**IV. ANALISIS DATA KINETIKA REAKSI HOMOGEN**

 Percobaan kinetik bermanfaat untuk mendapatkan persamaan laju reaksi dan orde reaksi, sebagai dasar perancangan reaktor kimia. Untuk memperoleh besaran tersebut, di dalam percobaan kinetika dan analisa data harus dilakukan secara cermat. Disamping itu perlu diketahui teknik-teknik percobaan dan cara analisanya, agar diperoleh hasil yang benar.

1. **Percobaan Kinetika**

Laju reaksi tidak dapat diukur secara langsung, tetapi dapat ditentukan dengan mengamati jumlah mol pereaksi atau hasil reaksi pada waktu tertentu. Jika komposisi sistem diketahui setiap saat, maka dapat diketahui jumlah zat lainnya sebagai fungsi waktu. Keadaan ini mudah untuk reaksi sederhana.

Apabila ada beberapa reaksi simultan terjadi dalam sistem, maka untuk mengetahui komposisi sistem perlu mengetahui variabel konsentrasi yang tidak berpengaruh.

**Reaksi dalam bentuk larutan**

 Umumnya laju reaksi diukur dari pengamatan langsung perubahan konsentrasi satu atau lebih komponen dalam sistem. Cara lain adalah dengan pengamatan tidak langsung yaitu dengan mengamati perubahan besaran fisik yang berhubungan dengan kosentrasi misalnya indeks bias.

**Reaksi dalam fase gas**

 Percobaan dilakukan dalam reaktor tertutup dan pengamatan dilakukan dengan menganalisa komponen campuran reaksi. Apabila terjadi perubahan mol dalam reaksi, perubahan komposisi dianalisis dengan mengamati perubahan tekanan.

**Laju reaksi homogen:**

 Di dalam percobaan diaboratorium untuk menentukan persamaan laju reaksi, biasanya digunakan **reaktor Batch** isotermal. Untuk kapasitas besar (misal: industri) dan penggunaan reaktor tipe lain nilai laju reaksi tidak berubah.

Laju reaksi homogen didefinisikan sebagai perubahan mol reaksi atau hasil reaksi persatuan waktu persatuan volume campuran reaksi. Laju reaksi komponen i dapat dituliskan:



Dengan Ni: jumlah mol komponen-i

 Ci: konsentrasi komponen-i

 ri: laju reaksi

 t: waktu

1. **Analisis Data Kinetik**

Dalam menentukan persamaan laju reaksi diperlukan data percobaan:

* Pengaruh konsentrasi atau tekanan pada waktu dan suhu tertentu
* Pengaruh suhu terhadap tetapan laju reaksi

Secara umum analisa data kinetika dapat dilakukan dengan 3 metode:

1. Metode differensial berdasarkan diferensiasiasi konsentrasi terhadap waktu. Analisa data dengan menentukan hubungan fungsional antara laju reaksi dan konsentrasi kemudian diuji dengan menggunakan grafik yang sesuai.
2. Metode integral, berdasarkan integrasi persamaan laju reaksi. Analisa data dengan menggambarkan grafik konsentrasi terhadap suhu
3. Metode isolasi, yaitu metode berdasarkan penyederhanaan persamaan laju reaksi.

**B.1.** **Metode differensial**

Misalkan persamaan laju reaksi 

1. Buat grafik hubungan antara konsentrasi zat pereaksi kunci dengan waktu reaksi

 CA0

 CA

 t

1. Mencari harga  pada beberapa t

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **t** | **CA** | ∆t | ∆CA |  |
| 0 | CA0 |  |  |  |
| t1 |  CA1 | - | - | - |
| t2 | CA2 | - | - | - |
| t3 | CA3 |  |  |  |
| dst | dst |  |  |  |

1. Membuat persamaan garis lurus dari persamaan laju reaksi







1. Membuat grafik hubungan antara :

  

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| t | **CA** |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

 .

