

**ANALISA DATA KINETIKA DENGAN MATHCAD :
Reaksi Dekomposisi Etilen Oksida Asumsi Orde-1, Orde-2, dan Orde-3**

Parsaoran Siahaan

Laboratorium Kimia Fisik, Jurusan Kimia FMIPA UNDIP Semarang

ABSTRAK

Salah satu studi yang sering dilakukan dalam studi masalah-masalah kimia adalah studi kinetika reaksi kimia. Analisa hubungan konsentrasi terhadap waktu hasil eksperimen diharapkan menuju pada penetapan-penetapan konstanta laju, k , orde reaksi, n , dan hukum laju reaksi. Analisa dilakukan seakurat mungkin dengan menggunakan software aplikasi misalnya Mathcad. Hukum laju digunakan untuk memprediksi mekanisme reaksi dan jumlah zat setiap saat. Kesalahan analisa data hasil eksperimen akan mengakibatkan kesalahan prediksi hukum laju dan sekaligus kesalahan pada prediksi mekanisme reaksi dan jumlah zat setiap saat. Oleh karena itu bila dilakukan dengan analisa data yang sangat akurat, kesalahan itu dapat diperkecil. Hasil analisa pada reaksi dekomposisi etilen oksida dengan asumsi orde-1, orde-2, dan orde-3 masing-masing menghasilkan konstanta laju reaksi, k , $k_1=1,400 \cdot 10^{-2}$, $k_2=1,342 \cdot 10^{-4}$, dan $k_3=1,319 \cdot 10^{-6}$, koefisien korelasi, kk , $kk_1=0,998$, $kk_2=0,995$, dan $kk_3=0,990$, standar deviasi, $\sigma_{f_{it}}$, $\sigma_{1_{f_{it}}}=4,450 \cdot 10^{-3}$, $\sigma_{2_{f_{it}}}=7,006 \cdot 10^{-5}$, $\sigma_{3_{f_{it}}}=9,680 \cdot 10^{-7}$. Berdasarkan hasil di atas dapat disimpulkan bahwa reaksi dekomposisi etilen adalah reaksi orde-1.

Kata Kunci : Mathcad, Kinetika kimia, hukum laju.

PENDAHULUAN

Kinetika reaksi meliputi kinetika reaksi sederhana dan kompleks. Degradasi polimer adalah termasuk kinetika reaksi kompleks dengan laju reaksi sangat kecil. Perbedaan laju reaksi antara orde satu dan orde dua adalah sangat kecil. Oleh karena laju reaksi sangat kecil maka untuk mendapatkan hukum laju yang tepat diperlukan analisa data dengan sangat teliti. Pada penelitian sebelumnya¹⁾, hal ini tidak dilakukan. Analisa hanya dilakukan dengan membuat grafik hubungan antara penurunan berat, penurunan berat molekul perubahan intensitas ikatan tertentu terhadap waktu. Pada penetapan orde reaksi tidak dilakukan analisa statistik terhadap kemungkinan berbagai orde reaksi. Oleh karena itu, sebelum masuk pada

analisa reaksi kompleks maka sebaiknya diawali dengan reaksi sederhana.

Tujuan kajian teoritis ini adalah membandingkan kinetika reaksi dekomposisi etilen oksida dengan asumsi orde-1, orde-2 dan orde-3 reaksi melalui analisa statistik menggunakan software Mathcad.

Permasalahannya adalah apa parameter yang dapat digunakan untuk menetapkan persamaan hukum laju reaksi antara asumsi orde-1, orde-2 dan orde-3 dan bagaimana membandingkannya.

Kinetika reaksi kimia dapat dinyatakan ke dalam suatu persamaan yang disebut dengan hukum laju. Hukum laju dapat ditetapkan dari data eksperimen.^{2,3,4)}

Penetapan konstanta laju dan orde reaksi dapat dilakukan dengan beberapa cara. Salah satu diantaranya adalah dengan melakukan "fitting" atau pencocokan antara grafik data eksperimen dengan grafik suatu hukum laju misalnya orde satu atau orde dua. Bila grafik yang digunakan adalah grafik linier maka disebut dengan analisa linier. Tingkat "fitting" atau kesesuaian hasil eksperimen dengan hukum laju coba-coba ditentukan oleh beberapa parameter yaitu koefisien korelasi dan standard deviasi^{5,6,7)}.

