

PERSAMAAN BOLTZMANN
BAGI REAKSI KIMIA

UU No 28 tahun 2014 tentang Hak Cipta

Fungsi dan sifat hak cipta Pasal 4

Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 3 huruf a merupakan hak eksklusif yang terdiri atas hak moral dan hak ekonomi.

Pembatasan Pelindungan Pasal 26

Ketentuan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 23, Pasal 24, dan Pasal 25 tidak berlaku terhadap:

- i. Penggunaan kutipan singkat Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait untuk pelaporan peristiwa aktual yang ditujukan hanya untuk keperluan penyediaan informasi aktual;
- ii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk kepentingan penelitian ilmu pengetahuan;
- iii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk keperluan pengajaran, kecuali pertunjukan dan Fonogram yang telah dilakukan Pengumuman sebagai bahan ajar; dan
- iv. Penggunaan untuk kepentingan pendidikan dan pengembangan ilmu pengetahuan yang memungkinkan suatu Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait dapat digunakan tanpa izin Pelaku Pertunjukan, Produser Fonogram, atau Lembaga Penyiaran.

Sanksi Pelanggaran Pasal 113

1. Setiap Orang yang dengan tanpa hak melakukan pelanggaran hak ekonomi sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf i untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 1 (satu) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp100.000.000 (seratus juta rupiah).
2. Setiap Orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf c, huruf d, huruf f, dan/atau huruf h untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 3 (tiga) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

RAHMAT GUNAWAN

PERSAMAAN BOLTZMANN
BAGI REAKSI KIMIA



Penerbit

**Mulawarman
University PRESS**

PERSAMAAN BOLTZMANN BAGI REAKSI KIMIA

Penulis : Rahmat Gunawan
Tata Letak : Tim Mulawarman University PRESS
Desain Cover : Tim Mulawarman University PRESS

ISBN : 978-623-8376-27-8
Copyright © 2024. Mulawarman University Press
All Right Reserved

Cetakan Pertama : Januari 2024

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini
dalam bentuk apapun tanpa izin tertulis dari penerbit.

Isi di luar tanggung jawab percetakan.

Rahmat Gunawan. 2024. *Persamaan Boltzmann bagi Reaksi Kimia*. Mulawarman University Press, Samarinda.



Penerbit:
Mulawarman University PRESS
Member of IKAPI & APPTI
Gedung LP2M Universitas Mulawarman
Jl. Krayan, Kampus Gunung Kelua
Samarinda – Kalimantan Timur – Indonesia 75123
Telp/Faks: (0541) 747432, E-mail: mup@lppm.unmul.ac.id

Dicetak oleh:
PENERBIT DEEPUBLISH
(Grup Penerbitan CV BUDI UTAMA)
Anggota IKAPI (076/DIY/2012)
Jl. Rajawali, G. Elang 6, No 3, Drono, Sardonoharjo, Ngaglik, Sleman
Jl. Kaliurang Km.9,3 – Yogyakarta 55581
Telp/Faks: (0274) 4533427, E-mail: cs@deepublish.co.id
Website: www.deepublish.co.id / www.penerbitdeepublish.com

Kata Pengantar

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas limpahan karunianya sehingga Buku tentang kajian teoritis persamaan Boltzmann yang diturunkan secara analisis matematika bagi tumbukan reaktif kimia hingga ke level orde dua atau ke tahap Navier-Stokes. Buku ini merupakan penjelasan tentang bagaimana persamaan Boltzmann dapat memberi koreksi terhadap tetapan laju suatu reaksi kimia.

Buku ini disusun sebagai berikut, pada Bab 1 disajikan gambaran singkat tentang Selayang Pandang tentang Persamaan Boltzmann. Pada Bab 2 disajikan tentang Modifikasi Persamaan Boltzmann Bagi Reaksi Kimia. Terapan Persamaan Boltzmann Tahap Euler: difusi, viskositas dan keseimbangan energi disajikan dalam Bab 3. Terapan persamaan Boltzmann tahap Navier-Stokes: Persamaan fungsi gangguan pada Bab 4. Sedangkan terapan persamaan Boltzmann tahap Navier-Stokes: Proses transport termal dibahas pada Bab 5, menyusul terapan persamaan Boltzmann tahap Navier-Stokes: Proses transport momentum dibahas pada Bab 6, serta terapan persamaan Boltzmann tahap Navier-Stokes: Proses transport reaktif kimia dibahas pada Bab 7. Besaran Kimia Fisika Yang Terkoreksi diterangkan pada Bab 8. Bab 9 berisi tentang Persamaan Boltzmann dan Dinamika Reaksi Molekular.

Terimakasih banyak disampaikan kepada Prof. Dr. Susanto Imam-Rahajoe dari Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Bandung yang telah berkontribusi dalam kajian buku ini serta seluruh pihak yang telah ikut membantu dalam penyelesaian buku ini (Lihat pada Gambar 1).

Sangat disadari masih terdapat kekurangan dalam buku ini untuk itu kritik dan saran terhadap penyempurnaan buku ini sangat diharapkan. Semoga buku ini dapat memberi manfaat bagi mahasiswa kimia FMIPA Universitas Mulawarman khususnya dan bagi semua pihak yang membutuhkan.

Samarinda, Oktober 2023
Penulis



Gambar 1: Prof. Dr. Susanto Imam-Rahajoe, Guru Besar Kimia Institut Teknologi Bandung.

Daftar Isi

1	<i>Selayang Pandang tentang Persamaan Boltzmann</i>	1
1.1	<i>Fungsi Distribusi Boltzmann</i>	1
1.1.1	<i>Distribusi Boltzmann pada Keadaan Umum</i>	1
1.1.2	<i>Distribusi Boltzmann pada berbagai Kecepatan</i>	3
1.2	<i>Fungsi Distribusi Maxwell</i>	4
1.2.1	<i>Distribusi Maxwell-Boltzmann</i>	6
1.2.2	<i>Tetapan fungsi distribusi kecepatan, A</i>	6
1.3	<i>Modifikasi Fungsi Distribusi Maxwell-Boltzmann</i>	7
1.3.1	<i>Sistem reaksi satu komponen</i>	7
1.3.2	<i>Sistem reaksi dua komponen</i>	8
1.3.3	<i>Penyelesaian umum Persamaan Boltzmann</i>	8
1.3.4	<i>Dinamika tumbukan bereaksi</i>	8
2	<i>Modifikasi Persamaan Boltzmann Bagi Reaksi Kimia</i>	11
2.1	<i>Persamaan Boltzmann</i>	11
2.1.1	<i>Persamaan Boltzmann homogen</i>	12
2.1.2	<i>Persamaan Boltzmann non-homogen</i>	13
2.2	<i>Teori Hamburan Tumbukan</i>	14
2.3	<i>Notasi $\mathcal{D}_i f_i$</i>	16
2.4	<i>Modifikasi Persamaan Boltzmann</i>	17
2.5	<i>Metode Chapman-Enskog</i>	19
2.5.1	<i>Penyelesaian homogen</i>	19
2.5.2	<i>Penyelesaian Umum</i>	20
2.6	<i>Metode Enskog</i>	21
2.6.1	<i>Penerapan Metode Enskog pada Persamaan Boltzmann</i>	21
2.6.2	<i>Penerapan Metode Enskog pada Persamaan Perubahan</i>	23

3	<i>Persamaan Boltzmann Tahap Euler: Difusi, Viskositas dan Keseimbangan Energi</i>	
	25	
3.1	<i>Persamaan Perubahan</i>	25
3.1.1	<i>Ruas kanan persamaan perubahan</i>	27
3.1.2	<i>Ruas kiri persamaan perubahan</i>	29
3.2	<i>Koreksi Metode Enskog bagi Persamaan Perubahan</i>	30
3.3	<i>Tahap Pendekatan Euler</i>	33
3.3.1	<i>Fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann</i>	33
3.3.2	<i>Persamaan perubahan Euler</i>	34
4	<i>Persamaan Boltzmann Tahap Navier-Stokes: Proses-Proses Transport</i>	37
4.1	<i>Tahap Pendekatan Navier-Stokes</i>	37
4.1.1	<i>Fungsi Gangguan Pertama $\Phi^{(1)}$</i>	37
4.1.2	<i>Koefisien Fungsi Gangguan</i>	39
4.1.3	<i>Kesetaraan Koefisien Fungsi Gangguan</i>	41
4.1.4	<i>Syarat batas fungsi gangguan</i>	42
4.1.5	<i>Polinomial Sonine</i>	43
5	<i>Proses Transport Energi Kinetik</i>	45
5.1	<i>Penentuan fluks termal (\mathbf{q})</i>	45
5.1.1	<i>Penentuan koefisien transport termal (λ)</i>	46
5.1.2	<i>Penentuan koefisien fungsi vektor termal (a_{ni})</i>	48
5.2	<i>Integral tensor tumbukan molekul</i>	49
5.2.1	<i>Evaluasi nilai $\left\langle S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \cdot I_{ij} \left(S_{3/2}^{(1)}(W^2) \mathbf{W} \right) \right\rangle_{ij}$</i>	50
5.2.2	<i>Evaluasi nilai $\left\langle S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \cdot I_{ij} \left(S_{3/2}^{(1)}(W^2) \mathbf{W} \right) \right\rangle_{ij}$</i>	51
5.3	<i>Harga Fluks Termal</i>	53
6	<i>Proses Transport Momentum</i>	55
6.1	<i>Penentuan Transport Momentum</i>	55
6.1.1	<i>Fluks tekanan tensor</i>	55
6.2	<i>Kecepatan tensor geser (\mathbf{S})</i>	56
6.2.1	<i>Koefisien viskositas geser (η)</i>	56
6.2.2	<i>Koefisien tensor (b_{0i})</i>	58
6.2.3	<i>Evaluasi integral $\left\langle \mathbf{W}_i \mathbf{W}_i : I_{ij} \left(\mathbf{W} \mathbf{W} \right) \right\rangle_i$</i>	59
6.2.4	<i>Evaluasi integral $\left\langle \mathbf{W}_i \mathbf{W}_i : I_{ij} \left(\mathbf{W} \mathbf{W} \right) \right\rangle_i$</i>	60

6.3	<i>Tensor tekanan umum (P)</i>	61
7	<i>Proses Transport Reaktif Kimia</i>	63
7.1	<i>Penentuan Transport Reaktif Kimia</i>	63
7.1.1	<i>Tetapan Laju Reaksi Umum</i>	63
7.1.2	<i>Tetapan Laju Reaksi Terkoreksi</i>	64
7.2	<i>Koefisien Transport Reaktif</i>	64
7.2.1	<i>Fungsi Skalar Tumbukan Reaktif</i>	65
7.2.2	<i>Syarat Batas Tumbukan Reaktif</i>	66
7.3	<i>Operator Integral Kernel Simetrik (I_{ij})</i>	68
7.3.1	<i>Operasi oleh Intergral Simetrik</i>	68
7.3.2	<i>Koefisien transport reaktif</i>	68
7.4	<i>Koefisien Fungsi Skalar H_i untuk orde kedua</i>	68
7.4.1	<i>Evaluasi harga $\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) J_{r,i}^{(0)} \right\rangle_i$</i>	69
7.4.2	<i>Evaluasi harga $\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ii} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i$</i>	72
7.4.3	<i>Evaluasi harga $\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ij} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i$</i>	75
7.4.4	<i>Integral Skalar Tumbukan Reaktif</i>	76
7.5	<i>Tetapan Laju Reaksi Terkoreksi</i>	77
8	<i>Besaran Kimia Fisika Yang Terkoreksi</i>	79
8.1	<i>Tumbukan Reaktif yang mengikuti model Present</i>	79
8.2	<i>Distorsi fungsi distribusi kecepatan Maxwell</i>	80
8.3	<i>Persamaan perubahan Pendekatan Navier-Stokes</i>	81
8.4	<i>Ketergantungan terhadap Tetapan Laju Reaksi</i>	83
9	<i>Persamaan Boltzmann dan Dinamika Reaksi Molekular</i>	85
9.1	<i>Dari Kinetika ke Dinamika</i>	85
9.2	<i>Tumbukan Reaktif</i>	86
9.2.1	<i>Penampang lintang tumbukan</i>	86
9.2.2	<i>Kebolehdadian Tumbukan Reaktif</i>	86
9.2.3	<i>Fluks reaktif</i>	87

9.3	<i>Permukaan energi potensial</i>	88
9.4	<i>Teori Keadaan transisi</i>	89
9.5	<i>Model Permukaan Energi Potensial</i>	91
9.5.1	<i>Potensial Energi 2 Dimensi</i>	92
9.5.2	<i>Permukaan Energi Potensial</i>	92
9.5.3	<i>PEP Lennard-Jones untuk $f_i = y^{(0)}$, $f_i = x^{(0)}$</i>	93
9.5.4	<i>PEP Lennard-Jones untuk $f_i = y^{(1)}$, $f_i = x^{(1)}$</i>	94
9.5.5	<i>PEP Lennard-Jones untuk $f_i = y^{(2)}$, $f_i = x^{(2)}$</i>	95
	<i>Bibliografi</i>	97

Daftar Gambar

- 1 Prof. Dr. Susanto Imam-Rahajoe, Guru Besar Kimia Institut Teknologi Bandung. v
- 1.1 Ludwig Eduard Boltzmann (Sumber: <http://chem125-oyc.webspace.yale.edu/125/kinetics/Boltzmann/boltzmann.htm>). 1
- 1.2 Skema sistem molekul dengan variasi kecepatan v_i . 2
- 1.3 Kurva probabilitas f_i terhadap v_i . 2
- 1.4 Kurva distribusi Boltzmann pada variasi kecepatan v_i dan pada beberapa temperatur tetap T . 3
- 1.5 Ludwig Eduard Boltzmann bersama mahasiswanya: Walther Nernst, Streintz, Svante Arrhenius, Hiecke, Aulinger, Ettingshausen, Klemen, Hausmanning, di Kota Graz, Austria, 1887 (Sumber: <https://www.anfrix.com/2006/10/lapromesa-de-boltzmann/>). 4
- 1.6 James Clerk Maxwell, penemu radiasi gelombang elektromagnetik dan kecepatan cahaya, c . (Sumber: <http://www.converter.cz>) 4
- 1.7 Kurva probabilitas f_i terhadap v_i . 5
- 1.8 Kurva probabilitas f_i terhadap v_i . 5
- 1.9 Ilya Prigogine (Sumber: <https://www.nature.com/articles/424030a>). 7
- 1.10 Model kontur koordinat tumbukan reaksi dua komponen. 8
- 1.11 Joseph Hirschfelder (Sumber: <https://Search.library.wisc.edu/digital/AI3ACF326ASY8W>). 9
- 2.1 Model kontur koordinat reaksi pada Persamaan 2.2. 11
- 2.2 Model keadaan homogen, tanpa tumbukan dan tanpa reaksi. 12
- 2.3 Model keadaan non-homogen, tanpa tumbukan dan tanpa reaksi. 13
- 2.4 Ilustrasi Luas penampang dan volume tumbukan dalam koordinat silindris. Adopsi dari P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford, 1998 14
- 2.5 Ilustrasi Luas penampang dan volume tumbukan dalam koordinat polar. Adopsi dari P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford, 1998 15
- 2.6 Susanto Imam-Rahajoe (Sumber: <https://www.chem.itb.ac.id/tribute-to-alm-prof-susanto-imam-rahayu-ph-d>). 16
- 2.7 Ilustrasi tumbukan molekul A dan molekul B pada kontur koordinat reaksi. 17
- 2.8 Koordinat reaksi pada tumbukan molekul A dan molekul B. 18

- 2.9 Sydney Chapman, Matematikawan dari Norwegia, (Sumber: <https://www.theoldie.co.uk/blog/i-once-met-sydney-chapman>). 19
- 2.10 David Enskog, Matematikawan dari Swedia, (Sumber: <https://www.mech.kth.se/lhs/EnskogH.html>). 21
- 3.1 Ilustrasi tumbukan molekul A dan molekul B pada kontur koordinat reaksi, dengan kecepatan menuju titik transisi. 25
- 3.2 Leonhard Euler, ahli matematika dari Swiss. (<https://www.britannica.com/biography/Leonhard-Euler>) 33
- 4.1 Claude Louis Navier, ahli matematika dari Prancis. (<https://www.alamy.com/stock-photo/claude-louis-navier.html>) 37
- 4.2 George Gabriel Stokes, ahli matematika dari Inggris. (<https://www.nndb.com/people/131/000097837/>) 38
- 4.3 Nikolay Jakovlevich Sonine, ahli matematika dari Rusia. (Sumber: <https://mathworld.wolfram.com/LaguerrePoly-nomial.html>) 43
- 5.1 Model tumbukan reaktif pada posisi titik pelana. 45
- 5.2 Thomas George Cowling, seorang matematikawan dan astronomer dari Inggris. (Sumber: <http://www.phys-astro.sonoma.edu/BruceMedalists/Cowling/index.html>) 50
- 8.1 Kurva Model Present. 79
- 8.2 Svante August Arrhenius (Sumber: <https://sites.middlebury.edu/fuentesgeorge/2015/07/01/from-acid-rains-to-acid-seas/>). 80
- 8.3 Richard David Present (Sumber: <https://www.eduspb.com/node/3514>). 81
- 9.1 Ahmed Zewail (Sumber: <https://www.zewailcity.edu.eg/main/post-details.php-lang=endalias=zewail>). 85
- 9.2 Muhamad Abdulkadir Martoprawiro (Sumber: <https://lppm.itb.ac.id/id/muhamada-martoprawiro>). 86
- 9.3 Hubungan kebolehdadian reaksi dengan energi kinetik: Model *the line-of-centers kinetic energy* (Sumber: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw-Hill, Singapura, 1995). 86
- 9.4 Hubungan kebolehdadian reaksi dengan energi kinetik: Model *relative kinetic energy* (Sumber: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw-Hill, Singapura, 1995). 87
- 9.5 Diagram skema alat berkas molekul silang (diadopsi dari: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw-Hill Singapura, 1995). 87
- 9.6 Model Permukaan energi potensial dan persepektifnya sebagai koordinat reaksi kimia. 89
- 9.7 Diagram koordinat reaksi dan hubungan antara kompleks teraktifasi dengan keadaan transisi untuk menjelaskan peumusan tetapan laju reaksi (diadopsi dari: Ahmed Zewail, *J.Phys. Chem.*, **104**, 5660, 2000). 90

- 9.8 Ilustrasi pada keadaan transisi dan kompleks teraktivasi untuk menunjukkan adanya konsentrasi pada keadaan transisi sebagai fluks reaktif kimia. 92
- 9.9 Sir John Edward Lennard-Jones, seorang fisikawan teori dari Inggris. (Sumber: <https://www.findagrave.com/memorial/48972206/john-edward-lennard-jones>) 92
- 9.10 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 2 dimensi. 93
- 9.11 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil. 94
- 9.12 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk. 95
- 9.13 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk. 95
- 9.14 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk. 96

Daftar Tabel

1.1	Eksperimen penentuan distribusi Boltzmann.	3
1.2	Eksperimen penentuan distribusi kecepatan Boltzmann.	3
1.3	Eksperimen penentuan distribusi Maxwell.	5
1.4	Eksperimen penentuan distribusi kecepatan Maxwell.	6
2.1	Tahapan penyelesaian Persamaan Boltzmann.	23
3.1	Tahapan Euler penyelesaian Persamaan Boltzmann.	35
4.1	Tahapan Navier-Stokes penyelesaian Persamaan Boltzmann.	44

deepublish / publisher

1

Selayang Pandang tentang Persamaan Boltzmann

TUJUAN KAMI adalah untuk menjelaskan sesuatu yang dapat dilihat dan secara langsung dapat diukur dengan cara mengimajinasikan sesuatu yang dapat tidak dilihat dan secara langsung tidak dapat diukur.*(S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. [Chapman and Cowling, 1970].

—oOo—

1.1 Fungsi Distribusi Boltzmann

1.1.1 Distribusi Boltzmann pada Keadaan Umum

Imam-Rahayu [1995a] menjelaskan bahwa Teori kinetik gas, yang diantaranya adalah teori interaksi molekul, adalah studi untuk mempelajari keadaan sistem yang jauh dari kesetimbangan. Teori interaksi antara reaksi kimia dengan proses transport, baik bagi sistem beraksi satu komponen maupun bagi sistem beraksi dua komponen, telah cukup dikenal.

Teori interaksi ini didasari pada terjadinya tumbukan dimana reaksi kimia terjadi mengganggu fungsi distribusi kecepatan, yang dikenalkan pertama kali oleh Fisikawan Ludwig Eduard Boltzmann [Hirschfelder et al., 1964]. Sedangkan gangguan ini dapat dikatakan sebagai distorsi fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann [Imam-Rahayu, 1995b].

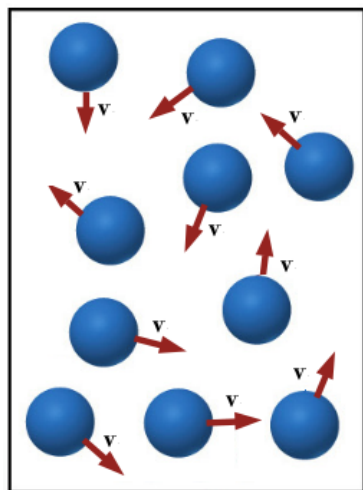
Boltzmann memulai dengan menjelaskan derajat kekacauan atau entalpi S suatu sistem yang didalamnya mengandung kecepatan v_i dari suatu senyawa i , dengan ungkapan:

$$S = k \log W \quad (1.1)$$

dimana k adalah tetapan Boltzmann.



Gambar 1.1: Ludwig Eduard Boltzmann (Sumber: <http://chem125-oyc.webspace.yale.edu/125/kinetics/Boltzmann/boltzmann.htm>).



Gambar 1.2: Skema sistem molekul dengan variasi kecepatan v_i .

Nilai S ini menimbulkan nilai kekacauan atau entalpi dari setiap molekul memiliki kecepatan yang berbeda-beda namun terdistribusi dalam suatu sistem tersebut. Sedangkan nilai W adalah suatu besaran perbandingan atau probabilitas kecepatan dari senyawa yang diamati. Harga W ini diungkapkan oleh:

$$W = \frac{N_{akhir}}{N_{awal}} \quad (1.2)$$

Dimana N adalah jumlah molekul yang memiliki kecepatan v_i pada keadaan awal hingga keadaan akhir. Sehingga nilai probabilitas kecepatan molekul ini dinyatakan oleh:

$$\frac{N_{akhir}}{N_{awal}} = \frac{\exp(\epsilon_{akhir})}{\exp(\epsilon_{awal})} = \exp(-\epsilon_i) \quad (1.3)$$

Atau didapat:

$$\epsilon_i = \epsilon_{awal} - \epsilon_{akhir} \quad (1.4)$$

Boltzmann mengusulkan suatu fungsi distribusi Boltzmann (f_i) keadaan umum dengan ungkapan:

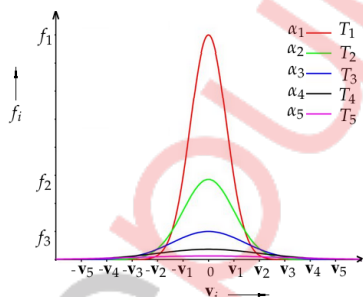
$$\begin{aligned} f_i &= A \exp(-\epsilon_i) \\ &= A \exp(-\alpha m_i v_i^2) \end{aligned} \quad (1.5)$$

dimana A adalah suatu tetapan yang besarnya bergantung pada temperatur T sedangkan α adalah suatu fungsi yang besarnya juga bergantung pada perubahan temperatur T , dengan ungkapan:

$$\alpha \sim \frac{1}{T} \quad (1.6)$$

Sedangkan harga dari energi kinetik ϵ diungkapkan oleh:

$$\epsilon_i = -\alpha m_i v_i^2 \quad (1.7)$$



Gambar 1.3: Kurva probabilitas f_i terhadap v_i .

Persamaan 1.5 di atas menjelaskan bahwa dalam sistem yang diam pada temperatur tertentu (T_1) akan menghasilkan probabilitas yang paling tinggi (f_1) pada kecepatan rendah atau diam atau ($v_i = 0$). Ungkapan ini dapat dilihat sebagai kurva pada Gambar 1.3. Perbedaan temperatur yang terjadi adalah:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &> \alpha_2 > \alpha_3 > \alpha_4 > \alpha_5 \\ T_1 &< T_2 < T_3 < T_4 < T_5 \end{aligned} \quad (1.8)$$

Keunikan dari distribusi Boltzmann ini adalah semua kurva pada temperatur (T_i) yang berbeda bertumpu pada kecepatan (v_i) yang sama.

Keunikan Distribusi Boltzmann ini dapat dikumpulkan dalam table 1.1 berikut.

Distribusi	Fungsi Kecepatan	Temperatur
f_1	α_1	T_1
f_2	α_2	T_2
f_3	α_3	T_3
f_4	α_4	T_4
f_5	α_5	T_5

Tabel 1.1: Eksperimen penentuan distribusi Boltzmann.

Dalam perkembangannya eksperimen Boltzmann dan tim mahasiswa doktornya melanjutkan dengan data yang lebih baik yaitu dengan kecepatan tinggi.

1.1.2 Distribusi Boltzmann pada berbagai Kecepatan

Distribusi kecepatan dengan kecepatan tinggi pada setiap molekul i ini diungkapkan dengan mengalikan persamaan 1.5 dengan kuadrat kecepatan yaitu v_i^2 , sehingga didapat dalam bentuk:

$$f_i = A v_i^2 \exp(-\alpha m_i v_i^2) \tag{1.9}$$

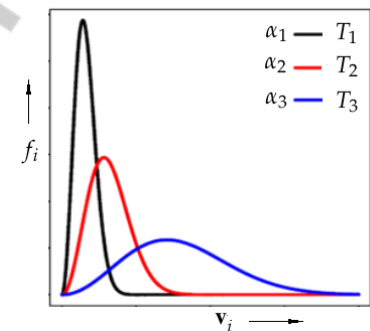
Persamaan 1.9 ini dapat diungkapkan dengan perpaduan antara kurva fungsi parabola dari v_i^2 dengan fungsi negatif eksponensial parabola dari $e^{-v_i^2}$ terukur pada variasi temperatur (T_1, T_2, T_3), dapat dilihat pada Gambar 1.4.

Dimana perbedaan temperatur ketiga contoh temperatur di atas adalah:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &> \alpha_2 > \alpha_3 \\ T_1 &< T_2 < T_3 \end{aligned} \tag{1.10}$$

Persamaan Boltzmann 1.9 ini lebih tepat secara eksperimental dibandingkan dengan persamaan Boltzmann 1.5.

Distribusi	Fungsi Kecepatan	Temperatur
f_1	α_1	T_1
f_2	α_2	T_2
f_3	α_3	T_3



Gambar 1.4: Kurva distribusi Boltzmann pada variasi kecepatan v_i dan pada beberapa temperatur tetap T .

Tabel 1.2: Eksperimen penentuan distribusi kecepatan Boltzmann.

Tabel 1.2 ini mencerminkan Gambar 1.4 yang menunjukkan ditribusi yang semakin ke kanan semakin mengecil probabilitas fungsi kecepatannya, dan semakin tinggi temperatur maka semakin kecil fungsi kecepatannya.

Bersama dengan para mahasiswa program doktornya, Boltzmann mengembangkan persamaan 1.1 dan persamaan 1.9 di atas untuk menyelesaikan banyak persamaan yang berguna bagi perkembangan ilmu pengetahuan ilmu dasar yang lain diantaranya untuk ilmu kinetika kimia yang dikembangkan oleh Arrhenius dan ilmu elektrokimia yang dikembangkan oleh Nernst.

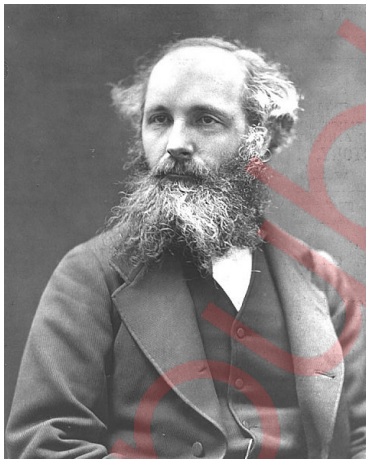
Gambar 1.5: Ludwig Eduard Boltzmann bersama mahasiswanya: Walther Nernst, Streintz, Svante Arrhenius, Hiecke, Aulinger, Ettingshausen, Klemeni, Hausmanninger, di Kota Graz, Austria, 1887 (Sumber: <https://www.anfrix.com/2006/10/lapromesa-de-boltzmann/>).



Arrhenius melanjutkan penelitian Boltzmann dalam menentukan konsep kinetika dan tetapan laju reaksi kimia, k_r , dengan Hukum Laju reaksi kimia dengan ungkapan:

$$k_r = Af(T) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (1.11)$$

dimana A adalah tetapan Arrhenius yang harganya dipengaruhi oleh temperatur T dan kecepatan v_i dari sistem yang mengandung molekul i . Sedangkan ϵ adalah besar energi aktivasi yang menentukan suatu tumbukan berlangsung reaktif menghasilkan produk reaksi.



Gambar 1.6: James Clerk Maxwell, penemu radiasi gelombang elektromagnetik dan kecepatan cahaya, c . (Sumber: <http://www.converter.cz>)

1.2 Fungsi Distribusi Maxwell

Pada waktu dan tempat yang berbeda, Maxwell juga mengajukan hasil penelitiannya tentang distribusi suatu sistem molekul i . Ungkapan distribusi Maxwell dinyatakan oleh:

$$f_i = A \exp\left(-\beta m_i v_i^2\right) \quad (1.12)$$

dimana harga β adalah suatu fungsi yang harganya bergantung pada perubahan temperatur T , dengan ungkapan:

$$\beta \sim \frac{1}{T} \tag{1.13}$$

Persamaan 1.12 ini menghasilkan kurva yang hampir sama dengan persamaan 1.5, dan diungkapkan dengan kurva seperti pada Gambar 1.7. Dimana perbedaan temperatur T_i dinyatakan oleh:

$$\begin{aligned} \beta_1 &> \beta_2 > \beta_3 > \beta_4 > \beta_5 \\ T_1 &< T_2 < T_3 < T_4 < T_5 \end{aligned} \tag{1.14}$$

Distribusi	Fungsi Kecepatan	Temperatur
f_1	β_1	T_1
f_2	β_2	T_2
f_3	β_3	T_3
f_4	β_4	T_4
f_5	β_5	T_5

Tabel 1.3: Eksperimen penentuan distribusi Maxwell.

Pada kedua fungsi distribusi Maxwell dan fungsi distribusi Boltzmann adalah dibedakan oleh faktor fungsi temperatur T pada masing-masing α dan β . Sehingga menghasilkan kurva yang tidak sama namun memiliki makna yang sama, yaitu pada kecepatan:

$$v_i = 0 \tag{1.15}$$

akan menghasilkan harga probabilitas yang paling tinggi. Hal ini karena proses distribusi molekul terjadi pada kondisi kecepatan rendah.

Maxwell kemudian melanjutkan dengan data distribusi kecepatan tinggi, dan hal yang sama dengan Boltzmann, Maxwell mengalikan persamaan 1.12 dengan kuadrat kecepatan v_i^2 , sehingga dihasilkan:

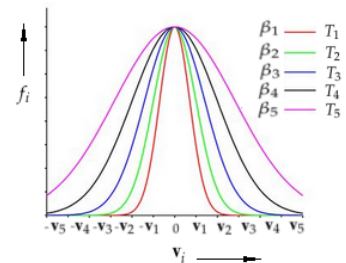
$$f_i = A v_i^2 \exp(-\beta m_i v_i^2) \tag{1.16}$$

Persamaan distribusi Maxwell 1.16 ini adalah identik dengan persamaan distribusi Boltzmann 1.9, yang dibedakan ada faktor koefisien α dan β pada masing-masing persamaan keduanya.

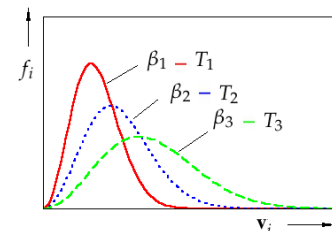
Persamaan distribusi Maxwell 1.16 ini dapat diungkapkan berupa kurva seperti yang tampak pada Gambar 1.8, dimana berlaku:

$$\begin{aligned} \beta_1 &> \beta_2 > \beta_3 \\ T_1 &< T_2 < T_3 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Tabel 1.4 ini mencerminkan Gambar 1.8 yang menunjukkan ditribusi yang semakin ke kanan semakin mengecil probabilitas fungsi kecepatannya, dan semakin tinggi temperatur maka semakin kecil fungsi kecepatannya.



Gambar 1.7: Kurva probabilitas f_i terhadap v_i .



Gambar 1.8: Kurva probabilitas f_i terhadap v_i .

Data distribusi Maxwell ini secara terpisah menghasilkan data distribusi yang setara dengan data distribusi Boltzmann, sehingga kelak dikenal sebagai data distribusi Maxwell-Boltzmann.

Tabel 1.4: Eksperimen penentuan distribusi kecepatan Maxwell.

Distribusi	Fungsi Kecepatan	Temperatur
f_1	β_1	T_1
f_2	β_2	T_2
f_3	β_3	T_3

1.2.1 Distribusi Maxwell-Boltzmann

Harga α hasil penurunan persamaan Boltzmann 1.9 ini adalah identik dengan harga β hasil penurunan persamaan Maxwell 1.12, sehingga didapat bahwa:

$$\alpha = \beta \sim \frac{1}{T} \quad (1.18)$$

Boltzmann menjelaskan bahwa harga α adalah besaran yang bergantung pada temperatur dengan memasukkan tetapan yang kemudian disebut sebagai tetapan Boltzmann, k , sehingga didapat:

$$\alpha = \frac{1}{2kT} \quad (1.19)$$

Sehingga gabungan dari kedua fungsi distribusi kecepatan Maxwell dan Boltzmann menghasilkan Distribusi Maxwell-Boltzmann, yaitu:

$$f_i = A v_i^2 \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2kT}\right) \quad (1.20)$$

selanjutnya perlu ditentukan harga tetapan A untuk melengkapi harga dari fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann.

