

ANALISIS KESTABILAN REAKSI OSILASI BRIGGS RAUSCHER

Elok Fatwa Prameswari

(S1 Matematika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Surabaya)

e-mail: elokprameswari@ mhs.unesa.ac.id

Abadi

(Matematika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Surabaya)

e-mail: abadi@unesa.ac.id

Abstrak

Skripsi ini bertujuan untuk mempelajari reaksi Briggs-Rauscher (BR) yang merupakan reaksi berosilasi. Model reaksi BR oleh De Kepper dan Epstein yang digunakan telah disederhanakan dari 15 variabel konsentrasi dan 10 tahap reaksi sehingga hanya terdiri dari 10 variabel konsentrasi. Konstruksi model menggunakan hukum aksi massa yang memberikan sebuah sistem dari 10 persamaan diferensial. Untuk menentukan kestabilan dari sistem persamaan model BR dilakukan linierisasi disekitar titik kritis dengan nilai eigennya. Hasil analisis menunjukkan bahwa sistem tidak stabil karena terdapat nilai eigen yaitu λ_7 yang bernilai positif. Solusi sistem menuju ke solusi periodik pada konsentrasi $[I_2]$ dan $[I^-]$ dengan input konsentrasi 10^{-6} M dan 0.035 M. Hasil simulasi di bidang $[I_2] - [I^-]$ menunjukkan solusi periodik yang berkaitan dengan terjadinya reaksi osilasi.

Kata Kunci: osilasi, reaksi Briggs Rauscher, *limit cycle*

Abstract

Foreign This thesis aims to study the reaction of Briggs-Rauscher (BR) which is an oscillatory reaction. The reaction model of BR by De Kepper dan Epstein used has been simplified from 15 concentration variables and 10 stag of the reaction so that only consists of 10 concentration variables. Model construction uses the Law of Mass Action gives a system of 10 differential equations. To determine stability of the system model equation of BR is carried out by the linierization of the critical point with its eigenvalues. The analysis results show that the system is unstable because there is an eigen value of λ_7 which is positive . The system solution towards to a periodic solution at concentrations $[I_2]$ and $[I^-]$ with input concentrations 10^{-6} M dan 0.035 M. The simulation results in the $[I_2] - [I^-]$ plane show the periodic solution related occurrence of the oscillation reaction.

Keyword : oscillation, Briggs-Rauscher reaction, *limit cycle*

PENDAHULUAN

Reaksi Briggs-Rauscher (BR) dikembangkan oleh Thomas S. Briggs dan Warren C. Rauscher dari Galileo High School di San Francisco (Briggs dan Rauscher, 1973). Reaksi Briggs-Rauscher (BR) adalah campuran dari dua reaksi kimia berosilasi, yaitu reaksi Bray-Liebafsky (Bray, 1921) dan reaksi Belousov-Zhabotinsky (Belousov, 1958). Reaksi berosilasi adalah reaksi yang berlangsung jauh dari keadaan setimbang dan merupakan salah satu fenomena menakjubkan yang terjadi pada sistem reaksi kimia, karena pada satu jenis reaksi campuran kimia mengalami reaksi dengan serangkaian perubahan warna secara berkala. Sebelum reaksi BR, reaksi yang menghasilkan osilasi yaitu reaksi

Belousov-Zhabotinsky (BZ), reaksi Oksidasi-Peroksidase, dan reaksi Ferrosianida-Iodat-Sulfat (FIS). Reaksi BR telah ditemukan pada tahun 1973 (Briggs dan Rauscher, 1973) dan banyak ilmuwan telah melaporkan berbagai hasil eksperimen untuk perilaku dinamis nonlinear. Dalam rangka untuk menjelaskan hasil ini, Furrow dan Noyes (Noyes dan Furrow, 1982), Kim *et al.*, (2002), Ryan *et al.*, (2003), dan Vukojevic *et al.*, (1996) secara independen mengusulkan mekanisme model dan membandingkan dengan eksperimen.

Model reaksi BR yang digunakan mengacu pada penelitian yang berjudul "A Mechanistic Study of Oscillations and Bistability in the Briggs-Rauscher Reaction" oleh De Kepper dan Epstein (Kepper dan Epstein, 1982) yang membahas hasil numerik dari

osilasi, *limit cycle*, dan bistabilitas. Model reaksi BR yang dimodelkan oleh De Kepper dan Epstein yang terdiri dari 15 variabel konsentrasi dan 10 tahap reaksi akan disederhanakan menjadi 10 variabel konsentrasi oleh model De Kepper dan Epstein (Kepper dan Epstein, 1982).

Penelitian ini membahas reaksi BR yang menjelaskan dinamika solusi pada sistem persamaan model reaksi BR, pembahasan dimulai dengan rekonstruksi model matematika menggunakan hukum aksi massa, penentuan solusi dan kestabilannya, mengetahui terjadinya osilasi pada model reaksi BR, serta simulasi numerik pada model reaksi BR menggunakan *software* Matlab R2009b dan Wolfram Mathematica. Simulasi model reaksi osilasi BR hanya pada konsentrasi yang berpengaruh terhadap terjadinya perubahan warna, yaitu gas iodin (I_2) dan ion iodida (I^-).

KAJIAN TEORI

A. Pengertian Laju Reaksi

Laju reaksi dapat dinyatakan sebagai berkurangnya jumlah konsentrasi reaktan untuk setiap satuan waktu atau bertambahnya jumlah konsentrasi hasil reaksi untuk setiap satuan waktu. Konsentrasi menyatakan kepekatan dari suatu larutan (Tim Konsultan Kimia FPTK UPI, 2004). Laju reaksi dinyatakan dengan satuan molaritas per detik (M/detik atau mol/L.detik), dimana molaritas adalah jumlah mol zat terlarut dari tiap liter larutan atau gas.

