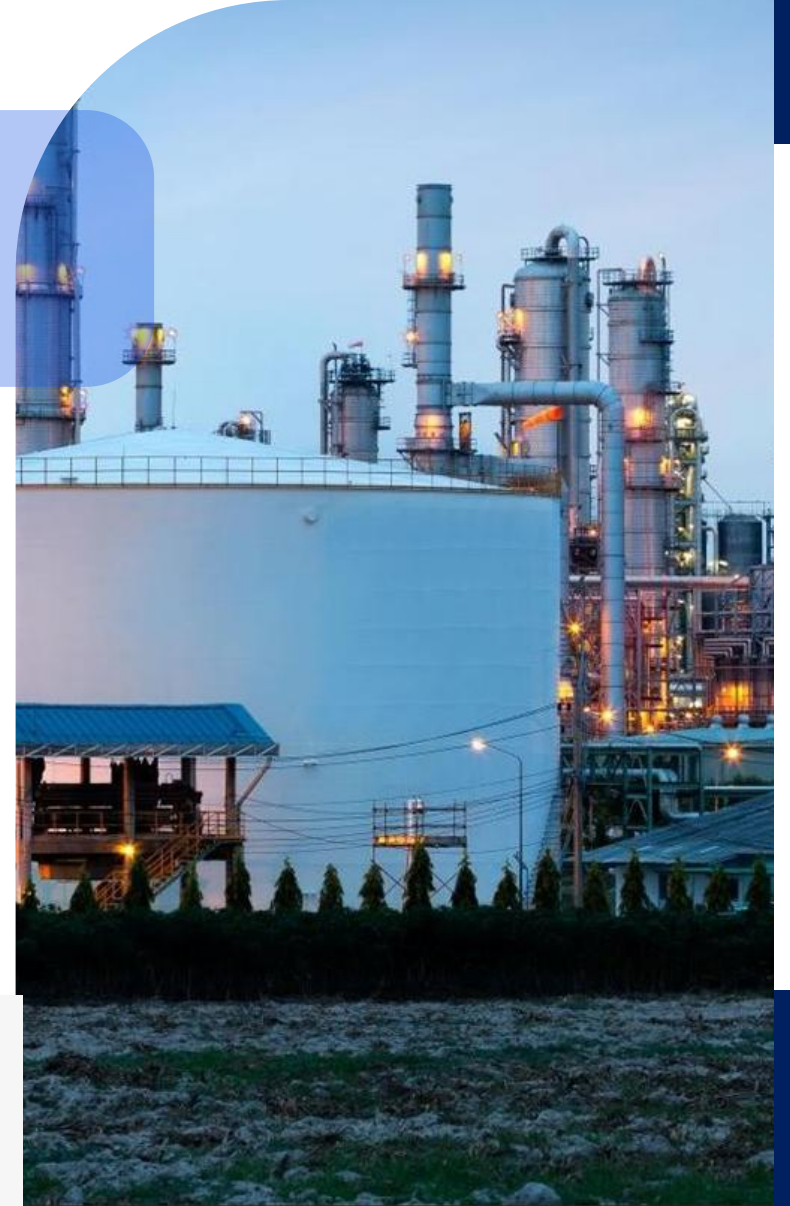


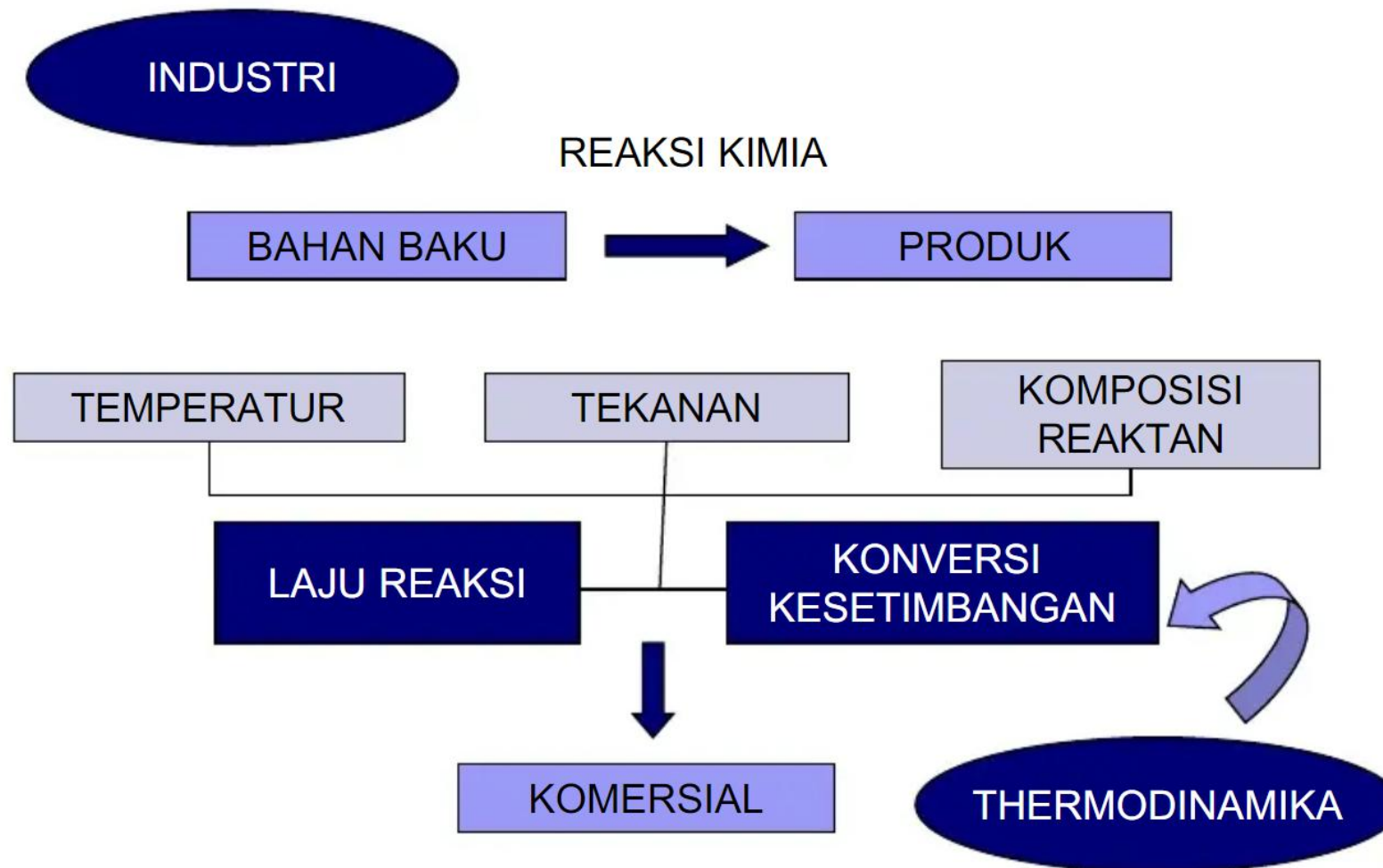
CHAPTER 13

KESETIMBANGAN REAKSI KIMIA

[Smith Van Ness 6^{ed}]

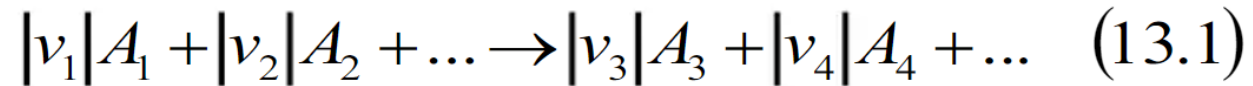


Pendahuluan



13.1 KOORDINAT REAKSI

Reaksi kimia umum :

