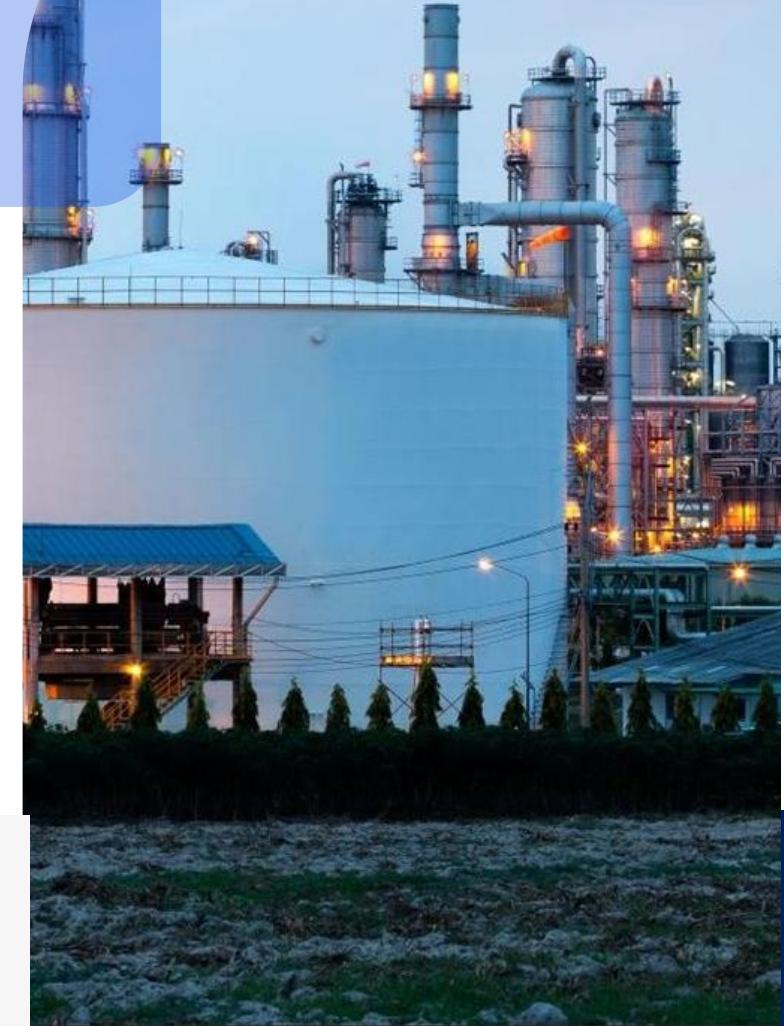




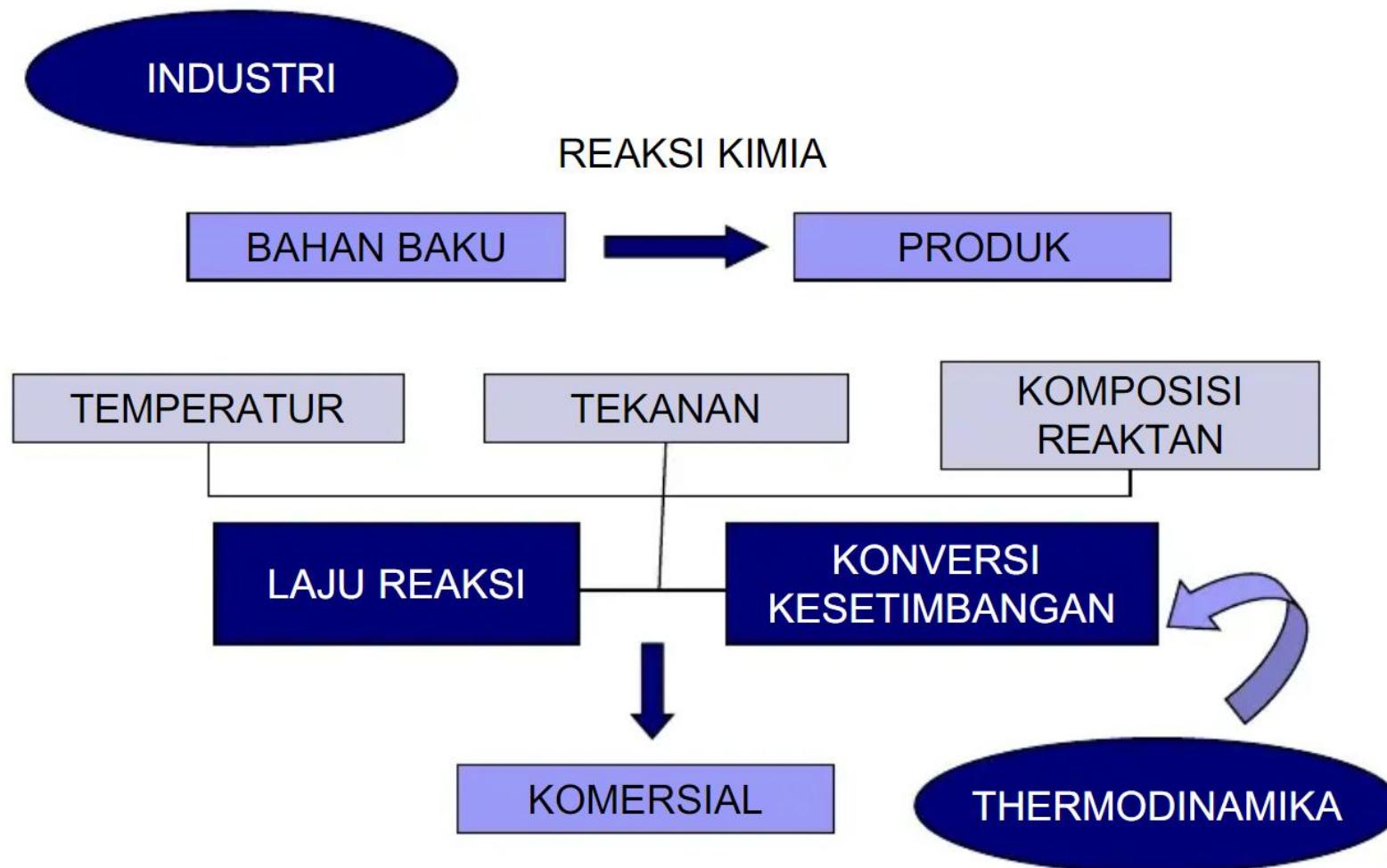
# CHAPTER 13

## KESETIMBANGAN REAKSI KIMIA

[Smith Van Ness 6<sup>ed</sup>]



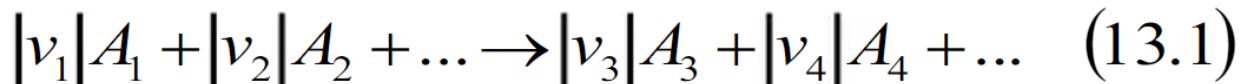
# Pendahuluan



# 13.1 KOORDINAT REAKSI

---

Reaksi kimia umum :

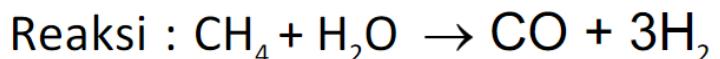


$|v_i|$  = Koefisien stokimetri

$A_i$  = Rumus kimia

$v_i$  = Bilangan stokimetri → Produk (+), Reaktan (-)

Contoh :



Bilangan stokimetri adalah :

$$v_{\text{CH}_4} = -1, v_{\text{H}_2\text{O}} = -1, v_{\text{CO}} = 1, v_{\text{H}_2} = 3$$

Perubahan jumlah mol spesies sebanding bilangan stokimetri

$$\frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_1}{v_1} \quad \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_1}{v_1} \quad \text{dst ...}$$

→  $\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \dots$

Semua suku berharga sama, sehingga dapat diidentifikasi dengan satu parameter kuantitas yang menunjukkan banyaknya reaktan yang telah bereaksi.

Jadi d $\varepsilon$  didefinisikan sebagai :

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \dots = d\varepsilon \quad (13.2)$$

Hubungan umum antara perubahan diterensial  $dn_i$  dalam jumlah mol spesies yang bereaksi dan  $d\varepsilon$  adalah :

$$dn_i = v_i d\varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (13.3)$$

$\varepsilon$  = koordinat reaksi,  
menunjukkan sejauh mana suatu reaksi berlangsung.

Persamaan (13.2) dan (13.3) menyatakan perubahan dalam  $\varepsilon$  terhadap jumlah mol spesies yang bereaksi.