1.2.2 Tetapan fungsi distribusi kecepatan, A

Harga tetapan A didapat dari perhitungan matematis dari teori kecepatan molekul yang terukur yang melibatkan jumlah molekul n , massa dari molekul m , serta temperatur yang terjadi dan besaran dari tetapan Boltzmann k itu sendiri, sehingga A diungkapkan sebagai:

$$A = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT}\right)^{3/2} \quad (1.21)$$

Sehingga didapat ungkapan fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann, yaitu:

$$f_i = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT}\right)^{3/2} v_i^2 \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2kT}\right) \quad (1.22)$$

kemudian persamaan distribusi Maxwell-Boltzmann ini akan dimodifikasi untuk menjelaskan peristiwa tumbukan antar molekul, baik tumbukan non reaktif maupun tumbukan reaktif.

1.3 Modifikasi Fungsi Distribusi Maxwell-Boltzmann

Fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann berkembang luas ke berbagai ilmu pengetahuan dasar salah satunya untuk mempelajari tumbukan antar molekul baik tumbukan non-reaktif maupun tumbukan reaktif. Perluasan fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann ini dilakukan salah satunya dengan memodifikasi persamaan fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann.

Persamaan fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann dapat diungkapkan kembali menjadi:

$$\begin{aligned} f_i &= n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \mathbf{v}_i^2 \exp \left(-\frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2kT} \right) \\ &= f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) \end{aligned} \quad (1.23)$$

Persamaan 1.23 ini menjadi persamaan yang sangat penting dalam modifikasi persamaan Boltzmann untuk berbagai kajian sistem tumbukan bereaksi kimia.

1.3.1 Sistem reaksi satu komponen

Untuk sistem bereaksi satu komponen, Prigogine and Xhrouet [1949] menjelaskan pengaruh reaksi kimia yang menjadi gangguan bagi fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann, sedangkan Xystris and Dahler [1978] telah mempelajari model transport momentum dalam campuran gas encer bereaksi. Shizgal and Karplus [1970] menjelaskan kontribusi sistem tak setimbang terhadap kecepatan reaksi melalui metoda gangguan Chapman-Enskog $\zeta^{(r)}$ terhadap fungsi distribusi kecepatan, dengan ungkapan:

$$\begin{aligned} f_i &= f_i^{(0)} + f_i^{(1)} + f_i^{(2)} + \dots \\ &= f_i^{(0)} + \zeta f_i^{(1)} + \zeta^2 f_i^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.24)$$

Popielawski [1985] juga telah menerangkan teori interaksi antara reaksi kimia dan proses viskositas dalam gas-gas encer. Baradja [1988] yang mempelajari efek reaksi kimia pada proses viskositas dalam sistem campuran gas-gas.

Present [1959] mempelajari beberapa metoda deduktif teori mekanika statistik pada kinetika kimia, yang secara formal, mempelajari koreksi tatapan kecepatan reaksi kimia.



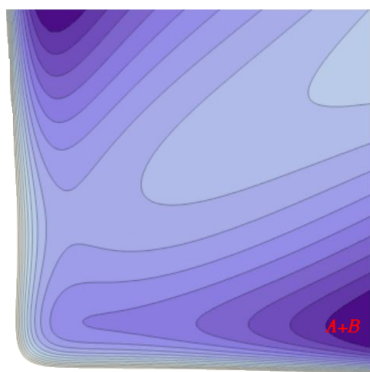
Gambar 1.9: Ilya Prigogine (Sumber: <https://www.nature.com/articles/424030a>).

1.3.2 Sistem reaksi dua komponen

Sedangkan untuk sistem bereaksi dua komponen, Shizgal and Karplus [1971] menjelaskan kontribusi sistem campuran tak setimbang terhadap kecepatan reaksi melalui metoda isoternal sistem multi komponen. Ross and Mazur [1961] mempelajari beberapa metoda deduktif teori mekanika statistik pada kinetika kimia, yang secara formal, mempelajari koreksi tetapan kecepatan reaksi kimia.

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_i f_i &= \mathcal{D}_i f_i^{(0)} + \zeta \mathcal{D}_i f_i^{(1)} + \zeta^{(2)} \mathcal{D}_i f_i^{(2)} + \dots \\ J_{e,ij} &= J_{e,ij}^{(0)} + \zeta J_{e,ij}^{(1)} + \zeta^{(2)} J_{e,ij}^{(2)} + \dots \\ J_{r,i} &= J_{r,i}^{(0)} + \zeta J_{r,i}^{(1)} + \zeta^{(2)} J_{r,i}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.25)$$

Nowakowski and Popielawski [1994] menyelesaikan persamaan Boltzmann-Lorentz guna mempelajari pengaruh reaksi kimia terhadap proses difusi. Imam-Rahayu [1995a] mempelajari pengaruh reaksi kimia terhadap proses dalam campuran gas-gas, melalui penyelesaian persamaan Boltzmann tahap pendekatan Navier-Stokes.



Gambar 1.10: Model kontur koordinat tumbukan reaksi dua komponen.

1.3.3 Penyelesaian umum Persamaan Boltzmann

Secara umum penanganan masalah teori interaksi diatas, adalah melalui penyelesaian persamaan Boltzmann yang dimodifikasi akibat adanya reaksi kimia melalui cara gangguan Chapman-Enskog [Imam-Rahayu, 1995a]. Dimana, untuk sistem bereaksi satu komponen, telah diselesaikan tiga tahap pendekatan, yaitu: tahap pendekatan Euler yang menghasilkan penyelesaian berupa fungsi distribusi Maxwell dan persamaan perubahan tahap Euler, tahap pendekatan Navier-Stokes yang menghasilkan penyelesaian fungsi gangguan dan persamaan perubahan tahap Navier-Stokes, serta tahap pendekatan Burnett, dimana pada tahap ini diselesaikannya pada bagian linear dari persamaan Boltzmann yang diselesaikan.

$$J_{e,ii} + J_{e,ij} = -\mathcal{D}_i f_i - J_{r,i} \quad (1.26)$$

Sehingga dari ketiga penyelesaian ini, dapat juga dipelajari kesalahan azas Curie, yang melarang pengkaitan antara gaya-gaya dengan orde ketensoran yang berbeda partisinya. Sedangkan bagi sistem campuran bereaksi dua komponen penyelesaiannya baru pada tahap pendekatan Navier-Stokes, belum sampai pada tahap pendekatan Burnett. Hal ini dikarenakan pada tahap pendekatan Burnett membutuhkan persamaan perubahan tahap Navier-Stokes, yang mana sampai sekarang belum diturunkan orang [Imam-Rahayu, 1995a].

1.3.4 Dinamika tumbukan bereaksi

Besaran-besaran yang diukur di atas masih bersifat makroskopik, sehingga diperlukan teori-teori kinetika kimia yang meninjau reaksi kimia pada tingkat

molekulnya. Untuk itu tinjauan secara mikroskopik dapat menjelaskan lebih jauh tentang adanya pengaruh dinamika tumbukan reaktif [Martoprawiro, 1990]. Dalam dinamika tumbukan reaktif tingkat molekular, tidak hanya penting untuk memahami sifat reaktivitas kimia tetapi juga untuk sistem tak setimbang [Levine and Bernstein, 1974]. Sehingga tumbukan reaktif mempunyai hubungan dengan proses-proses transport yang dipengaruhi reaksi kimia. Proses-proses transport yang dipengaruhi reaksi kimia, pada tingkat pendekatan lebih tinggi, akan menghasilkan koreksi terhadap fungsi distribusi kecepatan, walaupun koreksi yang sangat kecil [Hirschfelder et al., 1964].

Dalam buku ini akan dipelajari modifikasi bentuk-bentuk persamaan perubahan sampai tahap pendekatan Navier-Stokes akibatnya adanya reaksi kimia dalam sistem campuran gas dua komponen, melalui metode Enskog dan penyelesaian persamaan Boltzmann melalui metoda gangguan Chapman-Enskog. Diharapkan pada tahap pendekatan Navier-Stokes ini muncul transport baru dalam teori kinetika kimia, yang diusulkan oleh Shizgal and Karplus [1970], yaitu transport reaktif kimia (*chemical reactive flux*) dan koefisien transport reaktif (*reactive transport coefficient*). Sehingga nantinya pada tahap pendekatan Burnett, dapat diharapkan mulai terdapat pengaruh reaksi kimia terhadap proses-proses transport termasuk harga-harga besaran transport sistem, seperti: koefisien viskositas, koefisien hantaran kalor dan koefisien difusi. Dan selanjutnya akan diperiksa lebih lanjut kesesuaiannya dengan azas Curie [Imam-Rahayu, 1995a].

Diharapkan dalam buku ini akan memberi sumbangan bagi pengembangan teori kinetik gas, khususnya teori interaksi antara reaksi kimia dan proses-proses transport dalam sistem bereaksi campuran gas-gas [Imam-Rahayu, 1995a]. Dan juga merupakan landasan dari termodinamika proses-proses tak reversibel.



Gambar 1.11: Joseph Hirschfelder (Sumber: <https://Search.library.wisc.edu/digital/AIAI3ACF326ASY8W>).

deepublish / publisher

2

Modifikasi Persamaan Boltzmann Bagi Reaksi Kimia

PENURUNAN PERSAMAAN BOLTZMANN bagi sistem campuran gas biner dapat diturunkan melalui argumen fisik klasik [McQuarrie, 1973].

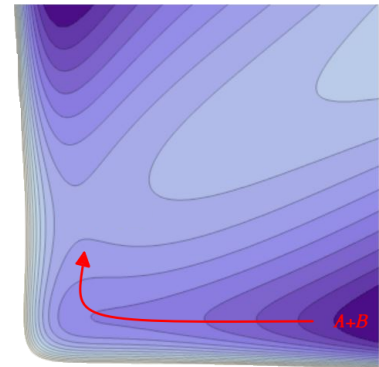
2.1 Persamaan Boltzmann

Dalam sistem ini, yang merupakan sistem tak setimbang, diasumsikan cukup encer sehingga hanya ada interaksi antara dua partikel, yang dapat diilustrasikan bahwa dalam suatu sistem gas yang terdiri dari sejumlah N molekul dalam suatu tempat dengan volume V , maka kecepatan molekul \mathbf{v} , tidak sama satu dengan yang lain. Sehingga terjadi suatu distribusi kecepatan diantara sejumlah N molekul tersebut. Hal ini menunjukkan seberapa besar jumlah molekul yang memiliki kecepatan tertentu, mulai dari kecepatan nol hingga kecepatan sangat besar [McQuarrie, 1973].

Perbedaan kecepatan ini disebabkan oleh tumbukan antara sesama molekul, yang menyebabkan pertukaran energi antara satu dengan yang lain. Dalam sistem gas-gas tak setimbang, distribusi kecepatan ini tidak sama pada setiap posisi \mathbf{r} , yang kemudian terwujud dengan adanya gradien-gradien dalam kerapatan molekul, yaitu jumlah molekul per satuan volume dan kecepatan molekul rata-rata atau kecepatan rata-rata gas [McQuarrie, 1973]. Distribusi kecepatan diwujudkan dalam suatu fungsi distribusi kecepatan bagi A atau B , dengan ungkapan [Imam-Rahayu, 2001], sebagai berikut:

$$f_A \equiv f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) \quad (2.1)$$

Maka dari Persamaan 2.1 ini, didapat fungsi distribusi kecepatan merupakan fungsi posisi \mathbf{r} , kecepatan \mathbf{v}_A dan waktu t . Sehingga didapat makna fisik dari model fungsi distribusi kecepatan ini diungkapkan:



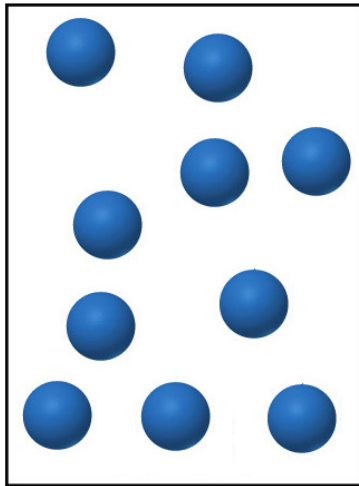
Gambar 2.1: Model kontur koordinar reaksi pada Persamaan 2.2.

$$f_A d\mathbf{r}d\mathbf{v}_A \equiv f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}_A \quad (2.2)$$

Yang diartikan sebagai jumlah molekul yang memiliki kecepatan antara Persamaan 2.1 dan Persamaan 2.2, dan terletak antara Persamaan 2.1 dan Persamaan 2.2 pada waktu t [McQuarrie, 1973].

Sehingga penurunan persamaan Boltzmann dimulai bahwa fungsi distribusi kecepatan pada Persamaan 2.2 ini dan akan mengalami perubahan distribusi terhadap waktu. Perubahan Persamaan Boltzmann ini akan dibagi menjadi dua ungkapan, yaitu:

1. Persamaan Boltzmann Homogen, yaitu yang disebabkan oleh adanya gerakan molekul tanpa tumbukan.
2. Persamaan Boltzmann Non-Homogen, yaitu yang disebabkan oleh adanya gerakan molekul dengan tumbukan.



Gambar 2.2: Model keadaan homogen, tanpa tumbukan dan tanpa reaksi.

2.1.1 Persamaan Boltzmann homogen

Perubahan fungsi distribusi kecepatan akibat adanya pergerakan molekul dalam ruang dan waktu tanpa adanya tumbukan, dapat dirumuskan melalui rumus-rumus deret Taylor-McLaurin [Hirschfelder et al., 1964], sehingga perubahan ini dapat diungkapkan menjadi:

$$\begin{aligned} f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}_A &= f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}_A \\ &+ \left(\left[\left(\mathbf{v}_A \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{r}} \right) dt + \left(\frac{\mathbf{F}_A}{m_A} \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{v}_A} \right) dt \right. \right. \\ &\left. \left. + \left(\frac{\partial f_A}{\partial t} \right) dt \right] + \dots \right) d\mathbf{r}d\mathbf{v}_A \end{aligned} \quad (2.3)$$

dimana pada Persamaan 2.3 ini terdapat faktor koreksi bagi molekul A , \mathcal{K}_A , terhadap Persamaan 2.2, yaitu:

$$\mathcal{K}_A = \left(\left[\left(\mathbf{v}_A \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{r}} \right) dt + \left(\frac{\mathbf{F}_A}{m_A} \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{v}_A} \right) dt + \left(\frac{\partial f_A}{\partial t} \right) dt \right] + \dots \right) d\mathbf{r}d\mathbf{v}_A \quad (2.4)$$

Dan pada faktor koreksi ini terdapat suku koreksi, yaitu suatu notasi operator perubahan fungsi terhadap waktu, $\mathcal{D}_A f_A$, yaitu:

$$(\mathcal{D}_A f_A) dt = \left(\mathbf{v}_A \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{r}} \right) dt + \left(\frac{\mathbf{F}_A}{m_A} \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{v}_A} \right) dt + \left(\frac{\partial f_A}{\partial t} \right) dt \quad (2.5)$$

Sebagai syarat persamaan Boltzmann yang berkarakter homogen, dimana perubahan-perubahan yang terjadi dianggap nol atau tidak ada tumbukan antar molekul, maka pada Persamaan 2.5 akan berlaku ungkapan sebagai berikut:

$$\mathcal{D}_A f_A = 0$$

$$\left(\mathbf{v}_A \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{r}} \right) + \left(\frac{\mathbf{F}_A}{m_A} \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{v}_A} \right) + \left(\frac{\partial f_A}{\partial t} \right) = 0 \quad (2.6)$$

Persamaan 2.6 dapat diungkapkan menjadi:

$$\mathcal{D}_A f_A = \left(\mathbf{v}_A \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{r}} \right) + \left(\frac{\mathbf{F}_A}{m_A} \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{v}_A} \right) + \left(\frac{\partial f_A}{\partial t} \right) \quad (2.7)$$

Persamaan 2.7 ini, tidak lain, adalah persamaan Boltzmann homogen fungsi distribusi kecepatan akibat pergerakan molekul tanpa tumbukan.

2.1.2 Persamaan Boltzmann non-homogen

Perubahan fungsi distribusi kecepatan akibat adanya tumbukan antar kelompok molekul A dan kelompok B melalui asumsi-asumsi berikut [Imam-Rahayu, 2001]:

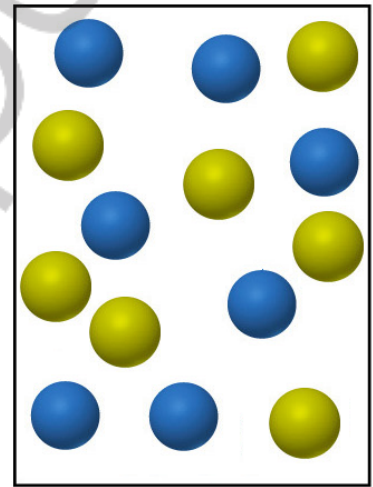
1. Terjadi tumbukan asli [Hirschfelder et al., 1964], yaitu tumbukan antar kelompok molekul dengan kecepatan \mathbf{v}_A dan \mathbf{v}_B yang 'hilang' dan menghasilkan molekul dengan kecepatan $\mathbf{v}_A + d\mathbf{v}_A$ dan $\mathbf{v}_B + d\mathbf{v}_B$, yang jumlahnya dinotasikan oleh $\sum J_{AB}^{(-)} d\mathbf{v}_A dt$.
2. Terjadi tumbukan invers [Hirschfelder et al., 1964], yaitu tumbukan antara molekul dengan kecepatan $\mathbf{v}_A + d\mathbf{v}_A$ dan $\mathbf{v}_B + d\mathbf{v}_B$ yang 'masuk' dan menghasilkan molekul dengan kecepatan \mathbf{v}_A dan \mathbf{v}_B , yang jumlahnya dinotasikan oleh $\sum J_{AB}^{(+)} d\mathbf{v}_A dt$.

Akibat kedua asumsi jenis tumbukan di atas, maka melalui rumus-rumus deret Taylor-McLaurin [Hirschfelder et al., 1964], perubahan ini dapat diungkapkan dengan notasi \mathcal{F}_{AB} menjadi:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{AB} &= f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A + \sum J_{AA'}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A dt + \sum J_{AB}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A dt \\ &= f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i + \left(\left[\left(\mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} \right) dt + \left(\frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} \right) dt \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right) dt \right] + \dots \right) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i + \sum J_{AA'}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A dt \\ &\quad + \sum J_{AB}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A dt \end{aligned} \quad (2.8)$$

Atau dapat diungkapkan bila memasukkan Persamaan 2.6, yaitu:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{AB} &= f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A + \sum J_{AA'}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A dt + \sum J_{AB}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A dt \\ &= f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i + \left(\mathcal{D}_A f_A \right) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i dt + \sum J_{AA'}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A dt \\ &\quad + \sum J_{AB}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A dt \end{aligned} \quad (2.9)$$



Gambar 2.3: Model keadaan non-homogen, tanpa tumbukan dan tanpa reaksi.

Maka pada Persamaan 2.9 ini untuk $i = A$ dan ruas kanan dan ruas kiri dibagi oleh $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_A$ [Imam-Rahayu, 2001] akan menjadi:

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}_A f_A) dt = & f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) + \sum J_{AA'}^{(+)} dt + \sum J_{AB}^{(+)} dt \\ & - f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) - \sum J_{AA'}^{(-)} dt - \sum J_{AB}^{(-)} dt \end{aligned} \quad (2.10)$$

Sehingga Persamaan 2.10 dapat juga diungkapkan sebagai:

$$(\mathcal{D}_A f_A) dt = \sum (J_{AA'}^{(+)} - J_{AA'}^{(-)}) dt + \sum (J_{AB}^{(+)} - J_{AB}^{(-)}) dt \quad (2.11)$$

Persamaan 2.11 ini, tidak lain, adalah persamaan non-homogen fungsi distribusi kecepatan akibat pergerakan molekul dengan tumbukan.

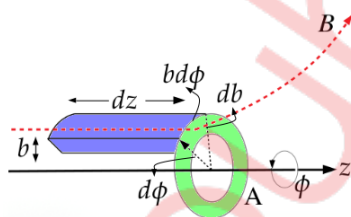
Persamaan 2.11 juga sesuai dengan *postulate of Boltzmann*, yang menyatakan bahwa perubahan fungsi distribusi kecepatan akibat adanya tumbukan merupakan selisih antara jumlah yang ‘hilang’ dari kelompok kecepatan tertentu yang ‘masuk’ dari kelompok kecepatan tertentu, sebagai akibat tumbukan antar dua komponen [Imam-Rahayu, 2001].

Selanjutnya akan diungkapkan ruas kanan Persamaan 2.11, dimana besar $J_{AB}^{(-)}$ adalah sebanding dengan $f(\mathbf{v}_A)$ maupun $f(\mathbf{v}_B)$, sehingga besaran ini menerangkan bahwa semua fungsi distribusi kecepatan dievaluasi pada posisi \mathbf{r} dan waktu t . Dan alasan yang sama, maka penambahan molekul pada kumpulan $(\mathbf{v}_A, \mathbf{v}_B)$ sebagai akibat tumbukan invers diungkapkan oleh besaran $J_{AB}^{(+)}$, yang sebanding dengan $f(\mathbf{v}'_A)$ maupun $f(\mathbf{v}'_B)$ [Imam-Rahayu, 2001].

Dengan demikian ruas kanan Persamaan 2.11 adalah jumlah dari semua harga kecepatan \mathbf{v}_A dan semua arah kedatangan molekul \mathbf{r}_B , [Imam-Rahayu, 2001] yang dapat diungkapkan oleh:

$$\sum (J_{AB}^{(+)} - J_{AB}^{(-)}) dt = \int [f(\mathbf{v}'_A)(\mathbf{v}'_B) - f(\mathbf{v}_A)(\mathbf{v}_B)] d\mathbf{r}_B d\mathbf{v}_B \quad (2.12)$$

Selanjutnya $d\mathbf{r}_B d\mathbf{v}_B$ pada Persamaan 2.12 ini akan dijelaskan melalui teori hamburan tumbukan klasik.



Gambar 2.4: Ilustrasi Luas penampang dan volume tumbukan dalam koordinat silindris. Adopsi dari P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford, 1998

2.2 Teori Hamburan Tumbukan

Dari Persamaan 2.12, maka dapat diilustrasikan melalui gambar yang menjelaskan adanya arah kedatangan molekul B sebagai penumbuk dan molekul A sebagai tertumbuk. Dari tumbukan kedua molekul akan menghasilkan luas penampang dan volume tumbukan. Keduanya diungkapkan dalam dua koordinat. Pertama, koordinat silindris yang menjelaskan saat sebelum hamburan, kedua, koordinat polar yang menjelaskan saat setelah tumbukan:

Maka dengan memperhatikan arah molekul penumbuk dan tertumbuk, $d\mathbf{r}_B$ adalah volume tumbukan dalam koordinat silindris, dengan ungkapan [McQuarrie, 1973]: A

$$d\mathbf{r}_B = bdbd\phi dz \quad (2.13)$$

Dari ilustrasi di atas, maka \mathbf{r}_B dalam persamaan 2.13 adalah arah kedatangan molekul B. Bila z adalah arah tumbukan molekul, b adalah jarak radial dari sumbu z , ϕ adalah sudut sekeliling sumbu z . Perhitungan bagi kecepatan tumbukan antara molekul A dan molekul B diungkapkan dengan notasi g_{AB} , yaitu:

$$g_{AB} = \frac{dz}{dt} \quad (2.14)$$

Atau dengan ungkapan lain bahwa:

$$dz = g_{AB} dt \quad (2.15)$$

Ungkapan g_{AB} tersebut juga merupakan kecepatan relatif antar partikel [Imam-Rahayu, 1995b], [Shizgal and Karplus, 1970], maka konversi koordinat silindris pada persamaan 2.13 dapat diubah menjadi koordinat polar menghasilkan, yaitu:

$$d\mathbf{r}_B = g_{AB} \left(\frac{d\delta_{AB}}{d\Omega} \right) d\Omega dt \quad (2.16)$$

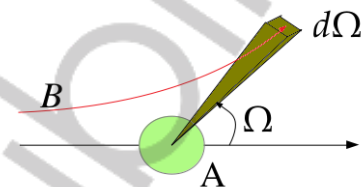
Dengan demikian $d\mathbf{r}_B$ adalah volume tumbukan dalam koordinat polar, dimana $\left(\frac{d\delta_{AB}}{d\Omega} \right)$ adalah penampang lintang differensial (*differential cross-section*) yang sebanding dengan $bdbd\Omega$, dimana Ω adalah 'sudut ruang' atau *solid angle* pada tumbukan Molekul A dan molekul B tersebut. Menggunakan ungkapan-ungkapan ini akhirnya didapat ungkapan 'integral tumbukan', dan hal ini yang sesuai dengan postulat Boltzmann [Prigogine and Xhrouet, 1949], [Imam-Rahayu, 2001], maka bila tumbukan antar molekul A dapat diabaikan, dimana:

$$\sum \left(J_{AA'}^{(+)} - J_{AA'}^{(-)} \right) dt = 0 \quad (2.17)$$

maka didapat ungkapan:

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}_A f_A) dt &= \sum \left(J_{AB}^{(+)} - J_{AB}^{(-)} \right) dt \\ &= \int \left[f(\mathbf{v}'_A) (\mathbf{v}'_B) - f(\mathbf{v}_A) (\mathbf{v}_B) \right] d\mathbf{r}_B d\mathbf{v}_B \\ &= \int \left[f(\mathbf{v}'_A) (\mathbf{v}'_B) - f(\mathbf{v}_A) (\mathbf{v}_B) \right] g_{AB} \left(\frac{d\delta_{AB}}{d\Omega} \right) d\Omega d\mathbf{v}_B dt \end{aligned} \quad (2.18)$$

Maka akan didapat:



Gambar 2.5: Ilustrasi Luas penampang dan volume tumbukan dalam koordinat polar. Adopsi dari P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford, 1998

$$\mathcal{D}_A f_A = \int \left[f(\mathbf{v}'_A)(\mathbf{v}'_B) - f(\mathbf{v}_A)(\mathbf{v}_B) \right] g_{AB} \left(\frac{d\delta_{AB}}{d\Omega} \right) d\Omega d\mathbf{v}_B \quad (2.19)$$

Persamaan 2.19 dikenal dengan persamaan Boltzmann, dimana ruas kiri adalah suatu notasi ungkapan diferensial, sedangkan ruas kanan suatu integral. Dengan demikian persamaan ini adalah suatu persamaan integro-differential bagi perkembangan fungsi distribusi kecepatan f_i dalam suatu sistem gas yang tak-setimbang (*non-uniform*).

Penyelesaian persamaan ini kan menghasilkan ungkapan bagi fungsi distribusi kecepatan f_i sistem gas-gas yang *non-uniform*, yang dapat digunakan untuk menghitung berbagai besaran-besaran makroskopik [Imam-Rahayu, 1995b],[Imam-Rahayu, 2001].

Persamaan Boltzmann di atas memiliki sifat yang berbeda dengan persamaan gerak dalam mekanika klasik, yaitu dalam sistem simetrinya terhadap arah waktu. Persamaan mekanika klasik kebanyakan adalah kekal (*invariant*) terhadap waktu, artinya persamaan berlaku bagi arah ‘maju’ maupun arah ‘mundur’ dalam waktu t .

Hal ini dapat dilihat dengan mengganti t menjadi $-t$ dan \mathbf{v}_i menjadi $-\mathbf{v}_i$. Bila pergantian ini tidak mengubah persamaan, maka persamaan ini disebut sebagai invariant terhadap waktu. Bila operasi yang sama dilakukan terhadap persamaan *integro-differential* Boltzmann, maka didapat bahwa ruas kiri akan mengalami perubahan tanda, sedangkan ruas kanan tidak mengalami perubahan. Dengan demikian persamaan *integro-differential* Boltzmann tidak invariant terhadap waktu, yang berarti persamaan ‘sudah’ memiliki arah waktu tidak mungkin dibalik lagi arahnya [Imam-Rahayu, 2001].



Gambar 2.6: Susanto Imam-Rahajoe (Sumber: <https://www.chem.itb.ac.id/tribute-to-alm-prof-susanto-imam-rahayu-ph-d>).

2.3 Notasi $\mathcal{D}_i f_i$

Bila sistem diasumsikan tidak mengalami gaya luar, yaitu:

$$\mathbf{F}_A = 0 \quad (2.20)$$

yang mana tidak mengurangi sifat umum dalam pembahasan persamaan Boltzmann [Imam-Rahayu, 1995b],[Imam-Rahayu, 2001], maka ruas kiri persamaan 2.19 dapat dinotasikan sebagai:

$$\mathcal{D}_A f_A = \left(\mathbf{v}_A \cdot \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{r}} \right) + \left(\frac{\partial f_A}{\partial t} \right) \quad (2.21)$$

Sehingga persamaan 2.19 di atas, dapat dilakukan penyederhanaan penulisan, yaitu:

$$\mathcal{D}_A f_A = -J_{AA}(f, f) - J_{AB}(f, f) \quad (2.22)$$

Dimana pada ruas kiri menggambarkan fungsi distribusi yang mengalami perubahan terhadap waktu sebagai akibat gerakan dalam fasa ruang, sedangkan bagian kanan adalah integral tumbukan, dengan ungkapan:

$$J_{AB}(f, f) = \int (f_A f_B - f'_A f'_B) g_{AB} \left(\frac{d\delta_{AB}}{d\Omega} \right) d\Omega d\mathbf{v}_B \quad (2.23)$$

Maka atas dasar persamaan 2.23 di atas dan dengan pengertian yang sama bagi molekul B, persamaan Boltzmann 2.22 menjadi [Imam-Rahayu, 1995b]:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_A f_A &= -J_{e,AA} - J_{e,AB} \\ \mathcal{D}_B f_B &= -J_{e,BB} - J_{e,BA} \end{aligned} \quad (2.24)$$

dimana notasi e adalah tumbukan elastik antar molekul A atau antar molekul B atau antara molekul A dengan molekul B, tanpa terjadinya reaksi.

2.4 Modifikasi Persamaan Boltzmann

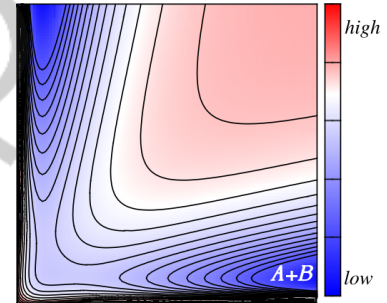
Modifikasi persamaan Boltzmann pada sistem gas tak-setimbang, yang di dalamnya terjadi tumbukan reaktif, dapat dilakukan dan bertujuan untuk mempelajari pengaruh reaksi kimia pada proses transport [Imam-Rahayu, 1995b], [Prigogine and Xhrouet, 1949], [Shizgal and Karplus, 1971]. Perluasan persamaan Boltzmann ini tiba pada asumsi bahwa tidak semua tumbukan antar molekul berlangsung secara elastik, tetapi perlu dipertimbangkan pula kemungkinan terjadinya tumbukan yang reaktif. Sehingga dapat dimunculkan pengaruh reaksi kimia terhadap sifat-sifat sistem *non-uniform*. Dimulai dari tinjauan suatu sistem campuran gas yang terdiri atas dua komponen A dan B, sedemikian rupa sehingga antara keduanya dapat terjadi tumbukan reaktif, yang mengikuti reaksi berikut:



Dalam pembahasan ini digunakan dua asumsi, pertama bahwa keadaan sistem jauh dari kesetimbangan atau keadaan cukup dini sehingga reaksi balik dapat diabaikan. Asumsi kedua bahwa tidak terjadi tumbukan reaktif antar sesama komponen A atau sesama komponen B, sehingga satu-satunya tumbukan reaktif adalah reaksi yang ditulis seperti di atas [Imam-Rahayu, 1995b].

Fungsi distribusi kecepatan bagi komponen A adalah:

$$\begin{aligned} f_A &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) \\ &= f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_A, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_A dt \\ &= f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt \cdot f(\mathbf{v}_A) d\mathbf{v}_A \end{aligned} \quad (2.26)$$



Gambar 2.7: Ilustrasi tumbukan molekul A dan molekul B pada kontur koordinat reaksi.

Pada persamaan 2.26 ini terungkap adanya besaran yang menyatakan bahwa $f(\mathbf{v}_A)d\mathbf{v}_A$ adalah kecepatan molekul A pada posisi r dan waktu t yang memiliki kecepatan antara \mathbf{v}_A dan $(\mathbf{v}_A + d\mathbf{v}_A)$.

Pengertian yang sama berlaku bagi fungsi distribusi kecepatan komponen B , yaitu

$$f_B = f(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt \cdot f(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_B \quad (2.27)$$

Maka secara molekular, akan diungkapkan suatu model persamaan yang didasarkan pada asumsi-asumsi bahwa:

1. Sistem tidak mengalami gaya-gaya luar yang bekerja
2. Tidak semua tumbukan reaktif adalah dengan energi cukup sehingga proses reaksi kimia hanya terjadi bila tumbukan berlangsung dengan energi relatif di atas suatu ambang batas tertentu.

Dengan kata lain, model ini mengandung konsep energi pengaktifan [Imam-Rahayu, 2001], yang lebih jauh akan diterangkan melalui konsep dinamika reaksi molekular, pada bab berikutnya.

Sehingga modifikasi persamaan Boltzmann adalah dengan menambahkan pada ruas kanan persamaan 2.24 oleh suatu integral tumbukan tertentu, yang menggambarkan perubahan fungsi distribusi akibat tumbukan reaktif, yaitu Jr_A dan Jr_B [Imam-Rahayu, 1995b], [Prigogine and Xhrouet, 1949]. Maka perkembangan mengikuti waktu dari kedua fungsi-fungsi distribusi tersebut dapat diberikan oleh pasangan persamaan yang saling terkait berikut:

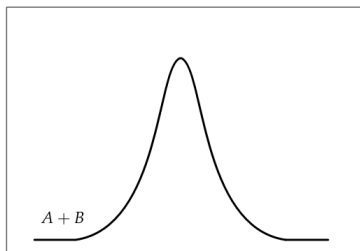
$$\begin{aligned} \mathcal{D}_A f_A &= -J_{e,AA} - J_{e,AB} - Jr_A \\ \mathcal{D}_B f_B &= -J_{e,BB} - J_{e,BA} - Jr_B \end{aligned} \quad (2.28)$$

dimana notasi r adalah tumbukan reaktif antar molekul A dengan molekul B .