 . α

 . tg α= n

 intersep= ln k



**Catatan:**

1). Bila datanya tidak baik (sulit untuk digambar sebagai garis lurus) dicari dengan cara *least-square*

2). Bila grafik log(-rA) terhadap log CA bukan garis lurus menunjukkan bukan reaksi sederhana tetapi reaksi komplex.

B.2. **Metode integral (banyak dipakai)**

* 1. Tuliskan persamaan laju reaksi yang **dianggap** sesuai: (-rA)= k.f(CA)=k.f(xA) → menganggap **orde reaksi**= **koeffisien stoikhiometri**
	2. Persamaan diintegrasikan dengan cara :

 

* 1. Menghitung harga k pada setiap waktu dengan mengintegrasikan dari CA0 ke CA dan dari 0 ke t. Jika harga k hampir konstan perumpamaan dianggap benar dan k=krata-rata
	2. Atau dibuat grafik  terhadap t

Bila diperoleh garis lurus berarti benar, harga k dihitung dengan *least-square*

Bila garis yang diperoleh diperoleh tidaklurus, maka:

* Jika diperoleh garis lurus p dugaan orde benar, dengan k=tg α dan n=1
* Jika diperoleh garis q (Kelengkungan positif): orde reaksi yang ditebak (atau diasumsikan) lebih besar daripada orde reaksi sebenarnya. dicoba orde 0 dst sampai diperoleh garis lurus
* Jika diperoleh garis r Kelengkungan negatif: orde reaksi yang ditebak (atau diasumsikan) lebih kecil daripada orde reaksi sebenarnya. Orde>1 dicoba orde 2 dst sampai diperoleh garis lurus

 q

 p

  r

 t

* 1. Untuk reaksi orde n dan n≠1 misal: 

Persamaan tersebut diintegrasikan. Untuk menghitung harga n dan k maka harga n dimisalkan terlebih dahulu kemudian k dihitung dari hasil integrasi. Harga n yang benar yaitu bila k hampir konstan. Bila harga k berubah-ubah dicoba harga k yang lain.

**Beberapa contoh**

* Pada V tetap dan isotermal

Reaksi searah:

* Tingkat nol

 





* Tingkat satu A Hasil

 

 

 



* Tingkat dua 2A Hasil







A + B Hasil



 

Jika CB0=M CA0 dan M≠1 (M=θ)











Secara umum: 





* Pada V tidak tetap, fase gas



1. **Reaksi dapat balik**:

Yaitu jika zat hasil dapat berekasi kembali membentuk zat pereaksi. Untuk waktu yang lama (t>>>) maka akan terjadi keadaan seimbang (keadaan stabil).

* Reaksi dapat balik orde 1.

 k1

Misal: A R

 k2

dan 

Mula-mula ke dalam reaktor Batch dimasukkan zat pereaksi A dan zat hasil R dengan perbandingan CR0/CA0=M





 

 

 

Harga K dapat dihitung dari data termodinamika atau dari data hasil percobaan:







Hasil integrasi: 

Bila dibuat grafik:

 -

  - tangen arah: 

 -

 -

 t

* **Reaksi dapat balik orde 2**

 k1

Misal: A + B C + D

 k2

atau k1

 1A + 1 B 2D

 k2

 k1

 2A C + D

 k2

jika tidak terjadi perubahan molekul pada persamaan reaksi dan CA0=CB0 dan CC0=CD0=0, maka:









Hasil integrasi: 

Bila dibuat grafik:

 -

  - tangen arah: 

 -

 -

 t

1. Reaksi Seri
* Orde satu dan searah

 k1 k2

 A R S



 



 



 Bila pada t=0, CR0=CS0=0 maka:



 Neraca massa: CA0+CR0+CS0 = CA+CR+CS

 CA0 = CA+CR+CS

 CS= CA0-CA-CR



* Jika k2>>>k1 maka e-k2 t≈ 0 dan k1- k2≈ -k2 sehingga:

 → jadi reaksi 1 yang menentukan

* Jika k1>>>k2 maka e-k1t≈0 dan k2- k1 ≈-k1 sehingga:

→ jadi reaksi 2 yang menentukan

**Kesimpulan**: **Pada reaksi seri, langkah yang paling lambat yang menentukan laju reaksi**

Harga (k1/k2) juga menentukan CRmax. Harga CRmax dapat dihitung dengan mendiferensialkan CR terhadap t yaitu pada dCR/dt=0





 



 

 

Untuk menentukan suatu reaksi merupakan reaksi seri searah:

1. Pada t = ∞ → CA=0 → reaksi tidak bolak-balik
2. Membuat grafik hubungan CA dengan t → orde reaksi dan konstante laju reaksi langkah pertama (k1) diketahui
3. Perhatikan perubahan CR dan CA0
* Jika CRmax/CA0 tidak dipengaruhi CA0 maka langkah 1 dan 2 orde 1
* Jika CRmax/CA0 << bila CA0>> maka laju R bereaksi menjadi S lebih cepat dari pada laju pembentukan CR maka n2>n1 dan sebaliknya.

C

 CA0

 CRmax CS

 CR

 CA

 t

 tmax

* Konsentrasi A terus turun
* Konsentrasi R naik sampai mencapai max kemudian turun yaitu bila laju pembentukan R < laju pembentukan S
* Konsentrasi S mula-mula naik dengan perlahan.
1. Reaksi paralel

Yaitu reaksi jika pada saat bersamaan dapat terjadi 2 macam reaksi dengan konstante laju reaksi yang berbeda dan keduanya masing-masing merupakan reaksi yang sederhana. Misal:

 k1

A R

 k2 S











 

 -

  - tg α: k1+k2

 -

 t

 CR -

 CR0 tg α: k1/k2

 CS) CS

Reaksi paralel dapat balik pada kedua arahya.

 k1

A R

 k2

 k3

A S

 k4



Neraca massa: CA0+CR0+CS0 = CA+CR+CS

B.3.**Metode Isolasi**

 Metode isolasi berkaitan dengan teknik percobaan untuk menentukan orde reaksi setiap reaksi. Misal:

 A + B + C + ...... Hasil

 

Dengan metode terdahulu dapat diketahui (α+β+γ) sedangkan masing-masing α,β, dan γ belum terhitung.

Penentukan nilai orde reaksi dilakukan melalui beberapa tahap:

* + 1. Reaksi dilangsungkan dengan jumlah mol sesuai dengan stoikhiometri reaksi dari percobaan dihasilkan orde reaksi total (α+β+γ).
		2. Reaksi dilangsungkan dengan jumlah dua pereaksi lainnya berlebih, misal CB0>>CA0 dan CC0>>CA0 maka:





Pada keadaan ini reaksi menjadi orde semu, makan dapat diperoleh orde reaksi terhadap CA saja.

* + 1. Langkah diulang dengan pereaksi lain yang berlebih, maka orde yang lain ketemu.

Analisa data percobaan di atas dapat digunakan metode diferensial atau integral. Metode ini kurang baik hasilnya bila mekanisme reaksi sangat dipengaruhi konsentrasi reaktan.

**Soal:**

*Hollin* dan *Jungers* mengadakan percobaan reaksi antara asam sulfat dan dietil sulfat dengan persamaan reaksi sebagai berikut:

 H2SO4 + (C2H5)2SO4  2C2H5SO4H

A + B 2D

Reaksi dijalankan secara isotermal pada suhu 22,9oC, dengan **konsentrasi reaktan mula-mula masing-masing** **5,5 gmol/L** dan diperoleh data:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Waktu,t (menit)** | 0 | 41 | 48 | 55 | 75 | 96 | 127 | 162 | 180 | 194 |
| **(H2SO4),CA (gmol/L)** | 5,50 | 4,91 | 4,81 | 4,69 | 4,38 | 4,12 | 3,84 | 3,59 | 3,44 | 3,34 |