Integrasi pers. (13.3) :

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = v_i \int_0^\varepsilon d\varepsilon$$

atau

$$n_i = n_{i0} + v_i \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (13.4)$$

Penjumlahan untuk semua spesies menghasilkan :

$$n = \sum_I n_i = \sum_I n_{io} + \varepsilon \sum_I v_i$$

atau :  $n = n_0 + v\varepsilon$

dimana :

$$n \cong \sum_I n_i n_o \cong \sum_I n_{io} \quad v \cong \sum_I v_i$$

jadi :

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + v_i \varepsilon}{n_0 + v \varepsilon} \quad (13.5)$$

## Example 13.1

---

Untuk sistem dengan reaksi kimia :  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$   
diasumsi mula-mula terdapat:  
2 mol  $\text{CH}_4$ ; 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1 mol CO dan 4 mol  $\text{H}_2$ .

Tentukan persamaan fraksi mol yi sebagai fungsi dari  $\varepsilon$ .

# Solution :

---

Dari reaksi diperoleh :

$$v = \sum_i v_i = -1 - 1 + 1 + 3 = 2$$

Jumlah mol masing-masing spesies mula-mula adalah :

$$n_o = \sum_i n_{io} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8$$

Persamaan 13.5 menjadi :

$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

$$y_{CO} = \frac{1 + \varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

$$y_{H_2O} = \frac{1 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

$$y_{H_2} = \frac{4 + 3\varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

Terlihat fraksi mol dari spesies didalam campuran reaksi merupakan fungsi dari variable tunggal  $\varepsilon$ .