Kedua persamaan di atas untuk selanjutnya akan disebut sebagai persamaan integro-diferensial Boltzmann bagi campuran biner yang bereaksi [Imam-Rahayu, 1995b], [Prigogine and Xhrouet, 1949].

Persamaan ini adalah perluasan dari persamaan Boltzmann bagi campuran tak bereaksi atau sistem bereaksi satu komponen yang telah dikenal sebelumnya [Imam-Rahayu, 1995b]. Dimana $J_{e,AA}$ adalah perubahan f_A akibat tumbukan elastik antara molekul-molekul A dan B dan Jr_A akibat tumbukan reaktif antara molekul-molekul A dan B .

Pengertian serupa dapat diberikan pada integral-integral bagi tumbukan yang memberi sumbangan pada perubahan f_B . Dengan mengikuti yang telah dikembangkan sebelumnya yaitu bagi sistem satu komponen yang bereaksi [Imam-Rahayu, 1995b], maka integral-integral tersebut memiliki bentuk-bentuk, sebagai berikut:



Gambar 2.8: Koordinat reaksi pada tumbukan molekul A dan molekul B .

$$\begin{aligned}
 J_{e,ii} &\equiv J_e(f_i, f_{i^*}) = \int (f_i f_{i^*} - f'_i f'_{i^*}) g_{ii^*} \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{ii^*} d\Omega d\mathbf{v}_{ii^*} \\
 J_{e,ij} &\equiv J_e(f_i, f_j) = \int (f_i f_j - f'_i f'_j) g_{ij} \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{ij} d\Omega d\mathbf{v}_j \\
 J_{r,i} &\equiv J_r(f_i, f_j) = \int (f'_i f'_j) g_{ij} \alpha(g_{ij}) \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{ij} d\Omega d\mathbf{v}_j
 \end{aligned} \quad (2.29)$$

dimana:

$$i = A, B \quad (2.30)$$

Dan dimana ada notasi i^* yang artinya sebagai penumbuk molekul i lain dalam sistem.

Pada persamaan 2.29 di atas telah muncul notasi $\alpha(g_{ij})$ yang merupakan besaran kebolehjadian reaksi antara molekul ke i dan ke j yang bertumbukan dengan kecepatan awal relatif g_{ij} [Imam-Rahayu, 1995b].

2.5 Metode Chapman-Enskog

Persamaan integro-diferensial Boltzmann (2.17) adalah bersifat non-homogen, maka penyelesaiannya dengan menggunakan metoda gangguan Chapman-Enskog [Chapman and Cowling, 1970], [Imam-Rahayu, 1995b], [Prigogine and Xhrouet, 1949], [Ross and Mazur, 1961]. Terlebih dahulu, berdasarkan sifat kehomogenan tiap integral tumbukan, dilakukan penataan ulang terhadap persamaan (2.17), didapat [Imam-Rahayu, 1995b]:

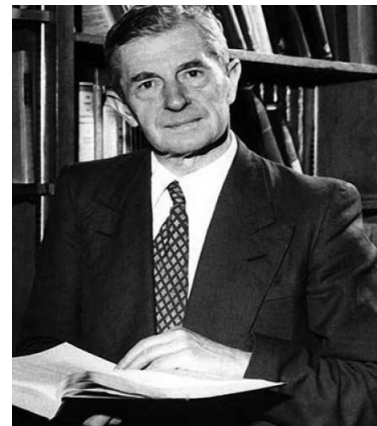
$$\begin{aligned}
 J_{e,AA} + J_{e,AB} &= -\mathcal{D}_A f_A - J_{r,A} \\
 J_{e,BB} + J_{e,BA} &= -\mathcal{D}_B f_B - J_{r,B}
 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Persamaan 2.31 ini adalah persamaan integral simultan dengan dua variabel tidak homogen, dimana kedua ruas kanannya adalah ketakhomogenan tersebut. Sedangkan bagian kiri adalah bagian homogenya. Sehingga penyelesaiannya juga menjadi dua, yaitu: penyelesaiannya homogen dan penyelesaian umum persamaan 2.31.

2.5.1 Penyelesaian homogen

Penyelesaian homogen didapat dari bagian homogen persamaan 2.31, yaitu:

$$\begin{aligned}
 J_{e,AA} + J_{e,AB} &= 0 \\
 J_{e,BB} + J_{e,BA} &= 0
 \end{aligned} \quad (2.32)$$



Gambar 2.9: Sydney Chapman, Matematikawan dari Norwegia, (Sumber: <https://www.theoldie.co.uk/blog/i-once-met-sydney-chapman>).

Persamaan ini menghasilkan penyelesaian homogen yaitu berupa fungsi distribusi kecepatan bagi molekul A dan molekul B , yang merupakan fungsi dari besaran-besaran makroskopik yaitu konsentrasi n , kecepatan \mathbf{v} dan suhu T , dengan ungkapan [Imam-Rahayu, 1995b],[Prigogine and Xhrouet, 1949], yaitu:

$$\begin{aligned} f_A &= n_A \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \mathbf{v}_A^2 \exp \left(-\frac{m_A \mathbf{v}_A^2}{2kT} \right) \\ f_B &= n_B \left(\frac{m_B}{2\pi kT} \right)^{3/2} \mathbf{v}_B^2 \exp \left(-\frac{m_B \mathbf{v}_B^2}{2kT} \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Persamaan ini dikenal sebagai fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann bagi molekul A dan molekul B .

2.5.2 Penyelesaian Umum

Penyelesaian umum persamaan integro-diferensial Boltzmann 2.31 di atas dapat diselesaikan dengan metoda gangguan Chapman-Enskog [Chapman and Cowling, 1970],[Imam-Rahayu, 1995a]. Asumsi yang digunakan adalah bahwa karena persamaan 2.32 menggambarkan keadaan kesetimbangan, maka bagian kanan persamaan 2.31 yang tak homogen, dapat dianggap sebagai ‘gangguan’ pada keadaan kesetimbangan tersebut [Imam-Rahayu, 1995b],[Imam-Rahayu, 2001].

Interpretasi dari asumsi ini adalah masuk akal, karena operator $\mathcal{D}_i f_i$ mengandung gradien-gradien besaran makroskopik, yaitu jumlah molekul n , kecepatan molekul \mathbf{u} dan suhu T . Sedangkan $J_{r,i}$ menggambarkan proses reaksi kimia dari tumbukan. Untuk penerapan teori gangguan Chapman-Enskog, digunakan suatu parameter gangguan ζ , yang besarnya diasumsikan sebanding dengan gradien makroskopik maupun affinitas reaksi.

Diasumsikan juga bahwa gangguan ζ sebanding dengan operator \mathcal{D}_i , hal ini karena melibatkan gradien posisi dan kecepatan. Dengan demikian persamaan 2.31 dapat ditulis menjadi [Imam-Rahayu, 1995b],[Prigogine and Xhrouet, 1949],[Ross and Mazur, 1961],[Imam-Rahayu, 2001]:

$$\begin{aligned} J_{e,AA} + J_{e,AB} &= -\zeta \left(\mathcal{D}_A f_A + J_{r,A} \right) \\ J_{e,BB} + J_{e,BA} &= -\zeta \left(\mathcal{D}_B f_B + J_{r,B} \right) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Secara umum akan didapat penyelesaian umum dari penyelesaian persamaan 2.34, yaitu:

$$\begin{aligned} f_A &= f_A(n_A, \mathbf{u}_A, T) \\ f_B &= f_B(n_B, \mathbf{u}_B, T) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Dimana persamaan 2.35 ini tidak bergantung terhadap waktu t , dan juga persamaan 2.35 melalui metoda Chapman-Enskog dapat diungkapkan dalam bentuk pangkat ζ , yaitu:

$$\begin{aligned} f_A &= f_A^{(0)} + \zeta f_A^{(1)} + \zeta^{(2)} f_A^{(2)} + \dots \\ f_B &= f_B^{(0)} + \zeta f_B^{(1)} + \zeta^{(2)} f_B^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2.36)$$

Dengan menggunakan persamaan 2.36 ini maka suku-suku dalam persamaan 2.34 akan terurai dalam pangkat $\zeta^{(r)}$, dan didapat:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_i f_i &= \mathcal{D}_i f_i^{(0)} + \zeta \mathcal{D}_i f_i^{(1)} + \zeta^{(2)} \mathcal{D}_i f_i^{(2)} + \dots \\ J_{e,ij} &= J_{e,ij}^{(0)} + \zeta J_{e,ij}^{(1)} + \zeta^{(2)} J_{e,ij}^{(2)} + \dots \\ J_{r,i} &= J_{r,i}^{(0)} + \zeta J_{r,i}^{(1)} + \zeta^{(2)} J_{r,i}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2.37)$$

Dimana notasi $J^{(r)}$ dijabarkan melalui metoda Enskog [Chapman and Cowling, 1970].

2.6 Metode Enskog

Metode Enskog sangat penting dalam menyelesaikan bentuk perumusan persamaan perubahan sesuai tahap pendekatan yang diinginkan [Chapman and Cowling, 1970]. Metode Enskog dimulai dengan mengoreksi fungsi Maxwell, yaitu:

$$\begin{aligned} f_A &= f_A^{(0)} + f_A^{(1)} + f_A^{(2)} + \dots \\ f_B &= f_B^{(0)} + f_B^{(1)} + f_B^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2.38)$$

Fungsi Maxwell menjadi deret fungsi konvergen, maka bila diterapkan suatu parameter gangguan ζ terhadap fungsi Maxwell [Chapman and Cowling, 1970], didapat:

$$\begin{aligned} \zeta(f_A) &= \zeta^{(0)}(f_A^{(0)}) + \zeta^{(1)}(f_A^{(0)}, f_A^{(1)}) + \zeta^{(2)}(f_A^{(0)}, f_A^{(1)}, f_A^{(2)}) + \dots \\ \zeta(f_B) &= \zeta^{(0)}(f_B^{(0)}) + \zeta^{(1)}(f_B^{(0)}, f_B^{(1)}) + \zeta^{(2)}(f_B^{(0)}, f_B^{(1)}, f_B^{(2)}) + \dots \end{aligned} \quad (2.39)$$

2.6.1 Penerapan Metode Enskog pada Persamaan Boltzmann

Penerapan Metode Enskog pada Persamaan Boltzmann pada notasi notasi $J^{(r)}$ pada persamaan 2.37, dapat dilakukan dengan ungkapan:



Gambar 2.10: David Enskog, Matematikawan dari Swedia, (Sumber: <https://www.mech.kth.se/lhs/EnskogH.html>).

$$\begin{aligned}
J_{ij}^{(0)} &= J(f_i^{(0)}, f_j^{(0)}) \\
J_{ij}^{(1)} &= J(f_i^{(0)}, f_j^{(1)}) + J(f_i^{(1)}, f_j^{(0)}) \\
J_{ij}^{(2)} &= J(f_i^{(0)}, f_j^{(2)}) + J(f_i^{(1)}, f_j^{(1)}) + J(f_i^{(2)}, f_j^{(0)}) \\
&\vdots \\
J_{ij}^{(r)} &= J(f_i^{(0)}, f_j^{(r)}) + J(f_i^{(1)}, f_j^{(1)}) + \dots + J(f_i^{(r)}, f_j^{(0)})
\end{aligned} \tag{2.40}$$

dengan $r = 1, 2, 3, \dots$

Maka melalui manipulasi aljabar didapat persamaan-persamaan dari hasil pengelompokan suku-suku dengan pangkat pada gangguan ζ yang sama, didapat:

1. Kelompok $\zeta^{(0)}$:

$$\begin{aligned}
J_{e,AA}^{(0)} + J_{e,AB}^{(0)} &= 0 \\
J_{e,BB}^{(0)} + J_{e,BA}^{(0)} &= 0
\end{aligned} \tag{2.41}$$

2. Kelompok $\zeta^{(1)}$:

$$\begin{aligned}
J_{e,AA}^{(1)} + J_{e,AB}^{(1)} &= -\mathcal{D}_A f_A^{(0)} - J_{r,A}^{(0)} \\
J_{e,BB}^{(1)} + J_{e,BA}^{(1)} &= -\mathcal{D}_B f_B^{(0)} - J_{r,B}^{(0)}
\end{aligned} \tag{2.42}$$

3. Kelompok $\zeta^{(2)}$:

$$\begin{aligned}
J_{e,AA}^{(2)} + J_{e,AB}^{(2)} &= -\mathcal{D}_A f_A^{(1)} - J_{r,A}^{(1)} \\
J_{e,BB}^{(2)} + J_{e,BA}^{(2)} &= -\mathcal{D}_B f_B^{(1)} - J_{r,B}^{(1)}
\end{aligned} \tag{2.43}$$

Dengan demikian, persamaan Boltzmann 2.34 dapat diselesaikan secara bertahap-tahap:

1. Penyelesaian persamaan 2.41 yang sebanding dengan gangguan $\zeta^{(0)}$, selanjutnya disebut tahap pendekatan Euler. Pada tahap pendekatan Euler ini juga merupakan tahap penyelesaian pada sistem kesetimbangan, yaitu tahap penyelesaian tidak terganggu atau homogen, yang berarti akan menghasilkan penyelesaian berupa fungsi distribusi kecepatan Maxwell.
2. Penyelesaian tahap Euler ini digunakan untuk menyelesaikan persamaan bagi pendekatan yang lebih tinggi, yaitu persamaan 2.42 yang sebanding dengan $\zeta^{(1)}$, yang disebut tahap pendekatan Navier-Stokes.

3. Dan penyelesaian tahanan Navier-Stokes ini digunakan untuk menyelesaikan persamaan 2.43 yang sebanding dengan $\zeta^{(2)}$, yang disebut tahap pendekatan Burnett. Pada tahap ini Burnett ini diharapkan akan muncul pengaruh reaksi kimia terhadap proses-proses transport [Imam-Rahayu, 1995b].

2.6.2 Penerapan Metode Enskog pada Persamaan Perubahan

Penerapan metode Enskog pada persamaan perubahan akan dikaji dengan menyelesaikan dahulu rumusan besaran makroskopik, mulai dari persamaan kontinuitas, persamaan gerak dan persamaan neraca/kesetimbangan energi, serta adanya fluks-fluks dari hasil tumbukan reaktif yang terjadi.

Rangkuman penyelesaian Persamaan modifikasi Boltzmann pada pendekatan metode Enskog ini dapat dirangkumkan dalam tabel 2.1 berikut:

Pendekatan	Orde	Tinjauan
Euler	Gangguan $\zeta^{(0)}$	Proses difusi Viskositas Keseimbangan energi
Navier-Stokes	Gangguan $\zeta^{(1)}$	Proses transport: Fluks termal Fluks tekanan Fluks tumbukan reaktif
Burnett	Gangguan $\zeta^{(2)}$	Pengaruh reaksi kimia terhadap proses-proses transport

Tabel 2.1: Tahapan penyelesaian Persamaan Boltzmann.

Namun pada buku ini hanya dapat menyelesaikan hingga tahap Navier-Stokes, karena secara matematika tahapan Burnett ini sangat rumit dan semoga kelak dapat diselesaikan dengan baik sehingga menghasilkan pengetahuan baru dalam pengaruh tumbukan reaktif terhadap beberapa proses-proses transport.

deepublish / publisher

3

Persamaan Boltzmann Tahap Euler: Difusi, Viskositas dan Keseimbangan Energi

PERKEMBANGAN TEORI KINETIK GAS akan diperoleh persamaan perubahan, yaitu suatu persamaan differensial yang menunjukkan adanya perubahan konsentrasi, kecepatan alir dan suhu sebagai fungsi dari posisi dan waktu [Hirschfelder et al., 1964].

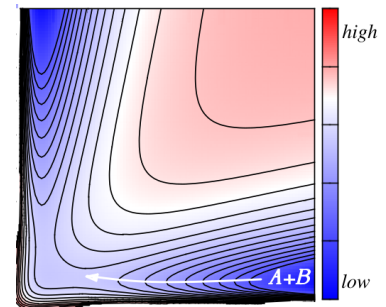
3.1 Persamaan Perubahan

Persamaan perubahan mengekspresikan hubungan antara fluks massa, fluks kecepatan dan fluks energi dengan kecepatan difusi, tensor tekanan dan fluks panas [Hirschfelder et al., 1964]. Besaran-besaran makroskopik di atas dapat ditentukan dengan penyelesaian persamaan Boltzmann [Chapman and Cowling, 1970],[Hirschfelder et al., 1964],[Imam-Rahayu, 2001].

Dalam merumuskan persamaan perubahan, diperlukan adanya suatu besaran yang harganya kekal terhadap suatu tumbukan elastik. Besaran yang harganya kekal tersebut adalah: massa (atau bilangan 1), momentum dan energi kinetik. Karena yang ditangani adalah campuran gas yang mengalir, maka kecepatan dan energi kinetik yang diambil adalah reaktif terhadap gerakan molekul rata-rata [Chapman and Cowling, 1970],[Imam-Rahayu, 1995b],[Hirschfelder et al., 1964]. Untuk itu terlebih dahulu akan didefinisikan kecepatan rata-rata aliran gas, \mathbf{u} , melalui ungkapan:

$$\mathbf{u} = \frac{1}{n_A m_A + n_B m_B} \left(m_A \langle \mathbf{v}_A f_A \rangle_A + m_B \langle \mathbf{v}_B f_B \rangle_B \right) \quad (3.1)$$

Dimana m adalah massa molekul dan n adalah kecepatan cacah (*number density*) pada posisi r dan waktu t . Sekarang dapat didefinisikan kecepatan



Gambar 3.1: Ilustrasi tumbukan molekul A dan molekul B pada kontur koordinat reaksi, dengan kecepatan menuju titik transisi.

termal, sebagai:

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{u} \quad (3.2)$$

Yaitu kecepatan relatif terhadap kecepatan rata-rata [Imam-Rahayu, 1995b]. Maka ketiga harga besaran Ψ_i yang kekal tersebut adalah:

$$\begin{aligned} \Psi_i &= 1 \\ \Psi_i &= m\mathbf{V}_i \\ \Psi_i &= \frac{1}{2}mV_i^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Besaran Ψ_i dari molekul ke i ini yang merupakan fungsi kecepatan \mathbf{v}_i akan mengalami perubahan harga sebagai akibat tumbukan antar molekul. Dengan menggunakan notasi berikut bagi integrasi [Imam-Rahayu, 1995b]:

$$\langle \dots \rangle = \int (\dots) d\mathbf{v}_i \quad (3.4)$$

Perubahan harga rata-rata Ψ_A dan Ψ_B dengan waktu diberikan, maka ungkapan persamaan 2.31 menjadi:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A \mathcal{D}_A f_A \rangle_A &= -\langle \Psi_A J_{e,AA} \rangle_A - \langle \Psi_A J_{e,AB} \rangle_A - \langle \Psi_A J_{r,A} \rangle_A \\ \langle \Psi_B \mathcal{D}_B f_B \rangle_B &= -\langle \Psi_B J_{e,BB} \rangle_B - \langle \Psi_B J_{e,BA} \rangle_B - \langle \Psi_B J_{r,B} \rangle_B \end{aligned} \quad (3.5)$$

Kedua persamaan di atas adalah perumusan bentuk umum persamaan perubahan bagi sistem yang mengandung reaksi kimia. Penerapan simetrisasi terhadap kedua persamaan ini menghasilkan ungkapan integral-integral [Imam-Rahayu, 1995b], yaitu:

1. Tumbukan antar molekul A:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A J_{e,AA} \rangle_A &= \frac{1}{4} \int (\Psi_A + \Psi_{A^*} - \Psi'_A - \Psi'_{A^*}) \\ &\quad \times (f_A f_{A^*} - f'_A f'_{A^*}) g_{AA^*} \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{AA^*} d\Omega d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_{A^*} \end{aligned} \quad (3.6)$$

2. Tumbukan antar molekul B:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_B J_{e,BB} \rangle_B &= \frac{1}{4} \int (\Psi_B + \Psi_{B^*} - \Psi'_B - \Psi'_{B^*}) \\ &\quad \times (f_B f_{B^*} - f'_B f'_{B^*}) g_{BB^*} \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{BB^*} d\Omega d\mathbf{v}_B d\mathbf{v}_{B^*} \end{aligned} \quad (3.7)$$

3. Tumbukan antar molekul A dan molekul B :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A J_{e,AB} \rangle_A + \langle \Psi_B J_{e,BA} \rangle_B &= \frac{1}{2} \int (\Psi_A + \Psi_B - \Psi'_A - \Psi'_B) \\ &\times (f_A f_B - f'_A f'_B) g_{AB} \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{AB} d\Omega d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B \end{aligned} \quad (3.8)$$

Karena harganya kekal pada tumbukan, maka besaran-besaran Ψ akan memiliki sifat sedemikian rupa sehingga:

$$\Psi_A + \Psi_{A^*} = \Psi'_A + \Psi'_{A^*} \quad (3.9)$$

$$\Psi_B + \Psi_{B^*} = \Psi'_B + \Psi'_{B^*} \quad (3.10)$$

$$\Psi_A + \Psi_B = \Psi'_A + \Psi'_B \quad (3.11)$$

Besaran-besaran Ψ_i dikenal sebagai *summational invariants*, akibatnya pada ketiga ruas kanan persamaan 3.8 akan berharga nol. Sehingga penjumlahan kedua persamaan 3.5 akan menghasilkan:

$$\langle \Psi_A \mathcal{D}_A f_A \rangle_A + \langle \Psi_B \mathcal{D}_B f_B \rangle_B = - \left[\langle \Psi_A J_{r,A} \rangle_A + \langle \Psi_B J_{r,B} \rangle_B \right] \quad (3.12)$$

Persamaan 3.12 ini dikenal sebagai persamaan perubahan (*equation of change*) untuk besaran Ψ_i dalam suatu campuran biner yang bereaksi. Hal yang sangat penting adalah menguraikan satu per satu kedua ruas persamaan 3.12 ini, dan hasilnya adalah bentuk-bentuk khusus persamaan perubahan, yaitu: persamaan kontinuitas, persamaan gerak dan persamaan neraca energi [Chapman and Cowling, 1970],[Imam-Rahayu, 1995b].

3.1.1 Ruas kanan persamaan perubahan

Ruas kanan persamaan perubahan 3.12 adalah bentuk-bentuk integral tumbukan reaktif setelah dikalikan dengan Ψ_i dan diintegrasikan terhadap \mathbf{v}_i , maka akan diperoleh tiga macam persamaan perubahan, dimana satu untuk setiap besaran Ψ_i , didapat:

1. Persamaan kontinuitas akan didapat bila $\Psi_A = \Psi_B = 1$, sehingga persamaan 3.12 menjadi:

$$\begin{aligned}
& \langle \mathcal{D}_A f_A \rangle_A + \langle \mathcal{D}_B f_B \rangle_B \\
&= - \left[\langle J_{r,A} \rangle_A + \langle J_{r,B} \rangle_B \right] \\
&= - \int (1+1) (f'_A f'_B) g_{AB} \alpha(g_{AB}) \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{AB} d\Omega d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B \\
&= -2n_A n_B k_r
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Pada persamaan 3.13 ini muncul ungkapan $2n_A n_B k_r$ sebagai fluks reaktif kimia dari tumbukan reaktif antara molekul A dan molekul B . Sedangkan notasi k_r sebagai ungkapan tetapan laju tumbukan reaktif antara molekul A dan molekul B , dengan rumus:

$$k_r = M \int \exp \left(-\frac{m_A \mathbf{v}_A^2 + m_B \mathbf{v}_B^2}{2kT} \right) g_{AB} \alpha(g_{AB}) \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{AB} d\Omega d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B \tag{3.14}$$

dimana M adalah suatu tetapan yang nilainya adalah:

$$M = \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{m_B}{2\pi kT} \right)^{3/2} \tag{3.15}$$

2. Persamaan gerak akan didapat bila:

$$\begin{aligned}
\Psi_A &= m_A \mathbf{V}_A \\
\Psi_B &= m_B \mathbf{V}_B
\end{aligned} \tag{3.16}$$

sehingga persamaan 3.12 menjadi:

$$\begin{aligned}
& m_A \langle \mathbf{V}_A \mathcal{D}_A f_A \rangle_A + m_B \langle \mathbf{V}_B \mathcal{D}_B f_B \rangle_B \\
&= - \left(m_A \langle \mathbf{V}_A J_{r,AB} \rangle_A + m_B \langle \mathbf{V}_B J_{r,BA} \rangle_B \right) \\
&= - \int (m_A \mathbf{V}_A + m_B \mathbf{V}_B) (f'_A f'_B) \\
&\quad \times g_{AB} \alpha(g_{AB}) \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{AB} d\Omega d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B \\
&= 0
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Bagian kanan dari persamaan 3.17 ini dapat diartikan sebagai persamaan perubahan momentum sebagai akibat reaksi, yang berharga nol. Hal ini karena tumbukan reaktif antara molekul A dan molekul B tidak menghasilkan momentum molekul AB , sehingga didapat:

$$m_A \mathbf{V}_A + m_B \mathbf{V}_B = 0 \tag{3.18}$$

3. Persamaan neraca energi akan didapat bila:

$$\begin{aligned}\Psi_A &= \frac{1}{2}m_A V_A^2 \\ \Psi_B &= \frac{1}{2}m_B V_B^2\end{aligned}\quad (3.19)$$

sehingga persamaan 3.12 menjadi:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}m_A \langle V_A^2 \mathcal{D}_A f_A \rangle_A + \frac{1}{2}m_B \langle V_B^2 \mathcal{D}_B f_B \rangle_B \\ = -\frac{1}{2} \left(m_A \langle V_A^A J_{r,AB} \rangle_A + m_B \langle V_B^B J_{r,BA} \rangle_B \right) \\ = -\frac{1}{2} \int (m_A V_A^A + m_B V_B^B) (f'_A f'_B) \\ \times g_{AB} \alpha(g_{AB}) \left(\frac{d\delta}{d\Omega} \right)_{AB} d\Omega d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B \\ = -n_A n_B \left(3kT + kT^2 \frac{d}{dT} \right) k_r\end{aligned}\quad (3.20)$$

Bagian kanan persamaan 3.20 ini adalah persamaan perubahan energi kinetik rata-rata akibat reaksi kimia.

3.1.2 Ruas kiri persamaan perubahan

Terlebih dahulu menurunkan bentuk operator hidrodinamik $\mathcal{D}_i f_i$, maka dari persamaan 2.21 dan dengan memperhatikan adanya operator mobil $\frac{D}{Dt}$ [Chapman and Cowling, 1970], [Imam-Rahayu, 1995b], suatu differensial total yang mengikuti aliran, maka dihasilkan bentuk dasar dari operator hidrodinamik $\mathcal{D}_i f_i$, yaitu:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_i \mathcal{D}_i f_i \rangle_i = \frac{D}{Dt} \langle \Psi_i f_i \rangle_i + \langle \Psi_i f_i \rangle_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \langle \mathbf{V}_i \Psi_i f_i \rangle_i \\ - \langle f_i \frac{D\Psi_i}{Dt} \rangle_i - \langle \mathbf{V}_i \cdot \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{r}} f_i \rangle_i + \langle f_i \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{V}_i} \rangle_i \cdot \frac{D}{Dt} \mathbf{u} \\ + \langle f_i \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{V}_i} \mathbf{V}_i \rangle_i : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u}\end{aligned}\quad (3.21)$$

Melalui operator ini, maka besaran Ψ_i pada persamaan 3.3 dapat dimasukkan pada persamaan perubahan umum 3.12, yang akan menghasilkan bentuk bentuk khusus [Imam-Rahayu, 1995b]. Maka dengan menggunakan definisi rapat massa tiap komponen, ρ_i , yaitu:

$$\begin{aligned}\rho_A &= n_A m_A \\ \rho_B &= n_B m_B\end{aligned}\quad (3.22)$$

Kemudian rapat massa total, ρ , dengan ungkapan:

$$\rho = \rho_A \rho_B \quad (3.23)$$

Sedangkan jumlah mol total, n , dengan ungkapan:

$$n = n_A + n_B \quad (3.24)$$

Maka dapat dirumuskan tiga bentuk khusus persamaan dasar bagi tumbukan antar molekul, yaitu:

1. Persamaan kontinuitas ($\Psi_i = 1$):

$$\frac{D}{Dt}n + n \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} = -2n_A n_B k_r \quad (3.25)$$

Pada persamaan 3.25 ini kembali muncul ungkapan fluks reaktif kimia, $2n_A n_B k_r$, yang mempengaruhi tumbukan dua komponen tersebut.

2. Persamaan gerak ($\Psi_i = m_i \mathbf{V}_i$):

$$\frac{D}{Dt} \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{P} = 0 \quad (3.26)$$

Pada persamaan 3.26 ini muncul ungkapan \mathbf{P} sebagai fluks momentum dari tumbukan antar molekul A dan molekul B . Fluks momentum ini akan mempengaruhi difusi dari tumbukan dua komponen. Namun tidak dipengaruhi oleh fluks reaktif kimia.

3. Persamaan neraca energi ($\Psi_i = \frac{1}{2} m_i \mathbf{V}_i^2$):

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} \left(\frac{3}{2} n k T \right) + \left(\frac{3}{2} n k T \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} + \mathbf{P} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{q} \\ = -n_A n_B \left(3kT + kT^2 \frac{d}{dt} \right) k_r \end{aligned} \quad (3.27)$$

Pada persamaan 3.27 ini muncul ketiga ungkapan fluks yaitu fluks termal atau fluks panas, \mathbf{q} , fluks momentum \mathbf{P} juga fluks reaktif kimia yang mempengaruhi energi yang timbul dari tumbukan dua komponen tersebut.

3.2 Koreksi Metode Enskog bagi Persamaan Perubahan

Penerapan Metode Enskog terhadap persamaan 3.12 menghasilkan ungkapan persamaan perubahan yang terkoreksi, yaitu:

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \Psi_A \mathcal{D}_A \sum_{r=0}^{\infty} f_A^{(r)} \right\rangle_A + \left\langle \Psi_B \mathcal{D}_B \sum_{r=0}^{\infty} f_B^{(r)} \right\rangle_B = \\
 & - \left\langle \Psi_A J_r \left(\sum_{r=0}^{\infty} f_A^{(r)}, \sum_{r=0}^{\infty} f_B^{(r)} \right) \right\rangle_A + \left\langle \Psi_B J_r \left(\sum_{r=0}^{\infty} f_B^{(r)}, \sum_{r=0}^{\infty} f_A^{(r)} \right) \right\rangle_B
 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Dari persamaan 3.28 ini, melalui metode Enskog menunjukkan bahwa persamaan perubahan terkoreksi hanya pada fungsi Maxwell. Sedangkan operator hidrodinamik $\mathcal{D}_i f_i$ pada persamaan 3.21, menjadi:

$$\begin{aligned}
 \left\langle \Psi_i \mathcal{D}_i \sum_{r=0}^{\infty} f_i^{(r)} \right\rangle_i &= \frac{D}{Dt} \left\langle \Psi_i \sum_{r=0}^{\infty} f_i^{(r)} \right\rangle_i + \left\langle \Psi_i \sum_{r=0}^{\infty} f_i^{(r)} \right\rangle_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \\
 &+ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\langle \mathbf{V}_i \Psi_i \sum_{r=0}^{\infty} f_i^{(r)} \right\rangle_i - \left\langle \left(\sum_{r=0}^{\infty} f_i^{(r)} \right) \frac{D\Psi_i}{Dt} \right\rangle_i \\
 &- \left\langle \mathbf{V}_i \left(\sum_{r=0}^{\infty} f_i^{(r)} \right) \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle_i + \left\langle \left(\sum_{r=0}^{\infty} f_i^{(r)} \right) \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{V}_i} \right\rangle_i \cdot \frac{D}{Dt} \mathbf{u} \\
 &+ \left\langle \left(\sum_{r=0}^{\infty} f_i^{(r)} \right) \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{V}_i} \mathbf{V}_i \right\rangle_i : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u}
 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Dari persamaan 3.28 dan 3.29 diatas, maka dapat dirumuskan adanya fluks-fluks yang penting dalam sistem reaksi [Chapman and Cowling, 1970],[Shizgal and Karplus, 1970], yaitu:

1. Fluks termal, bagi tahap pendekatan ke r :

$$\mathbf{q}^{(r)} = \frac{1}{2} m_A \left\langle f_A^{(r)} V_A^2 \mathbf{V}_A \right\rangle_A + \frac{1}{2} m_B \left\langle f_B^{(r)} V_B^2 \mathbf{V}_B \right\rangle_B \quad (3.30)$$

2. Fluks momentum, bagi tahap pendekatan ke r :

$$\mathbf{P}^{(r)} = m_A \left\langle f_A^{(r)} \mathbf{V}_A \mathbf{V}_A \right\rangle_A + m_B \left\langle f_B^{(r)} \mathbf{V}_B \mathbf{V}_B \right\rangle_B \quad (3.31)$$

3. Fluks reaktif kimia, bagi tahap pendekatan ke r :

$$2n_A n_B k_r^{(r)} = \left\langle J_r \left(f_A^{(0)}, f_B^{(r)} \right) \right\rangle_A + \left\langle J_r \left(f_B^{(0)}, f_A^{(r)} \right) \right\rangle_B \quad (3.32)$$

Sedangkan bentuk-bentuk persamaan perubahan umum yang didapat dari hasil penerapan metode Enskog adalah koreksi dari tiga bentuk persamaan perubahan sebelumnya. Dan dapat diungkapkan sebagai berikut:

1. Persamaan kontinuitas:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt}n + n \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} &= -2n_A n_B \sum_{r=0}^{\infty} k_r^{(r)} \\ &= -2n_A n_B (k_r^{(0)} + k_r^{(1)} + k_r^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (3.33)$$

Pada persamaan 3.33 ini muncul ungkapan fluks reaktif kimia terkoreksi, $(\sum_{r=0}^{\infty} k_r^{(r)})$, yang mempengaruhi tetapan laju tumbukan reaktif antar dua komponen.