Jika diketahui persamaan reaksi :



Zat P sebagai reaktan dengan konsentrasi $[P]$ dan zat Q sebagai hasil reaksi dengan konsentrasi $[Q]$, pada awal reaksi, zat Q belum terbentuk. Setelah reaksi berjalan, zat Q mulai terbentuk. Semakin lama konsentrasi $[Q]$ semakin bertambah, sedangkan zat P semakin berkurang. Dapat disimpulkan bahwa jumlah konsentrasi reaktan $[P]$ semakin berkurang, maka laju reaksinya adalah berkurangnya jumlah konsentrasi $[P]$ per satuan waktu, sedangkan untuk jumlah konsentrasi hasil reaksi $[Q]$ semakin bertambah, maka laju reaksinya adalah bertambahnya jumlah konsentrasi $[Q]$ per satuan waktu. (Syukri, 1999). Maka laju reaksinya dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$v[P] = - \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \text{ dan } v[Q] = + \frac{\Delta[Q]}{\Delta t}$$

keterangan :

P = reaktan

Q = hasil reaksi

v = laju reaksi

$\Delta[P]$ = perubahan konsentrasi molar reaktan

$\Delta[Q]$ = perubahan konsentrasi molar hasil reaksi

Δt = perubahan waktu

$-\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$ = laju pengurangan konsentrasi molar salah satu reaktan dalam satuan waktu

$+\frac{\Delta[Q]}{\Delta t}$ = laju penambahan konsentrasi molar salah satu hasil reaksi dalam satuan waktu.

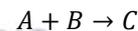
B. Faktor yang Mempengaruhi Laju Reaksi

Reaksi terjadi karena adanya tumbukan antara partikel-partikel (atom) zat yang bereaksi. Laju reaksi akan lebih cepat jika tumbukan antar partikel zat yang bereaksi lebih banyak. Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi banyaknya tumbukan dan sekaligus mempengaruhi cepat lambatnya laju reaksi, meliputi konsentrasi, temperatur, dan katalis. (Azizah, 2004).

C. Nilai Kondisi *Steady State*

Steady state (tunak) dapat diartikan larutan jenuh (*saturated solution*), yaitu larutan yang mengandung zat terlarut dengan jumlah maksimum. Pada larutan jenuh terdapat kesetimbangan antara partikel yang tidak melarut. Larutan yang mengandung zat terlarut dengan jumlah lebih sedikit dibandingkan dengan kemampuan pelarutnya disebut larutan tidak jenuh (*unsaturated solution*), sedangkan larutan yang mengandung zat terlarut dengan jumlah lebih banyak dari kemampuan pelarutnya disebut larutan lewat jenuh (*super saturated solution*). (Sumardjo, 2009)

Dalam kimia, *steady state* adalah keadaan dimana semua variabel pada reaksi kimia bernilai konstan. Jika diketahui persamaan reaksi :



dimana zat A dengan konsentrasi $[A]$ bereaksi dengan zat B dengan konsentrasi $[B]$ menghasilkan zat C dengan konsentrasi $[C]$, sehingga secara matematis untuk mendapatkan nilai kondisi *steady state* pada zat A , B , dan C dapat ditulis:

$$\text{i) } \frac{d[A]}{dt} = 0 \quad \text{ii) } \frac{d[B]}{dt} = 0 \quad \text{iii) } \frac{d[C]}{dt} = 0$$

dimana :

$d[A]$ adalah laju perubahan konsentrasi zat A (mol)

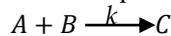
$d[B]$ adalah laju perubahan konsentrasi zat B (mol)

$d[C]$ adalah laju perubahan konsentrasi zat C (mol)

dt adalah perubahan waktu (detik)

D. Hukum Aksi Massa

Hukum aksi massa adalah metode yang digunakan untuk memperoleh persamaan diferensial pada setiap senyawa kimia pada model reaksi Briggs-Rauscher. Reaksi BR adalah reaksi yang jauh dari keadaan setimbang. Misal diberikan persamaan reaksi :



sehingga hukum aksi massa dari persamaan reaksi di atas sebagai berikut :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] = \text{Laju perubahan konsentrasi zat A per satuan waktu (konsentrasi berkurang)}$$

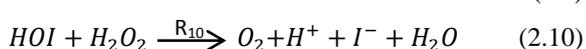
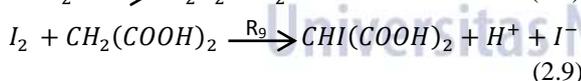
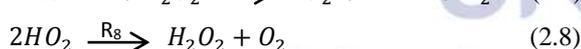
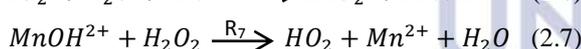
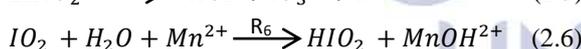
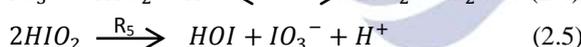
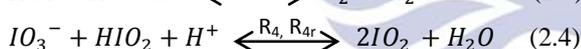
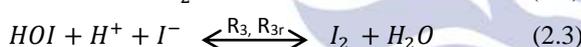
$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2[A][B] = \text{Laju perubahan konsentrasi zat B per satuan waktu (konsentrasi berkurang)}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_3[A][B] = \text{Laju perubahan konsentrasi zat C per satuan waktu (konsentrasi bertambah)}$$

dimana $[A]$ dan $[B]$ adalah konsentrasi dari masing-masing reaktan, $[C]$ adalah konsentrasi dari produk, dan $k_1, k_2,$ dan k_3 adalah laju konstan pada reaksi, dengan $k_1 \neq k_2 \neq k_3$. (Basch et al., 2003)

E. Reaksi Briggs-Ruascher

Reaksi Briggs Rauscher (BR) merupakan reaksi kimia yang menghasilkan osilasi. Mekanisme kerangka dari reaksi BR model De Kepper dan Epstein sebagai berikut :