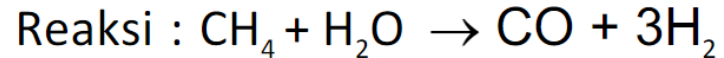


$|v_i|$ = Koefisien stokiometri

A_i = Rumus kimia

v_i = Bilangan stokiometri \rightarrow Produk (+), Reaktan (-)

Contoh :



Bilangan stokiometri 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 stokiometri

$$\frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_1}{\nu_1} \quad \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_1}{\nu_1} \quad \text{dst ...}$$

$$\Rightarrow \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \dots$$

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

Jadi $d\varepsilon$ didefinisikan sebagai :

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \dots = d\varepsilon \quad (13.2)$$

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

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

ε = koordinat reaksi,
menunjukkan sejauh mana suatu reaksi berlangsung.

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

Integrasi pers. (13.3) :

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

atau

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

Penjumlahan untuk semua spesies menghasilkan :

$$n = \sum_I n_i = \sum_I n_{i0} + \varepsilon \sum_I v_i$$

atau : $n = n_0 + v\varepsilon$

dimana :

$$n \cong \sum_I n_i n_0 \cong \sum_I n_{i0} \quad v \cong \sum_I v_i$$

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 CH_4 ; 1 mol H_2O ; 1 mol CO dan 4 mol H_2 .

Tentukan persamaan fraksi mol y_i sebagai fungsi dari ε .

Solution :

Dari reaksi diperoleh :

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

jumlah mol masing-masing spesies mula-mula adalah :

$$n_o = \sum_i n_{i0} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8$$

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 ε .

STOKIOMETRI MULTIREAKSI

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

Jadi $v_{i,j}$ menunjukkan bilangan stokiometri 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 :

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

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

Integrasi dari $n_i = n_{i0}$ dan $\varepsilon_{j1} = 0$ menuju n_i dan ε_j memberikan :

$$n_i = n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j \quad (i=1,2,\dots\dots\dots N) \quad (13.6)$$

Penjumlahan semua spesies memberikan :

$$n = \sum_i n_{i0} + \sum_i \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j$$

Ini dapat juga ditulis sebagai :

$$n = n_0 + \sum_j (\sum_i \nu_{i,j}) \varepsilon_j$$

Analog dengan definisi ν untuk reaksi tunggal :

$$\nu_j = \sum_i \nu_{i,j}$$

Dengan demikian :

$$n = n_0 + \sum_j \nu_j \varepsilon_j$$

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

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j \nu_j \varepsilon_j} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (13.7)$$

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 CH_4 dan 3 mol H_2O ,
Tentukan persamaan untuk y_i sebagai fungsi dari ε_1 dan ε_2 .

Solution :

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

i =	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	
j						v _j
1	-1	-1	1	0	3	2
2	-1	-2	0	1	4	2

Aplikasi Pers. 13.7 memberikan :

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

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

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

$$y_{CO} = \frac{\varepsilon_1}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

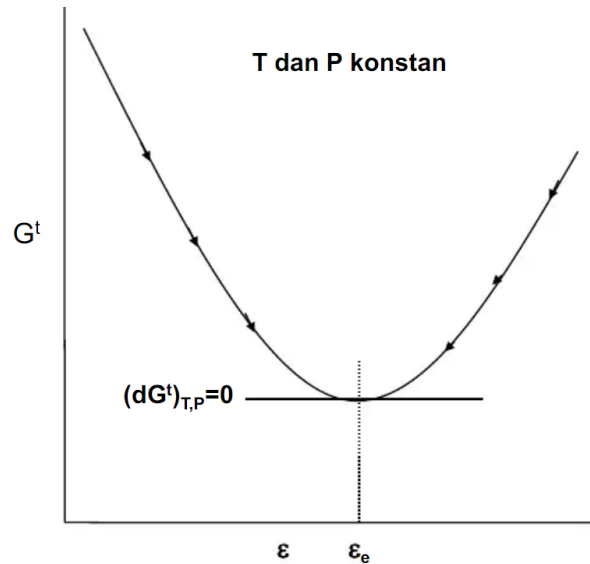
$$y_{H_2} = \frac{3\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

