperan sebagai konstanta pada laju reaksi, tergantung pada suhu absolut seperti T (Kelvin atau Rankine), dan bentuk hubungan fungsi suhu. Persamaan fungsi T ini untuk menentukan konstanta pada laju reaksi, sangat menentukan perhitungan energi aktivasi.

Persamaan Arrhenius: $k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$

A: pre-exponential factor.

E_a: Energi aktivasi.

T: Temperature absolute.

R: Konstanta gas universal.

C. LATIHAN SOAL

Kapan suatu proses harus dilakukan dengan strategy fed batch dan kontinyu? Apa hubungannya dengan inhibitory bahan baku, dan inhibitory produk.

Laju reaksi kimia yang untuk konversi ke produk yang diinginkan, seringkali konversinya terlalu rendah sehingga secara ekonomi tidak layak untuk membangun industry.

Konversi dari banyak reaksi yang menarik pada umumnya dibatasi oleh sifat termodinamika, seperti misalnya kesetimbangan dimana ada reaksi ke kanan (produk) dan reaksi kearah kiri (produk Kembali terkonversi menjadi reaktan (reaksi reversibel). Apakah cara / metode untuk mengatasi kondisi batas karena sifat termodinamika ini?

Diketahui suatu reaksi kimia: $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ dimana feed reaktan yang masuk sesuai dengan stoichimetri dan tidak ada gas N₂. Reaksi tersebut terjadi pada kondisi T = 600oC dan tekanan 1 atm. Hitunglah SO₂ dalam kondisi kesetimbangan dimana konversi yang diinginkan mencapai 99%.

Tentukanlah order reaksi berikut dan tetapan (konstanta) laju untuk reaksi tunggal dari produk tipe A → produk berdasarkan informasi eksperimental berikut yang diperoleh pada kondisi isothermal pada V = konst.

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	∞
C _A (mol/ltr)	1	0.58	0.41	0.32	0.25	0.22	0.19	0.16	0.14	$\cong 0$

Pada data terakhir menunjukan bahwa dalam waktu yang sangat lama, dalam hal ini diasumsikan selama beberapa jam, maka senyawa A bisa dikatakan tidak bisa dideteksi lagi, dianggap habis. Jadi, data tersebut menunjukan bahwa reaksi yang terjadi adalah reaksi searah, irreversible.

D. REFERENSI

K. Denbigh, The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge Press, 1971, p. 153.

G.B.Shinde, V.S.Sapkal, R.S.Sapkal, Nitin Raut, Transesterification by Reactive Distillation for Synthesis and Characterization of Biodiesel, Feedstocks and Processing Technologies

Ismail Tosun, Chemical reaction equilibrium, in The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria, 2013.

Schmidt, Lanny D. (1998). *The Engineering of Chemical Reactions*. New York: Oxford University Press. ISBN 978-0-19-510588-9.

C. G. Hill, An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. Wiley, 1977, pp. 266-267.

<https://classes.engineering.wustl.edu/2012/fall/che471/>

DAFTAR PUSTAKA

K. Denbigh, The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge Press, 1971, p. 153.

G.B.Shinde, V.S.Sapkal, R.S.Sapkal, Nitin Raut, Transesterification by Reactive Distillation for Synthesis and Characterization of Biodiesel, Feedstocks and Processing Technologies

Ismail Tosun, Chemical reaction equilibrium, in The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria, 2013.

Schmidt, Lanny D. (1998). *The Engineering of Chemical Reactions*. New York: Oxford University Press. ISBN 978-0-19-510588-9.