2. Persamaan gerak:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} \mathbf{u} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \sum_{r=0}^{\infty} \mathbf{P}^{(r)} \\ &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Pada persamaan 3.34 ini muncul ungkapan fluks momentum terkoreksi, $(\sum_{r=0}^{\infty} \mathbf{P}^{(r)})$, tumbukan antar molekul A dan molekul B. Fluks momentum terkoreksi ini akan mempengaruhi difusi dan kecepatan dari tumbukan dua komponen.

3. Persamaan neraca energi:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} \left(\frac{3}{2} nkT \right) &= - \left(\frac{3}{2} nkT \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} - \sum_{r=0}^{\infty} \mathbf{P}^{(r)} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \sum_{r=0}^{\infty} \mathbf{q}^{(r)} \\ &\quad - n_A n_B \left(3kT + kT^2 \frac{d}{dt} \right) \sum_{r=0}^{\infty} k_r^{(r)} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Atau:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} \left(\frac{3}{2} nkT \right) &= - \left(\frac{3}{2} nkT \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} - (\mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \dots) : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\mathbf{q}^{(0)} + \mathbf{q}^{(1)} + \mathbf{q}^{(2)} + \dots) - n_A n_B \left[3kT \right. \\ &\quad \left. + kT^2 \frac{d}{dt} \right] (k_r^{(0)} + k_r^{(1)} + k_r^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (3.36)$$

Pada persamaan 3.35 ini muncul ungkapan fluks termal terkoreksi atau fluks panas terkoreksi, $(\sum_{r=0}^{\infty} \mathbf{q}^{(r)})$, yang juga mempengaruhi energi yang timbul akibat tumbukan dua komponen tersebut.

dengan $r = 0$ adalah tahap pendekatan Euler, sedangkan untuk sampai $r = 1$ adalah pendekatan Navier-Stokes dan untuk sampai $r = 2$ adalah tahap pendekatan Burnett, dan seterusnya.

3.3 Tahap Pendekatan Euler

Tahap pendekatan orde nol, yang dikenal sebagai pendekatan Euler bagi penyelesaian persamaan Boltzmann 2.31 adalah menyelesaikan persamaan 2.41 [Imam-Rahayu, 1995b], yaitu:

$$\begin{aligned} J_{e,AA}^{(0)} + J_{e,AB}^{(0)} &= 0 \\ J_{e,BB}^{(0)} + J_{e,BA}^{(0)} &= 0 \end{aligned} \tag{3.37}$$

Persamaan ini, tidak lain, merupakan bagian homogen dari persamaan Boltzmann 2.31 yang variabelnya tidak homogen. Jadi, secara umum, persamaan 3.37 adalah syarat batas penyelesaian persamaan Boltzmann tersebut [Chapman and Cowling, 1970],[Imam-Rahayu, 1995b],[Prigogine and Xhrouet, 1949],[Ross and Mazur, 1961].



Gambar 3.2: Leonhard Euler, ahli matematika dari Swiss. (<https://www.britannica.com/biography/Leonhard-Euler>)

3.3.1 Fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann

Penyelesaian persamaan 3.37 di atas menghasilkan solusi berupa fungsi distribusi kecepatan Maxwell bagi molekul A dan B, baik dengan tanpa tumbukan maupun dengan tumbukan antar dua komponen, yaitu:

$$\begin{aligned} f_A^{(0)}(v) &= n_A \left(\frac{m_A}{2\pi kT} \right)^{3/2} \mathbf{v}_A^2 \exp \left(-\frac{m_A V_A^2}{2kT} \right) \\ f_B^{(0)}(v) &= n_B \left(\frac{m_B}{2\pi kT} \right)^{3/2} \mathbf{v}_B^2 \exp \left(-\frac{m_B V_B^2}{2kT} \right) \end{aligned} \tag{3.38}$$

Normalisasi terhadap fungsi distribusi kecepatan Maxwell ini menghasilkan [Imam-Rahayu, 1995b], ungkapan:

$$\begin{aligned} \langle f_A^{(0)} \rangle_A &= n_A \\ \langle f_B^{(0)} \rangle_B &= n_B \\ m_A \langle \mathbf{V}_A f_A^{(0)} \rangle_A + m_B \langle \mathbf{V}_B f_B^{(0)} \rangle_B &= 0 \\ \frac{1}{2} m_A \langle V_A^2 f_A^{(0)} \rangle_A + \frac{1}{2} m_B \langle V_B^2 f_B^{(0)} \rangle_B &= \frac{3}{2} (n_A + n_B) kT \end{aligned} \tag{3.39}$$

Dengan demikian fungsi distribusi kecepatan Maxwell $f_A^{(0)}$ dan $f_B^{(0)}$ adalah fungsi distribusi kecepatan yang menggambarkan keadaan setimbang [Imam-Rahayu, 1995b]. Hasil normalisasi fungsi distribusi kecepatan Maxwell akan

tetap berlaku, sehingga akan menghasilkan persyaratan tambahan yang harus dipenuhi oleh fungsi-fungsi koreksi $f_i^{(r)}$, pada tahap pendekatan berikutnya [Imam-Rahayu, 1995b], yaitu:

$$\begin{aligned} \langle f_A^{(r)} \rangle_A &= 0 \\ \langle f_B^{(r)} \rangle_B &= 0 \\ m_A \langle \mathbf{V}_A f_A^{(r)} \rangle_A + m_B \langle \mathbf{V}_B f_B^{(r)} \rangle_B &= 0 \\ \frac{1}{2} m_A \langle V_A^2 f_A^{(r)} \rangle_A + \frac{1}{2} m_B \langle V_B^2 f_B^{(r)} \rangle_B &= 0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

Dimana ketiga syarat batas di atas adalah untuk $r > 0$.

3.3.2 Persamaan perubahan Euler

Hasil lain yang didapat pada tahap pendekatan Euler adalah bentuk-bentuk persamaan perubahan Euler. Maka sesuai dengan persamaan 3.28 untuk $r = 0$, akan menghasilkan persamaan perubahan Euler, yaitu:

$$\langle \Psi_A \mathcal{D}_A f^{(0)} \rangle_A + \langle \Psi_B \mathcal{D}_B f^{(0)} \rangle_B = - \langle \Psi_A J_{r,A}^{(0)} \rangle_A - \langle \Psi_B J_{r,B}^{(0)} \rangle_B \quad (3.41)$$

Persamaan ini dikenal dengan juga sebagai persamaan Euler [Imam-Rahayu, 1995b]. Sehingga sesuai dengan perumusan persamaan perubahan: Persamaan kontinuitas 3.33, Persamaan gerak 3.34, dan Persamaan neraca energi 3.35, maka dihasilkan bentuk-bentuk persamaan Euler [Chapman and Cowling, 1970],[Zwail, 2000]:

1. Persamaan kontinuitas:

$$\frac{D}{Dt} n + n \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} = -2n_A n_B k_r^{(0)} \quad (3.42)$$

Pada penurunan ini muncul ungkapan fluks reaktif kimia tahap Euler, yaitu $2n_A n_B k_r^{(0)}$ yang mengandung ungkapan $k_r^{(0)}$ sebagai tetapan laju tumbukan reaktif atau tetapan reaksi [Chapman and Cowling, 1970],[Zwail, 2000] dengan ungkapan:

$$k_r^{(0)} = \frac{\pi \delta_{AB}^2}{\sqrt{\pi \mu}} \left(\frac{2}{kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon \alpha(g_{AB}) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \quad (3.43)$$

dengan δ_{AB} adalah diameter tumbukan antara molekul A dengan molekul B , yang diungkapkan oleh:

$$\delta_{AB} = \frac{1}{2} (\delta_A + \delta_B) \quad (3.44)$$

dengan δ_A dan δ_B adalah diameter tumbukan molekul A dan molekul B . Sedangkan notasi ε adalah energi tumbukan relatif, dengan ungkapan:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \mu g_{AB}^2 \tag{3.45}$$

2. Persamaan gerak:

$$\frac{D}{Dt} \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{P}^{(0)} \tag{3.46}$$

dimana pada penurunan ini muncul fluks momentum tahap Euler yaitu $\mathbf{P}^{(0)}$, dengan ungkapan:

$$\mathbf{P}^{(0)} \equiv nkT\mathbf{U} = \rho\mathbf{U} = P \tag{3.47}$$

dengan \mathbf{U} adalah satuan tensor dan P adalah tekanan hidrostatis

3. Persamaan neraca energi:

$$\frac{D}{Dt} \ln T = -\frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} - \frac{2}{3} n x_A x_B T \frac{d}{dt} k_r^{(0)} \tag{3.48}$$

dengan x_A dan x_B adalah fraksi mol komponen molekul A dan molekul B .

Pada ketiga bentuk persamaan perubahan Euler di atas, maka hanya persamaan gerak saja yang invariant terhadap waktu, sedangkan persamaan kontinuitas dan persamaan neraca energi tidak invariant terhadap waktu sebagai akibat munculnya $k_r^{(0)}$ [Imam-Rahayu, 2001].

Rangkuman penyelesaian Persamaan modifikasi Boltzmann pada tahap Euler ini dapat dirangkumkan dalam tabel 3.1 berikut:

Persamaan	Tinjauan
Persamaan kontinuitas ($\Psi_i = 1$)	Proses difusi
Persamaan gerak ($\Psi_i = m_i \mathbf{V}_i$)	Viskositas
Persamaan neraca energi ($\Psi_i = \frac{1}{2} m_i \mathbf{V}_i^2$)	Keseimbangan energi

Tabel 3.1: Tahapan Euler penyelesaian Persamaan Boltzmann.

Pada Table 3.1 ini tergambar besaran fisika khususnya pada tinjauan difusi dan Viskositas, sedangkan besaran kimia muncul pada tinjauan Keseimbangan energi dengan ditandai oleh munculnya tetapan kecepatan tumbukan reaktif $k_r^{(0)}$.

deepublish / publisher

4

Persamaan Boltzmann Tahap Navier-Stokes: Proses-Proses Transport

TUMBUKAN DUA KOMPONEN baik tumbukan non-reaktif maupun tumbukan reaktif akan menghasilkan besaran fungsi gangguan yang merupakan ungkapan koreksi terhadap besaran persamaan perubahan.

4.1 Tahap Pendekatan Navier-Stokes

Hasil penyelesaian $f_i^{(0)}$ dan persamaan perubahan tahap pendekatan Euler, digunakan untuk menyelesaikan persamaan Boltzmann 2.31, yaitu melalui penyelesaian persamaan 2.42. Tahap ini dikenal dengan tahap pendekatan Navier-Stokes, dimana persamaan 2.42 ditulis kembali yaitu:

$$\begin{aligned} J_{e,AA}^{(1)} + J_{e,AB}^{(1)} &= -\mathcal{D}_A f_A^{(0)} - J_{r,A}^{(0)} \\ J_{e,BB}^{(1)} + J_{e,BA}^{(1)} &= -\mathcal{D}_B f_B^{(0)} - J_{r,B}^{(0)} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Penyelesaian persamaan ini menghasilkan fungsi koreksi pertama $f_i^{(1)}$, yang berarti fungsi koreksi terhadap fungsi Maxwell. Selanjutnya akan dihasilkan fungsi gangguan pertama $\Phi^{(1)}$, dimana fungsi gangguan ini adalah muncul dari analisa matematika dari proses penurunan matematik dari persamaan tahap Euler [Chapman and Cowling, 1970],[Imam-Rahayu, 1995b],[Imam-Rahayu, 2001].

Pada fungsi gangguan $\Phi^{(1)}$ ini akan dihasilkan ungkapan-ungkapan koefisien dari persamaan tahap Navier-Stokes yang berguna untuk koreksi setiap besaran-besaran yang diperoleh.

4.1.1 Fungsi Gangguan Pertama $\Phi^{(1)}$

Ungkapan bagi fungsi koreksi Maxwell adalah:



Gambar 4.1: Claude Louis Navier, ahli matematika dari Prancis. (<https://www.alamy.com/stock-photo/claude-louis-navier.html>)



Gambar 4.2: George Gabriel Stokes, ahli matematika dari Inggris. (<https://www.nndb.com/people/131/000097837/>)

$$\begin{aligned} f_A^{(1)} &= f_A^{(0)} \Phi_A^{(1)} \\ f_B^{(1)} &= f_B^{(0)} \Phi_B^{(1)} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Maka bila suatu operator integral dengan ‘kernel’ simetrik diterapkan, akan didapat:

$$I_{ij}(\Phi) = \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\Phi_i + \Phi_j - \Phi'_i - \Phi'_j) g_{AB} \left(\frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} \right) d\Omega dv_j \quad (4.3)$$

Melalui operator ini, dapat ditunjukkan bahwa:

$$\begin{aligned} J_{e,AA}^{(1)} &\equiv J_e (f_A^{(0)}, f_A^{(0)} \Phi_A^{(1)}) + J_e (f_A^{(0)} \Phi_A^{(1)}, f_A^{(0)}) = I_{AA} (\Phi^{(1)}) \\ J_{e,AB}^{(1)} &\equiv J_e (f_A^{(0)}, f_B^{(0)} \Phi_B^{(1)}) + J_e (f_A^{(0)} \Phi_A^{(1)}, f_B^{(0)}) = I_{AB} (\Phi^{(1)}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Dengan pengertian yang sama didapat bagi $J_{e,BB}^{(1)}$ dan $J_{e,BA}^{(1)}$, yaitu didapat ungkapan:

$$\begin{aligned} J_{e,BB}^{(1)} &\equiv J_e (f_B^{(0)}, f_B^{(0)} \Phi_B^{(1)}) + J_e (f_B^{(0)} \Phi_B^{(1)}, f_B^{(0)}) = I_{BB} (\Phi^{(1)}) \\ J_{e,BA}^{(1)} &\equiv J_e (f_B^{(0)}, f_A^{(0)} \Phi_A^{(1)}) + J_e (f_B^{(0)} \Phi_B^{(1)}, f_A^{(0)}) = I_{BA} (\Phi^{(1)}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dari ungkapan di atas, maka persamaan Boltzmann 4.1 menjadi:

$$\begin{aligned} I_{AA} (\Phi^{(1)}) + I_{AB} (\Phi^{(1)}) &= -\mathcal{D}_A f_A^{(0)} - J_{r,A}^{(0)} \\ I_{BB} (\Phi^{(1)}) + I_{BA} (\Phi^{(1)}) &= -\mathcal{D}_B f_B^{(0)} - J_{r,B}^{(0)} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Persamaan ini adalah suatu set persamaan integral non-homogen bagi fungsi gangguan $\Phi_{(1)}$, dimana syarat keterselesaiannya adalah dengan menentukan penyelesaian bagian homogen persamaan 4.6 [Imam-Rahayu, 1995b]. Untuk itu, kedua bagian persamaan di atas dikalikan Ψ_i dan diintegrasikan terhadap \mathbf{v}_i , didapat:

Untuk tumbukan reaktif molekul A terhadap molekul B , dan demikian sebaliknya akan didapat ungkapan:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_A I_{AA} (\Phi^{(1)}) \rangle_A + \langle \Psi_A I_{AB} (\Phi^{(1)}) \rangle_A &= -\langle \Psi_A \mathcal{D}_A f_A^{(0)} \rangle_A - \langle \Psi_A J_{r,A}^{(0)} \rangle_A \\ \langle \Psi_B I_{BB} (\Phi^{(1)}) \rangle_B + \langle \Psi_B I_{BA} (\Phi^{(1)}) \rangle_B &= -\langle \Psi_B \mathcal{D}_B f_B^{(0)} \rangle_B - \langle \Psi_B J_{r,B}^{(0)} \rangle_B \end{aligned} \quad (4.7)$$

Berdasarkan simetri dari ‘kernel’-nya, dapat ditunjukkan bahwa:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_A I_{AA}(\Phi^{(1)}) \rangle_A &= \langle \Phi_A^{(1)} I_{AA}(\Psi) \rangle_A \\
 \langle \Psi_B I_{BB}(\Phi^{(1)}) \rangle_B &= \langle \Phi_B^{(1)} I_{BB}(\Psi) \rangle_B \\
 \langle \Psi_A I_{AB}(\Phi^{(1)}) \rangle_A + \langle \Psi_B I_{BA}(\Phi^{(1)}) \rangle_B &= \langle \Phi_A^{(1)} I_{AB}(\Psi) \rangle_A + \langle \Phi_B^{(1)} I_{BA}(\Psi) \rangle_B
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Karena Ψ_i adalah besaran yang kekal pada tumbukan, maka ruas kanan persamaan (2.77) akan berharga nol, dan ruas kiri persamaan 4.8 juga akan berharga nol. Dengan demikian syarat keterselesaian persamaan akan berharga nol. Dengan demikian syarat keterselesaian persamaan 4.7 adalah bagian homogen persamaan keduanya adalah nol, yaitu:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_i I_{ii}(\Phi^{(1)}) \rangle_i &= 0 \\
 \langle \Psi_i I_{ij}(\Phi^{(1)}) \rangle_i &= 0
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

4.1.2 Koefisien Fungsi Gangguan

Maka bila bagian non-homogen persamaan 4.7 dijumlahkan akan menghasilkan:

$$\langle \Psi_A \mathcal{D}_A f^{(0)} \rangle_A + \langle \Psi_B \mathcal{D}_B f^{(0)} \rangle_B = - \langle \Psi_A J_{r,A}^{(0)} \rangle_A - \langle \Psi_B J_{r,B}^{(0)} \rangle_B \tag{4.10}$$

Syarat persamaan 4.10 ini tidak lain adalah persamaan perubahan tahap Euler, yaitu persamaan 3.41, yang secara eksplisit diberikan oleh persamaan kontinuitas 3.42, persamaan gerak 3.46 dan persamaan neraca energi 3.48 [Imam-Rahayu, 1995b],[Ross and Mazur, 1961]. Dengan menggunakan ketiga persamaan perubahan Euler ini, maka persyaratan persamaan 4.10 dapat terpenuhi bila kenonhomogenan dari persamaan 4.6 ditulis dalam bentuk persamaan dengan koefisien-koefisien tertentu, yaitu untuk tumbukan reaktif molekul A terhadap molekul B, dan juga sebaliknya, dengan ungkapan:

$$\begin{aligned}
 I_{AA}(\Phi^{(1)}) + I_{AB}(\Phi^{(1)}) &= -\mathbf{K}_A \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{L}_A : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} - \mathbf{N}_A \cdot \mathbf{d}_{AB} - Q_A \\
 I_{BB}(\Phi^{(1)}) + I_{BA}(\Phi^{(1)}) &= -\mathbf{K}_B \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{L}_B : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} - \mathbf{N}_B \cdot \mathbf{d}_{BA} - Q_B
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

Pada persamaan 4.11 ini juga menghasilkan notasi operator diferensial, \mathbf{d}_{ij} , sebagai fungsi vektor pengalih bagi \mathbf{D}_{ij} [Imam-Rahayu, 1995b], dengan ungkapan:

$$\mathbf{d}_{ij} = \left(\frac{P_i}{P} \right) \frac{\partial \ln P_j}{\partial \mathbf{r}} - \left(\frac{\rho_i}{\rho} \right) \frac{\partial \ln P}{\partial \mathbf{r}} \tag{4.12}$$

Pada bagian ini muncul notasi p_i sebagai tekanan hidrostatis bagi molekul i , serta muncul kembali notasi ρ_i sebagai rapat massa komponen molekul i .

Pada persamaan 4.11 di atas juga menghasilkan koefisien-koefisien dengan notasi [Imam-Rahayu, 1995b], sebagai berikut:

1. Fungsi vektor gangguan molekul i , \mathbf{K}_i :

$$\begin{aligned}\mathbf{K}_A &= \left(\frac{2kT}{m_A}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{2} - W_A^2\right) f_A^{(0)} \mathbf{W}_A \\ \mathbf{K}_B &= \left(\frac{2kT}{m_B}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{2} - W_B^2\right) f_B^{(0)} \mathbf{W}_B\end{aligned}\quad (4.13)$$

Pada bagian ini muncul dua besaran kecepatan tumbukan molekul i , yaitu:

- (a) Skalar kecepatan molekul i , W_i , sebagai besaran skalar, dan
- (b) Vektor kecepatan molekul i , \mathbf{W}_i , dengan ungkapan:

$$\mathbf{W}_i = \left(\frac{m_i}{2kT}\right)^{1/2} \mathbf{V}_i \quad (4.14)$$

2. Fungsi tensor gangguan molekul i , \mathbf{L}_i :

$$\begin{aligned}\mathbf{L}_A &= -2f_A^{(0)} \mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A \\ \mathbf{L}_B &= -2f_B^{(0)} \mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B\end{aligned}\quad (4.15)$$

Pada fungsi tensor gangguan molekul i ini terdapat ungkapan perkalian antar vektor kecepatan molekul i yang dinotasikan dengan $\mathbf{W}_i \overset{\circ}{\mathbf{W}}_i$, yang mempunyai arti bahwa tumbukan vektor antar molekul i terjadi secara sempurna.

3. Fungsi vektor jumlah molekul i yang memiliki vektor kecepatan \mathbf{W}_i , \mathbf{N}_i :

$$\begin{aligned}\mathbf{N}_A &= -\frac{1}{x_A} \left(\frac{2kT}{m_A}\right)^{1/2} f_A^{(0)} \mathbf{W}_A \\ \mathbf{N}_B &= -\frac{1}{x_B} \left(\frac{2kT}{m_B}\right)^{1/2} f_B^{(0)} \mathbf{W}_B\end{aligned}\quad (4.16)$$

Pada bagian ini muncul kembali ungkapan untuk fraksi mol dari molekul i , x_i .

4. Fungsi skalar tumbukan reaktif molekul i pada fungsi gangguan Φ_i terhadap molekul j , Q_i , untuk molekul A yang mengalami gangguan terhadap molekul B , dan sebaliknya, sehingga didapat:

$$\begin{aligned}
 Q_A &= \left(n_B k_r^{(0)} f_A^{(0)} - J_{r,A}^{(0)} \right) - \frac{2}{3} n_B x_A x_B \left(\frac{3}{2} - W_A^2 \right) \left(T \frac{d}{dT} k_r^{(0)} \right) f_A^{(0)} \\
 Q_B &= \left(n_A k_r^{(0)} f_B^{(0)} - J_{r,B}^{(0)} \right) - \frac{2}{3} n_A x_B x_A \left(\frac{3}{2} - W_B^2 \right) \left(T \frac{d}{dT} k_r^{(0)} \right) f_B^{(0)}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Pada bagian ini muncul kembali notasi tetapan laju tumbukan reaktif molekul i , $k_r^{(0)}$.

4.1.3 Kesetaraan Koefisien Fungsi Gangguan

Atas dasar ungkapan ini, maka fungsi gangguan $\Phi_i^{(1)}$ di atas dapat diberikan dalam bentuk kombinasi linier antara solusi umum dari gradien-gradien besaran makroskopik dengan solusi homogen dari tiga besaran kekal, yaitu hasil penyelesaian persamaan 4.9 [Imam-Rahayu, 1995b],[Imam-Rahayu, 2001]. Sehingga didapat fungsi gangguan:

$$\Phi_i^{(0)} = \Phi_{\text{umum},i} + \Phi_{\text{homogen},i} \tag{4.18}$$

Pada persamaan 4.18 ini mengandung dua ungkapan penting, yaitu fungsi gangguan-gangguan pada tumbukan reaktif dari dua komponen, yaitu:

1. Fungsi gangguan umum untuk molekul i , $\Phi_{\text{umum},i}$:

$$\Phi_{\text{umum},i} = -\mathbf{A}_i \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{B}_i : \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{D}_i \cdot \mathbf{d}_{ij} - H_i \tag{4.19}$$

Pada bagian ini menghasilkan kesetaraan antar nilai-nilai koefisien dari fungsi gangguan, yaitu:

- (a) Koefisien \mathbf{A}_i yang merupakan fungsi vektor bagi gradien temperatur molekul i adalah setara dengan \mathbf{K}_i yang merupakan fungsi vektor gangguan bagi molekul i , dengan ungkapan:

$$I_{ii}(\mathbf{A}) + I_{ij}(\mathbf{A}) = -\mathbf{K}_i \tag{4.20}$$

- (b) Koefisien \mathbf{B}_i yang merupakan fungsi tensor bagi gradien kecepatan molekul i adalah setara dengan \mathbf{L}_i yang merupakan fungsi tensor bagi molekul i , dengan ungkapan:

$$I_{ii}(\mathbf{B}) + I_{ij}(\mathbf{B}) = -\mathbf{L}_i \tag{4.21}$$

- (c) Koefisien \mathbf{D}_i yang merupakan fungsi vektor bagi gradien tekanan molekul i adalah setara dengan \mathbf{N}_i yang merupakan fungsi vektor jumlah molekul i , dengan ungkapan:

$$I_{ii}(\mathbf{D}) + I_{ij}(\mathbf{D}) = -\mathbf{N}_i \tag{4.22}$$

- (d) Koefisien H_i yang merupakan fungsi skalar tumbukan reaktif bagi gradien kecepatan molekul i adalah setara dengan Q_i yang merupakan fungsi skalar tumbukan reaktif bagi molekul i , dengan ungkapan:

$$I_{ii}(H) + I_{ij}(H) = -Q_i \quad (4.23)$$

Kesetaraan koefisien fungsi gangguan-gangguan ini akan dirumuskan secara matematis pada bagian berikutnya.

2. Fungsi gangguan homogen untuk molekul i , $\Phi_{\text{homogen},i}$:

$$\Phi_{\text{homogen},i} = \alpha_i + m_i \beta_i \mathbf{V}_i + \frac{1}{2} \gamma_i m_i V_i^2 \quad (4.24)$$

pada bagian ini muncul notasi α_i yang merupakan koefisien besaran skalar masa fungsi gangguan untuk molekul i , dan β_i adalah koefisien besaran tensor bagi kecepatan fungsi gangguan, serta γ_i adalah koefisien besaran vektor bagi temperatur fungsi gangguan.

4.1.4 Syarat batas fungsi gangguan

Maka sesuai syarat batas tambahan pada tahap pendekatan Euler, yaitu persamaan 3.40, didapat:

$$\Phi_{\text{homogen},i} = 0 \quad (4.25)$$

Sehingga akan didapat ungkapan baru yaitu:

$$\begin{aligned} \Phi_A^{(1)} &= -\mathbf{A}_A \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{B}_A : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} - \mathbf{D}_A \cdot \mathbf{d}_{AB} - H_A \\ \Phi_B^{(1)} &= -\mathbf{A}_B \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{B}_B : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} - \mathbf{D}_B \cdot \mathbf{d}_{BA} - H_B \end{aligned} \quad (4.26)$$

Kedua fungsi gangguan ini akan ditentukan dengan mensubstitusi persamaan 4.11 ke bagian kanan persamaan 4.7 kemudian menyamakan kedua ruas bagi faktor pengali suatu gradien besaran makroskopik [Imam-Rahayu, 1995b]. Sehingga dari hasil ini akan dievaluasi proses-proses transport yang muncul.

Hal-hal yang perlu diperhatikan, dalam penentuan proses-proses transport di atas, adalah persamaan integral bagi fungsi \mathbf{A}_i , \mathbf{B}_i , \mathbf{D}_i dan H_i , serta memperhatikan sifat ketensoran dari persamaan integral tersebut, maka Persamaan integral yang dihasilkan adalah:

$$\begin{aligned}
 I_{ii}(\mathbf{A}) + I_{ij}(\mathbf{A}) &= \left(\frac{2kT}{m_i}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{2} - W_i^2\right) f_i^{(0)} \mathbf{W}_i \\
 I_{ii}(\mathbf{B}) + I_{ij}(\mathbf{B}) &= f_i^{(0)} \mathbf{W}_i \mathbf{W}_i \\
 I_{ii}(\mathbf{D}) + I_{ij}(\mathbf{D}) &= \frac{1}{x_i} \left(\frac{2kT}{m_i}\right)^{1/2} f_i^{(0)} \mathbf{W}_i \\
 I_{ii}(H) + I_{ij}(H) &= -\left(n_j k_r^{(0)} f_i^{(0)} - J_{r,i}^{(0)}\right) \\
 &\quad + \frac{2}{3} n_j x_i x_j \left(\frac{3}{2} - W_i^2\right) \\
 &\quad \times \left(T \frac{d}{dT} k_r^{(0)}\right) f_i^{(0)}
 \end{aligned}
 \tag{4.27}$$

Sedangkan sifat ketensoran diungkapkan oleh:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A}_i &= \mathcal{A} \left(W_i^2\right) \mathbf{W}_i \\
 \mathbf{B}_i &= \mathcal{B} \left(W_i^2\right) \mathbf{W}_i \mathbf{W}_i \\
 \mathbf{D}_i &= \mathcal{D} \left(W_i^2\right) \mathbf{W}_i \\
 H_i &= \mathcal{H} \left(W_i^2\right)
 \end{aligned}
 \tag{4.28}$$

Dimana masing-masing bermakna bahwa \mathcal{A} adalah fungsi skalar bagi \mathbf{A}_i , \mathcal{B} adalah fungsi skalar bagi \mathbf{B}_i , \mathcal{D} adalah fungsi skalar bagi \mathbf{D}_i , dan \mathcal{H} adalah fungsi skalar bagi H_i .

Selanjutnya evaluasi kuadrat kecepatan W_i^2 , akan dianalisa dengan menggunakan polinomial sonine [Chapman and Cowling, 1970],[Imam-Rahayu, 1995b],[Imam-Rahayu, 2001].

4.1.5 Polinomial Sonine

Polinomial sonine sangat penting digunakan untuk menganalisa besaran yang mengandung kuadrat kecepatan W_i^2 [Chapman and Cowling, 1970]. Polinomial Sonine ini dapat dikaitkan dengan suatu ekspansi dalam koordinat kartesian pada ruang kecepatan, dan juga dapat dikaitkan dengan suatu ekspansi dalam koordinat polar.

Dengan demikian polinomial Sonine digunakan dalam penentuan besaran \mathbf{A}_i , \mathbf{B}_i , \mathbf{D}_i dan H_i . Hal ini karena fungsi-fungsi vektor, fungsi tensor dan fungsi skalar di atas mengandung kuadrat kecepatan W_i^2 . Adapun polinomial Sonine, $S_m^{(n)}(x)$, dapat diungkapkan sebagai:

$$S_m^{(n)}(x) = \sum_{p=0}^n \frac{(-x)^p (m+n)_{n-p}}{p! (n-p)!}
 \tag{4.29}$$

Dari persamaan 4.29 ini, didapat:



Gambar 4.3: Nikolay Jakovlevich Sonine, ahli matematika dari Rusia. (Sumber: <https://mathworld.wolfram.com/LaguerrePolynomial.html>)

$$\begin{aligned}
 S_m^{(0)}(x) &= 1 \\
 S_m^{(1)}(x) &= m + 1 - x \\
 S_m^{(2)}(x) &= \frac{(m+1)(m+2)}{2} - x(x+2) + \frac{1}{2}x^2
 \end{aligned}
 \tag{4.30}$$

Sedangkan derajat keortogonalan dari polinomial Sonine [Chapman and Cowling, 1970], diungkapkan oleh:

$$\int_0^\infty e^{-x} S_m^{(p)}(x) S_m^{(q)}(x) dx = \begin{cases} 0 & , \text{ jika } p \neq q \\ \Gamma \frac{(m+p+1)}{p!} & , \text{ jika } p = q \end{cases}
 \tag{4.31}$$

Rangkuman penyelesaian Persamaan modifikasi Boltzmann pada tahap Navier-Stokes ini dapat dirangkumkan dalam tabel 4.1 berikut:

Tabel 4.1: Tahapan Navier-Stokes penyelesaian Persamaan Boltzmann.

Fungsi	Tinjauan
Fungsi tensor gangguan molekul i	Fluks termal
Fungsi vektor jumlah molekul i	Fluks tekanan
Fungsi skalar tumbukan reaktif molekul i	Fluks tumbukan reaktif

Pada Table 4.1 ini masih tergambar besaran fisika khususnya pada tinjauan fluks tekanan, sedangkan fluks termal dan tinjauan fluks tumbukan reaktif molekul dengan ditandai kembali besaran kimia yaitu dengan munculnya koreksi terhadap tetapan kecepatan tumbukan reaktif $k_r^{(1)}$.

5

Proses Transport Energi Kinetik

BAGI SISTEM CAMPURAN bereaksi dua komponen, maka proses-proses transport yang penting adalah transport energi kinetik, transport momentum dan transport reaktif kimia.