# STOKIOMETRI MULTIREAKSI

Bila dua atau lebih dari reaksi yang tidak saling bergantungan berlangsung secara simultan, maka digunakan indeks j sebagai indeks reaksi. Sehingga bilangan stokimetri mempunyai dua indeks untuk menunjukkan spesies dan reaksi.

Jadi  $v_{i,j}$  menunjukkan bilangan stokimetri dari spesies I dalam reaksi j.

Bila jumlah mol spesies  $n_i$  dapat berubah karena beberapa reaksi, persamaan umum analog terhadap pers. (13.3) termasuk penjumlahan :

$$dn_i = v_i d\varepsilon \dots 13.3$$

$$dn_i = \sum_j v_{ij} d\varepsilon_j \quad (i=1,2,\dots,N)$$

Integrasi dari  $n_i = n_{i0}$  dan  $\varepsilon_{ii} = 0$  menuju  $n_i$  dan  $\varepsilon_i$  memberikan :

$$n_i = n_{io} + \sum_j v_{ij} \varepsilon_j \quad i=1,2,\dots,N \quad (13.6)$$

Penjumlahan semua spesies memberikan :

$$n = \sum_I n_{io} + \sum_I \sum_j v_{ij} \varepsilon_j$$

Ini dapat juga ditulis sebagai :

$$n = n_o + \sum_j (\sum_i v_{ij}) \varepsilon_j$$

Analog dengan definisi  $v$  untuk reaksi tunggal :

$$v_j = \sum_I v_{ij}$$

Dengan demikian :

$$n = n_o + \sum_j v_j \varepsilon_j$$

Kombinasi persamaan ini dengan pers. (13,6), memberikan :

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j v_{ij} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (13.7)$$

## Example 13.3

---

Perhatikan sistem dimana reaksi terjadi dibawah ini :



dimana bilangan (1) dan (2) menunjukkan nilai  $j$ , indeks reaksi.

Jika mula-mula ada 2 mol  $\text{CH}_4$  dan 3 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
Tentukan persamaan untuk  $y_i$  sebagai fungsi dari  $\varepsilon_1$  dan  $\varepsilon_2$ .

# Solution :

Bilangan stokimetri  $v_{i,j}$  dapat disusun sebagai berikut :

i =	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
j						v <sub>j</sub>
1	-1	-1	1	0	3	2
2	-1	-2	0	1	4	2

Aplikasi Pers. 13.7 memberikan :

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j} \quad (i=1,2,\dots,$$

$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad y_{H_2O} = \frac{3 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{CO} = \frac{\varepsilon_1}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad y_{H_2} = \frac{3\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

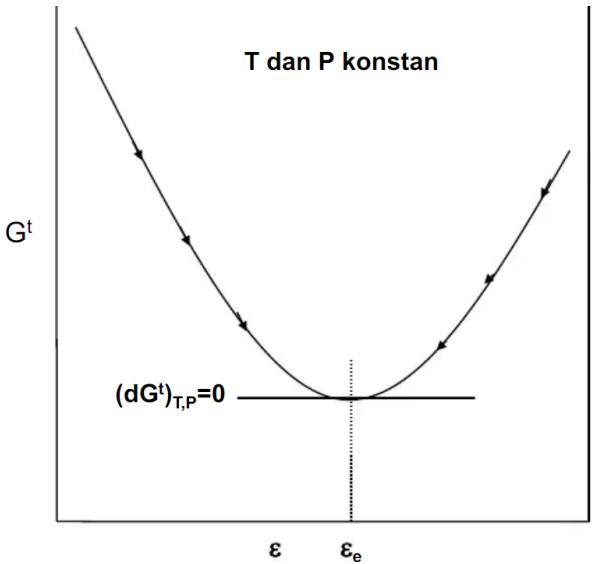
## 13.2 APLIKASI KRITERIA KESETIMBANGAN TERHADAP REAKSI KIMIA

---

- Energy Gibbs total suatu sistem tertutup pada temperature dan tekanan tetap harus menurun selama proses irreversible
- Kondisi kesetimbangan tercapai bila  $G$  berada harga minimum. Pada kondisi kesetimbangan ini, :

$$(d\underline{G})_{T,P} = 0 \quad (14.64)$$

Jadi bila campuran spesies kimia tidak dalam kesetimbangan kimia, setiap reaksi yang berlangsung pada  $T$  dan  $P$  konstan harus mengarah kepada penurunan dalam energy Gibbs total dari sistem tersebut.



