



*Kimia Fisika*

*(Kinetika Kimia)*

Irma Mon  
Yerimadesi  
Hardeli

# **KIMIA FISIKA**

## **Kinetika Kimia**

**Irma Mon  
Yerimadesi  
Hardeli**

UNDANG-UNDANG REPUBLIK INDONESIA  
NO 19 TAHUN 2002  
TENTANG HAK CIPTA  
PASAL 72  
KETENTUAN PIDANA SANGSI PELANGGARAN

1. Barang siapa dengan sengaja dan tanpa hak mengumumkan atau memperbanyak suatu Ciptaan atau memberi izin untuk itu, dipidana dengan pidana penjara paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 5.000.000.000,00 (lima milyar rupiah)
2. Barang siapa dengan sengaja menyerahkan, menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu Ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta atau Hak Terkait sebagaimana dimaksud dalam ayat (1), dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

# **Kimia Fisika**

## **Kinetika Kimia**

**Irma Mon  
Yerimadesi  
Hardeli**



**UNP PRESS**  
**2012**





**Irma Mon, dkk**  
**KIMIA FISIKA**  
**Kinetika Kimia**  
**/Irma Mon, dkk**  
*editor, Tim editor UNP Press*  
*Penerbit UNP Press Padang, 2012*  
*1 (satu) jilid; 14 x 21 cm (A5)*  
*188 hal.*

**KIMIA FISIKA**  
**Kinetika Kimia**  
*ISBN: 978-602-8819-56-5*  
*1. Kimia 2. Fisika 3. Mekanika*  
*1. UNP Press Padang*

**KIMIA FISIKA**  
**Kinetika Kimia**

---

Hak Cipta dilindungi oleh undang-undang pada penulis  
Hak penerbitan pada UNP Press

---

Penyusun: **Dra. Hj. Irma Mon, M.Si**  
**Yerimadesi, S.Pd., M.Si**  
**Dr. Hardeli, M.Si**

Editor Substansi: **Prof. Drs. Ali Amran, M.Pd, M.A., Ph.D**  
Editor Bahasa: **Dr. Noverita, M.Hum**  
*Layout & Desain Sampul Nasbahry Couto & Khairul*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kami ucapkan kehadirat Allah swt. karena berkat rahmat-Nya buku Kimia Fisika (Kinetika Kimia) ini dapat diselesaikan. Penyusunan buku ini bertujuan untuk membantu para pembaca (dosen, mahasiswa, peneliti, guru dan semua pihak) dalam mempelajari bahan kajian Kimia Fisika, yaitu Kinetika Kimia dan sebagai pelengkap buku-buku teks yang digunakan dosen. Dalam Penyusunan buku ini digunakan buku *Physical Chemistry* karangan Atkin, P.W sebagai sumber utama dan buku-buku kimia fisika lainnya sebagai literatur penunjang.

Dalam buku ini dibahas beberapa konsep penting kimia fisika, yaitu: teori kinetik gas, sifat-sifat transport gas, kinetika kimia, mekanisme reaksi, efek suhu terhadap laju reaksi, macam-macam reaksi kompleks, teori laju reaksi, katalis dan fotokimia. Pada buku ini selain diberikan konsep-konsep materi, juga dilengkapi dengan gambar, contoh soal dan soal-soal latihan yang dapat digunakan untuk membantu pembaca dalam memahami materi yang dipelajari. Soal latihan juga diharapkan dapat melatih pembaca dalam meinterpretasikan data-data hasil percobaan.

Dengan diterbitkannya buku ini, penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada UNP Press dan semua pihak serta pendukung dana yang telah membantu terealisasinya buku ini. Akhirnya, kritik dan saran dari pembaca sangat kami harapkan untuk kesempurnaan buku ini di masa datang.