5.1 Penentuan fluks termal (\mathbf{q})

Dengan menggunakan notasi dipersingkat bagi integral terhadap kecepatan \mathbf{v}_i , maka ungkapan bagi fluks termal adalah:

$$\mathbf{q} = \frac{1}{2}m_A \langle V_A^2 \mathbf{V}_A f_A \rangle_A + \frac{1}{2}m_B \langle V_B^2 \mathbf{V}_B f_B \rangle_B \quad (5.1)$$

Pada tahap pendekatan Navier-Stokes ini, bentuk fungsi distribusi kecepatan adalah melalui ungkapan

$$f_i = f_i^{(0)} + f_i^{(1)} \quad (5.2)$$

Sehingga fluks termal pada dasarnya memiliki dua sumbangan, yaitu

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}^{(0)} + \mathbf{q}^{(1)} \quad (5.3)$$

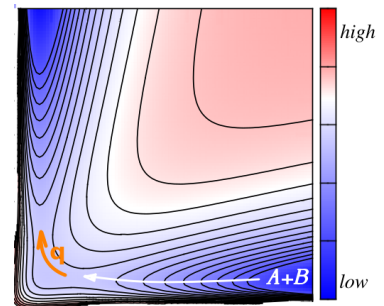
atau:

$$\mathbf{q} = \frac{1}{2}m_A \left[\langle V_A^2 \mathbf{V}_A f_A^{(0)} \rangle_A + \langle V_A^2 \mathbf{V}_A f_A^{(1)} \rangle_A \right] + \frac{1}{2}m_B \left[\langle V_B^2 \mathbf{V}_B f_B^{(0)} \rangle_B + \langle V_B^2 \mathbf{V}_B f_B^{(1)} \rangle_B \right] \quad (5.4)$$

Karena integralnya ganjil terhadap \mathbf{V}_i , maka didapat

$$\mathbf{q}^{(0)} = 0 \quad (5.5)$$

Sedangkan integral yang tidak nol akan menghasilkan:



Gambar 5.1: Model tumbukan reaktif pada posisi titik pelana.

$$\mathbf{q}^{(1)} = \frac{1}{6} m_A \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{3/2} \left\langle f_A^{(0)} \left(W_A^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{W}_A \cdot \mathbf{W}_A \mathcal{A} \left(W_A^2 \right) \right\rangle_A \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{6} m_B \left(\frac{2kT}{m_B} \right)^{3/2} \left\langle f_B^{(0)} \left(W_B^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{W}_B \cdot \mathbf{W}_B \mathcal{A} \left(W_B^2 \right) \right\rangle_B \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.6)$$

Dengan menggunakan persamaan integral bagi $\mathcal{A} \left(W_i^2 \right) \mathbf{W}_i$, didapat:

$$\mathbf{q}^{(1)} = -\frac{1}{3} kT \left[\left\langle \mathcal{A} \left(W_A^2 \right) \mathbf{W}_A \cdot I_{AA} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right\rangle_A + \left\langle \mathcal{A} \left(W_A^2 \right) \mathbf{W}_A \cdot I_{AB} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right\rangle_A + \left\langle \mathcal{A} \left(W_B^2 \right) \mathbf{W}_B \cdot I_{BB} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right\rangle_B + \left\langle \mathcal{A} \left(W_B^2 \right) \mathbf{W}_B \cdot I_{BA} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right\rangle_B \right] \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.7)$$

5.1.1 Penentuan koefisien transport termal (λ)

Selanjutnya diungkapkan suatu koefisien transport termal berupa λ , sebagai ungkapan koefisien hantaran termal, dari bagian persamaan 5.7, yaitu:

$$\lambda = \frac{1}{3} k \left[\left\langle \mathcal{A} \left(W_A^2 \right) \mathbf{W}_A \cdot I_{AA} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right\rangle_A + \left\langle \mathcal{A} \left(W_A^2 \right) \mathbf{W}_A \cdot I_{AB} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right\rangle_A + \left\langle \mathcal{A} \left(W_B^2 \right) \mathbf{W}_B \cdot I_{BB} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right\rangle_B + \left\langle \mathcal{A} \left(W_B^2 \right) \mathbf{W}_B \cdot I_{BA} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right\rangle_B \right] \quad (5.8)$$

Sehingga didapat:

$$\mathbf{q}^{(1)} = -\lambda T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.9)$$

Untuk mendapatkan harga λ di atas, maka diperlukan ungkapan bagi fungsi $\mathcal{A} \left(W_i^2 \right) \mathbf{W}_i$, yaitu dengan menentukan fungsi vektor \mathbf{A}_i .

Penentuan fungsi vektor \mathbf{A}_i adalah dengan menyamakan faktor pengali $\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \right)$ pada persamaan 4.12 terhadap persamaan Boltzmann 4.11, sehingga didapat:

$$\begin{aligned} I_{AA} \left(\mathbf{A} \right) + I_{AB} \left(\mathbf{A} \right) &= -\mathbf{K}_A \\ I_{BB} \left(\mathbf{A} \right) + I_{BA} \left(\mathbf{A} \right) &= -\mathbf{K}_B \end{aligned} \quad (5.10)$$

Dari ruas kanan persamaan 5.11 ini, dapat diungkapkan dalam bentuk polinomial Sonine, yaitu:

$$\begin{aligned}\mathbf{K}_A &= \left(\frac{2kT}{m_A}\right)^{1/2} S_{3/2}^{(1)}(W_A^2) f_A^{(0)} \mathbf{W}_A \\ \mathbf{K}_B &= \left(\frac{2kT}{m_B}\right)^{1/2} S_{3/2}^{(1)}(W_B^2) f_B^{(0)} \mathbf{W}_B\end{aligned}\quad (5.11)$$

Dengan sifat ketensorannya adalah:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_A &= \mathcal{A}(W_A^2) \mathbf{W}_A \\ \mathbf{A}_B &= \mathcal{A}(W_B^2) \mathbf{W}_B\end{aligned}\quad (5.12)$$

Dimana $\mathcal{A}(W_i^2)$ dapat diungkapkan sebagai deret polinomial Sonine sejenis, yaitu:

$$\mathcal{A}(W_i^2) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{ni} S_{3/2}^{(n)}(W_i^2) \quad (5.13)$$

Sehingga persamaan bagi $\mathcal{A}(W_i^2)$ sekarang menjadi:

$$\begin{aligned}I_{ii} \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_{ni} S_{3/2}^{(n)}(W^2) \mathbf{W} \right) + I_{ij} \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_{nj} S_{3/2}^{(n)}(W^2) \mathbf{W} \right) \\ = - \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{1/2} S_{3/2}^{(1)}(W^2) f_i^{(0)} \mathbf{W}_i\end{aligned}\quad (5.14)$$

Berdasarkan syarat tambahan 3.40 yaitu:

$$\langle f_i^{(0)} \mathcal{A}(W_i^2) \mathbf{W}_i \mathbf{v}_i \rangle_i = 0 \quad (5.15)$$

Dimana pada persamaan 5.15 ini mengharuskan:

$$a_{0i} = 0 \quad (5.16)$$

Sehingga didapat ungkapan bagi $\mathcal{A}(W_i^2)$ bila hanya diambil koefisien pertama yang tidak nol yaitu a_{1i} .

Perolehan ini adalah dengan mengalikan persamaan 5.14 oleh $\mathcal{A}(W_i^2)$ dan mengintegrasikan terhadap kecepatan \mathbf{v}_i , didapat:

$$\begin{aligned}
& \left\langle \mathcal{A} \left(W_i^2 \right) \mathbf{w}_i \cdot I_{ii} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{w} \right) \right\rangle_i + \left\langle \mathcal{A} \left(W_i^2 \right) \mathbf{w}_i \cdot I_{ij} \left(\mathcal{A} \left(W^2 \right) \mathbf{w} \right) \right\rangle_i \\
&= - \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{1/2} \left\langle \mathcal{A} \left(W_i^2 \right) \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i S_{3/2}^{(n)} \left(W_i^2 \right) f_i^{(0)} \right\rangle_i \\
&= - \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle f_i^{(0)} W_i^2 S_{3/2}^{(n)} \left(W_i^2 \right) S_{3/2}^{(1)} \left(W_i^2 \right) \right\rangle_i \\
&= - \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{1/2} \frac{15}{4} n_i a_{1i} \\
&= - n_i \frac{15}{4} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{1/2} a_{1i}
\end{aligned} \tag{5.17}$$

Dengan demikian, untuk $i = A, B$, ungkapan bagi koefisien hantaran termal, λ pada persamaan 5.8 akan menjadi:

$$\lambda = \frac{1}{3} k \left(n_A \frac{15}{4} \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{1/2} a_{1A} + n_B \frac{15}{4} \left(\frac{2kT}{m_B} \right)^{1/2} a_{1B} \right) \tag{5.18}$$

Pada bagian ini muncul notasi a_{ni} sebagai koefisien fungsi vektor \mathbf{A} untuk orde ke n suatu molekul i .

5.1.2 Penentuan koefisien fungsi vektor termal (a_{ni})

Untuk mendapatkan harga koefisien a_{ni} pada $n = 1$, maka diperlukan ungkapan dari fungsi $\mathcal{A} \left(W_i^2 \right)$, yaitu setelah mendapatkan harga:

$$a_{1i} \neq 0 \tag{5.19}$$

Maka dari rumus polinomial Sonine pada persamaan 4.27 akan didapat:

$$a_{0i} = a_{2i} = a_{3i} = \dots = 0 \tag{5.20}$$

Sehingga ungkapan 5.13 menjadi:

$$\mathcal{A} \left(W_i^2 \right) = a_{1i} S_{3/2}^{(1)} \left(W_i^2 \right) \tag{5.21}$$

Dengan demikian persamaan Boltzmann 5.11 untuk molekul A menjadi:

$$\begin{aligned}
& a_{1A} \left[I_{AA} \left(S_{3/2}^{(1)} \left(W^2 \right) \mathbf{w} \right) + I_{AB} \left(S_{3/2}^{(1)} \left(W^2 \right) \mathbf{w} \right) \right] \\
&= - \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{1/2} S_{3/2}^{(1)} \left(W_A^2 \right) f_A^{(0)} \mathbf{w}_A
\end{aligned} \tag{5.22}$$

Demikian juga bagi molekul B , didapat:

$$\begin{aligned} a_{1B} & \left[I_{BB} \left(S_{3/2}^{(1)} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) + I_{BA} \left(S_{3/2}^{(1)} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right] \\ & = - \left(\frac{2kT}{m_B} \right)^{1/2} S_{3/2}^{(1)} \left(W_B^2 \right) f_B^{(0)} \mathbf{W}_B \end{aligned} \quad (5.23)$$

Melalui perkalian skalar dengan $S_{3/2}^{(1)} \left(W_i^2 \right) \mathbf{W}$ dan mengintegrasikan terhadap kecepatan \mathbf{v}_i , menghasilkan harga koefisien vektor berikut:

1. Integral vektor bagi fungsi kecepatan $f_i^{(0)}$, yaitu $\mathbf{C}_i^{(1)}$, sehingga pada kedua persamaan integral 5.22 dan 5.23 di atas, integral di bagian pembilang, berdasar sifat polinomial Sonine 4.30, maka akan berharga:

$$\mathbf{C}_i^{(1)} \equiv \left\langle f_i^{(0)} S_{3/2}^{(1)} \left(W_i^2 \right) \mathbf{W}_i \cdot \mathbf{W}_i S_{3/2}^{(1)} \left(W_i^2 \right) \right\rangle_i = \frac{15}{4} n \quad (5.24)$$

2. Integral vektor bagi fungsi kecepatan $W_i^{(0)}$, yaitu $\mathbf{E}_{ij}^{(1)}$, sehingga pada bagian penyebut akan ditulis dalam bentuk ekspresi umum, akan didapat:

$$\mathbf{E}_{ij}^{(1)} = \left\langle S_{3/2}^{(1)} \left(W_i^2 \right) \mathbf{W}_i \cdot I_{ij} \left(S_{3/2}^{(1)} \left(W^2 \right) \mathbf{W} \right) \right\rangle_i \quad (5.25)$$

Sehingga dari kedua persamaan di atas, didapat ungkapan baru bagi kedua persamaan 5.22 dan 5.23 menjadi:

$$\begin{aligned} a_{1A} & = - \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{1/2} \frac{\mathbf{C}_A^{(1)}}{\mathbf{E}_A^{(1)} + \mathbf{E}_{AB}^{(1)}} \\ a_{1B} & = - \left(\frac{2kT}{m_B} \right)^{1/2} \frac{\mathbf{C}_B^{(1)}}{\mathbf{E}_B^{(1)} + \mathbf{E}_{BA}^{(1)}} \end{aligned} \quad (5.26)$$

5.2 Integral tensor tumbukan molekul

Integral tensor bagi tumbukan molekul tahap Navier-Stokes yang dinotasikan dengan ungkapan $\mathbf{I}_{11,i}^{(2)}$ adalah integral tensor yang penting dalam penentuan koefisien fungsi tensor termal a_{ni} . Maka berdasar sifat polinomial Sonine 4.19, maka akan didapat hubungan antara Integral vektor bagi fungsi kecepatan $\mathbf{E}_{ij}^{(1)}$ dengan integral tensor $\mathbf{I}_{11,i}^{(2)}$ yaitu:

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_i^{(1)} + \mathbf{E}_{ij}^{(1)} &= n^2 \left[S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i, S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \right]_{ij} + n^2 \left[S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i, S_{3/2}^{(1)}(W_j^2) \mathbf{W}_j \right]_{ij} \\
&= n^2 \left(\left[S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i, S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \right]_{ij} + \left[S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i, S_{3/2}^{(1)}(W_j^2) \mathbf{W}_j \right]_{ij} \right) \\
&= n^2 \mathbf{I}_{11,i}^{(2)}
\end{aligned} \tag{5.27}$$

Pada persamaan 5.27 ini muncul notasi bagi Integral tensor bagi tumbukan molekul tahap Navier-Stokes yaitu $\mathbf{I}_{11,i}^{(2)}$. Sehingga didapat bahwa:

$$\mathbf{I}_{11,i}^{(2)} = \left[S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i, S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \right]_{ij} + \left[S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i, S_{3/2}^{(1)}(W_j^2) \mathbf{W}_j \right]_{ij} \tag{5.28}$$

Nilai-nilai dari notasi ruas kiri integral tensor $\mathbf{I}_{11,i}^{(2)}$ pada persamaan 5.28 ini harus dievaluasi harga-harganya.

5.2.1 Evaluasi nilai $\left\langle S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \cdot I_{ij} \left(S_{3/2}^{(1)}(W^2) \mathbf{W} \right) \right\rangle_{ij}$

Ekspresi umum dari notasi di atas diungkapkan oleh: $\left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{W}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \right]_{ij}$ akan diselesaikan melalui azas simetrisasi dari sifat 'kernel' simetrinya, integral tersebut dapat ditulis dalam bentuk sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
&\left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{W}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \right]_{ij} \\
&= \frac{1}{n_i n_j} \int S_{3/2}^{(q)}(W_i^2) \mathbf{W}_i f_i^{(0)} f_j^{(0)} \left(S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \right. \\
&\quad \left. - S_{3/2}^{(p)}(W_i'^2) \mathbf{W}_i' \right) g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j
\end{aligned} \tag{5.29}$$

Maka sifat polinomial Sinone yang diikuti adalah:

$$\begin{aligned}
S_{3/2}^{(p)}(x) &= \left(\frac{S}{s} \right)^{m+1} \exp(-Sx) \\
S_{3/2}^{(q)}(x) &= \left(\frac{T}{t} \right)^{m+1} \exp(-Tx)
\end{aligned} \tag{5.30}$$



Gambar 5.2: Thomas George Cowling, seorang matematikawan dan astronomer dari Inggris. (Sumber: <http://www.phys-astro.sonoma.edu/BruceMedalists/Cowling/index.html>)

Dari metode Chapman dan Cowling maka didapat:

$$\begin{aligned} & \left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{w}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \right]_{ij} \\ &= \left(\frac{ST}{st} \right)^{5/2} \pi^{-3} \int \left(\mathcal{K}_{ii}(0) - \mathcal{K}_{ii}(\theta) \right) g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega dg \end{aligned} \quad (5.31)$$

Dimana pada bagian ini muncul harga-harga $\mathcal{K}_{ii}(0)$ sebagai integral vektor sudut 0 antar molekul dan $\mathcal{K}_{ii}(\theta)$ sebagai integral vektor sudut θ antar molekul, dengan ungkapan:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{ii}(0) &= \left(\frac{ST}{st} \right)^{-5/3} \pi^{3/2} e^{-g^2} \sum_{p,q,r} A_{pqr}(s)^p (t)^q \mathbf{g}^{2r} \\ \mathcal{K}_{ii}(\theta) &= \left(\frac{ST}{st} \right)^{-5/3} \pi^{3/2} e^{-g^2} \sum_{p,q,r,l} A'_{pqr}(s)^p (t)^q \mathbf{g}^{2r} \cos^l \theta \end{aligned} \quad (5.32)$$

Sehingga didapat:

$$\left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{w}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \right]_{ij} = 8 \sum_{r,l} A'_{pqr} \Omega_{ij}^{(r,l)} \quad (5.33)$$

Sehingga didapat integral penampang transportnya yaitu:

$$\Omega_{ij}^{lr} = \pi^{1/2} \int \int \exp(-g^2) g^{2r+2} (1 - \cos^l \theta) g_{ij} b db dg \quad (5.34)$$

Akhirnya didapat:

$$\begin{aligned} & \left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{w}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \right]_{ij} \\ &= \frac{8m_j}{M^3} \left(\frac{5}{4} (6m_i^2 - 5m_j^2) \Omega_{ij}^{(1,1)} - 5m_j^2 \Omega_{ij}^{(1,2)} + m_j^2 \Omega_{ij}^{(1,3)} \right. \\ & \quad \left. + 2m_i m_j \Omega_{ij}^{(2,2)} \right) \end{aligned} \quad (5.35)$$

5.2.2 Evaluasi nilai $\left\langle S_{3/2}^{(1)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \cdot I_{ij} \left(S_{3/2}^{(1)}(W^2) \mathbf{w} \right) \right\rangle_{ij}$

Ekspresi umum dari notasi di atas diungkapkan oleh: $\left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{w}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_j^2) \mathbf{w}_j \right]_{ij}$

akan diselesaikan melalui azas simetrisasi dari sifat 'kernel' simetrinya, integral tersebut dapat ditulis dalam bentuk sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
& \left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{w}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_j^2) \mathbf{w}_j \right]_{ij} \\
&= \frac{1}{n_i n_j} \int S_{3/2}^{(q)}(W_j^2) \mathbf{w}_j f_i^{(0)} f_j^{(0)} \left(S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \right. \\
&\quad \left. - S_{3/2}^{(p)}(W_i'^2) \mathbf{w}_i' \right) g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j
\end{aligned} \quad (5.36)$$

Maka sifat polinomial Sinone yang diikuti adalah:

$$\begin{aligned}
S_{3/2}^{(p)}(x) &= \left(\frac{S}{s} \right)^{m+1} \exp(-Sx) \\
S_{3/2}^{(q)}(x) &= \left(\frac{T}{t} \right)^{m+1} \exp(-Tx)
\end{aligned} \quad (5.37)$$

Dari metode Chapman dan Cowling maka didapat:

$$\begin{aligned}
& \left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{w}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_j^2) \mathbf{w}_j \right]_{ij} \\
&= \left(\frac{ST}{st} \right)^{5/2} \pi^{-3} \int \left(\mathcal{K}_{ij}(0) - \mathcal{K}_{ij}(\theta) \right) g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega dg
\end{aligned} \quad (5.38)$$

Dimana pada bagian ini muncul harga-harga $\mathcal{K}_{ii}(0)$ sebagai integral vektor sudut 0 antar molekul dan $\mathcal{K}_{ii}(\theta)$ sebagai integral vektor sudut θ antar molekul, dengan ungkapan:

$$\begin{aligned}
\mathcal{K}_{ij}(0) &= \left(\frac{ST}{st} \right)^{-5/3} \left(\frac{m_i m_j}{M^2} \right)^{-1/2} \pi^{3/2} e^{-g^2} \\
&\quad \times \sum_{p,q,r} A_{pqr} \left(\frac{m_j}{M} s \right)^p \left(\frac{m_i}{M} t \right)^q g^{2r} \\
\mathcal{K}_{ij}(\theta) &= \left(\frac{ST}{st} \right)^{-5/3} \left(\frac{m_i m_j}{M^2} \right)^{-1/2} \pi^{3/2} e^{-g^2} \\
&\quad \times \sum_{p,q,r,l} A'_{pqr,l} \left(\frac{m_j}{M} s \right)^p \left(\frac{m_i}{M} t \right)^q g^{2r} \cos^l \theta
\end{aligned} \quad (5.39)$$

Sehingga didapat:

$$\begin{aligned}
& \left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{w}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_j^2) \mathbf{w}_j \right]_{ij} \\
&= 8 \left(\frac{m_j}{M} s \right)^{p+1/2} \left(\frac{m_i}{M} t \right)^{q+1/2} \sum_{r,l} A_{pqr,l} \Omega_{ij}^{(r,l)}
\end{aligned} \quad (5.40)$$

Sehingga didapat integral penampang transportnya yaitu:

$$\Omega_{ij}^{l,r} = \pi^{1/2} \int \int \exp(-g^2) g^{2r+2} (1 - \cos^l \theta) g_{ij} b db dg \quad (5.41)$$

Akhirnya didapat:

$$\begin{aligned} & \left[S_{3/2}^{(p)}(W_i^2) \mathbf{W}_i, S_{3/2}^{(q)}(W_j^2) \mathbf{W}_j \right]_{ij} \\ &= -8 \frac{(m_i m_j)^{3/2}}{M^3} \left(\frac{55}{4} \Omega_{ij}^{(1,1)} - 5 \Omega_{ij}^{(1,2)} + \Omega_{ij}^{(1,3)} + 2 \Omega_{ij}^{(2,2)} \right) \end{aligned} \quad (5.42)$$

Dari kedua evaluasi ini integral tensor di atas maka akan menentukan harga fluks termalnya.

5.3 Harga Fluks Termal

Sehingga dari persamaan 5.28 di atas menghasilkan hubungan antara koefisien fungsi tensor termal a_{ni} dengan intergal tensor $\mathbf{I}_{11,i}^{(2)}$, dengan ungkapan:

$$\begin{aligned} a_{1i} &= \frac{-\left(\frac{2kT}{m_i}\right)^{1/2} \left(\frac{15}{4}n\right)}{n^2 \mathbf{I}_{11,i}^{(2)}} \\ &= -\left(\frac{2kT}{m_i}\right)^{1/2} \frac{15}{4n \mathbf{I}_{11,i}^{(2)}} \end{aligned} \quad (5.43)$$

Dan dari persamaan 5.43 ini, maka persamaan koefisien hantaran termal pada persamaan 5.18 menjadi:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{3}k \left[n_A \frac{15}{4} \left(\frac{2kT}{m_A}\right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m_A}\right)^{1/2} \frac{15}{4n \mathbf{I}_{11,A}^{(2)}} \right. \\ & \quad \left. + n_B \frac{15}{4} \left(\frac{2kT}{m_B}\right)^{1/2} \left(\frac{2kT}{m_B}\right)^{1/2} \frac{15}{4n \mathbf{I}_{11,B}^{(2)}} \right] \end{aligned} \quad (5.44)$$

Atau dapat diungkapkan untuk koefisien transport termal (λ) adalah:

$$\lambda = \frac{75k^2T}{8n} \left(\frac{n_A}{m_A \mathbf{I}_{11,A}^{(2)}} + \frac{n_B}{m_B \mathbf{I}_{11,B}^{(2)}} \right) \quad (5.45)$$

Dari persamaan 5.45 ini, maka fluks termal 5.9 menjadi:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}^{(1)} &= -\frac{75k^2T}{8n} \left(\frac{n_A}{m_A I_{11,A}^{(2)}} + \frac{n_B}{m_B I_{11,B}^{(2)}} \right) \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \\ &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (5.46)$$

Sehingga secara umum fluks termal menjadi:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{q}^{(0)} + \mathbf{q}^{(1)} \\ &= 0 - \lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \\ &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (5.47)$$

Persamaan fluks termal 5.46 ini mengandung arti fisik bahwa terdapat aliran termal dari temperatur tinggi ke temperatur rendah, dan mengandung koefisien hantaran panas yang belum dipengaruhi oleh munculnya tumbukan reaktif.

6

Proses Transport Momentum

BAGI SISTEM CAMPURAN bereaksi dua komponen, maka proses-proses transport yang penting adalah transport energi kinetik, transport momentum dan transport reaktif kimia.

6.1 Penentuan Transport Momentum

6.1.1 Fluks tekanan tensor

Dalam suatu aliran, yang berlangsung secara laminar, akan terdapat perbedaan momentum laju atau terjadi aliran momentum dari lapisan yang lebih cepat ke arah lapisan yang lebih lambat. Secara fisik perwujudan fluks momentum ini adalah sebagai tensor tekanan (*pressure tensor*), yang definisinya adalah rata-rata momentum yang dibawa oleh aliran, dan diungkapkan sebagai:

$$\mathbf{P} = m_A \langle \mathbf{V}_A \mathbf{V}_A f_A \rangle_A + m_B \langle \mathbf{V}_B \mathbf{V}_B f_B \rangle_B \quad (6.1)$$

Pada pendekatan Navier-Stokes ini, bentuk fungsi distribusi kecepatan adalah dengan ungkapan:

$$f_i = f_i^{(0)} + f_i^{(1)} \quad (6.2)$$

Sehingga tensor tekanan memiliki dua sumbangan, yaitu:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} \quad (6.3)$$

atau:

$$\mathbf{P} = m_A \left[\langle \mathbf{V}_A \mathbf{V}_A f_A^{(0)} \rangle_A + \langle \mathbf{V}_A \mathbf{V}_A f_A^{(1)} \rangle_A \right] + m_B \left[\langle \mathbf{V}_B \mathbf{V}_B f_B^{(0)} \rangle_B + \langle \mathbf{V}_B \mathbf{V}_B f_B^{(1)} \rangle_B \right] \quad (6.4)$$

Dari persamaan 6.4 ini, $\mathbf{P}^{(0)}$ adalah sumbangan pertama yang merupakan distribusi kesetimbangan, yaitu:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^{(0)} &= \frac{1}{3}m_A \langle V_A^2 f_A^{(0)} \rangle_A \mathbf{U} + \frac{1}{3}m_B \langle V_B^2 f_B^{(0)} \rangle_B \\ &= nkT\mathbf{U}\end{aligned}\quad (6.5)$$

Sedangkan sumbangan kedua adalah dari efek gangguan, yaitu:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^{(0)} &= -\frac{2}{5}kT \left[\langle f_A^{(0)} \mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A : \mathbf{B}_A \rangle_A + \langle f_B^{(0)} \mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B : \mathbf{B}_B \rangle_B \right] \mathbf{S} \\ &= -2\eta\mathbf{S}\end{aligned}\quad (6.6)$$

dimana \mathbf{S} adalah kecepatan tensor geser (*rate of shear tensor*), yang merupakan operator tensor yang penting, dan diungkapkan oleh:

$$\mathbf{S} \equiv \overset{0}{\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}} \mathbf{u} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right] - \frac{1}{3} \mathbf{U} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} \quad (6.7)$$

6.2 Kecepatan tensor geser (\mathbf{S})

Sedangkan η yang merupakan koefisien viskositas geser (*coefficient of shear viscosity*), diungkapkan sebagai:

$$\eta = \frac{1}{5}kT \left[\langle f_A^{(0)} \mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A : \mathbf{B}_A \rangle_A + \langle f_B^{(0)} \mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B : \mathbf{B}_B \rangle_B \right] \quad (6.8)$$

Dengan menggunakan persamaan integral bagi $\mathcal{B} (W_i^2) \mathbf{W}_i \overset{\circ}{\mathbf{W}}_i$, maka ungkapan bagi tensor tekanan adalah:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^{(0)} &= -\frac{2}{5}kT \left[\langle \mathcal{B} (W_A^2) \mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A : I_{AA} \left(\mathcal{B} (W^2) \overset{\circ}{\mathbf{W}} \mathbf{W} \right) \rangle_A \right. \\ &\quad + \langle \mathcal{B} (W_A^2) \mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A : I_{AB} \left(\mathcal{B} (W^2) \overset{\circ}{\mathbf{W}} \mathbf{W} \right) \rangle_A \\ &\quad + \langle \mathcal{B} (W_B^2) \mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B : I_{BB} \left(\mathcal{B} (W^2) \overset{\circ}{\mathbf{W}} \mathbf{W} \right) \rangle_B \\ &\quad \left. + \langle \mathcal{B} (W_B^2) \mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B : I_{BA} \left(\mathcal{B} (W^2) \overset{\circ}{\mathbf{W}} \mathbf{W} \right) \rangle_B \right] \mathbf{S}\end{aligned}\quad (6.9)$$

6.2.1 Koefisien viskositas geser (η)

Selanjutnya diungkapkan suatu koefisien viskositas geser (η), menjadi:

$$\begin{aligned}
 \eta = -\frac{1}{10}kT & \left[\left\langle \mathcal{B} (W_A^2) \mathbf{w}_A \overset{\circ}{\mathbf{w}}_A : I_{AA} \left(\mathcal{B} (W^2) \overset{\circ}{\mathbf{w}} \overset{\circ}{\mathbf{w}} \right) \right\rangle_A \right. \\
 & + \left\langle \mathcal{B} (W_A^2) \mathbf{w}_A \overset{\circ}{\mathbf{w}}_A : I_{AB} \left(\mathcal{B} (W^2) \overset{\circ}{\mathbf{w}} \overset{\circ}{\mathbf{w}} \right) \right\rangle_A \\
 & + \left\langle \mathcal{B} (W_B^2) \mathbf{w}_B \overset{\circ}{\mathbf{w}}_B : I_{BB} \left(\mathcal{B} (W^2) \overset{\circ}{\mathbf{w}} \overset{\circ}{\mathbf{w}} \right) \right\rangle_B \\
 & \left. + \left\langle \mathcal{B} (W_B^2) \mathbf{w}_B \overset{\circ}{\mathbf{w}}_B : I_{BA} \left(\mathcal{B} (W^2) \overset{\circ}{\mathbf{w}} \overset{\circ}{\mathbf{w}} \right) \right\rangle_B \right] \quad (6.10)
 \end{aligned}$$

Sehingga didapat:

$$\mathbf{P}^{(1)} = -2\eta\mathbf{S} \quad (6.11)$$

Untuk mendapatkan harga η di atas, juga diperlukan ungkapan bagi fungsi $\mathcal{B} (W_i^2) \mathbf{w}_i \overset{\circ}{\mathbf{w}}_i$, dengan terlebih dahulu menentukan fungsi tensor \mathbf{B}_i . Penentuan fungsi tensor \mathbf{B}_i adalah dengan menyamakan faktor pengali $\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right)$ pada persamaan 4.15 terhadap persamaan 4.11, didapat:

$$\begin{aligned}
 I_{AA}(\mathbf{B}) + I_{AB}(\mathbf{B}) &= -\mathbf{L}_A \\
 I_{BB}(\mathbf{B}) + I_{BA}(\mathbf{B}) &= -\mathbf{L}_B
 \end{aligned} \quad (6.12)$$

Dari ruas kanan persamaan 6.12 ini, akan didapat bentuk tensor \mathbf{B}_i , yaitu:

$$\mathbf{B}_i = \mathcal{B} (W_i^2) \mathbf{w}_i \overset{\circ}{\mathbf{w}}_i \quad (6.13)$$

dimana $\mathcal{B} (W_i^2)$ dapat diungkapkan sebagai deret polinomial Sonine, yaitu:

$$\mathcal{B} (W_i^2) = \sum_{n=0}^{\infty} b_{ni} S_{5/2}^{(n)} (W_i^2) \quad (6.14)$$

Maka persamaan koefisien viskositas geser η pada persamaan 6.10 menjadi:

$$\begin{aligned}
 \eta = \frac{1}{5}kT \sum_{n=0}^{\infty} b_{nA} & \left[\left\langle f_A^{(0)} S_{5/2}^{(n)} (W_A^2) S_{5/2}^{(n)} (W_A^2) \mathbf{w}_A \overset{\circ}{\mathbf{w}}_A : \mathbf{w}_A \overset{\circ}{\mathbf{w}}_A \right\rangle_A \right] \\
 + \frac{1}{5}kT \sum_{n=0}^{\infty} b_{nB} & \left[\left\langle f_B^{(0)} S_{5/2}^{(n)} (W_B^2) S_{5/2}^{(n)} (W_B^2) \mathbf{w}_B \overset{\circ}{\mathbf{w}}_B : \mathbf{w}_B \overset{\circ}{\mathbf{w}}_B \right\rangle_B \right] \quad (6.15)
 \end{aligned}$$

dimana dalam integral ini akan menerapkan distribusi:

$$S_{5/2}^{(n)} (W_i^2) = 1 \quad (6.16)$$

Integral ini berharga nol untuk semua harga, yaitu:

$$n \neq 0 \quad (6.17)$$

Hal ini karena sifat ortogonal polinomial Sonine berlaku, Sehingga didapat:

$$\eta = \frac{1}{2}kT(n_A b_{0A} + n_B b_{0B}) \quad (6.18)$$

6.2.2 Koefisien tensor (b_{0i})

Untuk mendapatkan ungkapan bagi koefisien tensor b_{0i} , maka dimulai dari persamaan integral tensor sebagai berikut:

$$I_{ii}(\mathbf{B}) + I_{ij}(\mathbf{B}) = 2f_i^{(0)} S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \mathbf{W}_i \quad (6.19)$$

Sehingga dari persamaan 6.14 didapat:

$$\begin{aligned} I_{ii} \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_{ni} S_{5/2}^{(n)}(W^2) \mathbf{W} \mathbf{W} \right) + I_{ij} \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_{nj} S_{5/2}^{(n)}(W^2) \mathbf{W} \mathbf{W} \right) \\ = 2f_i^{(0)} S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \mathbf{W}_i \end{aligned} \quad (6.20)$$

Karena telah didapat bahwa harga yang berkesesuaian adalah

$$n = 0 \quad (6.21)$$

Maka bila dengan mengalikan secara skalar oleh $\mathbf{W}_i \mathbf{W}_i$ atau dan mengintegrasikan terhadap kecepatan \mathbf{v}_i , maka persamaan 6.20 menjadi:

$$\begin{aligned} b_{0A} = \frac{2 \left\langle f_A^{(0)} \mathbf{W}_A \mathbf{W}_A : \mathbf{W}_A \mathbf{W}_A \right\rangle_A}{\left\langle \mathbf{W}_A \mathbf{W}_A : I_{AA}(\mathbf{W} \mathbf{W}) \right\rangle_A + \left\langle \mathbf{W}_A \mathbf{W}_A : I_{AB}(\mathbf{W} \mathbf{W}) \right\rangle_A} \\ b_{0B} = \frac{2 \left\langle f_B^{(0)} \mathbf{W}_B \mathbf{W}_B : \mathbf{W}_B \mathbf{W}_B \right\rangle_B}{\left\langle \mathbf{W}_B \mathbf{W}_B : I_{BB}(\mathbf{W} \mathbf{W}) \right\rangle_B + \left\langle \mathbf{W}_B \mathbf{W}_B : I_{BA}(\mathbf{W} \mathbf{W}) \right\rangle_B} \end{aligned} \quad (6.22)$$

Pada persamaan 6.22 ini, integral di bagian pembilang, berdasarkan sifat polinomial Sonine 4.30, akan berharga:

$$\begin{aligned} \left\langle f_A^{(0)} \mathbf{W}_A \mathbf{W}_A : \mathbf{W}_A \mathbf{W}_A \right\rangle_A &= \frac{5}{2}n \\ \left\langle f_B^{(0)} \mathbf{W}_B \mathbf{W}_B : \mathbf{W}_B \mathbf{W}_B \right\rangle_B &= \frac{5}{2}n \end{aligned} \quad (6.23)$$

Sedangkan dibagian penyebut akan ditulis dalam bentuk ekspresi umum dan didapat:

$$b_{0A} = \frac{2\left(\frac{5}{2}n\right)}{n^2 \left[\mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A, \mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A \right]_{AB} + n^2 \left[\mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A, \mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B \right]_{AB}} \quad (6.24)$$

$$b_{0B} = \frac{2\left(\frac{5}{2}n\right)}{n^2 \left[\mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B, \mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B \right]_{BA} + n^2 \left[\mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B, \mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A \right]_{BA}}$$

atau didapat:

$$b_{0A} = \frac{5}{n \mathbf{I}_{00,A}^{(2)}} \quad (6.25)$$

$$b_{0B} = \frac{5}{n \mathbf{I}_{00,B}^{(2)}}$$

Pada bagian ini muncul nilai $\mathbf{I}_{00,i}^{(2)}$ sebagai nilai dari integral tensor bagi tumbukan molekul i untuk orde ke 0 pada tahap pendekatan Navier-Stokes. Harga $\mathbf{I}_{00,i}^{(2)}$ untuk masing-masing molekul adalah:

$$\mathbf{I}_{00,A}^{(2)} = \left[\mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A, \mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A \right]_{AB} + \left[\mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A, \mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B \right]_{AB} \quad (6.26)$$

$$\mathbf{I}_{00,B}^{(2)} = \left[\mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B, \mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B \right]_{BA} + \left[\mathbf{W}_B \overset{\circ}{\mathbf{W}}_B, \mathbf{W}_A \overset{\circ}{\mathbf{W}}_A \right]_{BA}$$

Ekspresi umum terhadap koefisien viskositas geser menghasilkan integral-integral, melalui evaluasi-evaluasi harga-harga pada bagian penyebut.