Gambar 13.1 Energi Gibbs Total vs koordinat reaksi

Gambar 13.1:

- $\epsilon$  adalah variable tunggal yang memberikan karakter kemajuan reaksi, dan oleh sebab itu juga komposisi sistem, maka energy Gibbs total pada T dan P konstan ditentukan oleh  $\epsilon$ .
- Anak panah sepanjang kurva menunjukkan arah perubahan dalam  $(\underline{G})_{T,P}$  yang memungkinkan.
- Koordinat reaksi mempunyai harga kesetimbangan  $\epsilon_e$  pada titik minimum.
- Menunjukkan 2 gambaran yang penting dari keadaan kesetimbangan untuk T dan P tertentu, yaitu :
  - (1). Energi Gibbs total,  $\underline{G}$  minimum
  - (2). Turunan terhadap koordinat reaksi pada titik minimum adalah nol.

### 13.3 PERUBAHAN ENERGI GIBBS STANDAR DAN KONSTANTA KESETIMBANGAN

Persamaan (11.2), hubungan property dasar untuk sistem satu fase, memberikan persamaan untuk diferensial total energy Gibbs :

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11.2)$$

Jika perubahan dalam jumlah mol  $n_i$  terjadi sebagai akibat dari reaksi kimia tunggal dalam sistem tertutup, maka Pers. (13.3) setiap  $dn_i$  dapat digantikan dengan perkalian  $v_i d\epsilon$ . Pers. (11.2) akan menjadi :

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i v_i d\epsilon$$

Karena  $nG$  adalah fungsi keadaan, maka ruas kanan persamaan di atas adalah suatu persamaan diferensial eksak, sehingga :

$$\sum_i v_i \mu_i = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial \epsilon} \right]_{T,P} = \left[ \frac{\partial(G^t)}{\partial \epsilon} \right]_{T,P}$$

Jadi kuantitas  $\sum_i v_i \mu_i$  pada umumnya menunjukkan laju perubahan energy Gibbs total dari sistem dengan koordinat reaksi pada T dan P konstan. Pada gambar 13.1 menunjukkan bahwa kuantitas ini sama dengan nol pada keadaan kesetimbangan. Oleh karena itu criteria kesetimbangan reaksi kimia dapat ditulis :

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (13.8)$$

Diketahui bahwa defenisi fugasitas suatu spesies dalam larutan adalah :

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^\wedge, \quad (11.42)$$

Lebih lanjut kita dapat menulis Pers. (11.30) untuk spesies murni dalam keadaan standar pada temperature yang sama :

$$G_i^0 = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^0$$

Selisih antara persamaan ini adalah :

$$\mu_i - G_i^0 = RT \ln f_i^\wedge / f_i^0 \quad (13.9)$$

Perbandingan  $f_i^{\wedge} / f_i^0$  disebut aktifitas  $a_i^{\wedge}$  dari spesies I dalam larutan.  
Jadi secara defenisi :

$$a_i^{\wedge} = f_i^{\wedge} / f_i^0 \quad (13.10)$$

Dari Pers.(13.9) menjadi :

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i^{\wedge} \quad (13.11)$$

Kombinasi Pers. (13.8) dan (13.11) untuk menghilangkan  $\mu_i$  memberikan persamaan pada keadaan kesetimbangan suatu reaksi kimia :

$$\sum_i v_i (G_i^0 + RT \ln a_i^{\wedge}) = 0$$

atau :

$$\sum_i v_i G_i^0 + RT \sum_i \ln(a_i^{\wedge})^{v_i} = 0$$

atau :

$$\ln \prod_i (a_i^{\wedge})^{v_i} = - \frac{\sum_i v_i G_i^0}{RT} \quad (13.12)$$

dimana  $\prod_i$  menunjukkan perkalian semua spesies i. Dalam bentuk eksponensial, Pers.(13.12) menjadi :

$$\prod_i (a_i^v)^{v_i} = \exp^{-\frac{\sum_i v_i G_i^0}{RT}} \quad (13.13)$$

Persamaan (13.13) menunjukkan definisi K, dimana K merupakan fungsi temperature karena  $G_i^0$  merupakan fungsi temperature pada P konstan. K disebut konstanta kesetimbangan untuk reaksi. Pers. (13.12) dapat ditulis :

$$-RT \ln K = \sum_i v_i G_i^0 = \Delta G^0 \quad (13.14)$$

Suku terakhir  $\Delta G^0$  adalah cara konvensional untuk menunjukkan kuantitas  $\sum_i v_i G_i^0$ . Suku terakhir dinamakan perubahan energy Gibbs reaksi standar.

## 13.4 PENGARUH TEMPERATUR PADA KONSTANTA KESETIMBANGAN

---

Karena T keadaan standar adalah temperature pada campuran kesetimbangan, maka perubahan property reaksi standar, seperti  $\Delta G^0$  dan  $\Delta H^0$ , bervariasi dengan T kesetimbangan. Ketergantungan  $\Delta G^0$  pada T diberikan oleh :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{RT^2}$$

Menurut Pers.(13.14),

$$\Delta G^0 / RT = - \ln K$$

Oleh sebab itu,

$$d \ln K / dT = \Delta H^0 / RT^2 \quad (13.15)$$

Pers.(13.15) memberikan pengaruh T pada konstanta kesetimbangan. Jika  $\Delta H^0$  negatif, yaitu bila reaksinya eksotermis, konstanta kesetimbangan menurun ketika temperatur naik. Sebaliknya untuk reaksi endotermis.