Padang, Oktober 2012

Penulis

## DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI.....	v
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR TABEL.....	xi
<b>BAB I KINETIKA GAS .....</b>	<b>1</b>
A. Pendahuluan.....	1
B. Teori Kinetika Gas .....	1
C. Tekanan Gas.....	2
D. Distribusi Kecepatan Molekul.....	5
E. Tumbukan Antarmolekul .....	8
F. Jalan Bebas Rata-rata .....	11
G. Tumbukan dengan Dinding dan Permukaan.....	12
H. Sifat-sifat Transport dari Gas.....	14
I. Soal-soal Latihan.....	25
<b>BAB II KINETIKA KIMIA.....</b>	<b>30</b>
A. Pendahuluan.....	30
B. Laju reaksi.....	32
C. Beberapa Cara Mengukur Laju Reaksi.....	33
D. Penafsiran Data tentang Laju Reaksi.....	35
E. Orde Reaksi, Konstanta Laju dan Hukum Laju Reaksi.....	36
F. Metode untuk Menentukan Orde Reaksi.....	38
G. Pengukuran Laju Reaksi melalui Sifat Fisika .....	56
H. Mekanisme Reaksi.....	62
I. Ketergantungan Laju Reaksi terhadap Suhu.....	70
J. Soal-soal Latihan.....	75
<b>BAB III KATALIS.....</b>	<b>84</b>
A. Pendahuluan.....	84
B. Pengertian katalis .....	85
C. Cara Kerja Katalis dalam Mempercepat Reaksi.....	86

D. Macam-macam Katalis.....	91
E. Sifat-sifat Katalis.....	109
<b>BAB IV MACAM-MACAM REAKSI .....</b>	<b>111</b>
A. Pendahuluan.....	111
B. Reaksi Dasar atau Reaksi Elementer.....	111
C. Reaksi Seri (Consecutive Reaction).....	116
D. Reaksi Paralel atau Reaksi Sisi .....	119
E. Reaksi Reversibel ( <i>Opposing Reaction</i> ) .....	121
F. Reaksi Rantai ( <i>Chain Reaction</i> ).....	128
G. Soal-soal Latihan .....	136
<b>BAB V TEORI LAJU REAKSI .....</b>	<b>139</b>
A. Pendahuluan.....	139
B. Teori Tumbukan.....	140
C. Teori Kompleks Teraktivasi (ACT) atau Teori Keadaan Transisi.....	150
D. Soal-soal latihan .....	163
<b>BAB VI FOTOKIMIA .....</b>	<b>165</b>
A. Pendahuluan.....	165
B. Pengertian Fotokimia.....	166
C. <i>The Stark</i> - Hukum Einstein Mengenai Ekuivalensi Fotokimia.....	166
D. Proses Fotofisika; Fluorescence dan Phosphorescence .....	168
E. <i>Flash Fotolisis</i> .....	176
F. Spektra Absorpsi dan Emisi Molekul Organik.....	180
G. Absorpsi disertai Disosiasi .....	182
H. Contoh-contoh Reaksi Fotokimia.....	186
I. Soal-soal Latihan .....	196
<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	<b>199</b>



## DAFTAR GAMBAR

Gambar	No
1. Tekanan Gas .....	3
2. Distribusi Kecepatan <i>Maxwell-Boltzmann</i> .....	6
3. Tumbukan antara Atom A dan B yang Saling Mendekat.....	8
4. Ilustrasi Pergerakan Satu Atom dalam Tabung Tumbukan .....	9
5. Kecepatan Efusi Gas .....	16
6. Perhitungan Laju Difusi Gas .....	19
7. Viskositas Gas.....	23
8. Kurva Hubungan Laju Reaksi dengan Waktu.....	35
9. Kurva Linier $\ln A$ terhadap $t$ .....	39
10. Kurva hubungan antara $1A$ terhadap Waktu, $t$ .....	40
11. Hubungan antara $\ln HCNC3H7CHO$ terhadap $t$ .....	44
12. Grafik $\ln b - x a - x$ terhadap $t$ .....	46
13. Kurva linier $\ln r$ terhadap $\ln A$ .....	50
14. Kurva Hubungan Konsentrasi terhadap Waktu .....	55
15. Kurva Linier antara $\ln t_{12}$ terhadap $\ln A_0$ .....	56
16. Grafik Hubungan antara $RR^\infty - R$ terhadap $t$ dari reaksi Penasil Bromide dan Piridin .....	60
17. Grafik $\ln(V_\infty - V)$ terhadap $t$ Untuk Katalis Basa Hidrolisis $cis[Coen_2 (NH_2CH_3) Cl]^{2+}$ , dengan $V =$ Volume Basa pada pH Tetap. ....	62
18. . Beberapa Tipe Reaksi.....	70
19. Grafik Hubungan antara Konstanta Laju dengan $1/T$ .....	71
20. Grafik hubungan antara $\ln k$ terhadap $1/T$ .....	73