Dari kesepuluh reaksi BR di atas terdapat adanya gejala osilasi (reaksi bersiklus) pada reaksi. Gejala ini dapat terlihat dari reaksi 1, 2 dan 3 yang menghabiskan ion iodida (I^-), sehingga konsentrasi ion iodida pada sistem turun dan dicapai suatu konsentrasi yang kecil. Pada reaksi 4 dan 5 yang menghabiskan asam iodit (HIO_2) sehingga konsentrasi asam iodit pada sistem turun dan dicapai suatu konsentrasi yang kecil juga. Pada reaksi 1, 2 dan 5 terbentuk asam hipiodit (HOI). Dan melalui reaksi 6 - 9, kemudian asam hipiodit (HOI)

bereaksi dengan senyawa yang lain dan akan membentuk ion iodida (I^-) kembali. Ini akan membuat reaksi 1, 2, dan 3 berjalan kembali setelah tercapai konsentrasi ion iodida (I^-) yang mencukupi. Dan begitu seterusnya osilasi tersebut terjadi. Laju reaksi pada setiap reaksi berbeda-beda bergantung jenis senyawa pada reaksi. Tetapan laju konstan pada setiap reaksi ditunjukkan pada tabel 2.1

Tabel 2.1 Tetapan laju konstan pada reaksi BR oleh De Kepper dan Epstein

	Briggs-Rauscher
R_1	$1.43 \times 10^3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
R_2	$2 \times 10^{10} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
R_3	$3.1 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
R_{3r}	2.2 s^{-1}
R_4	$7.3 \times 10^3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
R_{4r}	$1.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
R_5	$6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R_6	$10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
R_7	$3.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
R_8	$7.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R_9	$40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R_{10}	$37 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
H	0.056 M^{-1}
C9	10^4 M^{-1}
L	0.004 M^{-1}

(Kepper dan Epstein, 1982)

Yang menarik dari reaksi Briggs-Rauscher adalah perubahan warna yang siklik. Perubahan warna tersebut akibat proses osilasi yang terjadi antara unsur dari gas oksigen (O_2) dan karbon dioksida (CO_2) serta gas iodin (I_2) dan ion iodida (I^-). Warna kuning disebabkan kenaikan konsentrasi gas iodin (I_2) dan warna biru gelap disebabkan dari pembentukan kompleks pati-yodium, dan larutan tidak berwarna (bening) ini disebabkan oleh penurunan konsentrasi gas iodin (I_2) dan peningkatan konsentrasi ion iodida (I^-). (Shakhashiri, 1985)

F. Persamaan Diferensial

Persamaan diferensial adalah sebuah persamaan yang meliputi turunan-turunan atau fungsi yang tidak diketahui.

Contoh 1 :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 3x = 2 \frac{d^3x}{dt^3} \quad (2.11)$$

$$\frac{dx}{dt} + \frac{x}{t} = x^2 \quad (2.12)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} - 3 \frac{dx}{dt} + 2x = 4 \sin 2t \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial^2 v}{dx^2} + \frac{\partial^2 v}{dy^2} = 0 \quad (2.14)$$

Dari contoh di atas, persamaan (2.11), (2.12), dan (2.13) hanya memiliki satu variabel bebas yang disebut persamaan diferensial biasa. Persamaan (2.14) memiliki dua atau lebih variabel bebas yang disebut persamaan diferensial parsial. (Spiegel, 1971:38).

G. Sistem Persamaan Diferensial

Diberikan sistem persamaan diferensial berikut

$$\dot{x} = f(x) \tag{2.15}$$

dengan f adalah fungsi kontinu bernilai real dari x dan mempunyai turunan parsial kontinu. Pada persamaan (2.15) disebut persamaan diferensial autonomus karena tidak terdapat t dalam persamaan.

Sistem persamaan (2.15) merupakan sistem persamaan diferensial autonomus nonlinier dan dapat dituliskan menjadi

$$\dot{x} = Ax + f$$

dengan A adalah matriks koefisien dan f adalah vektor konstan. (Boyce dan DiPrima, 2010 : 357)

H. Nilai Eigen dan Vektor Eigen

Persamaan

$$Ax = y \tag{2.16}$$

dapat dilihat sebagai transformasi linier yang memetakan (atau transformasi) vektor x yang diberikan menjadi vektor baru y . Untuk menentukan vektor seperti itu, kami menetapkan $y = \lambda x$, dimana λ adalah vektor banding skalar, dan mencari solusi dari persamaan

$$Ax = \lambda x \tag{2.17}$$

Atau

$$(A - \lambda I)x = 0 \tag{2.18}$$

dengan I adalah matriks identitas. Sistem persamaan (2.18) memiliki solusi tak nol jika dan hanya jika λ memenuhi persamaan sebagai berikut:

$$\det(A - \lambda I) = 0 \tag{2.19}$$

Nilai λ memenuhi persamaan (2.19) disebut nilai eigen matriks, dan solusi tak nol dari persamaan (2.17) atau (2.18) diperoleh dengan menggunakan nilai λ disebut vektor eigen yang bersesuaian dengan nilai eigen. (Boyce dan DiPrima, 2010: 379)

I. Linierisasi

Diberikan sistem nonlinier sebagai berikut:

$$\dot{x}(t) = \frac{dx}{dt} = f(t, x(t))$$

$$x \in \mathbb{R}^n, m \leq n, t \in \mathbb{R}, t \geq 0$$

(2.20)