6.2.3 Evaluasi integral $\left\langle \mathbf{W}_i \mathbf{W}_i : \mathbf{I}_{ii} \left(\mathbf{W} \mathbf{W} \right) \right\rangle_i$

Ekspresi umum dari integral ini adalah: $\left[S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \overset{\circ}{\mathbf{W}}_i, S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \overset{\circ}{\mathbf{W}}_i \right]_{ij}$

Melalui azas simetrisasi, dan dari metode Chapman dan Cowling, maka integral ini dapat ditulis kembali dalam bentuk sebagai berikut:

$$\left[S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \overset{\circ}{\mathbf{W}}_i, S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{W}_i \overset{\circ}{\mathbf{W}}_i \right]_{ij} \quad (6.27)$$

$$= \left(\frac{ST}{st} \right)^{1/2} \pi^{-3} \int \left(\mathcal{L}_{ii}(0) - \mathcal{L}_{ii}(\theta) \right) g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{g}$$

Dimana pada bagian ini muncul harga-harga $\mathcal{L}_{ii}(0)$ sebagai integral tensor pada sudut 0 antar molekul dan $\mathcal{L}_{ii}(\theta)$ sebagai integral tensor sudut θ antar molekul, dengan ungkapan:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{ii}(0) &= \left(\frac{ST}{st}\right)^{-7/2} \pi^{3/2} e^{-g^2} \sum_{p,q,r} B_{pqr}(s)^p (t)^q \mathbf{g}^{2r} \\ \mathcal{L}_{ii}(\theta) &= \left(\frac{ST}{st}\right)^{-7/2} \pi^{3/2} e^{-g^2} \sum_{p,q,r,l} B'_{pqr,l}(s)^p (t)^q \mathbf{g}^{2r} \cos^l \theta\end{aligned}\quad (6.28)$$

Sehingga didapat:

$$\left[S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i, S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i \right]_{ij} = \frac{16}{3} \sum_{r,l} B_{pqr,l} \Omega_{ij}^{(l,r)} \quad (6.29)$$

Sehingga didapat integral penampang transportnya yaitu:

$$\Omega_{ij}^{l,r} = 2 \left(\frac{MkT}{2\pi m_i m_j} \right)^{1/2} \pi \int \int \exp(-g^2) g^{2r+3} (1 - \cos^l \theta) g_{ij} b db dg \quad (6.30)$$

Akhirnya didapat:

$$\begin{aligned}\left[S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i, S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i \right]_{ij} \\ = \left[\mathbf{w}_i \mathbf{w}_i, \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i \right]_{ij} \\ = \frac{16m_j}{3M^2} \left[5m_i \Omega_{ij}^{(1,1)} + \frac{3}{2} m_j \Omega_{ij}^{(2,2)} \right]\end{aligned}\quad (6.31)$$

6.2.4 Evaluasi integral $\left\langle \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i : I_{ij}(\mathbf{w}\mathbf{w}) \right\rangle_i$

Ekspresi umum dari integral ini adalah: $\left[S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i, S_{5/2}^{(n)}(W_j^2) \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j \right]_{ij}$

Melalui azas simetrisasi, dan dari metode Chapman dan Cowling, maka integral ini dapat ditulis kembali dalam bentuk sebagai berikut:

$$\begin{aligned}\left[S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i, S_{5/2}^{(n)}(W_j^2) \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j \right]_{ij} \\ = \left(\frac{ST}{st}\right)^{1/2} \pi^{-3} \int \left(\mathcal{L}_{ij}(0) - \mathcal{L}_{ij}(\theta) \right) g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega dg\end{aligned}\quad (6.32)$$

Dimana pada bagian ini muncul harga-harga $\mathcal{L}_{ij}(0)$ sebagai integral tensor pada sudut 0 antar molekul dan $\mathcal{L}_{ij}(\theta)$ sebagai integral tensor sudut θ antar molekul, dengan ungkapan:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{ij}(0) &= \frac{2}{3} \left(\frac{ST}{st}\right)^{-7/2} \left(\frac{m_i m_j}{M^2}\right)^{1/2} \pi^{3/2} e^{-g^2} \sum_{p,q,r} B_{pqr} \left(\frac{m_j}{M} s\right)^p \left(\frac{m_i}{M} t\right)^q g^{2r} \\ \mathcal{L}_{ij}(\theta) &= \frac{2}{3} \left(\frac{ST}{st}\right)^{-7/2} \left(\frac{m_i m_j}{M^2}\right)^{1/2} \pi^{3/2} e^{-g^2} \sum_{p,q,r} B_{pqr} \left(\frac{m_j}{M} s\right)^p \left(\frac{m_i}{M} t\right)^q g^{2r} \cos^l \theta \end{aligned} \quad (6.33)$$

Sehingga didapat:

$$\left[S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i, S_{5/2}^{(n)}(W_j^2) \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j \right]_{ij} = \frac{16}{3} \left(\frac{m_j}{M}\right)^{p+1} \left(\frac{m_i}{M}\right)^{q+1} \sum_{r,l} B_{pqr} \Omega_{ij}^{(l,r)} \quad (6.34)$$

Sehingga didapat integral penampang transportnya yaitu:

$$\Omega_{ij}^{l,r} = 2 \left(\frac{MkT}{2\pi m_i m_j}\right)^{1/2} \pi \int \int \exp(-g^2) g^{2r+3} (1 - \cos^l \theta) g_{ij} b db dg \quad (6.35)$$

Akhirnya didapat:

$$\begin{aligned} &\left[S_{5/2}^{(n)}(W_i^2) \mathbf{w}_i \mathbf{w}_i, S_{5/2}^{(n)}(W_j^2) \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j \right]_{ij} \\ &= \left[\mathbf{w}_i \mathbf{w}_i, \mathbf{w}_j \mathbf{w}_j \right]_{ij} \\ &= \frac{16m_i m_j}{3M^2} \left[5\Omega_{ij}^{(1,1)} + \frac{3}{2}\Omega_{ij}^{(2,2)} \right] \end{aligned} \quad (6.36)$$

6.3 Tensor tekanan umum (P)

Tekanan tensor secara umum didapat setelah penurunan rumus-rumus di atas, Dari persamaan 6.25 di atas, maka persamaan koefisien viskositas geser η pada persamaan 6.15 menjadi:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{1}{5}kT \left(\frac{25n_A}{2\mathbf{I}_{00,A}^{(2)}} + \frac{25n_B}{2\mathbf{I}_{00,B}^{(2)}} \right) \\ &= \frac{5kT}{2n} \left(\frac{n_A}{\mathbf{I}_{00,A}^{(2)}} + \frac{n_B}{\mathbf{I}_{00,B}^{(2)}} \right)\end{aligned}\quad (6.37)$$

Dari persamaan 6.37 ini, maka persamaan tensor tekanan $\mathbf{P}^{(1)}$ pada persamaan 6.11 menjadi:

$$\mathbf{P}^{(1)} = -\frac{5kT}{n} \left(\frac{n_A}{\mathbf{I}_{00,A}^{(2)}} + \frac{n_B}{\mathbf{I}_{00,B}^{(2)}} \right) \mathbf{S} \quad (6.38)$$

Sehingga secara umum didapat tensor tekanan \mathbf{P} , didapat:

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} \\ &= nkT\mathbf{U} - \frac{5kT}{2n} \left(\frac{n_A}{\mathbf{I}_{00,A}^{(2)}} + \frac{n_B}{\mathbf{I}_{00,B}^{(2)}} \right) \mathbf{S} \\ &= nkT\mathbf{U} - 2\eta\mathbf{S}\end{aligned}\quad (6.39)$$

7

Proses Transport Reaktif Kimia

BAGI SISTEM CAMPURAN bereaksi dua komponen, maka proses-proses transport yang penting adalah transport energi kinetik, transport momentum dan transport reaktif kimia.

7.1 Penentuan Transport Reaktif Kimia

7.1.1 Tetapan Laju Reaksi Umum

Tumbukan reaktif akan mengakibatkan adanya fluks reaktif kimia, yang secara fisik diungkapkan oleh tetapan laju reaksi kimia, sesuai persamaan 3.32, yaitu:

$$2n_A n_B k_r = \langle J_r(f_A, f_B) \rangle_A + \langle J_r(f_B, f_A) \rangle_B \quad (7.1)$$

Atau

$$k_r = \frac{1}{2n_A n_B} \langle J_r(f_A, f_B) \rangle_A + \frac{1}{2n_A n_B} \langle J_r(f_B, f_A) \rangle_B \quad (7.2)$$

Pada pendekatan Navier-Stokes ini, bentuk fungsi distribusi kecepatan untuk molekul i , dengan ungkapan:

$$f_i = f_i^{(0)} + f_i^{(1)} \quad (7.3)$$

Sehingga fluks reaktif kimia pada dasarnya memiliki dua sumbangan, yaitu:

$$k_r = k_r^{(0)} + k_r^{(1)} \quad (7.4)$$

Sehingga persamaan 7.2 menjadi:

$$k_r = \frac{1}{2n_A n_B} \left[\langle J_r(f_A^{(0)}, f_B^{(0)}) \rangle_A + \langle J_r(f_A^{(0)}, f_B^{(0)}) \rangle_B \right] + \frac{1}{2n_A n_B} \left[\langle J_r(f_A^{(1)}, f_B^{(0)}) \rangle_A + \langle J_r(f_A^{(0)}, f_B^{(1)}) \rangle_B \right] \quad (7.5)$$

Pada bagian persamaan 7.5 ini, mengandung notasi $k_r^{(0)}$ yang merupakan sumbangan pertama tetapan laju reaksi kimia pada keadaan kesetimbangan, yaitu:

$$k_r^{(0)} = \frac{1}{2n_A n_B} \left[\langle J_r (f_A^{(0)}, f_B^{(0)}) \rangle_A + \langle J_r (f_A^{(0)}, f_B^{(0)}) \rangle_B \right] \quad (7.6)$$

Sedangkan sumbangan kedua yaitu $k_r^{(1)}$ adalah koreksi terhadap tetapan laju reaksi kimia yang melibatkan fungsi gangguan pertama, $\Phi_1^{(0)}$, pada persamaan 4.19, yaitu:

$$\begin{aligned} \Phi_1^{(0)} &\sim -H_i \\ &= -\mathcal{H} (W_i^2) \end{aligned} \quad (7.7)$$

7.1.2 Tetapan Laju Reaksi Terkoreksi

Sehingga koreksi terhadap tetapan laju reaksi kimia, didapat:

$$\begin{aligned} k_r^{(1)} &= -\frac{1}{2n_A n_B} \left[\langle J_r (f_A^{(1)}, f_B^{(0)}) \rangle_A + \langle J_r (f_A^{(0)}, f_B^{(1)}) \rangle_B \right] \\ &= -\frac{1}{2n_A n_B} \left[\langle J_r (f_A^{(0)}, f_B^{(0)}) \mathcal{H} (W_A^2) \rangle_A \right. \\ &\quad \left. + \langle J_r (f_A^{(0)}, f_B^{(0)}) \mathcal{H} (W_B^2) \rangle_B \right] \end{aligned} \quad (7.8)$$

Dengan menggunakan persamaan integral bagi $\mathcal{H} (W_i^2)$, sesuai dengan sifat ketensoran 7.7, maka didapat tetapan laju reaksi koreksi:

$$\begin{aligned} k_r^{(1)} &= -\frac{1}{2n_A n_B} \left[\left\langle \mathcal{H} (W_A^2) I_{AA} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_A \right. \\ &\quad + \left\langle \mathcal{H} (W_A^2) I_{AB} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_A \\ &\quad + \left\langle \mathcal{H} (W_B^2) I_{BB} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_B \\ &\quad \left. + \left\langle \mathcal{H} (W_B^2) I_{BA} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_B \right] \end{aligned} \quad (7.9)$$

Pada bagian persamaan 7.9 ini akan dimunculkan suatu besaran baru yaitu koefisien transport reaktif.

7.2 Koefisien Transport Reaktif

Selanjutnya pada bagian persamaan 7.9 ini akan diungkapkan suatu besaran baru yaitu koefisien transport reaktif, τ , yaitu:

$$\begin{aligned} \tau = & \left\langle \mathcal{H} (W_A^2) I_{AA} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_A \\ & + \left\langle \mathcal{H} (W_A^2) I_{AB} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_A \\ & + \left\langle \mathcal{H} (W_B^2) I_{BB} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_B \\ & + \left\langle \mathcal{H} (W_B^2) I_{BA} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_B \end{aligned} \quad (7.10)$$

Sehingga didapat:

$$k_r^{(1)} = -\frac{1}{2n_A n_B} \tau \quad (7.11)$$

Agar koefisien transport reaktif, τ , ini dapat dihitung, maka diperlukan ungkapan bagi $\mathcal{H} (W_i^2)$, yaitu dengan menentukan fungsi skalar H_i .

7.2.1 Fungsi Skalar Tumbukan Reaktif

Penentuan fungsi skalar H_i adalah dengan menyamakan faktor pengali berupa bilangan 1, pada persamaan 4.17 terhadap persamaan 4.11, sehingga didapat:

$$\begin{aligned} I_{AA} (H) + I_{AB} (H) &= -Q_A \\ I_{BB} (H) + I_{BA} (H) &= -Q_B \end{aligned} \quad (7.12)$$

Untuk menyelesaikan persamaan 7.12 di atas, sebagai sebelumnya, $\mathcal{H} (W_i^2)$ akan diungkapkan sebagai deret polinomial Sonine, berikut:

$$\mathcal{H} (W_i^2) = \sum_{n=0}^{\infty} h_{ni} S_{1/2}^{(n)} (W_i^2) \quad (7.13)$$

Pemilihan jenis polinomial Sonine bagi uraian di atas, didasari atas bentuk ke-takhomogenan Q_i , yaitu persamaan 4.17 yang dimodifikasi:

$$\begin{aligned} Q_i = & \left(n_j k_r^{(0)} f_i^{(0)} - J_{r,i}^{(0)} \right) S_{1/2}^{(0)} (W_i^2) \\ & - \frac{2}{3} n_j x_i x_j S_{1/2}^{(1)} (W_i^2) \left(T \frac{d}{dT} k_r^{(0)} \right) f_i^{(0)} \end{aligned} \quad (7.14)$$

Bentuk ungkapan Q_i ini mengandung polinomial Sonine $S_{1/2}^{(n)}(W_i^2)$, dan menyatakan penguraian dalam polinomial yang sama bagi $\mathcal{H}(W_i^2)$.

7.2.2 Syarat Batas Tumbukan Reaktif

Sejalan dengan syarat-syarat yang harus dipenuhi fungsi koreksi $f_i^{(1)}$, maka bahwa $\mathcal{H}(W_i^2)$ harus memenuhi persyaratan-persyaratan berikut:

$$\begin{aligned} \langle f_i^{(1)} \rangle_i &= \langle f_i^{(1)} \mathcal{H}(W_i^2) \rangle_i = 0 \\ \langle m_i V_i f_i^{(1)} \rangle_i &= \langle m_i V_i f_i^{(1)} \mathcal{H}(W_i^2) \rangle_i = 0 \\ \langle \frac{1}{2} m_i V_i^2 f_i^{(1)} \rangle_i &= \langle \frac{1}{2} m_i V_i^2 f_i^{(1)} \mathcal{H}(W_i^2) \rangle_i = 0 \end{aligned} \quad (7.15)$$

Dari persamaan 7.15 ini terdapat 3 (tiga) syarat batas untuk terpenuhinya tumbukan reaktif, yaitu sebagai berikut:

1. Syarat batas Pertama persamaan 7.15 adalah sesuai dengan syarat persamaan 3.32. Untuk memenuhi syarat persamaan 7.15 juga harus ditulis kembali dalam bentuk:

$$\begin{aligned} \langle f_i^{(0)} S_{1/2}^{(0)}(W_i^2) \mathcal{H}(W_i^2) \rangle_i &= \sum_{n=0}^{\infty} h_{ni} \langle f_i^{(0)} S_{1/2}^{(0)}(W_i^2) S_{1/2}^{(n)}(W_i^2) \rangle_i \\ &= h_{ni} \langle f_i^{(0)} S_{1/2}^{(0)}(W_i^2) S_{1/2}^{(n)}(W_i^2) \rangle_i \\ &= 0 \end{aligned} \quad (7.16)$$

Sebagai akibat sifat ortogonal polinomial Sonine tersebut, maka suku-suku di ruas kanan baris pertama ungkapan di atas akan berharga nol bila orde kedua polinomnya berbeda. Sehingga yang tidak berharga nol hanyalah suku dengan nilai:

$$n = 0 \quad (7.17)$$

Hal ini memenuhi syarat seperti yang ditunjukkan pada persamaan 7.15. Dengan demikian persyaratan pada persamaan 7.14 akan terpenuhi hanya jika:

$$h_{0i} = 0 \quad (7.18)$$

2. Syarat batas kedua persamaan 7.15 adalah secara langsung terpenuhi, hal ini karena fungsi $\mathcal{H}(W_i^2)$ adalah suatu skalar, jadi persamaan integralnya adalah fungsi ganjil. Maka integral persamaan kedua 7.15 adalah nol, yaitu:

$$\begin{aligned} & \left\langle m_i V_i f_i^{(0)} S_{1/2}^{(0)} \left(W_i^2 \right) \mathcal{H} \left(W_i^2 \right) \right\rangle_i \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} h_{ni} \left\langle m_i V_i f_i^{(0)} S_{1/2}^{(0)} \left(W_i^2 \right) S_{1/2}^{(n)} \left(W_i^2 \right) \right\rangle_i \\ &= 0 \end{aligned} \quad (7.19)$$

3. Sedangkan syarat batas ketiga 7.15 dapat ditulis dalam bentuk:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{1}{2} m_i V_i^2 f_i^{(0)} S_{1/2}^{(0)} \left(W_i^2 \right) \mathcal{H} \left(W_i^2 \right) \right\rangle_i \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} h_{ni} \left\langle \frac{1}{2} m_i V_i^2 f_i^{(0)} S_{1/2}^{(0)} \left(W_i^2 \right) S_{1/2}^{(n)} \left(W_i^2 \right) \right\rangle_i \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} h_{ni} \left\langle \frac{1}{2} m_i V_i^2 f_i^{(0)} S_{1/2}^{(n)} \left(W_i^2 \right) \right\rangle_i \\ &= 0 \end{aligned} \quad (7.20)$$

Dengan melakukan modifikasi dan substitusi, yaitu:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_i V_i^2 &= W_i^2 \\ &= \frac{3}{2} kT - kT \left(\frac{3}{2} - W_i^2 \right) \\ &= \frac{3}{2} kT S_{1/2}^{(0)} \left(W_i^2 \right) - kT S_{1/2}^{(1)} \left(W_i^2 \right) \end{aligned} \quad (7.21)$$

Maka dari persamaan 7.21 ini, didapat:

$$0 = h_{1i} kT \left\langle f_i^{(0)} S_{1/2}^{(0)} \left(W_i^2 \right) S_{1/2}^{(1)} \left(W_i^2 \right) \right\rangle_i \quad (7.22)$$

Serupa dengan yang sebelumnya, karena harga integralnya tidak nol, maka syarat persamaan ketiga 7.15 akan terpenuhi hanya jika:

$$h_{1i} = 0 \quad (7.23)$$

Dengan harga nol dari kedua suku pertama pada uraian bagi $\mathcal{H} \left(W_i^2 \right)$, maka uraiannya akan dimulai dengan suku yang mengandung koefisien h_{2i} . Jika diambil suku dengan koefisien uraian pertama yang tidak nol saja, maka didapat:

$$\mathcal{H} \left(W_i^2 \right) = h_{2i} S_{1/2}^{(2)} \left(W_i^2 \right) \quad (7.24)$$

Dan didapat juga:

$$H_i = h_{2i} S_{1/2}^{(2)} \left(W_i^2 \right) \quad (7.25)$$

7.3 Operator Integral Kernel Simetrik (I_{ij})

7.3.1 Operasi oleh Intergral Simetrik

Sehingga persamaan bagi $\mathcal{H} (W_i^2)$ akan mempengaruhi persamaan 7.12 dan menjadi:

$$\begin{aligned} I_{AA} \left(h_{2A} S_{1/2}^{(2)} (W^2) \right) + I_{AB} \left(h_{2A} S_{1/2}^{(2)} (W^2) \right) &= -Q_A \\ I_{BB} \left(h_{2B} S_{1/2}^{(2)} (W^2) \right) + I_{BA} \left(h_{2B} S_{1/2}^{(2)} (W^2) \right) &= -Q_B \end{aligned} \quad (7.26)$$

Dengan mengalikan persamaan 7.26 oleh $\mathcal{H} (W_i^2)$ dan mengintegrasikan terhadap kecepatan v_i , didapat:

$$\begin{aligned} \left\langle \mathcal{H} (W_i^2) I_{ii} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_i + \left\langle \mathcal{H} (W_i^2) I_{ij} \left(\mathcal{H} (W^2) \right) \right\rangle_i \\ = \left\langle \mathcal{H} (W_i^2) Q_i \right\rangle_i \\ = h_{2i} \left\langle S_{1/2}^{(2)} (W_i^2) J_{r,i}^{(0)} \right\rangle_i \end{aligned} \quad (7.27)$$

7.3.2 Koefisien transport reaktif

Dari persamaan 7.27 ini, maka persamaan koefisien transport reaktif τ mengalami perubahan rumusan yaitu dengan terlibatnya integral tumbukan reaktif antara molekul A dengan molekul B, yaitu:

$$\tau = h_{2A} \left\langle S_{1/2}^{(2)} (W_A^2) J_{r,A}^{(0)} \right\rangle_A + h_{2B} \left\langle S_{1/2}^{(2)} (W_B^2) J_{r,B}^{(0)} \right\rangle_B \quad (7.28)$$

Berikutnya adalah menentukan harga $h_{2,i}$, yaitu persamaan 7.24 yang akan mengubah persamaan 7.26 sebagai persamaan tumbukan reaktif molekul A dan molekul B, yaitu:

$$\begin{aligned} h_{2A} \left[I_{AA} \left(S_{1/2}^{(2)} (W^2) \right) + I_{AB} \left(S_{1/2}^{(2)} (W^2) \right) \right] &= J_{r,A}^{(0)} \\ h_{2B} \left[I_{BB} \left(S_{1/2}^{(2)} (W^2) \right) + I_{BA} \left(S_{1/2}^{(2)} (W^2) \right) \right] &= J_{r,B}^{(0)} \end{aligned} \quad (7.29)$$

7.4 Koefisien Fungsi Skalar H_i untuk orde kedua

Melalui perkalian oleh $S_{1/2}^{(2)}(W_i^2)$ terhadap persamaan 7.29 ini, serta mengintegrasikan terhadap kecepatan \mathbf{v}_i , akan menghasilkan koefisien fungsi skalar H_i untuk orde kedua, yaitu:

$$\begin{aligned}
 h_{2A} &= \frac{\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_A^2) J_{r,A}^{(0)} \right\rangle_i}{\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_A^2) I_{AA} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_A + \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_A^2) I_{AB} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_A} \\
 h_{2B} &= \frac{\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_B^2) J_{r,B}^{(0)} \right\rangle_i}{\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_B^2) I_{BB} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_B + \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_B^2) I_{BA} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_B}
 \end{aligned}
 \tag{7.30}$$

Besaran-besaran pada bagian pembilang dan bagian penyebut dari persamaan 7.30 ini perlu dilakukan evaluasi-evaluasi untuk menentukan harga-harganya, dan terdapat tiga integral yang harus diselesaikan, yaitu:

7.4.1 Evaluasi harga $\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) J_{r,i}^{(0)} \right\rangle_i$

Integral ini adalah berasal dari analisa fungsi Q_i pada persamaan , yang telah dijelaskan pada persamaan 7.27, dimana terdapat sifat ortogonal dari polinom-polinom Sonine, yaitu bahwa:

$$\left\langle \mathcal{H}(W_i^2) Q_i \right\rangle_i = - \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) J_{r,i}^{(0)} \right\rangle_i
 \tag{7.31}$$

Evaluasi integral di bagian kanan persamaan 7.32 ini sangat rumit, dan dimulai dari proses simetrisasi integral $\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) J_{r,i}^{(0)} \right\rangle_i$ dapat ditulis dalam bentuk sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 &\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) J_{r,i}^{(0)} \right\rangle_i \\
 &= \frac{1}{4} \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} \left(S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) + S_{1/2}^{(2)}(W_j^2) \right) g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j
 \end{aligned}
 \tag{7.32}$$

Bentuk polinomial Sonine yang terkait adalah:

$$S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) = \frac{15}{8} - \frac{5}{2}W_i^2 + \frac{1}{2}W_i^4 \quad (7.33)$$

Sehingga didapat:

$$S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) + S_{1/2}^{(2)}(W_j^2) = \frac{15}{8} - \frac{5}{2}(W_i^2 + W_j^2) + \frac{1}{2}(W_i^4 + W_j^4) \quad (7.34)$$

Untuk evaluasi integral ini perlu digunakan kecepatan pusat massa \mathbf{G} dan kecepatan relatif \mathbf{g} , yang masing-masing didefinisikan sebagai berikut. Untuk kecepatan pusat massa:

$$\mathbf{G} = \frac{1}{M} (m_i \mathbf{V}_i + m_j \mathbf{V}_j) \quad (7.35)$$

Untuk kecepatan relatif:

$$\mathbf{g} = \mathbf{V}_j - \mathbf{V}_i \quad (7.36)$$

Sedangkan massa gabungan diungkapkan sebagai:

$$M = m_i + m_j \quad (7.37)$$

Serta untuk masa tereduksi adalah

$$\mu = \frac{m_i m_j}{M} \quad (7.38)$$

Atas dasar ungkapan-ungkapan di atas maka didapat:

$$W_i^2 + W_j^2 = \frac{MG^2 + \mu g_{ij}^2}{2kT} \quad (7.39)$$

Sehingga untuk evaluasi integral di atas, perlu dilakukan evaluasi dari kedua integral di bawah ini:

1. **Integral pada kecepatan molekul pangkat dua**, yaitu:

$$\int f_i^{(0)} f_j^{(0)} (W_i^2 + W_j^2) g_{ij}^\alpha (g_{ij}) \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad (7.40)$$

Dari definisi tetapan laju reaksi $k_r^{(0)}$, yang dapat ditulis sebagai:

$$k_r^{(0)} = (m_i m_j)^{3/2} (2\pi kT)^3 \int e^{-(W_i^2 + W_j^2)} g_{ij}^\alpha (g_{ij}) \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad (7.41)$$

Melalui diferensial langsung terhadap temperatur serta bahwa didapat:

$$\begin{aligned}
 & \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} \left(W_i^2 + W_j^2 \right) g_{ij\alpha} (g_{ij}) \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \\
 &= \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} \left(\frac{MG^2 + \mu g_{ij}^2}{2kT} \right) g_{ij\alpha} (g_{ij}) \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \quad (7.42) \\
 &= \left[3k_r^{(0)} + T \left(\frac{dk_r^{(0)}}{dT} \right) \right] n_i n_j
 \end{aligned}$$

2. Integral pada kecepatan molekul pangkat empat, yaitu:

$$\int f_i^{(0)} f_j^{(0)} \left(W_i^4 + W_j^4 \right) g_{ij\alpha} (g_{ij}) \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \quad (7.43)$$

Dengan cara yang sama seperti di atas, maka dari bentuk tetapan laju reaksi $k_r^{(0)}$, dan melalui diferensial langsung terhadap temperatur, akan didapat:

$$\begin{aligned}
 & \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} \left(W_i^4 + W_j^4 \right) g_{ij\alpha} (g_{ij}) \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \\
 &= \left[12k_r^{(0)} + 8T \left(\frac{dk_r^{(0)}}{dT} \right) + T^2 \left(\frac{d^2k_r^{(0)}}{dT^2} \right) \right] n_i n_j \quad (7.44) \\
 &\quad - 2 \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} W_i^2 W_j^2 g_{ij\alpha} (g_{ij}) \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j
 \end{aligned}$$

Maka dengan perhitungan yang sama seperti di atas, maka didapat:

$$W_i^2 W_j^2 = \frac{\mu MG^4 + \mu (m - 2\mu) g_{ij}^2 G^2 - 4\mu \mathbf{g}\mathbf{g} : \mathbf{G}\mathbf{G} + \frac{\mu^3 g^4}{M}}{2kT} \quad (7.45)$$

Dengan menggunakan persamaan 7.45 ini sertadiferensialkan terhadap temperatur, maka didapat:

$$\begin{aligned}
 & \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} W_i^2 W_j^2 g_{ij\alpha} (g_{ij}) \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \\
 &= \left[\frac{9}{4} k_r^{(0)} + \frac{3}{2} T \left(\frac{dk_r^{(0)}}{dT} \right) + \frac{\mu}{M} T^2 \left(\frac{d^2k_r^{(0)}}{dT^2} \right) \right] n_i n_j \quad (7.46)
 \end{aligned}$$

Dengan demikian maka persamaan 7.44 menjadi:

$$\begin{aligned}
& \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} \left(W_i^4 + W_j^4 \right) g_{ij} \alpha (g_{ij}) \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \\
&= \left[12k_r^{(0)} + 8T \left(\frac{dk_r^{(0)}}{dT} \right) + T^2 \left(\frac{d^2k_r^{(0)}}{dT^2} \right) \right] n_i n_j \\
&+ \left[\frac{9}{4} k_r^{(0)} + \frac{3}{2} T \left(\frac{dk_r^{(0)}}{dT} \right) + \frac{\mu}{M} T^2 \left(\frac{d^2k_r^{(0)}}{dT^2} \right) \right] n_i n_j \\
&= \left[\frac{15}{4} k_r^{(0)} + 5T \left(\frac{dk_r^{(0)}}{dT} \right) + \left(1 - 2 \frac{\mu}{M} \right) T^2 \left(\frac{d^2k_r^{(0)}}{dT^2} \right) \right] n_i n_j
\end{aligned} \tag{7.47}$$

Kombinasi harga integral-integral ini akhirnya menghasilkan:

$$\left\langle S_{1/2}^{(2)} \left(W_i^2 \right) J_{r,i}^{(0)} \right\rangle_i = n_i n_j \left(\frac{M - 2\mu}{4M} \right) T^2 \left(\frac{d^2k_r^{(0)}}{dT^2} \right) \tag{7.48}$$

Pada bagian ini perlu diungkapkan adanya massa total kedua pereaksi, yaitu molekul i dan molekul j , dengan rumus:

$$M = m_i + m_j \tag{7.49}$$

Atas dasar bentuk tetapan laju reaksi yaitu $k_r^{(0)}$ pada persamaan 7.14, maka persamaan 7.48 menjadi:

$$\left\langle S_{1/2}^{(2)} \left(W_i^2 \right) J_{r,i}^{(0)} \right\rangle_i = n_i n_j \left(\frac{M - 2\mu}{4M} \right) T^2 \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) - \frac{1}{4} \right] k_r^{(0)} \tag{7.50}$$

Untuk molekul A dan molekul B yang bertumbukan secara reaktif menghasilkan molekul AB dengan harga integral masing-masing yang sama yaitu:

$$\begin{aligned}
\left\langle S_{1/2}^{(2)} \left(W_A^2 \right) J_{r,A}^{(0)} \right\rangle_A &= n_A n_B \left(\frac{M - 2\mu}{4M} \right) T^2 \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) - \frac{1}{4} \right] k_r^{(0)} \\
\left\langle S_{1/2}^{(2)} \left(W_B^2 \right) J_{r,B}^{(0)} \right\rangle_B &= n_B n_A \left(\frac{M - 2\mu}{4M} \right) T^2 \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) - \frac{1}{4} \right] k_r^{(0)}
\end{aligned} \tag{7.51}$$

Pada bagian ini faktor tetapan laju reaksi $k_r^{(0)}$ menjadi faktor yang paling penting dalam menyelesaikan integralnya.