Bila perubahan entalpi (panas) reaksi standar,  $\Delta H^0$  dianggap tidak bergantung pada T, integrasi Pers (13.15) dari T tertentu  $T_1$  ke T sembarang T akan didapatkan :

$$\ln K/K_1 = -\Delta H^0/R (1/T - 1/T_1) \quad (13.16)$$

Gambar 13.2 Kurva antara K dan  $1/T$ , yaitu kurva konstanta kesetimbangan sebagai fungsi T.

Untuk mencari pengembangan yang lebih kompleks pengaruh T terhadap K, maka sebagai titik awal digunakan persamaan :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (13.17)$$

Persamaan ini mengikuti defenisi energy Gibbs,  $G = H - TS$ , diaplikasikan kepada masing-masing spesies dari reaksi kimia dalam keadaan standar pada temperature T, jadi :

$$G_i^0 = H_i^0 - TS_i^0$$

Mengalikannya dengan  $v_i$  dan menjumlahkannya untuk semua spesies, akan memberikan :

$$\sum_i v_i G_i^0 = \sum_i v_i H_i^0 - T \sum_i v_i S_i^0$$

Panas reaksi standar berhubungan dengan T melalui persamaan :

$$\Delta H^0 = \Delta H_{T_0}^0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT$$

Sedangkan untuk entropi dalam keadaan standar dari spesies I pada tekanan  $P^0$  konstan :

$$dS_i^0 = Cp_i^0 dT/T$$

Mengalikan dengan  $v_i$  dan menjumlahkan untuk seluruh spesies, maka :

$$d\Delta S^0 = \Delta C_p^0 dT/T$$

Integrasi memberikan :

(13.18)

$$\Delta S^0 = \Delta S_{T_0}^0 + R \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT$$

dimana  $\Delta S^0$  dan  $\Delta S_{T_0}^0$  adalah perubahan entropi reaksi standar pada temperature T dan temperature reference  $T_0$ .

Pers.(13.17), persamaan panas reaksi standard dan Pers. (13.18) digabung menjadi :

$$\Delta G^0 = \Delta H_0^0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp^0}{R} dT - T \Delta S_0^0 - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp^0}{R} dT$$

Tetapi :

$$\Delta S_0^0 = \frac{\Delta H_0^0 - \Delta G_0^0}{T_0}$$

dimana,

$$\Delta G^0 = \Delta H_0^0 - \frac{T}{T_0} (\Delta H_0^0 - \Delta G_0^0) + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp^0}{R} dT - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp^0}{R} dT / T$$

Akhirnya dibagi dengan RT memberikan :

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^0 - \Delta H_0^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp^0}{R} dT / T \quad (13.19)$$

dimana,

$$\ln K = - \Delta G^0 / RT$$

Integral pertama dari Pers.(13.19) → Pers. (4.19),

Integral kedua :

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\theta}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[ \Delta B T_0 + \left( \Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left( \frac{\tau+1}{2} \right) \right] (\tau - 1) \quad (13.20)$$

dimana :  $\tau = T / T_0$

Jadi :

$\Delta G^\theta / RT$  (=  $-\ln K$ ) dapat dihitung pada temperature yang diinginkan berdasarkan panas reaksi standard dan perubahan energy Gibbs reaksi standar pada temperature reference (biasanya 298,15 K).

## 13.5 Evaluasi Konstanta Kesetimbangan

---

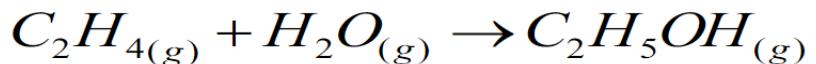
- Nilai  $\Delta G^\circ$  untuk banyak reaksi pembentukan ditabelkan dalam refrensi standart
- $\Delta G_f^\circ$  dihitung menggunakan pers (13.16)
- $\Delta S_f^\circ$  didasarkan pada hukum III thermodinamika,yang dipelajari pada sec 5.10
- $\Delta G_{f298}^\circ$  dapat dilihat pada tabel C.4 App. C
- $\Delta G^\circ$  untuk eaksi lainnya dihitung dari nilai-nilai reaksi pembentukan seperti pada perhitungan  $\Delta H^\circ$

## Examples 13.4

---

Hitunglah konstanta kesetimbangan untuk dehidrasi fase uap ethylen pada 145° dan 320°C dari data dalam appendix C

### Solution



Menentukan nilai  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta D$  reaksi di atas:

$$\Delta = C_2H_5OH - C_2H_4 - H_2O$$

Data heat capacity dari app C.1

$$\Delta A = 3,1518 - 1,424 - 3,470 = -1,376$$

$$\Delta B = (20,001 - 14,394 - 1,450) \times 10^{-3} = 4,157 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = (-6,002 - 4,392 - 0,000) \times 10^{-6} = 4,157 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = (-0,000 - 0,000 - 0,121) \times 10^5 = 4,157 \times 10^5$$