C. G. Hill, An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. Wiley, 1977, pp. 266-267.

<https://classes.engineering.wustl.edu/2012/fall/che471/>

RENCANA PEMBELAJARAN SEMESTER (RPS)

Program Studi	: Teknik Kimia	Matakuliah/ Kode	: Teknik Reaksi Kimia I / TKM0402
Prasyarat	: Teknik Reaksi Kimia I	Sks	: 2 Sks
Semester	: III	Kurikulum	: KKNi
Deskripsi Matakuliah	: Mata Kuliah Teknik Reaksi Kimia I (TRK I) merupakan mata kuliah dasar yang harus dikuasai mahasiswa Prodi Teknik Kimia. Pada mata kuliah TRK I ini, merupakan kompilasi dari pengetahuan konseptual reaksi kimia, laju reaksi kimia, kinetika dan katalisa dan penerapannya pada beberapa jenis reactor dengan system batch, semi batch, CSTR, PFR dan membandingkan formulasi yang digunakan pada berbagai jenis reactor. Pendekatan optimasi proses reaksi kimia ini dilihat dengan pertimbangan efisiensi dan efektif: seperti murah, fleksibel dan safety. Dalam TRK I akan dipelajari jalannya dan tahapan-tahapan proses yang terjadi dari bahan baku sampai produk. Pemahaman dari prinsip TRK ini pada akhirnya dapat diaplikasikan untuk menganalisa fenomena disekitar kita. seorang tenaga ahli dengan latar Teknik Kimia dihantarkan melalui tugas menggambar peralatan yang ada di industry kimia.		: Setelah mengikuti mata kuliah ini mahasiswa mampu menganalisa berbagai fenomena yang terjadi disekitar kita dan memberikan solusi teknologi tepat guna untuk menyelesaikannya.
Penyusun	: 1. Dr. Joni Prasetyo, MT.		

PERTEMUAN KE-	KEMAMPUAN AKHIR YANG DIHARAPKAN	POKOK BAHASAN	METODE PEMBELAJARAN	PENGALAMAN BELAJAR	KRITERIA PENILAIAN	BOBOT NILAI
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
1	Mahasiswa mampu memahami secara global yang akan dipelajari pada TRK I dan persiapannya, referensi yang terkait dan studi kasus.	Review untuk menggali pemahaman reaksi kimia, laju reaksi kimia, kinetika dan katalisa, serta termodinamika.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas diskusi pemahaman materi sebelumnya: reaksi kimia, laju reaksi kimia, kinetika dan katalisa, serta termodinamika.	Penguasaan pemahaman mata kuliah sebelumnya dan yang berkaitan: reaksi kimia, laju reaksi kimia, kinetika dan katalisa, serta termodinamika.	5.0
2	Mahasiswa mampu menentukan laju reaksi komposisi pada kondisi kesetimbangan.	Penurunan rumus laju reaksi kimia dan kondisi kesetimbangan pada reaksi kimia.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, metode penurunan rumus pada reaksi kimia dan kondisi kesetimbangan, serta latihan soal.	Kemampuan menurunkan rumus dan pemahaman dari latihan soal yang dikerjakan.	7.5
3	Mahasiswa mampu memahami laju Reaksi Kimia, perhitungan reaksi dari beberapa senyawa. Proses pada reactor batch.	Reaksi kimia, stoichiometri dan neraca massa pada reaktor batch.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, metode penurunan rumus pada reaksi kimia dan penggunaannya pada reaktor batch, serta latihan soal.	Kemampuan menurunkan rumus reaksi kimia, stoichiometri dan neraca masa reaktor batch dan mengerjakan soal latihan.	7.5
4	Mahasiswa mampu memahami laju Reaksi Kimia,	Reaksi kimia, stoichiometri dan neraca	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, metode penurunan rumus pada reaksi kimia dan	Kemampuan menurunkan rumus reaksi kimia, stoichiometri	7.5