7.4.2 Evaluasi harga $\left\langle S_{1/2}^{(2)} \left(W_i^2 \right) I_{ii} \left(S_{1/2}^{(2)} \left(W^2 \right) \right) \right\rangle_i$

Sesuai dengan definisinya, integral ini dapat ditulis dalam bentuk sebagai berikut:

$$\begin{aligned} & \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ii} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i \\ &= \frac{1}{4} \int f_i^{(0)} f_{i'}^{(0)} \left(S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) + S_{1/2}^{(2)}(W_{i'}^2) - S_{1/2}^{(2)}(W_i'^2) \right. \\ & \quad \left. - S_{1/2}^{(2)}(W_{i'}'^2) \right) g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_{i'} \end{aligned} \quad (7.52)$$

Mengingat bentuk polinomial Sonine, serta azas kekekalan energi pada tumbukan elastik, maka integral ini dapat diubah dalam bentuk sebagai berikut:

$$\begin{aligned} & \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ii} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i \\ &= \frac{1}{16} \int f_i^{(0)} f_{i'}^{(0)} \left(W_i^4 + W_{i'}^4 - W_i'^4 - W_{i'}'^4 \right) \\ & \quad \times g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_{i'} \end{aligned} \quad (7.53)$$

Melalui penggunaan variabel kecepatan pusat massa \mathbf{G} dan kecepatan relatif \mathbf{g} , maka persamaan 7.53 dapat ditulis menjadi:

$$\begin{aligned} & \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ii} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i \\ &= \frac{1}{16} \int f_i^{(0)} f_{i'}^{(0)} \left((\mathbf{g} \cdot \mathbf{G})^2 - (\mathbf{g}' \cdot \mathbf{G})^2 \right)^2 \\ & \quad \times g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_{i'} \end{aligned} \quad (7.54)$$

Melalui pendekatan Chapman-Cowling, maka besaran $\frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega$ dapat ditulis sebagai besaran $\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}$, dimana \mathbf{k} adalah suatu vektor satuan pada arah pasca hamburandalam ruang relatif dengan sudut pertama (θ_1), sehingga didapat:

$$g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j = \mathbf{k}_1 d\mathbf{k} d\mathbf{g} d\mathbf{G} \quad (7.55)$$

Sehingga integral pada persamaan 7.56 di atas dapat diubah menjadi:

$$\begin{aligned}
& \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ii} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i \\
& = 4 \left(\frac{m_i}{2kT} \right)^7 \pi^{-3} n_i^2 \int \exp \left(-\frac{MG^2 + \mu g_{ij}^2}{2kT} \right) \\
& \quad \times \left[\mathbf{GGGG} : \mathbf{ggkk} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 - 2\mathbf{gkkk} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^3 \right. \\
& \quad \left. + \mathbf{kkkk} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^4 \right] \mathbf{k}_1 d\mathbf{k} d\mathbf{g} d\mathbf{G}
\end{aligned} \tag{7.56}$$

dimana harga nilai M dan μ adalah:

$$\begin{aligned}
M &= 2m_i \\
\mu &= \frac{1}{2}m_i
\end{aligned} \tag{7.57}$$

Integral pada persamaan 7.56 di atas melibatkan tensor-tensor orde keempat yang homogen, yaitu:

$$\begin{aligned}
\mathbf{GGGG} &= \left(\frac{1}{3} \mathbf{U}_{ijkl}^{(1)} + \frac{2}{3\sqrt{5}} \mathbf{U}_{ijkl}^{(2)} \right) G^4 \\
\mathbf{ggkk} &= \frac{1}{3} g_{ij}^2 \mathbf{U}_{ijkl}^{(1)} + \frac{1}{\sqrt{5}} \left((\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 + \frac{2}{3\sqrt{5}} \mathbf{U}_{ijkl}^{(2)} \right) G^4 \\
\mathbf{gkkk} &= \left(\frac{1}{3} \mathbf{U}_{ijkl}^{(1)} + \frac{2}{3\sqrt{5}} \mathbf{U}_{ijkl}^{(2)} \right) (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \\
\mathbf{kkkk} &= \frac{1}{3} \mathbf{U}_{ijkl}^{(1)} + \frac{2}{3\sqrt{5}} \mathbf{U}_{ijkl}^{(2)}
\end{aligned} \tag{7.58}$$

Pada keempat persamaan 7.58 ini, setiap tensor orde empat akan diuraikan ke dalam tensor-tensor orde empat ortogonal sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}_{ijkl}^{(1)} &= \frac{1}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \\
\mathbf{U}_{ijkl}^{(2)} &= \frac{\frac{1}{2} (\delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl}) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}}{\sqrt{5}} \\
\mathbf{U}_{ijkl}^{(3)} &= \frac{\frac{1}{2} (\delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl})}{\sqrt{3}}
\end{aligned} \tag{7.59}$$

Selanjutnya, sebagai sistem koordinat, akan digunakan arah kecepatan relatif \mathbf{g} sebagai acuan. Sudut antara \mathbf{g} dan \mathbf{k} diberikan oleh (θ_1, ϕ_1) , antara \mathbf{g} dan \mathbf{G} diberikan oleh (θ_2, ϕ_2) , dan antara \mathbf{g} dengan suatu sistem koordinat seberang di dalam ruang akan diberikan oleh (θ, ϕ) . Bagi tumbukan antar atom atau antar molekul, seperti pada model Present, didapat:

$$\mathbf{k}_1 d\mathbf{k} = \delta_i^2 \cos \theta_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \quad (7.60)$$

Maka persamaan integral 7.56 dapat ditulis kembali menjadi:

$$\begin{aligned} & \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ii} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i \\ &= 4\delta_i^2 \left(\frac{m_i}{2kT} \right)^7 \pi^{-3} n_i^2 \int \exp \left(-\frac{MG^2 + \mu g_{ij}^2}{2kT} \right) \\ & \quad \times G^6 g_{ij}^7 \left[\frac{1}{15} (\cos^2 \theta_1 - \cos^4 \theta_1) \right] \cos \theta_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \quad (7.61) \\ & \quad \times \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \sin \theta d\theta d\phi dgdG \\ &= 4\delta_i^2 n_i^2 \left(\frac{\pi kT}{m_i} \right)^{1/2} \\ &= 4(n_i \delta_i)^2 \left(\frac{\pi kT}{m_i} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

Untuk masing-masing molekul A dan molekul B, didapat:

$$\begin{aligned} & \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_A^2) I_{AA} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_A = 4(n_A \delta_A)^2 \left(\frac{\pi kT}{m_A} \right)^{1/2} \\ & \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_B^2) I_{BB} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_B = 4(n_B \delta_B)^2 \left(\frac{\pi kT}{m_B} \right)^{1/2} \quad (7.62) \end{aligned}$$

7.4.3 Evaluasi harga $\left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ij} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i$

Melalui cara yang sama seperti pada evaluasi harga di atas sebelumnya, maka integral ini dapat ditulis kembali menjadi:

$$\begin{aligned} & \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ij} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i \\ &= \frac{1}{16} n_i n_j \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{m_j}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int e^{-\left(W_i^2 + W_j^2 \right)} \quad (7.63) \\ & \quad \times \left(W_i^4 + W_j^4 - W_i'^4 - W_j'^4 \right) g_{ij} \frac{d\delta_{ij}}{d\Omega} d\Omega d\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \end{aligned}$$

Setelah ditransformasi kedalam variabel-variabel **G** dan **g**, maka bagian-bagian yang ganjil terhadap **G** akan bernilai nol pada integrasi terhadap **G**. Sehingga yang tersisa adalah Intergral berikut:

$$\begin{aligned}
& \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ij} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i \\
&= \frac{1}{16} n_i n_j \left(\frac{1}{2kT} \right)^4 \left(\frac{m_i}{2\pi k^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_j}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int \exp \left(-\frac{MG^2 + \mu g_{ij}^2}{2kT} \right) \\
&\quad \times \left[64\mu^4 \left((\mathbf{G} \cdot \mathbf{g})^2 - (\mathbf{G} \cdot \mathbf{g}')^2 \right) + \left(4\mu(m_i - m_j)G^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + 4\mu^2(m_i - m_j)g_{ij}^2 \right)^2 \right] \mathbf{k}_1 d\mathbf{k} dg d\mathbf{G}
\end{aligned} \tag{7.64}$$

Menggunakan cara serta sistem koordinasi seperti pada bagian evaluasi sebelumnya di atas, akhirnya didapatkan hasil sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
& \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_i^2) I_{ij} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_i \\
&= n_i n_j \delta_{ij}^2 \left(\frac{4m_i m_j}{M^2} \right)^{3/2} \left[4 + \frac{89(m_i - m_j)^2}{16m_i m_j} \right] \left(\frac{2\pi kT}{M} \right)^{1/2}
\end{aligned} \tag{7.65}$$

Untuk masing-masing molekul *A* dan molekul *B*, didapat:

$$\begin{aligned}
& \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_A^2) I_{AB} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_A \\
&= n_A n_B \delta_{AB}^2 \left(\frac{4m_A m_B}{M^2} \right)^{3/2} \left[4 + \frac{89(m_A - m_B)^2}{16m_A m_B} \right] \left(\frac{2\pi kT}{M} \right)^{1/2} \\
& \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_B^2) I_{BA} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_B \\
&= n_B n_A \delta_{BA}^2 \left(\frac{4m_B m_A}{M^2} \right)^{3/2} \left[4 + \frac{89(m_B - m_A)^2}{16m_B m_A} \right] \left(\frac{2\pi kT}{M} \right)^{1/2}
\end{aligned} \tag{7.66}$$

7.4.4 Integral Skalar Tumbukan Reaktif

Setelah menyelesaikan semua evaluasi-evaluasi di atas maka pada persamaan 7.30 menghasilkan notasi baru yaitu integral skalar bagi tumbukan molekul-orde ke 2 pada tahap pendekatan Navier-Stokes ($\mathbf{R}_{22,i}^{(2)}$), yaitu:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{22,A}^{(2)} &= \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_A^2) I_{AA} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_A + \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_A^2) I_{AB} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_A \\ \mathbf{R}_{22,B}^{(2)} &= \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_B^2) I_{BB} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_B + \left\langle S_{1/2}^{(2)}(W_B^2) I_{BA} \left(S_{1/2}^{(2)}(W^2) \right) \right\rangle_B \end{aligned} \quad (7.67)$$

Dari persamaan 7.51 dan persamaan 7.67, maka persamaan 7.30 menjadi:

$$\begin{aligned} h_{2,A} &= \frac{n_A n_B}{\mathbf{R}_{22,A}^{(2)}} \left(\frac{M - 2\mu}{4M} \right) \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) - \frac{1}{4} \right] k_r^{(0)} \\ h_{2,B} &= \frac{n_B n_A}{\mathbf{R}_{22,B}^{(2)}} \left(\frac{M - 2\mu}{4M} \right) \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) - \frac{1}{4} \right] k_r^{(0)} \end{aligned} \quad (7.68)$$

7.5 Tetapan Laju Reaksi Terkoreksi

Dari persamaan 7.68 ini, maka persamaan koefisien transport reaktif τ pada persamaan 7.28 [Gunawan, 2001], menjadi:

$$\begin{aligned} \tau &= \left(\frac{1}{\mathbf{R}_{22,A}^{(2)}} + \frac{1}{\mathbf{R}_{22,B}^{(2)}} \right) \left(\frac{M - 2\mu}{2M} \right)^2 \\ &\quad \times \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) - \frac{1}{4} \right]^2 (n_A n_B k_r^{(0)})^2 \end{aligned} \quad (7.69)$$

Hubungan antara tetapan laju reaksi umum k_r terhadap koefisien transport reaktif τ , dapat dinyatakan dengan:

$$\begin{aligned} k_r &= k_r^{(0)} + k_r^{(1)} \\ &= k_r^{(0)} - \frac{\tau}{2n_A n_B} \end{aligned} \quad (7.70)$$

Dan dari persamaan 7.69 ini, maka didapat harga tetapan laju reaksi terkorreksi $k_r^{(1)}$, sehingga persamaan 7.11, yaitu:

$$\begin{aligned} k_r^{(1)} &= -\frac{n_A n_B}{2} \left(\frac{1}{\mathbf{R}_{22,A}^{(2)}} + \frac{1}{\mathbf{R}_{22,B}^{(2)}} \right) \left(\frac{M - 2\mu}{2M} \right)^2 \\ &\quad \times \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) - \frac{1}{4} \right]^2 (k_r^{(0)})^2 \end{aligned} \quad (7.71)$$

Transport reaktif kimia baru dapat dimunculkan yaitu adanya fluks reaktif kimia dan koefisien transport reaktif. Fluks dan koefisien ini sangat penting dalam menjelaskan adanya transport baru dalam teori kinetik kimia. Adapun gambaran tentang transport reaktif kimia ini telah dijelaskan pada bab sebelumnya, yaitu pada keadaan transisi.

Untuk mengetahui faktor koreksi terhadap tetapan laju reaksi, maka perlu dirumuskan persamaan baru, dimana dimulai dari persamaan 7.71, yaitu:

$$k_r^{(1)} = -\gamma k_r^{(0)} \quad (7.72)$$

dimana γ adalah sebagai faktor koreksi tetapan laju reaksi dan diungkapkan sebagai:

$$\begin{aligned} \gamma = & \frac{n_A n_B}{2} \left(\frac{1}{\mathbf{R}_{22,A}^{(2)}} + \frac{1}{\mathbf{R}_{22,B}^{(2)}} \right) \left(\frac{M - 2\mu}{2M} \right)^2 \\ & \times \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) - \frac{1}{4} \right]^2 k_r^{(0)} \end{aligned} \quad (7.73)$$

Maka didapat:

$$\begin{aligned} k_r &= k_r^{(0)} + k_r^{(1)} \\ &= k_r^{(0)} (1 - \gamma) \end{aligned} \quad (7.74)$$

Faktor koreksi ini penting menghitung besar efek tumbukan reaktif terhadap prediksi fungsi distribusi kecepatan Maxwell, tetapi tidak untuk menghitung besar efek dari panas reaksi. Koreksi terhadap fungsi Maxwell ini dapat juga dijelaskan melalui distorsi fungsi Maxwell.

8

Besaran Kimia Fisika Yang Terkoreksi

BAGI SISTEM CAMPURAN bereaksi dua komponen, maka proses-proses transport yang penting adalah transport energi kinetik, transport momentum dan transport reaktif kimia.

8.1 Tumbukan Reaktif yang mengikuti model Present

Untuk mendapatkan gambaran yang lebih nyata mengenai pengaruh reaksi pada bentuk fungsi gangguan maupun pada persamaan perubahan, maka diperlukan bahasan tentang reaksi yang mengikuti model tertentu.

Sebagai model reaksi akan diambil reaksi-reaksi, dimana kebolehjadian reaksi pada tumbukan mengikuti model yang diberikan oleh Present. Dalam model ini, dengan energi tumbukan relatif, yaitu:

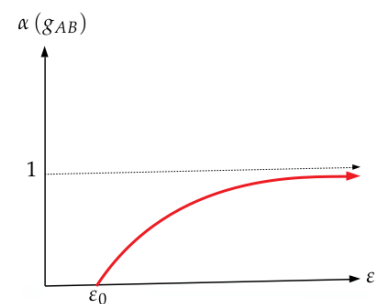
$$\varepsilon = \frac{\mu g_{AB}^2}{2} \quad (8.1)$$

Dimana μ adalah massa tereduksi, sedangkan $\alpha(g_{AB})$ adalah kebolehjadian reaksi, dan secara umum diberikan oleh:

$$\alpha(g_{AB}) = \begin{cases} 0 & , \text{ jika } \varepsilon < \varepsilon_0 \\ 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} & , \text{ jika } \varepsilon \geq \varepsilon_0 \end{cases} \quad (8.2)$$

Adapun bentuk kurva model Present dapat dilihat pada Gambar 8.1, dimana ε_0 adalah suatu harga energi tumbukan relatif minimum antara molekul A dan molekul B agar tumbukan menghasilkan reaksi kimia.

Bila model Present ini diterapkan pada persamaan 3.27, maka didapat tetapan laju reaksi kimia model Present, yaitu:



Gambar 8.1: Kurva Model Present.

$$k_r^{(0)} = \pi \delta_{AB} \left(\frac{8kT}{\mu\pi} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \quad (8.3)$$

Pada persamaan 8.3 ini muncul kembali notasi diameter tumbukan antara molekul A dan molekul B, yang diungkapkan sebagai:

$$\delta_{AB} = \frac{\delta_A + \delta_B}{2} \quad (8.4)$$

Pada pendekatan Navier-Stokes, maka dari keempat komponen fungsi gangguan, yaitu \mathbf{A}_i , \mathbf{B}_i , \mathbf{D}_i , dan H_i , maka pengaruh reaksi kimia hanya muncul pada fungsi H_i , khususnya pada harga koefisien h_{2A} , dan h_{2B} . Dalam evaluasi harga koefisien ini terdapat tiga integral yang perlu diselesaikan.

8.2 Distorsi fungsi distribusi kecepatan Maxwell

Dengan hasil-hasil di atas, terutama perolehan persamaan integral 7.48 dan persamaan 7.67, maka ungkapan bagi kedua molekul A dan molekul B menghasilkan dua koefisien fungsi skalar h_{2A} , h_{2B} yaitu:

$$\begin{aligned} h_{2,A} &= \frac{n_A n_B}{\mathbf{R}_{22,A}^{(2)}} \left(\frac{M - 2\mu}{4M} \right) T^2 \frac{d^2}{dT^2} k_r^{(0)} \\ h_{2,B} &= \frac{n_B n_A}{\mathbf{R}_{22,B}^{(2)}} \left(\frac{M - 2\mu}{4M} \right) T^2 \frac{d^2}{dT^2} k_r^{(0)} \end{aligned} \quad (8.5)$$



Gambar 8.2: Svante August Arrhenius (Sumber: <https://sites.middlebury.edu/fuentesgeorge/2015/07/01/from-acid-rains-to-acid-seas/>).

Ungkapan yang diperoleh bagi h_{2A} , dan h_{2B} ini berlaku secara umum [Present, 1959], artinya tidak terikat dengan model tertentu bagi ungkapan tetapan laju reaksi $k_r^{(0)}$.

Adalah menarik bahwa h_{2A} , dan h_{2B} tersebut berbanding lurus dengan turunan kedua $k_r^{(0)}$ terhadap temperatur, yang tidak lain adalah kelengkapan (*curvature*) dari kurva $k_r^{(0)}$ sebagai fungsi T. Untuk pembahasan, bentuk umum bagi $k_r^{(0)}$ akan diberikan sebagai

$$k_r^{(0)} = AT^s \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \quad (8.6)$$

dengan A dan s adalah tetapan-tetapan yang mempengaruhi bentuk kurvanya, sedangkan ε adalah energi pengaktifan dari tumbukan reaktif yang harus dilalui.

Bila dikaitkan dengan teori kompleks teraktifan [Popielawski, 1985], harga s ditentukan oleh bentuk kompleks teraktifan yang terjadi antara molekul-molekul pereaksi. Untuk harga-harga:

$$s = \begin{cases} 0 & , \text{ sesuai model Arrhenius} \\ \frac{1}{2} & , \text{ sesuai model tumbukan bola keras Present} \end{cases} \quad (8.7)$$

Model Arrhenius adalah model yang paling banyak digunakan dalam mempelajari laju suatu reaksi kimia.

Kurva $k_r^{(0)}$ terhadap T memiliki satu titik infleksi pada titik temperatur:

$$T = T_i \tag{8.8}$$

Sedemikian rupa sehingga untuk:

$$T < T_i \tag{8.9}$$

maka elengkungan kurva adalah positif, sedangkan untuk:

$$T > T_i \tag{8.10}$$

maka kelengkungan kurva adalah negatif.

Dari ungkapan pada persamaan 8.5 di atas maka tanda h_{2A} , dan h_{2B} juga mengikuti pola yang sama. Mengingat ungkapan bagi fungsi gangguan Φ_i pada persamaan 4.17 serta bentuk polinom Sonine $S_{1/2}^{(2)}(W_i^2)$, maka pada temperatur-temperatur di bawah T_i distorsi pada kurva dsitribusi kecepatan Maxwell akan negatif bagi kecepatan tinggi serta kecepatan rendah, dan positif di sekitar:

$$V_i = \left(\frac{5kT}{m_i}\right)^{1/2} \tag{8.11}$$

Sedangkan bagi temperatur di atas T_i tanda tersebut akan merupakan sebaliknya.

Ini dapat diartikan bahwa pada temperatur rendah, energi pengaktifan molekul diperoleh dari molekul-molekul dengan kecepatan rendah dan kecepatan tinggi. Untuk harga-harga s yang negatif, sebagai dihasilkan oleh teori kompleks teraktifkan bagi berbagai macam reaksi, pola ketergantungan distorsi pada temperatur dan kecepatan menjadi lebih rumit.

Hal ini karena kurva $k_r^{(0)}$ terhadap temperatur memiliki harga maksimum, dimana akan ada dua titik infleksi karena tetapan laju menuju harga nol untuk:

$$k_r^{(0)} \rightarrow 0 \begin{cases} T \rightarrow 0 \\ T \rightarrow \infty \end{cases} \tag{8.12}$$

Menurunnya harga $k_r^{(0)}$ pada temperatur tinggi dimungkinkan karena tergesernya kesetimbangan antara kompleks dengan pereaksi ke arah pereaksi.



Gambar 8.3: Richard David Present (Sumber: <https://www.eduspb.com/node/3514>).

8.3 Persamaan perubahan Pendekatan Navier-Stokes

Dari hasil-hasil penurunan fungsi gangguan melalui cara gangguan Chapman-Enskog di atas, yang mendapatkan tiga fluks penting bagi sistem reaktif: fluks

ternal, fluks momentum dan fluks reaktif kimia, serta koefisien-koefisiennya, maka dapat diperoleh persamaan perubahan Navier-Stokes, yang telah diperoleh perumusannya melalui cara Enskog, yaitu:

1. Persamaan kontinuitas 3.33, yaitu:

$$\begin{aligned}
 \frac{D}{Dt}n + n \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} &= -2n_A n_B \sum_{r=0}^{\infty} k_r^{(r)} \\
 &= -2n_A n_B (k_r^{(0)} + k_r^{(1)}) \\
 &= -2n_A n_B \left(k_r^{(0)} - \frac{\tau}{2n_A n_B} \right) \\
 &= -2n_A n_B k_r^{(0)} (1 - \gamma)
 \end{aligned} \tag{8.13}$$

Persamaan kontinuitas ini mengindikasikan adanya kelakuan massa sebagai fungsi jarak antar molekul, dan dengan munculnya koefisien transport reaktif maka berarti pada tahap ini adalah koreksi dari tahap Euler. Persamaan ini juga tidak invariant terhadap waktu karena munculnya $k_r^{(0)}$.

2. Persamaan gerak 3.34, yaitu

$$\begin{aligned}
 \frac{D}{Dt} \mathbf{u} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \sum_{r=0}^{\infty} \mathbf{P}^{(r)} \\
 &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)}) \\
 &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (nkT\mathbf{U} - 2\eta\mathbf{S})
 \end{aligned} \tag{8.14}$$

Persamaan gerak ini mengindikasikan adanya kelakuan kecepatan alir sebagai fungsi jarak antar molekul, dan dengan munculnya koefisien viskositas geser maka berarti pada tahap ini adalah koreksi dari tahap Euler. Persamaan ini invariant terhadap waktu karena tidak munculnya $k_r^{(0)}$.

3. Persamaan neraca energi 3.35:

$$\begin{aligned}
 \frac{D}{Dt} \left(\frac{3}{2} nkT \right) &= - \left(\frac{3}{2} nkT \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} - \sum_{r=0}^{\infty} \mathbf{P}^{(r)} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \sum_{r=0}^{\infty} \mathbf{q}^{(r)} \\
 &\quad - n_A n_B \left(3kT + kT^2 \frac{d}{dt} \right) \sum_{r=0}^{\infty} k_r^{(r)}
 \end{aligned} \tag{8.15}$$

Dari perolehan di atas dan dan bahwa nilai fluks termal hingga tahap Navier-Stokes adalah:

$$\sum_{r=0}^{\infty} \mathbf{q}^{(r)} = \mathbf{q}^{(0)} + \mathbf{q}^{(1)} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \quad (8.16)$$

Maka didapat:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} \ln T = & -\frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} + \frac{2}{3} \eta \mathbf{S} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u} + \frac{2}{3kT} \lambda \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \\ & - \frac{2}{3} n x_A x_B T \frac{d}{dT} \left(k_r^{(0)} - \frac{\tau}{2n_A n_B} \right) \end{aligned} \quad (8.17)$$

Persamaan kontinuitas ini mengindikasikan adanya kelakuan temperatur sebagai fungsi jarak antar molekul, dan dengan munculnya tiga koefisien: koefisien hantaran panas, koefisien viskositas geser dan koefisien reaktif kimia, maka berarti pada tahap ini adalah koreksi dari tahap Euler. Persamaan ini juga tidak invariant terhadap waktu karena $k_r^{(0)}$.

Persamaan perubahan Navier-Stokes ini menjadi penting untuk penyelesaian persamaan Boltzmann tahap pendekatan Burnett. Sehingga diharapkan pada saat pendekatan Burnett, muncul persamaan yang mengaitkan antara reaksi kimia dengan proses-proses transport: difusi, viskositas dan hantaran panas. Pada tahap pendekatan Burnett juga akan ditinjau kekekalan azas Curie.

8.4 Ketergantungan terhadap Tetapan Laju Reaksi

Telah diturunkan ungkapan fungsi distribusi kecepatan bagi suatu sistem campuran gas-gas antara *A* dan *B* yang mengalami tumbukan reaktif. Penyelesaian persamaan Boltzmann dilakukan melalui cara gangguan Chapman-Enskog, hingga ke tahap pendekatan pertama (tahap Navier-Stokes).

Ini adalah tahapan yang masih linier terhadap gradien besaran makroskopik. Dari fungsi gangguan yang didapat, ternyata pengaruh reaksi kimia hanya muncul pada faktor skalar, dan tidak pada faktor yang sebanding dengan gradien-gradien: suhu, kecepatan rata-rata dan konsentrasi.

Ini memperkuat prinsip Curie, yang melarang pengkaitan gaya-gaya dengan orde ketensor yang berbeda partisinya. Persamaan perubahan Navier-Stokes yang bergantung pada tumbukan reaktif adalah:

1. Persamaan kontinuitas, dengan hubungan:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} n + n \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} & \sim \left(k_r^{(0)} - \frac{\tau}{2n_A n_B} \right) \\ & \sim k_r^{(0)} (1 - \gamma) \end{aligned} \quad (8.18)$$

2. Persamaan neraca energi, dengan hubungan:

$$\frac{D}{Dt} \ln T \sim \left(k_r^{(0)} - \frac{\tau}{2n_A n_B} \right) \quad (8.19)$$

Sedangkan Persamaan gerak tidak berhubungan dengan tetapan laju reaksi, sehingga didapat:

$$\frac{D}{Dt} \mathbf{u} \not\sim \left(k_r^{(0)} - \frac{\tau}{2n_A n_B} \right) \quad (8.20)$$

Ketiga persamaan perubahan di atas mengindikasikan adanya kelakuan massa, kecepatan air, fluks reaktif kimia dan suhu sebagai fungsi dari jarak antar molekul dan waktu proses-proses transport.

Berbeda dengan persamaan Navier-Stokes bagi sistem-sistem tanpa reaksi yang invariant terhadap waktu, maka di sini persamaan gerak saja yang invariant terhadap waktu. Kedua persamaan lain telah tak-invariant karena munculnya ungkapan tetapan laju reaksi $k_r^{(0)}$ didalamnya.

Konsep dinamika reaksi molekular, terutama teori keadaan transisi pada permukaan energi potensial, dapat memberikan kontribusinya untuk menjelaskan munculnya fluks reaktif kimia pada persamaan kontinuitas dan persamaan neraca energi.

Untuk lebih mengetahui secara nyata pengaruh reaksi kimia terhadap proses-proses transport, maka setelah persamaan perubahan Navier-Stokes diperoleh, perlu dilanjutkan penyelesaian persamaan integro-diferensial Boltzmann sampai tahap pendekatan Burnett.

9

Persamaan Boltzmann dan Dinamika Reaksi Molekular

KINETIKA KIMIA dapat dijelaskan dari kelakuan molekul, ada tiga tingkat pendekatan untuk mengembangkan teori kinetika kimia, yang berusaha menjelaskan reaksi sederhana yaitu: teori tumbukan, teori kompleks teraktivasi dan dinamika reaksi molekular [Martoprawiro, 1990].

9.1 Dari Kinetika ke Dinamika

Pada awal abad ke 20, studi tentang reaktivitas telah didominasi dengan pertanyaan:

1. Bagaimana terjadinya proses suatu reaksi dan bagaimana laju kinetiknya? [Zewail, 2000]
2. Bagaimana kebolehjadian suatu reaksi? [Imam-Rahayu, 1995a]
3. Bagaimana bentuk kebolehjadian reaksi terhadap energi translasi dari reaktan? [Shizgal and Karplus, 1970]
4. Bagaimana hasil reaksi terdistribusi selama dalam tingkat energi transisi, energi 'puncak gunung' antara reaktan dan produk? [Levine, 1995]

Savante Arrhenius telah memberikan suatu deskripsi tentang adanya perubahan laju reaksi kimia terhadap temperatur dan dirumuskan, pada tahun 1889, dalam bentuk tetapan laju reaksi kimia [Zewail, 2000]:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9.1)$$

Tetapi informasi yang diberikan sangat sedikit, sehingga belum menjawab pertanyaan diatas. Suatu keadaan transisi: tentang tumbukan molekul, energi



Gambar 9.1: Ahmed Zewail (Sumber: <https://www.zewailcity.edu.eg/main/post-details.php-lang=endalias=zewail>).

transfer, ikatan kimia yang putus dan terbentuk, adalah fokus dari area dinamika reaksi molekular [Brown et al., 1994], sehingga dengan konsep dinamika reaksi molekular, maka pertanyaan-pertanyaan di atas akan terjawab [Levine, 1995].

Dan selama ini dinamika reaksi molekular dibantu oleh suatu program komputer intruksional untuk menerangkan interaktif dinamika tumbukan reaktif dari dua molekul [Reid et al., 1999].



Gambar 9.2: Muhamad Abdulkadir Martoprawiro (Sumber: <https://lppm.itb.ac.id/id/muhamad-a-martoprawiro>).

9.2 Tumbukan Reaktif

Konsep dasar dari teori tumbukan adalah partikel bertumbukan dengan frekuensi yang dihitung dari teori kinetik gas, dan reaksi terjadi jika tumbukan cukup berenergi, yaitu melalui konsep penampang lintang tumbukan (collision cross-section). Ketakcocokan yang mula-mula muncul adalah akibat tidak diperhitungkannya pengaruh orientasi tumbukan, walaupun konsep energi pengaktifan telah digunakan. Koreksi dilakukan dengan memunculkan konsep penampang lintang reaktif (reactive cross-section), yang memperhitungkan efek sterik atau kebolehjadian reaksi [Martoprawiro, 1990].

9.2.1 Penampang lintang tumbukan

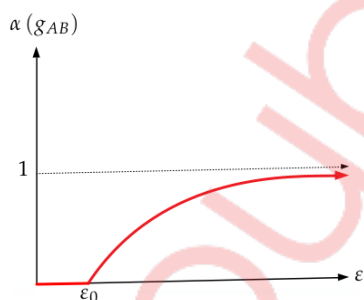
Seperti yang telah dijelaskan pada bab sebelumnya tentang teori hamburan tumbukan, maka penampang lintang tumbukan adalah [Levine and Bernstein, 1974]:

$$d\sigma \equiv 2\pi\pi b db = \frac{d\delta_{AB}}{d\Omega} d\Omega \quad (9.2)$$

dan diperoleh

$$\sigma = \pi\delta_{AB}^2 \quad (9.3)$$

Selanjutnya σ disebut juga sebagai potensial intermolekular realistik (*realistic intermolecular potentials*). Pada perolehan ini, merupakan landasan untuk mempelajari tumbukan molekular reaktif (*reactive molecular collision*) [Levine and Bernstein, 1974].



Gambar 9.3: Hubungan kebolehjadian reaksi dengan energi kinetik: Model *the line-of-centers kinetic energy* (Sumber: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw-Hill, Singapura, 1995).

9.2.2 Kebolehjadian Tumbukan Reaktif

Dalam mempelajari tumbukan molekular reaktif sangat tergantung pada kebolehjadian reaksi, $\alpha(g_{AB})$, dimana kebolehjadian reaksi ini sangat diperlukan untuk menentukan jenis tumbukan reaktif dalam penyelesaian modifikasi persamaan Boltzmann. Kebolehjadian reaksi akan mempengaruhi besar *reactive cross section*, yang selanjutnya akan menentukan tetapan laju reaksi, k_r [Shizgal and Karplus, 1970].

Secara sistematis penampang lintang reaktif merupakan perkalian antara penampang lintang tumbukan dengan kebolehjadian reaksi, yaitu [Levine and Bernstein, 1974], yaitu:

$$\sigma_r = \pi \delta_{AB}^2 \alpha(g_{AB}) \tag{9.4}$$

Dari kebolehjadian reaksi ini, muncullah teori tumbukan bola keras (*hard-sphere collision theory*), yang secara umum dibedakan menjadi dua model reaksi [Levine, 1995] :

1. Model reaksi energi kinetik garis pusat (*the line-of-centers kinetic energy*) yang dapat dilihat pada Gambar 9.3
2. Model reaksi energi kinetik relatif (*relative kinetic energy*) yang dapat dilihat pada Gambar 9.4.