Nilai  $\Delta H^\circ_{298}$  &  $\Delta G^\circ_{298}$  didapat dari Tabel C.4

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{298} &= -235,100 - 2,510 - (-2,41,818) \\ &= -45,792 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{298} &= -168,490 - 68,460 - (-228,572) \\ &= -8,378 \text{ J/mol.}\end{aligned}$$

Untuk  $T = 145 + 273,15 = 418,15 \text{ K}$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT = -23.121 \quad \text{dan} \quad \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} = -0,06924$$

Substitusi nilai-nilai tsb ke Pers. 13.18

$$\frac{\Delta G_{418}^o}{RT} = 1.9356 \quad \ln K = -1.9356 \Rightarrow K = 0.1443$$

Dengan cara yang sama, untuk  $T = 320 + 273.15 = 593.15 \text{ K}$   
diperoleh hasil  $K = 0.002942$

## 13.6 Hubungan Konstanta Keseimbangan dengan Komposisi

---

- o Reaksi Fase gas

Keadaan standart suatu gas: keadaan gas ideal dari gas murni pada 1 bar. Pers 13.10 menjadi :

$$\prod_i \left( \frac{\hat{f}_i}{P^o} \right)^{v_i} = K \dots\dots\dots (13.25) \quad \hat{f}_i = P^o$$

Untuk setiap species i

K : fungsi temperatur saja

$f_i$  : ketidakidealannya, f (T, P, komposisi)

$$\hat{f}_i = y_i \phi_i P \dots\dots\dots (11.48)$$

Jadi

$$\prod_i (y_i \hat{\phi}_i)^{v_i} = \left( \frac{P}{P^o} \right)^{-v} K \dots\dots\dots (13.26)$$

- Fraksi mol  $y_i$  dapat dihilangkan dan diganti dengan koordinat reaksi  $\epsilon_e$  pers(13.5)
- Untuk temperatur tertentu pers 13.26 menghubungkan  $\epsilon_e$  dengan  $P$

Jika Asumsi kesetimbangan adalah larutan ideal,

$$\hat{\phi}_i \Rightarrow \phi_i \quad \prod_i (y_i \phi_i)^{v_i} = \left( \frac{P}{P^o} \right)^{-v} K \dots\dots\dots (13.27)$$

Pada tekanan rendah atau temperatur tinggi, pers.13.26 menjadi

$$\hat{\phi}_i = 1 \quad \prod_i (y_i)^{v_i} = \left( \frac{P}{P^o} \right)^{-v} K \dots\dots\dots (13.28)$$

- o Reaksi fase Cair

$$\prod_i \left( \frac{\hat{f}_i}{f^o} \right)^{v_i} = K \dots \dots \dots (13.10)$$

$f_{i0}$ : fugasitas liquid murni pada temperatur sistem dan 1 bar

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i$$

Jadi rasio fugasitas  $\frac{\hat{f}_i}{f^o} = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f^o} = \gamma_i x_i \left( \frac{f_i}{f^o} \right)$  .....(13.29)

Dari pers 11.30  $G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$  .....(11.30)

$G_i$  pada T dan tekanan standart  $P_0$

$$G_i - G^o = RT \ln \frac{f_i}{f^o} \qquad \qquad G_i - G^o = \int_{P^o}^P V_i dP$$

Untuk liquid  $V_i$  tidak banyak berubah pada perubahan  $P$

$$\ln \frac{f_i}{f_i^o} = \frac{Vi(P - P^0)}{RT} \dots (13.30)$$

Dengan pers.(13.29) dan (13.30), pers 13.10 menjadi

$$\prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i} = K \exp \left[ \frac{(P^0 - P)}{RT} \sum_i (\nu_i V_i) \right] \dots (13.31)$$

Kecuali untuk  $P$  tinggi

$$\prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i} = K \dots \dots \dots (13.32)$$

Jika campuran kesetimbangan adalah lar. ideal  $\gamma_i = 1$

$$\prod_i (x_i)^{\nu_i} = K \dots \dots \dots (13.33)$$

## Aplikasi hukum Henry

$$\hat{f}_i = k_i m_i \dots \dots \dots \quad (13.34)$$

## Fugasitas keadaan standart

$$\hat{f}_i^\circ = k_i m_i^\circ = k_i \times 1 = k_i$$

## Untuk konsentrasi rendah

$$\hat{f}_i = k_i m_{i_i^o} = \hat{f}_i^\circ m_i \quad \frac{\hat{f}_i}{f^\circ} = m_i \dots \dots (13.35)$$

## 13.7 Konversi Kesetimbangan untuk Reaksi Tunggal

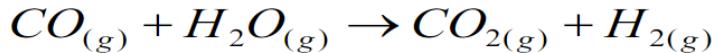
---

- Jika reaksi tunggal terjadi dalam sistem homogen dan konstanta kesetimbangan diketahui, maka perhitungan komposisi fase pada kesetimbangan dapat diselesaikan dengan Pers. 13.28, 13.27 atau 13.33 (asumsi ideal).
- Jika keadaan tidak ideal atau untuk sistem heterogen maka, maka permasalahan lebih sulit dan harus memperhatikan superposisi kriteria kesetimbangan fase.