Misalkan $\tilde{x}(t)$ adalah solusi dari persamaan (2.20) dengan nilai awal $\tilde{x}(0) = \tilde{x}_0$. Misalkan ada solusi lain

yaitu $\tilde{x}(t) + z(t)$ dengan nilai awal $\tilde{x}_0 + z_0$, dimana $\tilde{x} + z$ dalam persekitaran \tilde{x} . Sehingga diperoleh:

$$\frac{d\tilde{x}}{dt} = f(\tilde{x}), \tilde{x}(0) = \tilde{x}_0 \tag{2.21}$$

$$\frac{d(\tilde{x}+z)}{dt} = f(\tilde{x} + z); \tilde{x}(0) + z(0) = \tilde{x}_0 + z_0$$

(2.22)

Apabila z diasumsikan signifikan sangat kecil sedemikian hingga ruas kanan dari persamaan (2.22) dapat diekspansikan ke dalam deret Taylor, maka diperoleh:

$$\frac{d(\tilde{x}+z)}{dt} = f(\tilde{x}) + \frac{\partial f}{\partial x}(\tilde{x})z + \text{higher order term}$$

(2.23)

Dalam bentuk persamaan vektor, dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{d}{dt} \tilde{x} = \begin{pmatrix} \frac{d\tilde{x}_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\tilde{x}_n}{dt} \end{pmatrix}, f = \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix}, \frac{\partial f}{\partial x} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

Jika persamaan (2.21) dikurangkan dengan persamaan (2.23) dan suku-suku derajat lebih tinggi (*higher order terms*) diabaikan, maka diperoleh:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x}(\tilde{x})z \tag{2.24}$$

adalah bentuk linier dari sistem (2.20). Persamaan diferensial ini linier karena koefisien-koefisien $\frac{\partial f}{\partial x}(\tilde{x})$ adalah matriks, misalkan $A(t)$. Oleh karena itu, persamaan (2.24) dapat ditulis :

$$\frac{dz}{dt} = A(t)z \tag{2.25}$$

Persamaan (2.25) merupakan sistem yang dilinierkan di sekitar solusi $(\tilde{x}(t))$. Jika A pada persamaan (2.25) adalah matriks konstanta, maka diperoleh:

$$\frac{dz}{dt} = \dot{z} = Az$$

(Olsder dan Van der Woude, 1994)

J. Kestabilan Titik Kritis

Misalkan diberikan sistem persamaan diferensial biasa sebarang $\dot{x} = f(x), x \in \mathbb{R}^n$ dengan \bar{x} sebagai titik kesetimbangan. Kestabilan titik kesetimbangan \bar{x} dapat ditentukan dengan memperhatikan nilai-nilai eigen, yaitu $\lambda_i, i = 1, 2, \dots, n$, yang diperoleh dari persamaan karakteristik.

Berikut sifat-sifat stabilitas sistem linier dengan $\det(A - \lambda I) = 0$ dan $\det(A) \neq 0$.

Tabel 2.2 Kriteria kestabilan titik kesetimbangan berdasarkan nilai eigen

Nilai Eigen	Jenis Titik Kesetimbangan	Kestabilan
Real berbeda,	Node	Tidak Stabil

bertanda sama, bernilai positif		
Real berbeda, bertanda sama, bernilai negatif	Node	Stabil Asimtotik
Real berbeda, berlawanan tanda	Saddle	Tidak Stabil
Real sama, bernilai positif	Improper Node	Tidak Stabil
Real sama, bernilai negatif	Proper Node atau Improper Node	Stabil Asimtotik
Kompleks sekawan bukan imajiner murni, bagian real bernilai positif	Spiral	Tidak Stabil
Kompleks sekawan bukan imajiner murni, bagian real bernilai negative	Spiral	Stabil Asimtotik
Imajiner murni	Center	Stabil

(Boyce dan DiPrima, 2001:468)

K. Limit Cycle

Limit cycle adalah orbit tertutup yang terisolasi. Terisolasi artinya bahwa orbit di sekelilingnya tidak tertutup. Orbit tersebut menuju atau menjauhi limit cycle. Berdasarkan arah orbit di sekelilingnya, limit cycle tersebut terbagi menjadi 3, yaitu: limit cycle stabil, limit cycle tak stabil, limit cycle metastabil.

Jika semua lintasan sekelilingnya mendekati limit cycle, maka disebut limit cycle stabil. Jika tidak, maka limit cycle tak stabil, atau di kasus pengecualian disebut limit cycle metastabil. (Strogatz, 1994:196)

HASIL DAN PEMBAHASAN

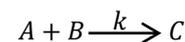
Reaksi Briggs Rauscher merupakan salah satu reaksi berosilasi. Reaksi osilasi adalah reaksi bersiklus atau gerak berulang (periodik) dan kembali ke keadaan awal. Dua guru dari Galileo High School di San Francisco, yaitu Thomas S. Briggs dan Warren C. Rauscher telah mengembangkan reaksi Briggs Rauscher (BR) dan telah diteliti oleh banyak ilmuwan. Salah satunya De Kepper dan Epstein yang berhasil menyingkat reaksi BR kedalam suatu mekanisme menjadi 10 tahap reaksi dan 10 variabel konsentrasi. Mekanisme tersebut dapat dimodelkan dalam bentuk Persamaan Diferensial Biasa (PDB).