**Tentukan tetapan laju reaksi (k) dan orde reaksi (n)→ persamaan laju reaksi**

a.**Metode differensial**

Dari data terlihat bahwa **konsentrasi awal** H2SO4 dan (C2H5)2SO4 sama, maka persamaan laju;





atau berdasarkan data dapat dibuat grafik  melawan  untuk mendapatkan orde reaksi.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Waktu,t (menit)** | 0 | 41 | 48 | 55 | 75 | 96 | 127 | 162 | 180 | 194 |
| **(H2SO4),CA (gmol/L)** | 5,50 | 4,91 | 4,81 | 4,69 | 4,38 | 4,12 | 3,84 | 3,59 | 3,44 | 3,34 |
| **-∆CA** | - | 0,59 | 0,10 | 0,12 | 0,31 | 0,26 | 0,28 | 0,25 | 0,15 | 0,10 |
| **∆t** | - | 41 | 7 | 7 | 20 | 21 | 31 | 32 | 18 | 14 |
|  |  | -4,25 | -4,25 | -4,06 | -4,17 | -4,38 | -4,70 | -4,84 | -4,79 | -4,94 |
|  |  | 1,65 | 1,58 | 1,55 | 1,51 | 1,45 | 1,38 | 1,32 | 1,26 | 1,23 |
|  |  | 27,8 | 23,6 | 22,55 | 20,59 | 18,07 | 15,85 | 13,81 | 12,36 | 11,49 |



 

 4,9 -

 4,8 -

 4,7 -

 4,6 -

 4,5 -

 4,4 -

 4,3 -

 4,2 -

 4,1 -

 4,0 - - - - - - - - ln CA

 1,0 1,1 1,2 1,3 1,4 1,5 1,6



Dari grafik diperoleh slope -2 maka orde reaksi= 2. Tetapan laju reaksi ditentukan dengan membuat grafik hubungan  melawan

 

 1,4 -

 1,3 -

 1,2 -

 y2

 1,1 -

 1,0 - slope=k=6,05.10-4 L/(gmol.menit)

 0,9 -y1 x1 x2

 0,8 -

 0,7 -

 0,6 -

 0,5 - - - - - - - - CA2

 0 10 20 30

b.Metode integrasi:

 i. Cara grafis



Diduga reaksi orde 2, maka n=2, maka:



 



Berdasar tabel di atas didapat:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0,18 | 0,20 | 0,213 | 0,228 | 0,43 | 0,26 | 0,278 | 0,291 | 0,299 |
| t | 0 | 41 | 48 | 55 | 75 | 127 | 162 | 180 | 194 |

Dibuat grafik terhadap t

 

 3,3 -

 α

 0,255 -

 0,22 -

 0,5 - - - - - - - - t

 0 50 100 150

Ternyata diperoleh garis lurus maka dugaan reaksi orde 2 benar dan diperoleh slope =k = 6,06.10-4 L/(gmol.menit).

ii. Cara tabulasi

**Bila orde reaksi n=1**

 

Sehingga:



**Bila reaksi orde 2,** maka:



**Kemudian dibuat tabel**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **,t (menit)** | 0 | 41 | 48 | 55 | 75 | 96 | 127 | 162 | 180 | 194 |
| **CA (gmol/L)** | 5,50 | 4,91 | 4,81 | 4,69 | 4,38 | 4,12 | 3,84 | 3,59 | 3,44 | 3,34 |
| **k’x103** | - | 2,76 | 2,79 | 2,89 | 3,03 | 3,00 | 2,83 | 2,60 | 2,60 | 2,70 |
| **k”x103** |  | 5,77 | 6,25 | 6,00 | 6,40 | 6,56 | 6,29 | 6,05 | 6,16 | 6,46 |

Dari tabel didapat k2 untuk orde 2 lebih merata dibanding orde satu, maka dipilih reaksi orde 2 dengan krata-rata= 6,2.10-4 L/(gmol.menit)