21. Laju reaksi sebagai fungsi temperatur dari Arrhenius .....	74
22. Transisi reaksi homogen ke reaksi heterogen .....	75
23. Diagram energi potensial reaksi tanpa katalis dan dengan katalis, energi aktivasi dengan katalis lebih kecil dari yang tanpa katalis .....	87
24. Diagram energi potensial (a) reaksi tanpa katalis dan (a) reaksi dengan katalis .....	88
25. Kurva Hubungan $1/r$ terhadap $1/S$ .....	98
26. Mekanisme Langmuir-Hinshelwood .....	102
27. Mekanisme Eley-Rideal .....	103
28. Reaksi antara etena dan hidrogen dengan adanya Ni sebagai katalis .....	107
29. Ikatan antara karbon dan nikel digantikan oleh satu antara karbon dan hidrogen .....	108
30. Kemungkinan tumbukan simultan antara molekul yang bereaksi menurun seiring meningkatnya molekularitas .....	114
31. Hubungan konsentrasi A, B dan C sebagai fungsi waktu pada reaksi seri (konsekutif) .....	118
32. Grafik Hubungan Konsentrasi terhadap Waktu untuk Reaksi Paralel .....	121
33. Grafik hubungan antara konsentrasi dengan waktu untuk reaksi reversibel .....	126
34. Orientasi Tumbukan Antarmolekul (a) Posisi Minimal Tumbukan; (b) Salah Satu Posisi dalam Tumbukan; (c) Posisi Tumbukan Paling Sempurna; (d) Posisi Tumbukan yang Tidak Menghasilkan Reaksi .....	141
35. Diagram Profil Energi Reaksi $A + B \leftrightarrow X \rightarrow P$ .....	151
36. Diagram Profil Energi Reaksi $A + B \leftrightarrow X \longrightarrow P$ .....	157
37. Diagram Skematik Peralatan Untuk Pengukuran Intensitas Cahaya .....	168

38. Keadaan Tereksitasi dan Transisi Fotofisika di antara Berbagai Keadaan dalam Molekul Organik "Tertentu". Transisi Radiatif Di Antara Berbagai Keadaan Digambarkan dengan Garis Tebal, Proses Tanpa Radiasi Digambarkan dengan Garis Bergelombang; IC = Konversi Internal, ISC = Persilangan Antarsistem. Garis Vertikal Bergelombang Adalah Proses Relaksasi Vibrasional. Tingkat Vibrasi dan Rotasi Digambarkan dengan Jarak yang Hampir Sama Guna Kemudahan.....170
39. Diagram Skematik Yang Mengilustrasikan Prinsip Kerja Flash Fotolisis. (Dengan izin dari G. Porter, Flash fotolisis, *Technique of Organic Chemistry*, vol. VIII bagian II. S. L. Friess, E. S. Lewis, and A. Weissburger, eds. New York: Interscience, Div. of John Wiley, 1963 .....178
40. Transisi pada Proses Absorpsi dan Emisi .....181
41. Absorpsi (Kurva Yang Diarsir) Dan Spektra Fluorescene Batu Bara Dalam Fasa Uap, Cair Dan Gas. Tanda Panah Menunjukkan Pita 0-0. Perhatikan pergeseran merah dar. pita 0-0 semakin jauh jaraknya pada fasa padat. Pita vibronik lain ditunjukkan pada fasa uap. (Dari J.G. Calvert dan J.N. Pitts, Jr. *Photochemistry*. New York: John Wiley, 1966.).....182
42. Diagram Energi Potensial Beberapa Keadaan dari Molekul I<sub>2</sub> (g) (Dari J.G. Calvert dan J.N. Pitts, Jr. *Photochemistry I*. New York: John Wiley, 1966.) .....184
43. Kurva Energi Potensial Keadaan Elektronik Paling Bawah Dari Molekul HI. (Disesuaikan dari J.G. Calvert dan J.N. Pitts, Jr. *Photochemistry I*. New York: John Wiley, 1966.) .....186