## Example 13.5

---

Diketahui : water-gas shift reaction sbb



Hitung fraksi uap air yang bereaksi pada setiap kondisi berikut (asumsi gas ideal).

- (a) Reaktan: 1 mol  $H_2O$  dan 1 mol CO.  $T = 1100\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ bar}$ .
- (b) Sama dengan (a), tetapi  $P = 10\text{ bar}$ .
- (c) Sama dengan (a), tetapi 2 mol  $N_2$  termasuk reaktan.
- (d) Reaktan terdiri dari 2 mol  $H_2O$  dan 1 mol CO. Kondisi lain sama dengan (a).
- (e) Reaktan terdiri dari 1 mol  $H_2O$  dan 2 mol CO. Kondisi lain sama dengan (a).
- (f) Campuran awal terdiri dari 1 mol  $H_2O$ , 1 mol CO dan 1 mol  $CO_2$ . Kondisi lain sama dengan (a).
- (g) Sama dengan (a), tetapi  $T = 1650\text{ K}$ .

## Solution

(a) Reaktan : 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  & 1 mol CO. T = 1100 K, P = 1 bar.

T = 1100 K  $\rightarrow 10^4/T = 9.05 \rightarrow$  Dari Fig. 13.2,  $\ln K = 0$  atau  $K = 1$

Untuk reaksi ini :  $v = \sum_i v_i = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$

Campuran reaksi adalah gas ideal, maka Pers 13.28 :

$$\frac{y_{\text{H}_2} y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} = K = 1 \quad (A)$$

Dengan menggunakan pers. 13.5 :

$$y_{\text{CO}} = y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - \varepsilon_e}{2} \quad y_{\text{CO}_2} = y_{\text{H}_2} = \frac{\varepsilon_e}{2}$$

Substitusi ke pers. (A) :

$$\frac{\varepsilon_e^2}{(1 - \varepsilon_e)^2} = 1 \quad \varepsilon_e = 0.5$$

Fraksi steam yang bereaksi = 0.5

**(b) Sama dengan (a), tetapi P = 10 bar**

Karena  $v = 0$ , kenaikan tekanan tidak berpengaruh pada reaksi gas ideal, maka  $\varepsilon_e = 0.5$  dan fraksi steam yang bereaksi = 0.5

**(c) Sama dengan (a), tetapi 2 mol N<sub>2</sub> termasuk reaktan**

N<sub>2</sub> tidak ikut bereaksi, tetapi jumlah mol awal menjadi 4 mol, Pers.(A) tetap, maka  $\varepsilon_e = 0.5$  dan fraksi steam yang bereaksi = 0.5

**(d) Reaktan terdiri dari 2 mol H<sub>2</sub>O dan 1 mol CO.**

**Kondisi lain sama dengan (a)**

Fraksi mol pada keadaan setimbang :

$$y_{CO} = \frac{1 - \varepsilon_e}{3} \quad y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_e}{3} \quad y_{H_2O} = \frac{2 - \varepsilon_e}{3} \quad y_{H_2} = \frac{\varepsilon_e}{3}$$

- Pers. (A) menjadi :

$$\frac{\varepsilon_e^2}{(1-\varepsilon_e)(2-\varepsilon_e)} = 1 \quad \varepsilon_e = 0.667$$

Fraksi steam yang bereaksi  $0.667/2 = 0.333$

- (e) Reaktan terdiri dari 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  dan 2 mol CO. Kondisi lain sama dengan (a).

Fraksi untuk  $y_{\text{CO}}$  dan  $y_{\text{H}_2\text{O}}$  berubah, tetapi pers. Pada kesetimbangan sama dengan (d), maka  $\varepsilon_e = 0.667$  dan fraksi steam yang bereaksi = 0.667

- (f) Campuran awal terdiri dari 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 mol CO dan 1 mol  $\text{CO}_2$ . Kondisi lain sama dengan (a).

Pada kasus ini, pers. (A) menjadi

$$\frac{\varepsilon_e(1+\varepsilon_e)}{(1-\varepsilon_e)^2} = 1 \quad \varepsilon_e = 0.333 \quad \begin{array}{l} \text{Fraksi steam yang} \\ \text{bereaksi } 0.333 \end{array}$$

(g) Sama dengan (a), tetapi  $T = 1650$  K

Pada  $1650$  K  $\rightarrow 10^4/T = 6.06$

Dari Fig. 13.2  $\rightarrow \ln K = -1.15$  atau  $K = 0.316$

Pers (A) menjadi :

$$\frac{\varepsilon_e^2}{(1-\varepsilon_e)^2} = 0.316 \quad \varepsilon_e = 0.36$$

Reaksi adalah eksoterm dan konversi berbanding terbalik dengan temperature.