	perhitungan reaksi dari beberapa senyawa. Proses di reactor PFR.	massa pada reaktor PFR.		penggunaannya pada reaktor PFR, serta latihan soal.	dan neraca masa reaktor PFR dan soal latihan.	
5	Mahasiswa mampu membandingkan dari proses batch dan PFR.	Reaksi kimia, stoichiometri dan neraca massa pada reaktor batch dan PFR.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, perbandingan rumus reaksi kimia pada reaktor batch dan PFR, serta latihan soal.	Kemampuan membandingkan reaksi kimia pada reaktor batch dan PFR serta soal latihan.	7.5
6	Mahasiswa mampu memahami hukum Arrhenius pada laju reaksi konstan, teori untuk Kondisi Transisi.	Penggunaan hukum Arrhenius pada laju reaksi konstan, teori untuk Kondisi Transisi.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, hukum Arrhenius dan konsep kondisi transisi serta latihan soal.	Pemahaman penggunaan hukum Arrhenius dan teori untuk Kondisi Transisi.	7.5
7	Mahasiswa mampu memahami reaksi kesinambungan dan kondisi transisi.	Penggunaan rumus untuk reaksi kimia kondisi transisi.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, reaksi berkesinambungan dan kondisi transisi. serta latihan soal.	Pendalaman pemahaman reaksi berkesinambungan dan kondisi transisi.	7.5
UTS						
8	Mahasiswa mampu memahami reaksi pada reaktor batch dan semi batch.	Penggunaan pengembangan yang bisa diterapkan pada reaktor batch dan semi batch.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, proses dan reaksi pada reaktor batch dan semi batch.	Pendalaman pemahaman proses dan reaksi di reaktor batch dan semi batch.	7.5
9	Mahasiswa mampu mereview untuk (self assessment) dan mengembangkan	Penggunaan rumus untuk proses dan reaksi isothermal ,	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, reaksi isothermal, steady state dan beberapa reaktor serta latihan soal.	Pendalaman pemahaman reaksi isothermal steady state dan beberapa reaktor.	7.5

	ke proses isothermal, kondisi steady state pada beberapa reactor.	steady state pada beberapa reaktor.				
10	Mahasiswa mampu memahami laju reaksi order 0, 1, dan 2 dan beberapa reactor aliran.	Penggunaan rumus reaksi order 0, 1, dan 2 dan beberapa reactor aliran.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, reaksi order 0, 1, dan 2 dan beberapa reactor aliran serta latihan soal.	Pendalaman pemahaman reaksi order 0, 1, dan 2 dan beberapa reactor aliran.	7.5
11	Mahasiswa menganalisa konsep kondisi steady state dan membandingkan kondisi transisi.	Penggunaan rumus reaksi pada kondisi steady state dan perbandingan dengan transisi	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, kondisi steady state dan kondisi transisi, serta latihan soal.	Pendalaman pemahaman kondisi steady state dan kondisi transisi.	7.5
12	Mahasiswa mampu menganalisa konsep kondisi steady state dan kasus turunannya pada proses kontinyu.	Penggunaan rumus kondisi steady state dan turunannya pada proses kontinyu.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, kondisi steady state dan turunannya pada proses kontinyu, serta latihan soal.	Pendalaman pemahaman kondisi steady state, dan turunannya pada proses kontinyu.	7.5
13	Mahasiswa mampu menganalisa kondisi steady state untuk metode regresi non linear pada data terbatas dan implikasinya.	Penggunaan rumus kondisi steady state dengan regresi non linier untuk data yang terbatas.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, kondisi steady state dengan metode non linier pada data yang terbatas, serta latihan soal.	Pendalaman pemahaman kondisi steady state metode non linier pada data yang terbatas.	7.5

14	Mahasiswa mampu menganalisa konsep TRK I, rumus turunan, laju reaksi, kinetika, termodinamika pada reaktor batch sampai kontinyu.	Memahami konsep dan aplikasi rumus yang berkaitan dengan berbagai reaktor.	Resitasi, ceramah, Diskusi dan Tanya Jawab serta latihan soal.	Tugas, diskusi, proses komprehensif TRK I, dari reaksi sampai penggunaannya di berbagai reaktor.	Pendalaman pemahaman komprehensif TRK I, konsep perhitungan, penarapan pada berbagai reaktor.	5.0
UAS						

Ketua Program Studi

Tangerang Selatan, Februari 2020
Ketua Tim PenyusunIr. Wiwik Indrawati, M. Pd
NIDN. 0429036203Dr. Joni Prasetyo, MT.
NIDK. 8894600016