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, :

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (14.64)$$

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:

- ϵ 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 ϵ .
- Anak panah sepanjang kurva menunjukkan arah perubahan dalam $(G)_{T,P}$ yang memungkinkan.
- Koordinat reaksi mempunyai harga kesetimbangan ϵ_e pada titik minimum.
- Menunjukkan 2 gambaran yang penting dari keadaan kesetimbangan untuk T dan P tertentu, yaitu :
 - (1). Energi Gibbs total, 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 $v_i d\varepsilon$. Pers. (11.2) akan menjadi :

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

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

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

Jadi kuantitas $\sum_i \nu_i \mu_i$ 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 :

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

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 definisi :

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

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 μ_i memberikan persamaan pada keadaan kesetimbangan suatu reaksi kimia :

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

atau :

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

atau :

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

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

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

Persamaan (13.13) menunjukkan defenisi 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 teralhir ΔG^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 ΔG^0 dan ΔH^0 , bervariasi dengan T kesetimbangan. Ketergantungan ΔG^0 pada T diberikan oleh :

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

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 ΔH^0 negatif, yaitu bila reaksinya eksotermis, konstanta kesetimbangan menurun ketika temperature naik. Sebaliknya untuk reaksi endotermis.

Bila perubahan entalpi (panas) reaksi standar, ΔH^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 :

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT$$

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

$$dS_i^0 = C_{p_i}^0 dT/T$$

Mengalikan dengan v_i dan menjumlahkan untuk seluruh spesies, maka :

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

Integrasi memberikan :

$$\Delta S^0 = \Delta S^0_0 + R \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT \quad (13.18)$$

dimana ΔS^0 dan ΔS^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 :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} dT - T \Delta S^0_0 - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} dT$$

Tetapi :

$$\Delta S^0_0 = \frac{\Delta H^0_0 - \Delta G^0_0}{T_0}$$

dimana,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_0 - \frac{T}{T_0} (\Delta H^0_0 - \Delta G^0_0) + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} dT - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} dT / T$$

Akhirnya dibagi dengan RT memberikan :

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G^0_0 - \Delta H^0_0}{RT_0} + \frac{\Delta H^0_0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} dT / T \quad (13.19)$$

dimana,

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

Integral pertama dari Pers.(13.19) \rightarrow Pers. (4.19),

Integral kedua :

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau+1}{2} \right) \right] (\tau - 1) \quad (13.20)$$

dimana : $\tau = T / T_0$

Jadi :

$\Delta G^0/RT$ ($= -\ln K$) dapat dihitung pada temperature yang diinginkan berdasarkan panas reaksi standard dan perubahan energy Gibbs reaksi standar pada temperature reference (biasanya 298,15 K).

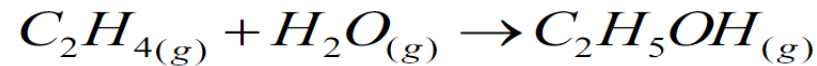
13.5 Evaluasi Konstanta Keseimbangan

- Nilai ΔG° untuk banyak reaksi pembentukan ditabelkan dalam referensi standart
- ΔG°_f dihitung menggunakan pers (13.16)
- ΔS°_f didasarkan pada hukum III termodinamika, yang dipelajari pada sec 5.10
- ΔG°_{f298} dapat dilihat pada tabel C.4 App. C
- ΔG° untuk reaksi lainnya dihitung dari nilai-nilai reaksi pembentukan seperti pada perhitungan ΔH°

Examples 13.4

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

Solution



Menentukan nilai ΔA , ΔB , ΔC , ΔD 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 ΔH°_{298} & ΔG°_{298} didapat dari Tabel C.4

$$\Delta H^\circ_{298} = -235,100 - 2,510 - (-2,41,818)$$

$$= -45,792 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -168,490 - 68,460 - (-228,572)$$

$$= -8,378 \text{ J/mol.}$$

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

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

Substitusi nilai-nilai tsb ke Pers. 13.18

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

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 :