## Example 13.6

Estimasi konversi maksimum ethylen menjadi etanol dengan hidrasi fase uap pada  $T = 250$  K dan  $P = 35$  bar untuk kondisi awal rasio perbandingan steam dengan ethylen adalah 5.

### Solution

Untuk  $T = 250$  °C = 523.15 K  $\rightarrow K = 10.02 \times 10^{-3}$

Pers. 13.26 digunakan untuk mengevaluasi koefisien fugasitas species dalam campuran kesetimbangan. Pers. Ini juga diselesaikan dengan pers. 11.61.

$$\prod_i \left( y_i \hat{\phi}_i \right)^{v_i} = \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{-v} K \quad (13.26)$$

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left[ B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (2\delta_{ik} - \delta_{ij}) \right] \quad (10.69)$$

Asumsi awal : gas ideal, sehingga pers. 13.26 menjadi 13.27

$$\prod_i (y_i \phi_i)^{v_i} = \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{-v} K \quad (13.27)$$

$v = \sum_i v_i = -1$  maka :

$$\frac{y_{EtOH} \phi_{EtOH}}{y_{C_2H_4} \phi_{C_2H_4} y_{H_2O} \phi_{H_2O}} = \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \left( 10.02 \times 10^{-3} \right) \quad (A)$$

Perhitungan berdasarkan Pers. 11.65, 3.61 dan 3.62 :

$$\phi = \exp \left( \frac{P_r}{T_r} (B^\circ + \omega B') \right) \quad (10.64)$$

$$B^\circ = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (3.61)$$

$$B' = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (3.62)$$

Critical properties dan  $\omega$  dari App. B. dengan  $T = 523.15$  K  
dan  $P = 35$  bar.

Substitusi  $\varphi_i$  dan  $P/P^\circ$  ke pers. (A)

$$\frac{y_{EtOH}}{y_{C_2H_4} y_{H_2O}} = \frac{(0.977)(0.887)}{(0.827)} (35) (10.02 \times 10^{-3}) = 0.367 \quad (B)$$

Dengan pers. (13.5)

$$y_{C_2H_4} = \frac{1 - \varepsilon_e}{6 - \varepsilon_e} \quad y_{H_2O} = \frac{5 - \varepsilon_e}{6 - \varepsilon_e} \quad y_{EtOH} = \frac{\varepsilon_e}{6 - \varepsilon_e}$$

Dengan pers. (13.5)

$$\frac{\varepsilon_e (6 - \varepsilon_e)}{(5 - \varepsilon_e)(1 - \varepsilon_e)} = 0.367 \quad \varepsilon_e^2 - 6\varepsilon_e + 1.342 = 0$$

$$\varepsilon_e = 0.233$$

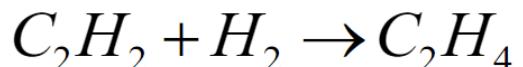
## Example 13.7

Dalam investigasi di laboratorium, asetilen dihidrogenasi menjadi ethylen secara katalitik pada  $T = 1220\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan  $P = 1\text{ bar}$ . Jika feed adalah campuran asetilen-hydrogen equimolar, maka hitung komposisi produk pada kesetimbangan.

### Solution

- (1)  $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$
- (2)  $2C + 2H_2 \rightarrow C_2H_4$

Dari reaksi (1) dan (2) :



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$$

- Dari per.13.11b

$$-RT \ln K = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2 \quad \text{atau} \quad K = K_1 K_2$$

- Harga K reaksi 1 dan 2 diperoleh dari Fig. 13.2. Untuk  $T = 1120^\circ\text{C}$ (1393 K),  $10^4/T = 7.18$  dan harga K dicari melalui grafik :

$$\ln K_1 = 12.9 \quad K_1 = 4 \times 10^5$$

$$\ln K_2 = -12.9 \quad K_2 = 2.5 \times 10^{-6}$$

$$K_1 K_2 = (4 \times 10^5)(2.5 \times 10^{-6}) = 1$$

- Asumsi gas ideal, pers. 13.28 :

$$\frac{y_{C_2H_4}}{y_{H_2} y_{C_2H_2}} = 1$$

- Basis 1 mol masing-masing reaktan, pers. 13.5

$$y_{H_2} = y_{C_2H_2} = \frac{1 - \varepsilon_e}{2 - \varepsilon_e} \quad y_{C_2H_4} = \frac{\varepsilon_e}{2 - \varepsilon_e}$$

$$\frac{\varepsilon_e(2 - \varepsilon_e)}{(1 - \varepsilon_e)^2} = 1$$

- Nilai  $\varepsilon_e$  yang kurang dari 1  $\rightarrow \varepsilon_e = 0.293$
- Komposisi kesetimbangan produk gas :

$$y_{H_2} = y_{C_2H_2} = \frac{1 - 0.293}{2 - 0.293} = 0.414$$

$$y_{C_2H_4} = \frac{0.293}{2 - 0.293} = 0.172$$

# TERIMA KASIH

FOR YOUR ATTENTION

December 2025