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Tampang lintang tumbukan, $\text{nm}^2/\text{nm}^2$ .....	11
2. Data Perubahan Konsentrasi dari Laju Hidrolisa Sukrosa 0,1 Mol/L dalam Larutan HCl 0,099 mol/L dalam Air pada 35°C.....	35
3. Data reaksi propionaldehid dengan asam hidrosianat pada 250C.....	43
4. KOH dan C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br dalam etanol pada 332,9 K.....	46
5. Reaksi antara 0,106 M tritil klorid dengan 0,054 M methanol dalam larutan benzena kering dengan variasi penambahan piridin pada 298 K.....	48
6. Data Perubahan konsentrasi dari laju hidrolisa sukrosa 0,1 mol/L dalam larutan HCl 0,099 mol/L dalam air pada 35°C.....	51
7. Data percobaan reaksi $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$ .....	52
8. Data hasil percobaan Hidrolisis alkali dari etil benzoat.....	54
9. Data hasil percobaan untuk penentuan laju reaksi.....	56
10. Data Hasil Percobaan Dekomposisi Dimetil Eter pada Suhu 5040 C.....	57
11. Phenasilbromid dan Piridin dalam Methanol pada 308 K... 59	59
12. Kinetika reaksi $2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ pada 826 K.....	63
13. Konstanta Laju Dekomposisi Ordè Kedua dari asetaldehid (CH <sub>3</sub> CHO) Diukur pada Jarak Temperatur 700-1000 K.....	71


14. Karakteristik katalis heterogen dan katalis homogen.....	100
15. Molekularitas dan Orde Reaksi untuk Reaksi Elementer...	116
16. Perbedaan Molekularitas dan Orde Reaksi.....	116
17. Parameter Arrhenius untuk reaksi fase gas.....	145
18. Harga Fungsi Partisi untuk Setiap Derajat Kebebasan .....	161
19. Luas Penampang Untuk Memadamkan Fluoresensi $\text{NO}_2$ Oleh Berbagai Macam Gas (Panjang Gelombang Eksitasi = 438.5 nm) .....	176
20. Panjang Gelombang Yang Disyaratkan Agar Terjadi Disosiasi Molekul Sederhana.....	185



# BAB I

## KINETIKA GAS

### A. Pendahuluan

ita telah mempelajari hukum-hukum gas yang diperoleh berdasarkan data-data hasil percobaan, akan tetapi belum dipelajari apa sesungguhnya yang terjadi pada tingkat molekuler. Dengan menggunakan beberapa asumsi tentang sifat-sifat molekuler, akan didapatkan persamaan teoretis yang dapat menjelaskan sifat-sifat gas.

Setelah mempelajari bab ini pembaca diharapkan mengetahui:

1. Pendekatan gas ideal untuk menjelaskan sifat-sifat gas.
2. Konsep tentang tekanan gas.
3. Macam-macam kecepatan gas, yaitu tentang kecepatan rerata kuadrat, kecepatan rerata dan kecepatan paling mungkin.
4. Tumbukan antarmolekul baik tumbukan antarmolekul sejenis, molekul tidak sejenis maupun tumbukan dengan dinding.
5. Sifat-sifat transfer gas yang meliputi; efusi, difusi, hantaran termal dan viskositas.

### B. Teori Kinetika Gas

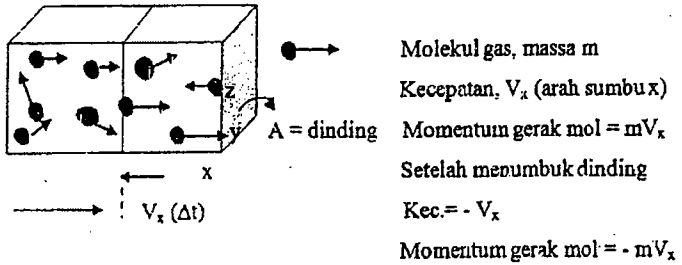
Gas adalah bahan alam yang strukturnya paling sederhana. Teori kinetik gas merupakan penggambaran tentang hubungan antara teori dengan praktik di dalam suatu percobaan serta merupakan penjelasan tentang hubungan antara struktur dengan sifat-sifat gas. Teori kinetika gas juga membahas sifat-sifat gas yang berhubungan dengan gerakan partikel-partikelnya. Pendekatan model gas ideal dalam membahas tentang kinetik gas memberikan

banyak manfaat dan kemudahan dalam menjelaskan sifat-sifat gas. Teori kinetik gas menggunakan tiga asumsi sebagai pendekatan:

1. Gas terdiri dari partikel-partikel dengan masa  $m$  yang bergerak secara kontinu dan secara acak.
2. Volume partikel-partikel gas dapat diabaikan terhadap volumenya karena diameter partikel jauh lebih kecil dibandingkan jarak rerata antar partikel-partikelnya.
3. Tidak ada interaksi antar partikel, tumbukan antarpartikelnya elastis sempurna. Tumbukan elastis sempurna berarti bahwa seluruh energi kinetik translasi dari pasangan tumbukan, sebelum dan sesudah tumbukan adalah sama, tidak ada energi translasi yang diubah menjadi energi rotasi, energi vibrasi dan energi lainnya. Tumbukan-tumbukan mengubah kecepatan dan arah partikel-partikel. Frekuensi tumbukan memegang peranan penting dalam membahas sifat-sifat transfer dan reaksi kimia dalam fasa gas. Jarak rerata gerakan partikel antar tumbukan disebut sebagai jalan bebas rerata. Besarnya jalan bebas rerata dapat digunakan untuk menentukan keadaan gas terhadap sistem sejati. Perhitungan teori kinetik gas secara kuantitatif akan menghasilkan dua perhitungan dasar. Pertama akan sampai pada perhitungan tekanan, dan kedua sampai pada bentuk distribusi kecepatan molekul.