Pada skripsi ini, kita akan mengamati gejala osilasi pada reaksi kimia BR yang sudah dikembangkan melalui mekanisme model De Kepper dan Epstein dengan 10 tahap reaksi sebagai berikut :

- $2H^+ + I^- + IO_3^- \xrightarrow{R_1} HOI + HIO_2,$
 $R_1 = 1.43 \times 10^3$
- $H^+ + I^- + HIO_2 \xrightarrow{R_2} 2HOI,$
 $R_2 = 2 \times 10^{10}$
- $HOI + H^+ + I^- \xrightleftharpoons{R_3, R_{3r}} I_2 + H_2O,$
 $R_3 = 3.1 \times 10^{12}, R_{3r} = 2.2$
- $IO_3^- + HIO_2 + H^+ \xrightleftharpoons{R_4, R_{4r}} 2IO_2 + H_2O,$
 $R_4 = 7.3 \times 10^3, R_{4r} = 1.7 \times 10^7$
- $2HIO_2 \xrightarrow{R_5} HOI + IO_3^- + H^+,$
 $R_5 = 6 \times 10^5$
- $IO_2 + H_2O + Mn^{2+} \xrightarrow{R_6} HIO_2 + MnOH^{2+},$
 $R_6 = 1 \times 10^4$
- $MnOH^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{R_7} HO_2 + Mn^{2+} + H_2O,$
 $R_7 = 3.2 \times 10^4$
- $2HO_2 \xrightarrow{R_8} H_2O_2 + O_2,$
 $R_8 = 7.5 \times 10^5$
- $I_2 + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{R_9} CHI(COOH)_2 + H^+ + I^-,$
 $R_9 = 40$
- $HOI + H_2O_2 \xrightarrow{R_{10}} O_2 + H^+ + I^- + H_2O,$
 $R_{10} = 37$

A. Pemodelan Matematika

Untuk mendapatkan rekonstruksi model matematika dari reaksi osilasi Briggs-Rauscher digunakan hukum aksi massa. Pada zat reaktan, laju reaksi bernilai negatif (-) dan pada hasil reaksi, laju reaksi bernilai positif (+). Misalnya merekonstruksi model matematika dari zat A. Jika zat A sebagai reaktan pada persamaan (1) – (10) dan diketahui persamaan reaksi berikut



berdasarkan hukum aksi massa maka secara matematis berlaku

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \text{ atau } \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B]$$

Jika zat A juga sebagai hasil reaksi pada persamaan (1) – (10), berdasarkan hukum aksi massa maka secara matematis berlaku

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[A][B]$$

Sehingga dari 10 tahap reaksi BR dapat diperoleh model matematika dari tiap senyawa sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \frac{d[I^-]}{dt} = & -R_1[H^+]^2[I^-][IO_3^-] - R_2[H^+][I^-][HIO_2] - \\ & R_3[HOI][H^+][I^-] + R_{3r}[I_2] + \frac{R_9 \cdot [I_2] \cdot [CH_2(COOH)_2]}{(1+C_9 \cdot [I_2])} + \\ & R_{10}[HOI][H_2O_2] \end{aligned} \tag{4.1}$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = R_3[HOI][H^+][I^-] + R_{3r}[I_2] - \frac{R_9 \cdot [I_2] \cdot [CH_2(COOH)_2]}{(1+C_9 \cdot [I_2])} \tag{4.2}$$

$$\frac{d[IO_3^-]}{dt} = -R_1[H^+]^2[I^-][IO_3^-] - R_4[IO_3^-][H^+][HIO_2] + R_{4r}[IO_2]^2 + R_5[HIO_2]^2 \quad (4.3)$$

$$\frac{d[HIO_2]}{dt} = R_1[H^+]^2[I^-][IO_3^-] - R_2[H^+][I^-][HIO_2] - R_4[IO_3^-][H^+][HIO_2] + R_{4r}[IO_2]^2 - 2R_5[HIO_2]^2 + R_6[IO_2]([Mn^{2+} + [MnOH^{2+}] - [MnOH^{2+}]]) \quad (4.4)$$

$$\frac{d[HOI]}{dt} = R_1[H^+]^2[I^-][IO_3^-] + 2R_2[H^+][I^-][HIO_2] - R_3[HOI][H^+][I^-] + R_{3r}[I_2] + R_5[HIO_2]^2 - R_{10}[HOI][H_2O_2] \quad (4.5)$$

$$\frac{d[IO_2]}{dt} = 2R_4[IO_3^-][H^+][HIO_2] - R_{4r}[IO_2]^2 - R_6[IO_2]([Mn^{2+} + [MnOH^{2+}] - [MnOH^{2+}]]) \quad (4.6)$$

$$\frac{d[MnOH^{2+}]}{dt} = R_6[IO_2]([Mn^{2+} + [MnOH^{2+}] - [MnOH^{2+}]]) - R_7[MnOH^{2+}][H_2O_2] \quad (4.7)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = R_7[MnOH^{2+}][H_2O_2] - 2R_8[H_2O_2]^2 \quad (4.8)$$

$$\frac{d[CH_2(COOH)_2]}{dt} = -\frac{R_9[I_2][CH_2(COOH)_2]}{(1+C_9[I_2])} \quad (4.9)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -R_7[MnOH^{2+}][H_2O_2] + R_8[H_2O_2]^2 - R_{10}R_{10}[HOI][H_2O_2] \quad (4.10)$$

Untuk mempermudah dalam penulisan dan perhitungan, dimisalkan setiap senyawa pada persamaan (4.1) – (4.10) yang ditunjukkan pada tabel 4.1

Tabel 4.1. Identifikasi simbol dari senyawa- senyawa pada reaksi BR model De Kepper dan Epstein

	Briggs-Rauscher
A	I^-
B	I_2
C	IO_3^-
D	HIO_2
E	HOI
F	IO_2
G	$MnOH^{2+}$
H	H^+
I	HO_2
J	$CH_2(COOH)_2$
K	H_2O_2
L	$[Mn^{2+}] + [MnOH^{2+}]$