Perubahan konsentrasi zat per satuan waktu disebut kecepatan reaksi. Ungkapan kecepatan reaksi sebagai fungsi konsentrasi disebut hukum laju. Definisi laju reaksi untuk reaksi sederhana $aA \rightarrow bB$ adalah :

$$v_A = -\frac{d[A]}{adt}, \quad v_B = \frac{d[B]}{bdt},$$

Sedangkan hukum laju adalah :

$$v = k[A]^n$$

k adalah konstanta laju reaksi, n adalah orde reaksi. Hubungan antara konsentrasi dengan waktu dengan asumsi reaksi orde-1, orde-2, dan orde-3 masing-masing adalah^{2,3,4)} :

Orde-1 : $[A] = [A]_o e^{-kt}$

atau $\ln[A] = \ln[A]_o - kt$

Orde-2 : $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_o} - kt$

Orde-3 : $\frac{1}{2[A]^2} = \frac{1}{2[A]_o^2} - kt$

Untuk setiap orde reaksi, harga konstanta k dapat diperoleh dari kemiringan atau "slope" grafik. Harga $[A]_o$ dapat diperoleh dari intersep grafik terhadap ordinat atau sumbu-y. Sedangkan kesesuaian antara grafik regresi linier dengan grafik data eksperimen ditentukan dari harga koefisien korelasi.

METODA PENELITIAN

Analisa data kinetika dilakukan pada data hasil eksperimen, tabel-1, reaksi dekomposisi etilen oksida menjadi metana dan karbon monooksida,



Tekanan etilen oksida ditentukan dengan rumus $P_{eo} = 2P_{total}^{awal} - P_{t-tertentu}$. Untuk gas, masing-masing orde-1, orde-2, orde-3, berlaku $\ln P = \ln P_o - kt$, $\frac{1}{P} = \frac{1}{P_o} - kt$, dan $\frac{1}{2[P]^2} = \frac{1}{2[P_o]^2} - kt$.

Tabel-1 : Tekanan total sistem reaksi dekomposisi etilen oksida

t(menit)	P _{total} (torr)
0	115,3
6	122,9
7	124,5
8	126,2
9	127,5
10	129,1
11	130,6
12	132,0
12	133,5
18	140,2

Langkah-langkah analisa data dengan Mathcad adalah sebagai berikut :

Pembuatan grafik hubungan Tekanan dengan Waktu :

1. Tuliskan harga tekanan total, P, dan waktu, t, hasil eksperimen sebagai vektor, yaitu :

$$P := \begin{bmatrix} P_o \\ dst \end{bmatrix} \quad \text{dan} \quad t := \begin{bmatrix} t_o \\ dst \end{bmatrix} \quad \text{atau}$$

$$M := \begin{bmatrix} t_o & P_o \\ dst & dst \end{bmatrix}$$

2. Tuliskan jumlah titik waktu, misalnya $n := 0..last(t)$.
3. Bila menggunakan penulisan data dengan cara $M :=$, pisahkan data-data menjadi kolom vektor dengan cara : $t := M^{<0>}$ dan $P := M^{<1>}$.

4. Hitung tekanan etilen oksida dengan rumus: $Peo_n = 2Pt_o - Pt_n$

5. Untuk reaksi orde-2, lakukan perhitungan dengan menuliskan

$$y_n := \frac{1}{Peo_n}, \quad P_o := \text{int ercept}(t, y),$$

$$k := -\text{slope}(t, y),$$

untuk mengeluarkan hasil, tuliskan $P_o =$ dan $k =$.

6. Untuk reaksi orde-3, lakukan perhitungan dengan menuliskan

$$y_n := \frac{1}{2(Peo_n)^2}, \quad P_o := \text{int ercept}(t, y)$$

$$k := -\text{slope}(t, y),$$

untuk mengeluarkan hasil, tuliskan $P_o =$ dan $k =$.

7. Untuk mengetahui korelasi, tuliskan $koef_korelasi := corr(t, y)$ dan untuk mengeluarkan hasil, tuliskan $koef_korelasi =$.

8. Tuliskan persamaan garis regresi linier "fitting", $y_{fit}(t) = Peo_o - kt$.

9. Buat grafik dengan cara : memilih *sub-sub menu X-Y plot* dari *sub menu graph* dan *menu insert*. Lengkapi absis dengan t_n , ordinat dengan y_1 dan $y_{fit}(t)$.

Penentuan standar deviasi :

1. Tentukan residu atau penyimpangan setiap titik terhadap garis regresi dengan menuliskan :

$$peyimp := y_n - y_{fit}(t_n)$$

2. Tentukan standar deviasi dengan

$$\text{menuliskan } \sigma_{fit} := \sqrt{\frac{\sum_n (peyimp)^2}{N}}$$

dan menuliskan $N := \text{lenght}(t) - 2$.