### C. Tekanan Gas

Bilamana partikel-partikel gas dalam suatu ruang bergerak ke segala arah maka akan saling bertumbukkan dan akan menumbuk dinding tempat gas tersebut berada, ilustrasinya dapat dilihat pada Gambar 1. Oleh karena tumbukan terjadi berulang-ulang secara periodik, dinding mendapat gaya yang konstan. Gaya per satuan luas adalah tekanan.



**Gambar 1**  
**Tekanan Gas**

Perubahan momentum setiap tumbukan =  $mV_x - (-mV_x) = 2mV_x$  (1.1)

Jarak yang ditempuh dalam waktu  $\Delta t = \Delta t \cdot V_x$  (1.2)

Luas dinding  $A \rightarrow$  Volume wadah =  $A \cdot \Delta t \cdot V_x$  (1.3)

Jika jumlah molekul:  $N_v$ /satuan volume, maka jumlah molekul dalam wadah:

$N_v \cdot A \cdot \Delta t \cdot V_x$ . Secara rerata setengah bergerak ke kiri dan setengah bergerak ke kanan, sehingga rerata jumlah tumbukan dalam interval waktu  $\Delta t$  adalah  $(\frac{1}{2} N_v V_x)$ .

Total Perubahan momentum dalam interval waktu tersebut adalah:

Perubahan momentum = Jumlah tumbukan  $\times$  Perubahan momentum

$$= (\frac{1}{2} N_v \cdot A \cdot \Delta t \cdot V_x) \times (2mV_x)$$

$$= m N_v \cdot A \cdot V_x^2 \Delta t \quad (1.4)$$

Kecepatan Perubahan momentum setiap Perubahan waktu

$$= m N_v \cdot A \cdot V_x^2 \quad (1.5)$$

Menurut Hukum Newton: Kecepatan Perubahan momentum adalah Gaya =  $m N_v \cdot A \cdot V_x^2$

Tekanan: Gaya persatuan luas, karena luas dinding adalah  $A$ , maka:

$$P = m N_v \cdot A \cdot V_x^2 \times 1/A$$

$$= m N_v \cdot V_x^2 \quad (1.6)$$

Karena tidak semua molekul bergerak dengan kecepatan sama maka  $P = m N_v \cdot V_x^2$

Molekul-molekul gas tidak bergerak dengan kecepatan yang sama. Jadi tekanan yang terdeteksi merupakan rerata perhitungan di atas. Jika gerak rerata ke arah sumbu x, y, dan z dianggap sama:

$$\bar{V}_x^2 = \bar{V}_y^2 = \bar{V}_z^2 \text{ sehingga kecepatan bergerak molekul: } \bar{V}^2 = \bar{V}_x^2 + \bar{V}_y^2 + \bar{V}_z^2$$

dan kecepatan  $V^2$  rerata  $\bar{V}^2$  dapat ditulis  $\bar{V}^2 = 3\bar{V}_x^2$ ,  $V^2$  disebut sebagai kecepatan rerata kuadrat, untuk selanjutnya diberi simbol  $C^2$ . Akar dari besaran ini disebut akar kecepatan rerata kuadrat ( $\sqrt{C^2}$ ) atau ( $C_{rms}$ )

$$\text{Karena ; } \bar{V}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{V}^2 = \frac{1}{3} C^2 \quad (1.7)$$

Telah diketahui, bahwa  $P = \frac{1}{3} m N_v C^2$

$N_v =$  Jumlah molekul yang ada dalam volume V, sesuai dengan bilangan Avogadro,  $N_A$

$N_v = n N_A$  ( $n =$  jumlah mol gas), maka :  $P V = \frac{1}{3} m n N_A C^2$

Energi Kinetik rata-rata,  $E_k = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} m C^2$