Model reaksi inilah yang akan mempengaruhi besarnya tetapan laju suatu reaksi kimia. Seperti yang telah dijelaskan pada persamaan 3.43, yang dapat disingkat kembali menjadi:

$$\begin{aligned} k_r^{(0)} &= \frac{\pi \delta_{AB}^2}{\sqrt{\pi \mu}} \left(\frac{2}{kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon \alpha(g_{AB}) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon \\ &= AT^{-3/2} \int_0^\infty \epsilon \alpha(g_{AB}) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon \end{aligned} \tag{9.5}$$

dimana A adalah tetapan Arrhenius yang memiliki harga:

$$A = \frac{\pi \delta_{AB}^2}{\sqrt{\pi \mu}} \left(\frac{2}{k}\right)^{3/2} \tag{9.6}$$

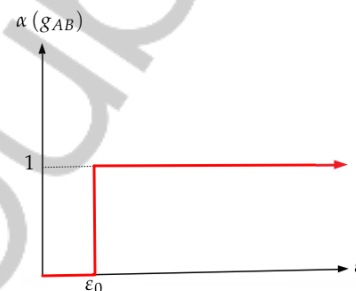
Secara kinetik, tetapan laju reaksi ini terselesaikan dengan menentukan model kebolehjadian reaksinya.

9.2.3 Fluks reaktif

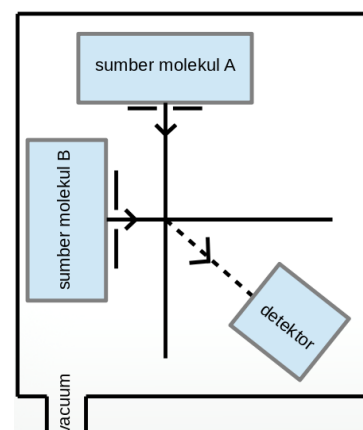
Pada masa tumbukan reaktif, maka dalam perkembangannya didukung oleh perkembangan percobaan berkas molekul silang (*crossed molecular beams*) [Martoprawiro, 1990]. Inti dari percobaan ini adalah pengamatan hamburan berkas molekul A oleh berkas molekul B yang bergerak menyilang.

Energi translasi molekul dapat diatur dengan jaringan pemilih kecepatan. Alat yang lebih baru dapat mengatur energi vibrasi awal molekul dengan eksitasi selektif dengan laser [Zewail, 2000], dan mengatur orientasi tumbukan dengan medan listrik [Martoprawiro, 1990],[Levine and Bernstein, 1974].

Detektor dapat mencatat distribusi angular dari produk tumbukan reaktif dan distribusi tingkat-tingkat energi vibrasi molekul [Martoprawiro, 1990]. Distribusi produk tersebut dinyatakan sebagai fluks reaktif tumbukan atau fluks reaktif kimia (*chemical reactive flux*) [Shizgal and Karplus, 1970],[Levine and



Gambar 9.4: Hubungan kebolehjadian reaksi dengan energi kinetik: Model *relative kinetic energy* (Sumber: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw-Hill, Singapura, 1995).



Gambar 9.5: Diagram skema alat berkas molekul silang (diadopsi dari: Ira N. Levine, Physical Chemistry, Mc-Graw-Hill Singapura, 1995).

Bernstein, 1974], yang secara identik telah diungkapkan oleh persamaan 7.2. Adapun bentuk umumnya adalah:

$$k_r = \frac{1}{2n_A n_B} \langle J_r(f_A, f_B) \rangle_A + \frac{1}{2n_A n_B} \langle J_r(f_B, f_A) \rangle_B \quad (9.7)$$

Atau dapat dituliskan kembali sebagai

$$2n_A n_B k_r = \langle J_r(f_A, f_B) \rangle_A + \langle J_r(f_B, f_A) \rangle_B \quad (9.8)$$

Persamaan fluks reaktif kimia ini telah diselesaikan pada bab sebelumnya melalui metoda Enskog sampai tahap penyelesaian yang diinginkan. Dan pada penyelesaian persamaan Boltzmann sampai tahap pendekatan Navier-Stokes, fluks reaktif kimia ini terkoreksi dengan munculnya koefisien transport reaktif.

Sedangkan untuk memberikan gambaran fisiknya diperlukan peranan dinamika tumbukan reaktif terutama pada kebolehjadian reaksi dan permukaan energi potensial.

Fluks reaktif kimia sangat dipengaruhi oleh tetapan laju reaksi, namun untuk dapat menggambarkan secara molekulnya, maka dalam menentukan hukum laju reaksi, diperlukan teori kompleks teraktif, yang akan lebih dijelaskan dalam teori permukaan energi potensial.

9.3 Permukaan energi potensial

Ilustrasi tumbukan berkas molekul A oleh berkas molekul B di atas dapat diterangkan melalui konsep permukaan energi potensial (*Potential Energy Surface*), dimana molekul B diasumsikan tidak bulat. Sehingga dapat diaplikasikan untuk reaksi



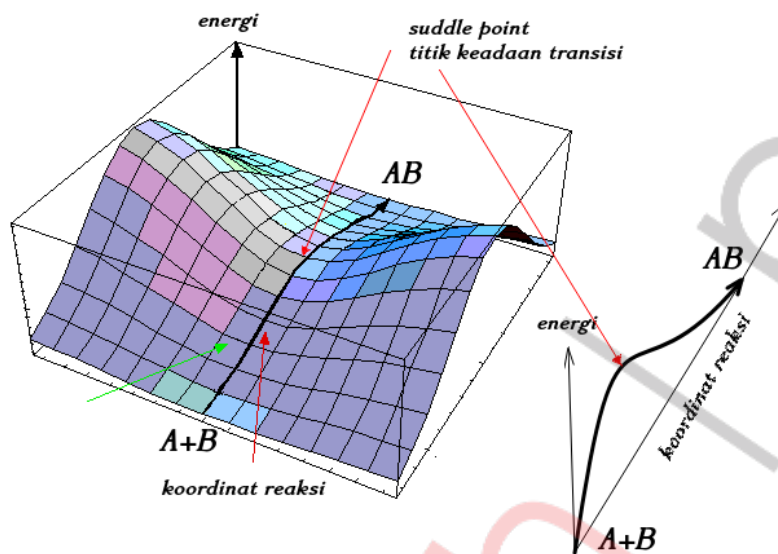
Konsep ini menerangkan dua molekul tersebut yang dapat bereaksi akan mengalami peningkatan energi potensial jika saling berdekatan, hingga akhirnya mencapai energi potensial maksimum, dengan menelusuri 'lembah' potensial. Dari titik naksimal ini, yang disebut titik pelana (*saddle point*), kedua molekul dapat memperkecil energi potensialnya dengan menghasilkan produk reaksi.

Keadaan sistem molekul pada titik maksimum energi potensial disebut keadaan transisi. Dengan cara pandang ini juga, teori kompleks teraktifkan menurunkan tetapan laju reaksi. Ilustrasi ini dapat digambarkan seperti pada gambar 3.3, di bawah ini. Dari konsep permukaan energi potensial ini, muncullah konsep koordinat reaksi, yang merupakan penjelasan perspektif dari permukaan energi potensial [Martoprawiro, 1990].

Semua interaksi antara molekul di atas berada dalam suatu permukaan potensial energi, dan setiap reaksi kimia akan melalui lintas tumbukan *trajectory*

dalam permukaan energi potensial tersebut [Shizgal and Karplus, 1970],[Levine and Bernstein, 1974].

Secara teori maupun eksperimen, maka prinsip pendekatan *Potential Energy Surface* dan koordinat reaksi ini dipengaruhi oleh tetapan laju reaksi kimia [Levine and Bernstein, 1974]. Terutama pada fungsi kebolehjadian reaksi kimia, $\alpha(g_{ij})$, dan energi aktivasi, ϵ_0 . Ilustrasi dari model permukaan energi potensial dan persepektifnya sebagai kurva energi versus koordinat reaksi dapat dilihat pada Gambar 9.6 berikut.



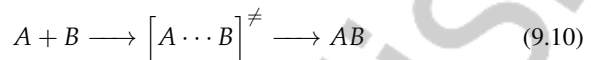
Gambar 9.6: Model Permukaan energi potensial dan persepektifnya sebagai koordinat reaksi kimia.

Dengan demikian, konsep permukaan energi potensial ini dapat memprediksi keadaan transisi (*saddle point*), energi aktivasi dan distribusi hasil reaksi atau fluks reaktif kimia [Levine and Bernstein, 1974]. Fluks reaksi kimia, suatu konsep dari Karplus [Shizgal and Karplus, 1970], adalah fluks yang penting dalam kinetika tumbukan reaktif, yang akan menerangkan aliran konsentrasi keadaan transisi pada titik pelana dalam permukaan energi potensial. Perumusannya telah dijelaskan pada bab sebelumnya hingga pada tahap pendekatan Navier-Stokes.

9.4 Teori Keadaan transisi

Salah satu tujuan dari konsep keadaan transisi adalah untuk menentukan, secara dinamika, hukum laju reaksi. Teoro kompleks teraktifan meninjau reaksi sebagai pembentukan kompleks teraktifan $[A \cdots B]^\ddagger$, diikuti perubahan menjadi hasil reaksi dengan tetapan laju reaksi k_T^\ddagger [Martoprawiro, 1990],[Levine, 1995]

, yaitu:

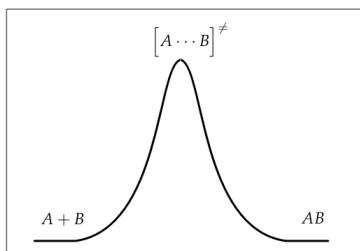


Dua masalah yang akan diselesaikan melalui teori ini adalah penentuan k_r^{\ddagger} dan $[AB]^{\ddagger}$. Dalam bentuknya yang sederhana, persamaan reaksi ini dianggap berupa suatu kesetimbangan. Kedua masalah ini dipecahkan oleh teori dasar yaitu termodinamika statistik dan di sini kita melihat teori ini meninjau kinetika kimia dari aspek mikroskopiknya, karena pada penentuan fungsi partisinya, tingkat energi translasinya, energi vibrasi molekuler, sudut ikatan, dll [Martoprawiro, 1990], dan harga tetapan kesetimbangan diungkapkan oleh: [Zewail, 2000],[Barrow, 1996].

$$K^{\ddagger} = \frac{[A \cdots B]^{\ddagger}}{[A][B]} = \frac{q_{(AB)^{\ddagger}}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{U_{(AB)^{\ddagger}}}{RT}\right) \quad (9.11)$$

dimana K^{\ddagger} adalah tetapan kesetimbangan keadaan transisi, q adalah fungsi partisi dan $U_{(AB)^{\ddagger}}$ adalah perbedaan energi antara molekul A dan molekul B , sedangkan $q_{(AB)^{\ddagger}}$ adalah fungsi partisi bagi keadaan transisi serta $q_{(A)}$, $q_{(B)}$ adalah fungsi partisi bagi molekul A dan molekul B .

Dari teori keadaan transisi, maka bila V adalah laju reaksi [Barrow, 1996], maka didapat perumusan yang berasal dari konsep termodinamika statistik, yaitu dengan terlibatnya besaran fisika kuantum $\left(\frac{kT}{h}\right)$, maka didapat::



Gambar 9.7: Diagram koordinat reaksi dan hubungan antara kompleks teraktifasi dengan keadaan transisi untuk menjelaskan peumusan tetapan laju reaksi (diadopsi dari: Ahmed Zewail, *J.Phys. Chem.*, **104**, 5660, 2000.

$$\begin{aligned} V &= v_{AB} K^{\ddagger} [A][B] \\ &= v_{AB} \left(\frac{kT}{h v_{AB}}\right) \frac{q_{(AB)^{\ddagger}}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{U_{(AB)^{\ddagger}}}{RT}\right) [A][B] \end{aligned} \quad (9.12)$$

Dimana v_{AB} adalah frekuensi tumbukan, h adalah tetapan Planck dan $\left(\frac{kT}{h}\right)$ adalah harga fungsi partisi vibrasi untuk reaksi berlangsung cepat [Zewail, 2000]. Keadaan transisi ini berlangsung sangat cepat, yaitu berkisar 1 hingga 10 *fs* (*femto second*) [Zewail, 2000]. Penjabaran persamaan ini menghasilkan hukum kecepatan reaksi yang hasilnya identik dengan dari penurunan melalui teori kinetik gas, yaitu: [Zewail, 2000],[Barrow, 1996]

$$k_r^{\ddagger} = \frac{kT}{h} \frac{q_{(AB)^{\ddagger}_{trans}} q_{(AB)^{\ddagger}_{vib}}}{q_{A,trans} q_{B,trans}} \exp\left(-\frac{U_{(AB)^{\ddagger}}}{RT}\right) \quad (9.13)$$

Dimana $q_{(AB)^{\ddagger}_{trans}}$ adalah fungsi partisi translasi dan $q_{(AB)^{\ddagger}_{vib}}$ adalah fungsi partisi vibrasi, pada titik transisi $[A \cdots B]^{\ddagger}$, secara berturut-turut, dengan ungkapan masing-masing:

1. Fungsi partisi translasi pada titik transisi:

$$q_{(AB)_{trans}}^{\ddagger} = \left(\frac{2\pi(m_A + m_B)kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (9.14)$$

2. Fungsi partisi translasi molekul i :

$$q_{(i)_{trans}}^{\ddagger} = \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (9.15)$$

3. Fungsi partisi vibrasi pada titik transisi:

$$q_{(AB)_{vib}}^{\ddagger} = \frac{8\pi^2(\delta_A + \delta_B)^2 \mu kT}{h^2} \quad (9.16)$$

Dari ketiga harga fungsi partisi di atas maka didapat:

$$k_r^{\ddagger} = (\delta_A + \delta_B)^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{U_{(AB)}^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (9.17)$$

Dari hasil di atas maka dapat diperoleh suatu informasi bahwa tetapan laju reaksi dari hasil teori keadaan transisi k_r^{\ddagger} pada persamaan 9.17 adalah identik dengan tetapan laju reaksi dari hasil teori kinetik gas $k_r^{(0)}$ pada persamaan 3.43 sehingga dapat diungkapkan bahwa:

$$k_r^{\ddagger} \sim k_r^{(0)} \quad (9.18)$$

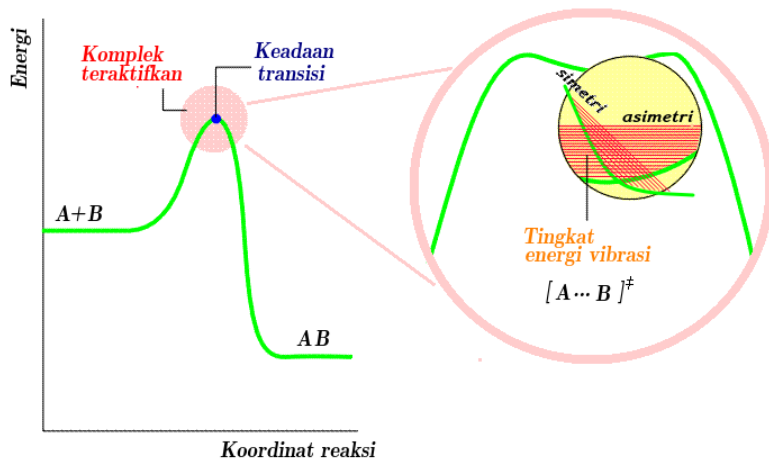
Dari persamaan 9.18 ini, menunjukkan bahwa tetapan laju reaksi pada ilustrasi permukaan energi potensial adalah berada pada titik pelana atau pada keadaan transisi [Barrow, 1996].

Dari Gambar 9.8 ini, maka persamaan 9.18 dapat lebih difahami kaitan antara tetapan laju dari teori kompleks teraktifasi, k_r^{\ddagger} , yang lebih menekankan pada konsep tumbukan penampang lintang reaktif.

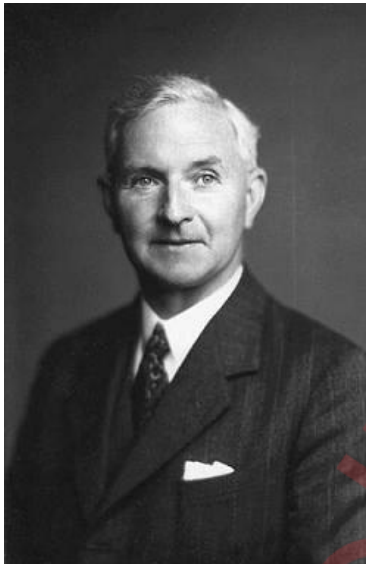
Untuk lebih memudahkan pemahaman konsep ini, maka akan dijelaskan pada konsep permukaan energi potensial seperti pada Gambar 9.8

Dari analisa gambar tersebut dapat dijelaskan lebih jauh tentang teori kompleks teraktifasi atau keadaan transisi adalah ilustrasi fluks reaktif kimia pada keadaan transisi.

Aliran fluks reaktif kimia pada keadaan transisi adalah sesuai dengan arah vibrasi asimetri, yaitu vibrasi yang menghasilkan produk. Arah vibrasi simetri 'terjebak' dalam potensial serupa Lennard-Jones, suatu potensial untuk sistem tiga partikel [Martoprawiro, 1990].



Gambar 9.8: Ilustrasi pada keadaan transisi dan kompleks teraktifkan untuk menunjukkan adanya konsentrasi pada keadaan transisi sebagai fluks reaktif kimia.



Gambar 9.9: Sir John Edward Lennard-Jones, seorang fisikawan teori dari Inggris. (Sumber: <https://www.findagrave.com/memorial/48972206/john-edward-lennard-jones>)

9.5.1 Potensial Energi 2 Dimensi

Dalam menentukan model permukaan energi potensial, maka diperlukan model kurva energi potensial dua dimensi. Ada banyak model kurva energi potensial yang menghubungkan antara besaran energi dengan variabel jarak atau variabel lainnya. Lennard-Jones memberi model kurva energi potensial bagi tumbukan antar dua molekul, dengan ungkapan:

$$\epsilon = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{AB}}{r_{(AB)}} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{AB}}{r_{(AB)}} \right)^6 \right] \quad (9.19)$$

Bila diungkapkan dalam bentuk kurva maka dapat dilihat pada Gambar 9.10. Dimana interaksi antara molekul A dengan molekul B akan terjadi pada titik seimbang dengan energi sebesar ϵ_0 , sedangkan $r_{(A+B)}$ adalah jarak antara molekul A dengan molekul B, serta δ_{AB} adalah jarak antar molekul yang bertepatan dengan sumbu r_{AB} , dan kurva persamaan ini dapat dilihat pada Gambar 9.10

Persamaan energi potensial Lennard-Jones 9.19 ini adalah dasar dalam menurunkan persamaan permukaan energi potensial Lennard-Jones tiga dimensi.

9.5.2 Permukaan Energi Potensial

Penentuan permukaan energi potensial atau PEP (*Potential Energy Surface*) Lennard-Jones 3D berdasarkan potensial Lennard-Jones (12-6). Prosedur yang digunakan adalah dengan analisa fungsi empirik melalui cara fungsi *switching* [Levine and Bernstein, 1974], yaitu:

$$\epsilon(x, y) = g_A(x)f_A(y) + g_B(y)f_B(x) \quad (9.20)$$

dimana $g_A(x)$ dan $g_B(y)$ adalah energi potensial spektroskopik Lennard-Jones yang telah diketahui, yang juga dapat menentukan besaran energi aktivasi, ϵ_0 . Sedangkan $f_A(y)$ dan $f_B(x)$ adalah fungsi sisipan (*switching*) yang rumusnya dapat disesuaikan dengan model tumbukan reaktif yang terjadi [Levine and Bernstein, 1974].

Untuk bentuk energi potensial spektroskopik Lennard-Jones di atas dapat diungkapkan dalam bentuk:

$$\begin{aligned} g_A(x) &= 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{AB}}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{AB}}{x} \right)^6 \right] \\ g_B(y) &= 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{AB}}{y} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{AB}}{y} \right)^6 \right] \end{aligned} \tag{9.21}$$

Sedangkan untuk harga $f_A(y)$ dan $f_B(x)$ adalah bervariasi dan ditentukan sebagai:

$$\begin{aligned} f_A(y) &= y^{(0)}, y^{(1)}, y^{(2)}, \dots \\ f_B(x) &= x^{(0)}, x^{(1)}, x^{(2)}, \dots \end{aligned} \tag{9.22}$$

Maka diusulkan model potensial Lennard-Jones (12-6) tiga dimensi (3D), bagi reaksi:



Akan menghasilkan beberapa model PEP yang tergantung pada fungsi-fungsi yang berbeda, dan dapat diuraikan pada pembahasan selanjutnya.

9.5.3 PEP Lennard-Jones untuk $f_i = y^{(0)}$, $f_i = x^{(0)}$

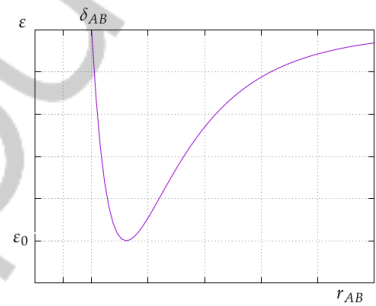
Pada kajian tentang tumbukan reaktif antar molekul, maka dipilih harga:

$$\begin{aligned} f_A(y) &= y^{(0)} = 1 \\ f_B(x) &= x^{(0)} = 1 \end{aligned} \tag{9.24}$$

Persamaan PEP Lennard-Jones untuk bagian ini adalah:

$$\begin{aligned} \epsilon(x, y) &= 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{AB}}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{AB}}{x} \right)^6 \right] \\ &+ 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{BA}}{y} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{BA}}{y} \right)^6 \right] \end{aligned} \tag{9.25}$$

Pada bagian ini diungkapkan bahwa:



Gambar 9.10: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 2 dimensi.

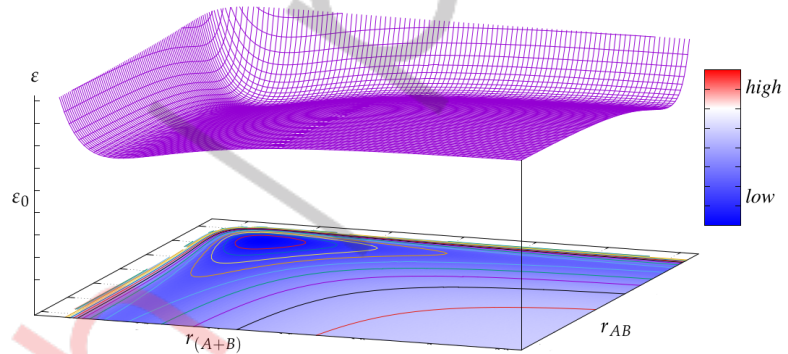
$$\begin{aligned}x &= r_{(A+B)} \\y &= r_{AB}\end{aligned}\quad (9.26)$$

Sehingga didapat:

$$\begin{aligned}\varepsilon(r_{(A+B)}, r_{AB}) &= 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^6 \right] \\ &+ 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^6 \right]\end{aligned}\quad (9.27)$$

Persamaan 9.26 ini menghasilkan grafik tiga dimensi yang dapat dilihat pada Gambar 9.11.

Gambar 9.11: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil.



9.5.4 PEP Lennard-Jones untuk $f_i = y^{(1)}$, $f_i = x^{(1)}$

Pada kajian tentang tumbukan reaktif antar molekul, maka dipilih harga:

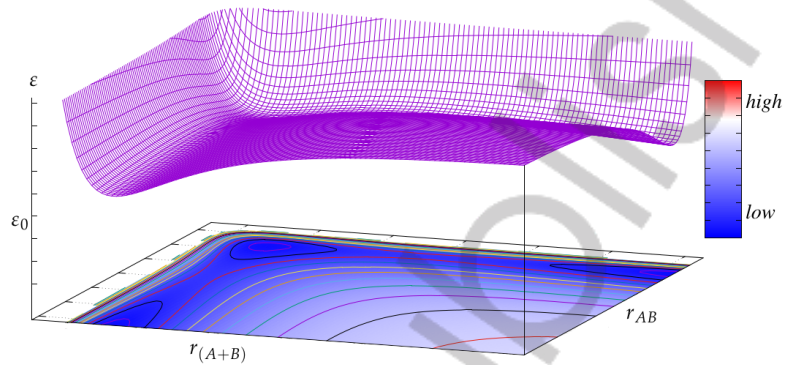
$$\begin{aligned}f_A(y) &= y^{(1)} = y \\ f_B(x) &= x^{(1)} = x\end{aligned}\quad (9.28)$$

Persamaan PEP Lennard-Jones untuk bagian ini adalah:

$$\begin{aligned}\varepsilon(r_{(A+B)}, r_{AB}) &= 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^6 \right] r_{AB} \\ &+ 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^6 \right] r_{(A+B)}\end{aligned}\quad (9.29)$$

Persamaan 9.29 ini menghasilkan kurva PEP seperti pada Gambar 9.12

Gambar 9.12: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk.



9.5.5 PEP Lennard-Jones untuk $f_i = y^{(2)}, f_i = x^{(2)}$

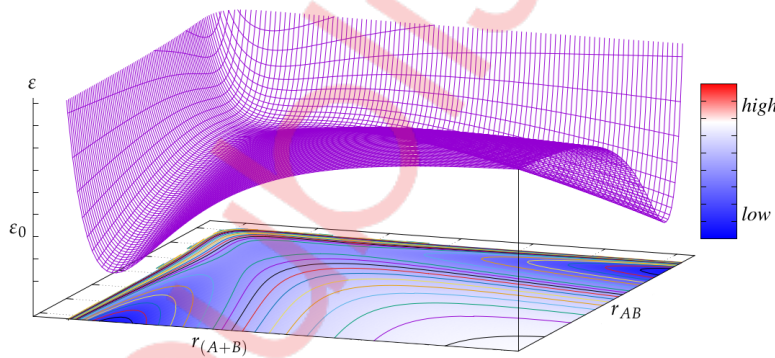
Pada kajian tentang tumbukan reaktif antar molekul, maka dipilih harga:

$$\begin{aligned} f_A(y) &= y^{(2)} = y^2 \\ f_B(x) &= x^{(2)} = x^2 \end{aligned} \tag{9.30}$$

Persamaan PEP Lennard-Jones untuk bagian ini adalah:

$$\begin{aligned} \epsilon(r_{(A+B)}, r_{AB}) &= 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^6 \right] r_{AB}^2 \\ &+ 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^6 \right] r_{(A+B)}^2 \end{aligned} \tag{9.31}$$

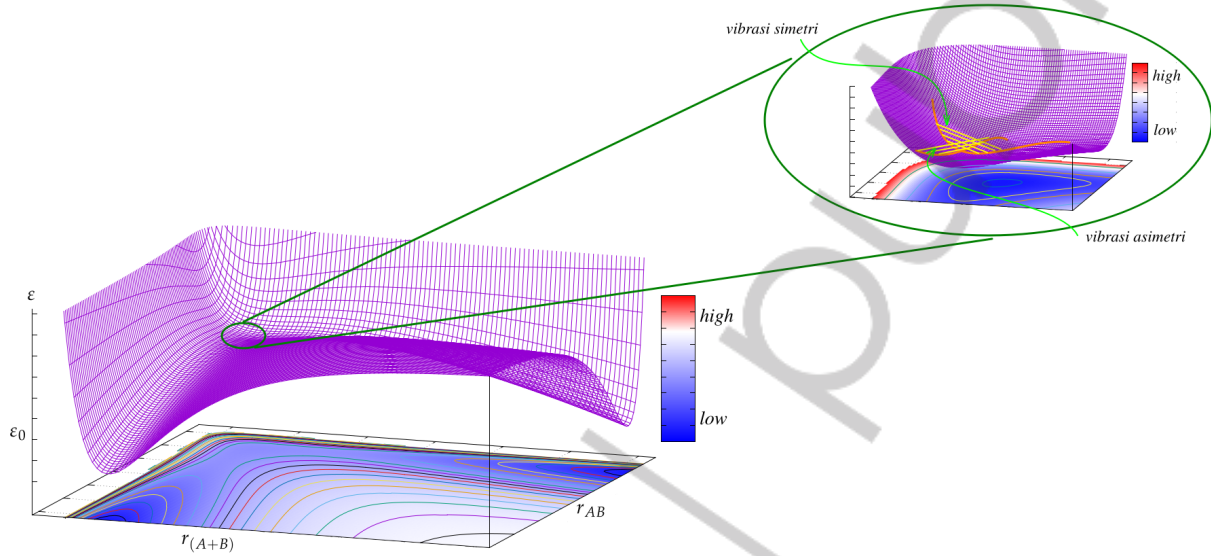
Persamaan 9.31 ini menghasilkan kurva PEP seperti pada Gambar 9.13



Gambar 9.13: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk.

Ketiga persamaan permukaan energi potensial di atas berguna untuk menentukan keadaan transisi dan energi aktivasi serta memberikan gambaran tentang adanya fluks reaktif kimia serta koefisien transport reaktif.

Dari ketiga Gambar di atas dapat dijelaskan fluks reaktif kimia yang mengandung koefisien transport reaktif, yang telah diperoleh, dihitung pada saat keadaan transisi. Yaitu keadaan dimana molekul reaktan berada pada kurva 'serupa' Lennard-Jones tersebut. Dengan demikian konsentrasi molekul transisi dapat dirumuskan melalui fluks reaktif tersebut.



Gambar 9.14: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk.

Dengan model permukaan energi potensial dapat dihasilkan untuk menjelaskan adanya fluks reaktif kimia, yaitu pada saat terjadinya keadaan transisi sistem reaktan, seperti yang telah dijelaskan pada Gambar 9.8 di atas.

Bibliografi

- L. Baradja. *Teori Gas*. Tesis Magister Kimia, 1 edition, ITB 1988. ISBN 1.
- G.M. Barrow. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 6 edition, 1996. ISBN 1.
- T.L. Brown, H.E. Lemay Jr., and B.E. Burstein. *Chemistry the Central Science*. Prentice Hall International Editions, New Jersey, 6 edition, 1994. ISBN 1.
- S. Chapman and T. G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non Uniform Gases, 3rd Ed*. Cambridge University Press, first edition, March 1970. ISBN 3.
- R. Gunawan. *Kontribusi Reaksi Dinamika Molekular pada Persamaan Boltzman Tahap Navier-Stokes bagi tumbukan reaktif dua komponen*. Tesis Kimia Institut Teknologi Bandung, 1 edition, 1 2001. ISBN 1.
- J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley and Sons, New York, fourth edition, April 1964. ISBN 30.
- S. Imam-Rahayu. *Teori Antaraksi antara Reaksi Kimia dan Proses Diffusi dalam Suatu Campuran Gas-Gas*. Departemen Kimia ITB, 1 edition, 5 1995a. ISBN 1.
- S. Imam-Rahayu. *Tentang Distorsi Fungsi Distribusi Kecepatan Maxwell sebagai Akibat Reaksi kimia*. Kimia ITB, 1 edition, 9 1995b. ISBN 2.
- S. Imam-Rahayu. *Teori Kinetik Gas*. Penerbit DIKTI, Jakarta, 1 edition, 1 2001. ISBN 1.
- I. N. Levine. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill, Singapore, 4 edition, 1 1995. ISBN 1.
- R. D. Levine and R. B. Bernstein. *Molecular Reaction Dynamics*. Kimia ITB, 1 edition, 1 1974. ISBN 1.
- M. A. Martoprawiro. *Tesis Magister Kimia*. Kimia ITB, 1 edition, 1 1990. ISBN 1.

D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper Collins Publishers, New York, 1 edition, 1 1973. ISBN 1.

B. Nowakowski and J. Popielawski. *The kinetic theory of the effect of chemical reaction on diffusion of a trace gas*. J. Chem. Phys., 100 edition, 1 1994. ISBN 7602.

J. Popielawski. *On the theory of interaction between chemical reaction and viscous flow in dilute gases*. J.Chem.Phys., vol. 83 edition, 2 1985. ISBN 790.

R.D. Present. *On the velocity distribution in a chemically reacting gas*. J. Chem. Phys., 31 edition, 1 1959. ISBN 747.

I. Prigogine and N. Xhrouet. *On the perturbation of maxwell distribution function by chemical reactions in gases*. Physica-Elsevier, vol. 15 edition, 11-12 1949. ISBN 913-932.

K. L. Reid, R. J. Wheatley, S. W. Brydges, and J. C. Horton. *Molecular Reaction Dynamics*. J. Chem. Educ., 10 edition, 76 1999. ISBN 1345.

J. Ross and P. Mazur. *Some deductions from a formal statistical mechanical theory of chemical kinetics*. J. Chem. Phys., 35 edition, 1 1961. ISBN 19.

B. Shizgal and M. Karplus. *Nonequilibrium contributions to the rate of reaction. I. Perturbation of the velocity distribution function*. J.Chem.Phys., vol. 52 edition, 2 1970. ISBN 4262.

B. Shizgal and M. Karplus. *Nonequilibrium contributions to the rate of reactions. II. Isolated multicomponent systems*. J. Chem. Phys., 54 edition, 1 1971. ISBN 4354.

N. Xystris and J.S. Dahler. *Mass and momentum transport in dilute reacting gases*. J.Chem.Phys., vol. 68 edition, 6 1978. ISBN 354-367.

A.H. Zewail. *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*. J. Chem. Phys. A., 24 edition, 104 2000. ISBN 5660-5694.

Riwayat Akademik Penulis

<https://fmipa.unmul.ac.id/dosen/RahmatGunawan>

Penulis lahir pada tanggal 3 Desember 1971 di Cirebon, Jawa Barat, menempuh pendidikan di SMAN 1 Cirebon, Jawa Barat, dan melanjutkan pendidikan Sarjana di Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, tahun 1990. Tahun 1999 penulis mendapat beasiswa DUE-Karya Siswa (*Development Undergraduate Education*) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan program Magister pada Jurusan Kimia Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat. Penulis mendapat beasiswa BPPs (Beasiswa Program Pascasarjana) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan pendidikan Program Studi Doktor Kimia Sekolah Pascasarjana Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat, Tahun 2005. Dan untuk menyelesaikan riset doktor, pada tahun 2008, penulis menjadi *Researcher Visitor Sandwich Program* dan menyelesaikan perhitungan Kimia Komputasi di Fasilitas Super Komputer Muscat dan Sakura System pada Kasai Laboratory, Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan. Pada tahun 2010, penulis kembali bertugas sebagai Staf Dosen Kimia Bidang Kimia Fisika (Kimia Kuantum dan Kimia Komputasi) di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Mulawarman.