Sehingga rekonstruksi model matematika dari reaksi osilasi Briggs-Rauscher pada persamaan (4.1) – (4.10) dapat ditulis sebagai berikut :

$$\frac{d[A]}{dt} = -R_1H^2AC - R_2HAD - R_3EHA + R_{3r}B + \frac{R_9B}{(1+C_9B)} + R_{10}EK \quad (4.11)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = R_3EHA - R_{3r}B - \frac{R_9B}{(1+C_9B)} \quad (4.12)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -R_1H^2AC - R_4CDH + R_{4r}F^2 + R_5D^2 \quad (4.13)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = R_1H^2AC - R_2HAD - R_4CDH + R_{4r}F^2 - 2R_5D^2 + R_6F(L - G) \quad (4.14)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = R_1H^2AC + 2R_2HAD - R_3EHA + R_{3r}B + R_5D^2 - R_{10}EK \quad (4.15)$$

$$\frac{d[F]}{dt} = 2R_4CDH - 2R_{4r}F^2 - R_6F(L - G) \quad (4.16)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = R_6F(L - G) - R_7GK \quad (4.17)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = R_7GK - 2R_8I^2 \quad (4.18)$$

$$\frac{d[J]}{dt} = -\frac{R_9BJ}{(1+C_9B)} \quad (4.19)$$

$$\frac{d[K]}{dt} = -R_7GK + R_8I^2 - R_{10}EK \quad (4.20)$$

B. Menentukan Titik Kritis terhadap Suatu Konsentrasi

Untuk mendapatkan titik setimbang pada zat A, B, C, D, E, F, G, I, J dan K dengan mengambil $f_n(A, B, C, D, E, F, G, I, J, K) = 0$ dan mensubstitusi nilai tetapan laju konstan sesuai tabel 2.1, diperoleh 11 titik setimbang. Pada penelitian ini dipilih titik setimbang kesebelas yaitu T_{11}

$$T_{11} = (A^* ; 7.890909091 \cdot 10^{10} A^* E^* ; 0 ; 0 ; E^* ; 0 ; G^* ; 0 ; 0 ; 0)$$

dimana $A^*, B^*, C^*, D^*, E^*, F^*, G^*, I^*, J^*, K^*$ adalah komponen dari titik setimbang yang menunjukkan bahwa titik setimbang memiliki banyak solusi, sehingga input dari $A^*, B^*, C^*, D^*, E^*, F^*, G^*, I^*, J^*, K^*$ adalah sebarang nilai x , dengan $x \in \mathbb{R}^+$.

Titik setimbang T_{11} merupakan titik setimbang yang mungkin terjadi di alam karena setiap komponennya tidak ada yang bernilai negatif. Pada pembahasan sebelumnya dijelaskan bahwa konsentrasi yang mempengaruhi perubahan warna siklik pada reaksi BR adalah gas iodin (I_2) dan ion iodida (I^-). Pada titik setimbang, kedudukan konsentrasi ion iodida [I^-] diwakili oleh A^* dan konsentrasi gas iodin [I_2] diwakili oleh komponen B^* . Titik setimbang yang mengandung komponen A^* dan B^* serta bernilai positif adalah titik setimbang T_{11} .

C. Analisis Kestabilan Titik Setimbang

Pada subbab ini, akan diselidiki dinamika dari solusi sistem persamaan model Briggs Rauscher. Dinamika ini meliputi kestabilan titik setimbang. Kestabilan titik setimbang dari sistem persamaan model Briggs-Rauscher dilakukan dengan menentukan nilai eigen matriks Jacobian dari persamaan linierisasinya. Jika $(A, B, C, D, E, F, G, I, J, dan K) = \Lambda$, dengan mengambil $f_n(A, B, C, D, E, F, G, I, J, K) = 0$. Formula matriks Jacobi dari model sistem persamaan (4.11)

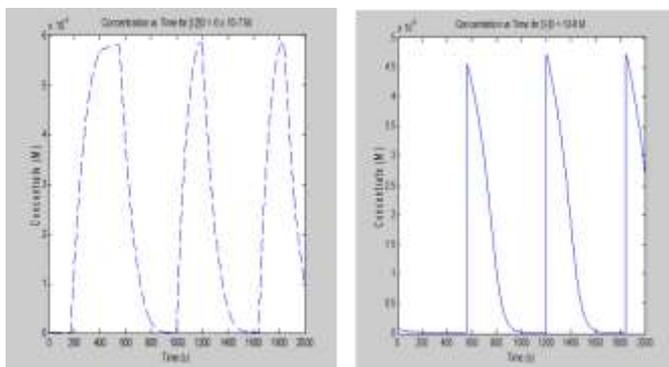
J_0	0.0015 mol
K_0	0.33 mol
k_0	1/156

Tabel 4.3 Kondisi awal pada model BR De Kepper dan Epstein

	Briggs Rauscher
$[A]_0$	10^{-8} mol
$[B]_0$	6×10^{-7} mol
$[C]_0$	10^{-2} mol
$[D]_0$	10^{-10} mol
$[E]_0$	10^{-10} mol
$[F]_0$	10^{-10} mol
$[G]_0$	10^{-13} mol
$[I]_0$	0
$[J]_0$	10^{-3} mol
$[K]_0$	0

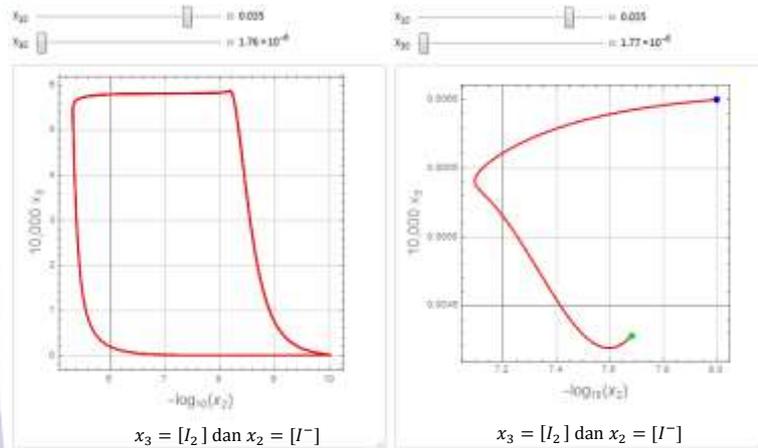
(De Kepper dan Irving, 1982)