Pembuatan grafik hubungan Tekanan dengan Waktu dengan pengurangan satu titik :

1. Tuliskan jumlah titik yang ada setelah membuang titik pertama dengan : $m := 0..lenght(t) - 2$.

2. Tuliskan tekanan etilen oksida perbaikan (eop) dengan $Peop_m := Peop_{m+1}$, waktu dengan $tp_m := tp_{m+1}$, $yp_m := \ln(Peop_m)$, $Pp_o := \text{int ercept}(tp, yp)$, $kp := -\text{slope}(tp, yp)$, untuk mengeluarkan hasil, tuliskan $Pp_o =$ dan $kp =$.

3. Untuk mengetahui korelasi, tuliskan $koef_korelasi_p := corr(tp, yp)$

dan untuk mengeluarkan hasil, tuliskan $coef_korelasi_p =$ atau $kkp =$

4. Tuliskan persamaan garis regresi linier "fitting", $y_{fit}P(t) = Peop_o - kp.tp$.
5. Buat grafik dengan cara : memilih *sub-sub menu X-Y plot* dari *sub menu graph* dan *menu insert*. Lengkapi absis dengan tp_m , ordinat dengan y_l dan $y_{fit}P(tp)$.

2. Standar deviasi dengan menuliskan

$$\sigma_{fit_p} := \sqrt{\frac{\sum (peyimp_p)^2}{M}}$$

dengan menuliskan $M := lengt(tp) - 2$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengerjaan dengan Mathcad adalah sebagai berikut :

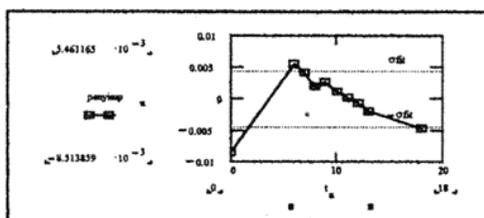
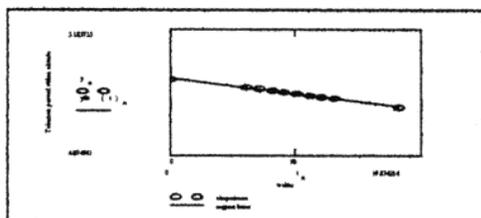
a. Reaksi dengan asumsi orde-1

Grafik hubungan Tekanan dengan Waktu dan standar deviasi :

Untuk reaksi dengan asumsi orde-1, harga koefisien korelasi, kk , adalah 0,998. Sedangkan harga tetapan laju reaksi, k , adalah $+1,400 \cdot 10^{-2}$. Standar deviasinya adalah $\sigma_{fit} = 4,450 \cdot 10^{-3}$.

Penentuan standar deviasi dengan pengurangan satu titik :

1. Penyimpangan setiap titik terhadap garis regresi ditentukan dengan rumus: $penyim_p := yp_n - yfitp(tp_n)$

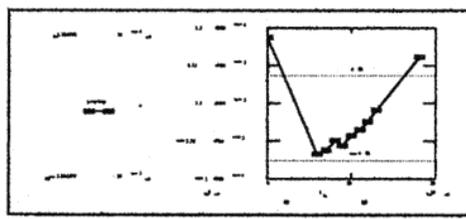
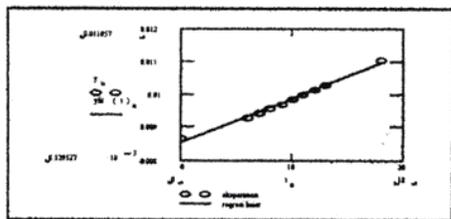


Grafik-1 : Hubungan $\ln P$ dengan t , orde-1, dan penyimpangannya

b. Reaksi dengan asumsi orde-2

Grafik hubungan Tekanan dengan Waktu dan standar deviasi :

Untuk reaksi dengan asumsi orde-2, harga koefisien korelasi, kk , adalah 0,995. Sedangkan harga tetapan laju reaksi, k , adalah $-1,342 \cdot 10^{-4}$. Standar deviasinya adalah $\sigma_{fit} = 7,006 \cdot 10^{-5}$.

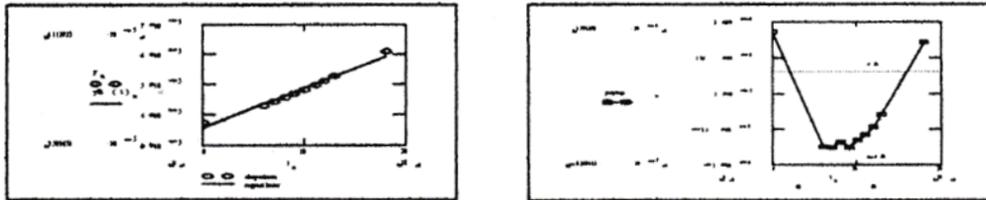


Grafik-2 : Hubungan $1/P$ dengan t , orde-2, dan penyimpangannya

c. Reaksi dengan asumsi orde-3

Grafik hubungan Tekanan dengan Waktu dan standar deviasi :

Untuk reaksi dengan asumsi orde-3, harga koefisien korelasi, kk , adalah 0,99. Sedangkan harga tetapan laju reaksi, k , adalah $-1,319 \cdot 10^{-6}$. Standar deviasinya adalah $\sigma_{fit} = 9,68 \cdot 10^{-7}$.