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^0} \right)^{v_i} = K \dots \dots (13.25) \quad \hat{f}_i = P^0$$

Untuk setiap species i

K : fungsi temperatur saja

\hat{f}_i : ketidakidealan kesetimbangan, f (T, P, komposisi)

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

Jadi

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

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

Jika Asumsi kesetimbangan adalah larutan ideal,

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

Pada tekanan rendah atau temperatur tinggi, pers.13.26 menjadi

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

- o Reaksi fase Cair

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

\hat{f}_{i0} : fugasitas liquid murni pada temperatur sistem dan 1 bar

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

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

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

G_i pada T dan tekanan standart P^o

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

Untuk liquid V_i tidak banyak berubah pada perubahan P

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

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

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

Kecuali untuk P tinggi

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

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

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

Aplikasi hukum Henry

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

Fugasitas keadaan standart

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

Untuk konsentrasi rendah

$$\hat{f}_i = k_i m_{i_o} = \hat{f}_i^\circ m_i$$

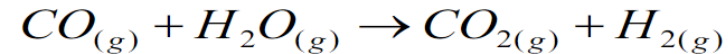
$$\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} = m_i \dots \dots (13.35)$$

13.7 Konversi Keseimbangan untuk Reaksi Tunggal

- Jika reaksi tunggal terjadi dalam sistem homogen dan konstanta keseimbangan diketahui, maka perhitungan komposisi fase pada keseimbangan 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 keseimbangan 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 . $T = 1100$ K, $P = 1$ bar.
- (b) Sama dengan (a), tetapi $P = 10$ 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 $T = 1650$ K.

Solution

(a) **Reaktan : 1 mol H₂O & 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 :

$$\frac{y_{H_2} y_{CO_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = K = 1 \quad (A)$$

Dengan menggunakan pers. 13.5 :

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

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_2 termasuk reaktan
 N_2 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_2O 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 :

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

Fraksi steam yang bereaksi $0.667/2 = 0.333$

- (e) **Reaktan terdiri dari 1 mol H₂O dan 2 mol CO. Kondisi lain sama dengan (a).**

Fraksi untuk y_{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 H₂O, 1 mol CO dan 1 mol CO₂. Kondisi lain sama dengan (a).**

Pada kasus ini, pers. (A) menjadi

$$\frac{\varepsilon_e(1+\varepsilon_e)}{(1-\varepsilon_e)^2} = 1 \qquad \varepsilon_e = 0.333 \qquad \text{Fraksi steam yang bereaksi } 0.333$$

(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 :

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

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 :

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

Perhitungan berdasarkan Pers. 11.65, 3.61 dan 3.62 :

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

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

$$B' = 0.139 - \frac{0.172}{T^{4.2}} \quad (3.62)$$

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

Substitusi ϕ_i dan P/P° 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)

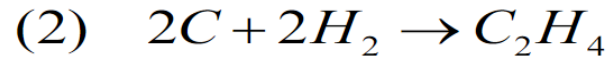
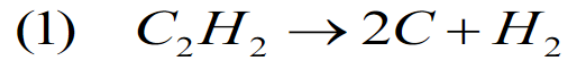
$$\frac{\varepsilon_e (6 - \varepsilon_e)}{(5 - \varepsilon_e)(1 - \varepsilon_e)} = 0.367 \quad \varepsilon_e^2 - 6\varepsilon_e + 1.342 = 0$$

$$\varepsilon_e = 0.233$$

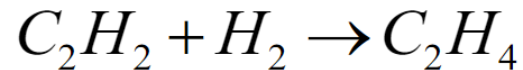
Example 13.7

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



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 $T = 1120^\circ\text{C}(1393\text{ K})$, $10^4/T = 7.18$ 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

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

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

- Nilai ε_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