Reaksi BR menghasilkan penampilan visual yang menakjubkan dengan cairan yang tadinya tidak berwarna berubah warna menjadi warna kekuningan, tiba-tiba berubah menjadi biru tua. Kemudian berubah lagi menjadi tidak berwarna. Proses ini berulang hingga kira-kira 10 kali, kemudian berakhir menjadi biru tua dengan bau iodine yang kuat. Perubahan warna tersebut dapat dijelaskan dengan solusi periodik yang berkaitan dengan terjadinya reaksi osilasi. Solusi periodik menuju konsentrasi gas iodin (I_2) dan ion iodida (I^-) dengan nilai kondisi Awal $[I_2]_0 = 6 \times 10^{-7}$ M; $[I^-]_0 = 10^{-8}$ M yang ditunjukkan oleh gambar 4.1



Gambar 4.1 Di atas adalah plot konsentrasi versus waktu dari $[I_2]$ (kiri) dan $[I^-]$ (kanan)

Selain itu, pada sistem terdapat limit cycle yang ditunjukkan gambar 4.2, dimana sumbu x yaitu konsentrasi $[I_2] = X_2$ dan sumbu y konsentrasi $[I^-] = X_3$ pada waktu $t = 2000$ detik. Dapat ditunjukkan terjadinya *limit cycle* sampai siklus menjadi pecah (tidak tertutup) dengan memberi nilai input konsentrasi yang berbeda dengan perbedaan yang cukup kecil, berturut-turut nilai input konsentrasi gas iodin $[I_2]$ adalah $[I_2] = 1.76 \times 10^{-6}$ M dan $[I_2] = 1.77 \times 10^{-6}$ M dan masing-masing diilustrasikan melalui grafik pada gambar berikut



Gambar 4.2. Di bidang $[I_2] - [I^-]$ untuk keadaan osilasi yang dihitung sesuai input konsentrasi awal sistem. Interval waktu antara titik adalah 10 detik.

Pada gambar 4.2 dapat disimpulkan bahwa sistem sensitif pada nilai input konsentrasi yang diberikan. *limit cycle* dapat terbentuk jika konsentrasi nilai input konsentrasi (I_2) terletak antara 1.76×10^{-6} M – 1.77×10^{-6} M. Selain itu pada gambar 4.2 dapat dijelaskan periode osilasi tunggal, konsentrasi yodium (I_2) mencapai maksimum saat iodida (I^-) meningkat beberapa kali lipat. Kemudian yodium (I_2) menurun perlahan dengan iodida (I^-), diikuti oleh peningkatan cepat yodium (I_2) karena konsentrasi iodida (I^-) tiba-tiba turun beberapa kali lipat. Iodida (I^-) kemudian meningkat sedikit sebelum mengalami peningkatan tajam karena yodium (I_2) kembali mencapai konsentrasi maksimumnya.

PENUTUP

A. Simpulan

1. Briggs Rauscher (BR) merupakan reaksi adalah campuran dari dua reaksi kimia berosilasi, yaitu

reaksi Bray-Liebhafsky dan reaksi Belousov-Zhabotinsky. De Kepper dan Epstein menyingkat reaksi BR menjadi 10 tahap reaksi kimia dan 10 variabel konsentrasi serta diperoleh 10 model matematika dari setiap senyawa pada reaksi BR sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -R_1 H^2 AC - R_2 HAD - R_3 EHA + \\ &R_{3r} B + \frac{R_9 B J}{(1+C_9 B)} + R_{10} EK \\ \frac{d[B]}{dt} &= R_3 EHA - R_{3r} B - \frac{R_9 B J}{(1+C_9 B)} \\ \frac{d[C]}{dt} &= -R_1 H^2 AC - R_4 CDH + R_{4r} F^2 + \\ &R_5 D^2 \\ \frac{d[D]}{dt} &= R_1 H^2 AC - R_2 HAD - R_4 CDH + \\ &R_{4r} F^2 - 2R_5 D^2 + R_6 F(L - G) \\ \frac{d[E]}{dt} &= R_1 H^2 AC + 2R_2 HAD - R_3 EHA + \\ &R_{3r} B + R_5 D^2 - R_{10} EK \\ \frac{d[F]}{dt} &= 2R_4 CDH - 2R_{4r} F^2 - R_6 F(L - G) \\ \frac{d[G]}{dt} &= R_6 F(L - G) - R_7 GK \\ \frac{d[I]}{dt} &= R_7 GK - 2R_8 I^2 \\ \frac{d[J]}{dt} &= -\frac{R_9 B J}{(1+C_9 B)} \\ \frac{d[K]}{dt} &= -R_7 GK + R_8 I^2 - R_{10} EK \end{aligned}$$

- Diperoleh nilai eigen dari sistem di atas yaitu $\lambda_1 = -5.208 \times 10^{11}$; $\lambda_2 = -4.44089 \times 10^{-16}$, $\lambda_3 = 0$; $\lambda_4 = -1.12 \times 10^9$, $\lambda_5 = -4.48448$, $\lambda_6 = 0$, $\lambda_7 = 4960$, $\lambda_8 = 0$, $\lambda_9 = -0.004$, $\lambda_{10} = -16074$. Nilai eigen dari matriks di atas menghasilkan sistem yang tidak stabil karena terdapat λ_7 yang bernilai positif.
- Solusi sistem menuju ke solusi periodik pada konsentrasi $[I_2]$ dan $[I^-]$ dengan input konsentrasi 10^{-6} M dan 0.035 M. Hasil simulasi di bidang $[I_2] - [I^-]$ menunjukkan solusi periodik yang berkaitan dengan terjadinya reaksi osilasi dan *limit cycle* dapat terbentuk jika konsentrasi nilai input konsentrasi (I_2) terletak antara 1.76×10^{-6} M - 1.77×10^{-6} M.