Grafik-3 : Hubungan $\frac{1}{2P^2}$ dengan t , orde-3, dan penyimpangannya

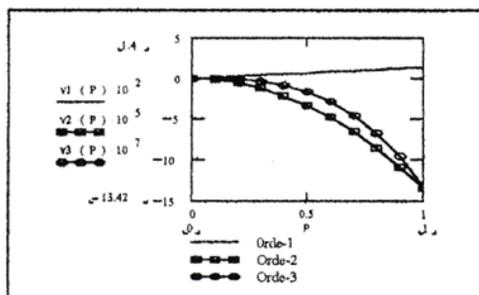
Tabel-1 menunjukkan perbandingan nilai-nilai tetapan laju reaksi, k , koefisien korelasi, kk , dan standar deviasi, σ , antara reaksi dengan asumsi orde-1, orde-2 dan orde-3.

Tabel-1 : Harga-harga parameter untuk orde-1, orde-2, dan orde-3

No.	Orde	Persamaan Konsentrasi	Konstanta laju, k	Koefisien Korelasi, kk	Standar Deviasi, σ_{fit}
1.	Satu	$\ln [A] = \ln [A_0] - kt$	$+ 1,400 \cdot 10^{-2}$	0,998	$4,450 \cdot 10^{-3}$
2.	Dua	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} - kt$	$- 1,342 \cdot 10^{-4}$	0,995	$7,006 \cdot 10^{-5}$
3.	Tiga	$\frac{1}{2[A]^2} = \frac{1}{2[A_0]^2} - kt$	$- 1,319 \cdot 10^{-6}$	0,990	$9,680 \cdot 10^{-7}$

Asumsi orde-1, orde-2, dan orde-3 menghasilkan grafik "fitting" yang hampir berimpitan dengan data eksperimen. Bila penetapan hukum laju berdasarkan grafik maka dekomposisi etilen oksida dapat mengikuti orde-1, orde-2, dan orde-3. Tetapi bila harga k digunakan untuk menghitung laju reaksi maka orde-2 dan orde-3 menghasilkan kecepatan negatif, grafik-4. Jadi orde ini

tidak mungkin. Parameter lain yang dapat digunakan untuk penetapan orde reaksi adalah koefisien korelasi, kk . Bila harga kk makin besar maka terdapat korelasi antara ordinat dan absis. Asumsi orde-1 memberikan harga kk terbesar yaitu 0,998.



Grafik-4 : Harga-harga laju reaksi dengan harga k hasil perhitungan

KESIMPULAN DAN SARAN

Hasil analisa data kinetika reaksi dekomposisi etilen oksida menjadi metana dan karbon monoksida dengan Mathcad menunjukkan bahwa reaksi adalah orde-1. Pengaruh lain kesalahan penetapan orde reaksi adalah pada analisis mekanisme reaksi. Oleh karena itu disarankan agar ditentukan mekanisme reaksi untuk masing-masing asumsi orde reaksi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Siahaan, P., 1998, "Peningkatan Kinerja Material Baru dari Polimer : Mempelajari Aspek Degradasi, Jurnal Sains dan Matematika, Vol. 6, No. 5.
2. Atkins, P. W., 1994, "Physical Chemistry", 5th edition, Oxford University Press, Oxford.
3. Berry, R.S., Rice, S.A., Ross, J., 1980, "Physical Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York.
4. Schwenz, R.W., Moore, R.J. (editor), 1993, "Physical Chemistry : Developing a Dynamic Curriculum", American Chemical Society, Washington, DC.
5. Zdravkovski, Z., 1991, "Mathcad in Chemistry Calculations", *J. Chem. Ed.*, 68, A95.
6. Mathsoft, Inc., 1995, "Mathcad : User's Guide Mathcad 6.0 and Mathcad Plus 6.0", Mathsoft, Inc., Cambridge.
7. Siahaan, P., 1999, "Analisa Data Gas dengan Mathcad : Penetapan Persamaan Keadaan dengan Fitting Parameter", *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, Vol. II, No. 4.