B. Saran

Rekonstruksi reaksi Briggs Rauscher model De Kepper dan Epstein untuk menganalisis kesetimbangan pada reaksi bergantung pada tingkat konsentrasi yang terpenuhi. Penelitian saat ini bersifat matematis, tidak keseleruhan dari jurnal referensi dibahas karena terlalu rumit perhitungan mengingat banyaknya persamaan diferensial yang dihasilkan. Untuk itu penulis ingin menyarankan hendaknya dilakukan penelitian lebih lanjut tentang kestabilan dan hal yang menyangkut bistabilitas pada sistem BR serta menghasilkan hasil

yang sesuai dengan eksperimen secara kualitatif dan kuantitatif.

DAFTAR PUSTAKA

- Anshory, Irfan. 2000. Kimia SMU untuk kelas 2. Jakarta: Erlangga.
- Azizah, Utiya. 2004. Laju Reaksi. Sukarmin (Ed.). Jakarta : DIKTI
- Basch, Ryan, Sean Catorani, and Matt Seiders. 2003. An Investigation of The Briggs-Rauscher Reaction. Milestone 5
- Belousov, B.P. 1958. Collection of Abstracts on Radiation Medicine, Medzig, Moscow. Radiation Medicine 145.
- Bray, William C. 1921. "A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and its Relation to Catalysis". Journal of the American Chemical Society. Vol. 43 (6): pp 1262-1267
- Boyce, W. E. and DiPrima, R. C. 2010. Elementary Differential Equation and Boundary Value Problems. 9th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Boyce, W. E. and DiPrima, R. C. 2010. Elementary Differential Equation and Boundary Value Problems. 7th Edition. New York: John Wiley&Sons, Inc.
- Briggs, Thomas S. and Rauscher, Warren C. 1973. "An Oscillating Iodine Clock". Journal Chemical Education. Vol. 50, hal. 496.
- Cervellati, R., Höner, K., Furrow, S.D., Neddens, C. and Costa, S. 2001. "The Briggs-Rauscher reaction as a test to measure the activity of antioxidants". Helv. chim. Acta. Vol 84: pp 3533-3547.
- Chang, Raymond. 2004. Kimia Dasar: Konsep-konsep Inti. Ed. ke-3. Jakarta: Penerbit Erlangga
- Fessenden, R.J. 1986. Kimia Organik. Terjemahan Aloysius Hadyana Pudjaatmaka. Jakarta : Penerbit Erlangga.
- Kepper, Patrick De and Epstein, Irving R.. 1982. "A Mechanistic Study of Oscillations and Bistability in the Briggs-Rauscher Reaction". Journal America Chemical Society. Vol. 104 (1): pp 49-55.
- Kim, Kyoung-Ran, Kook Joe Shin, and Dong J. Lee. 2002. "Complex oscillations in a simple model for the Briggs-Rauscher reaction". Journal of Chemical Physics. Vol. 117 (6): pp 2710-2717.
- Knight, Judson. 2002. Science of Everyday Things. Vol I: Real Life Chemistry. Detroit: Gale Group-Thomson Learning.
- Kuznetsov, Yuri A. 1998. Elements of Applied Bifurcation Theory. Second Edition. New York : Springer -Verlag.

- Olsder, G.J. dan Van der Woude, J.W. 1994. *Mathematical Systems Theory*. Netherlands: Delftse Uitgevers Maatschappij b.v.
- Purba, Michael. 2007. *Kimia untuk SMA Kelas XI*. Jakarta: Erlangga.
- Noyes, Richard. M. and Furrow, S. D.. 1982. "The oscillatory Briggs–Rauscher reaction : A skeleton mechanism for oscillation". *Journal American Chemical Society*. Vol. 104 (1): pp 45-48.
- Robinson, R. Clark. 2004. *An Introduction to Dynamical System Continuous and Discrete*. North Western University.
- Shakhashiri, B.Z. 1985. *Chemical Demonstrations : A Handbook for Teachers of Chemistry*. United State : The University of Wisconsin Press .Vol. 2: pp 248-256.
- Sumardjo, Darmin. 2009. *Pengantar Kimia : Buku Panduan Kuliah Mahasiswa Kedokteran dan Program Strata I Fakultas Bioeksakta*. Jakarta : EGC.
- Spiegel, Murray R. 1971. *Schaum's Outline of Theory and Problem of Advanced Mathematics for Engineers and Scientists*. The McGraw-Hill.
- Strogatz, SH. 1994. *Nonlinear Dynamics and Chaos with Application to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering*. New York: Perseus Books.
- Syukri, S. 1999. *Kimia Dasar 2*. Bandung: ITB.
- Tim Konsultan Kimia FPTK UPI. 2004. *Kinetika Kimia*. Jakarta: DEPDIKNAS.
- Turanyi, Tamas. 1991. "Rate Sensitivity Analysis of A Model of The Briggs-Rauscher Reaction". *Journal of Chemical Physics*. Vol. 45 (2): pp 235–241.
- Vidal, C dan A. Pacault. 1981. *Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics*. Springer : New York
- Vukojevic, V, P. Grace Sorensen, and F. Hyane. 1996. "Predictive Value of a Model of the Briggs-Rauscher Reaction Fitted to Quenching Experiments". *Journal of Chemical Physics*. Vol. 100 (43): pp 17175-17185.
- Wikipedia. *Steady state*, (online), (https://en.wikipedia.org/wiki/Steady_state, diakses 4 September 2017)
- Wikipedia. *Wolfram Mathematica*, (online), (https://en.wikipedia.org/wiki/Wolfram_Mathematica, diakses 3 September 2017)
- Wibowo, Heri. 2005. *Konsep Dasar Kimia*. Yogyakarta : Jurusan Pendidikan Teknik Otomotif UNJ