Jadi:  $P V = \frac{2}{3} E_k n N_A$

Dari persamaan gas ideal:  $P V = n R T$ , maka:

$$n R T = \frac{2}{3} n N_A E_k$$

$$R T = \frac{2}{3} N_A E_k$$

$$\frac{2}{3} E_k = R T / N_A$$

$R/N_A =$  konstanta Boltzmann = k, sehingga:

$$\frac{2}{3} E_k = k T$$

$$E_k = \frac{3}{2} k T = \frac{1}{2} m C^2$$

$$C^2 = 3 k T / m \text{ (kecepatan rata-rata kuadrat)}$$

$$\text{Akar kecepatan rerata kuadrat: } C_{rms} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \quad (1.8)$$

$$m = \text{massa} = M/N_A$$

$$k = \text{konstanta Boltzman} = R/N_A, C_{rms} = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (1.9)$$

Contoh soal:

Berapa km/jam akar kecepatan rata-rata kuadrat sebuah molekul  $H_2$  yang bersuhu  $30^\circ C$ ?

Penyelesaian:

$$C_{rms} = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2} = \left( \frac{3 \times 8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}} \right)^{1/2}$$
$$= \left( \frac{3 \times 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}} \right)^{1/2}$$
$$= 1943,9 \text{ m detik}^{-1}$$

$$1 \text{ m detik}^{-1} = 3,6 \text{ km jam}^{-1} \rightarrow 1943,9 \times 3,6 \text{ km jam}^{-1} = 5918,4 \text{ km jam}^{-1}$$

#### D. Distribusi Kecepatan Molekul

Dalam perhitungan  $C_{rms}$ , kecepatan yang dihitung adalah kecepatan rata-rata. Sesungguhnya, kecepatan gas berbeda-beda (memiliki distribusi kecepatan molekul). Penyebaran kecepatan partikel gas dipelajari oleh *Maxwell* dan *Boltzmann* dengan menurunkan persamaan:

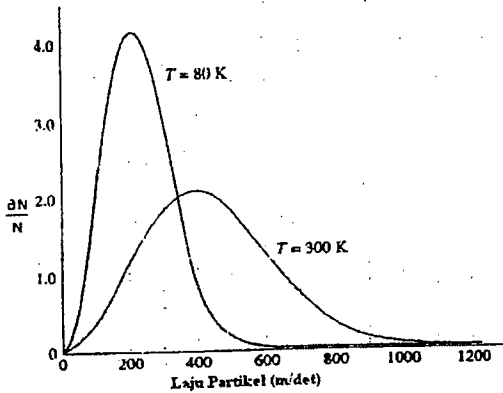
$$\frac{\partial N}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} C^2 \cdot e^{-mC^2/2kT} \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial N}{N} = \text{fraksi partikel yang bergerak dengan laju } C \text{ dan } C + dC$$

$m$  = massa partikel gas dan  $T$  = suhu

Distribusi Kecepatan *Maxwell* dan ketergantungannya pada temperatur dapat dilihat pada Gambar 2.





Gambar 2  
Distribusi Kecepatan Maxwell-Boltzmann

Dari kurva Gambar 2 terlihat hubungan distribusi laju partikel dengan kenaikan suhu sebagai berikut ini.

1. Pada suhu rendah pola distribusi memperlihatkan pola "lansing", berarti sedikit molekul yang punya energi kinetik tinggi
2. Pada suhu tinggi, kurva lebih melebar, banyak partikel yang mempunyai energi kinetik tinggi (laju partikel lebih cepat).

Laju fraksi molekul terbesar dari persamaan Maxwell-Boltzmann adalah titik maksimum kurva, dimana:

$$\frac{\partial}{\partial C} \left( \frac{\partial N}{\partial C} \right) = 0$$

Perubahan laju pada puncak kurva dianggap konstan

Dari persamaan Maxwell-Boltzmann:

$$\left( \frac{\partial N}{\partial C} \right) = N 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} C^2 e^{-mC^2/2kT} \tag{1.11}$$

Misalkan:  $\frac{m}{2} kT = a$

$$N4\pi\left(\frac{m}{2\pi}kT\right)^{3/2} = b$$

Maka:  $\frac{\partial N}{\partial C} = be^{-aC^2} C^2$

$$\frac{\partial}{\partial C}\left(\frac{\partial N}{\partial C}\right) = b.C^2(-aCe^{-aC^2}) + be^{-aC^2} 2C = 0$$

Karena itu:

$$bC^3(+2aCe^{-aC^2}) = be^{-aC^2} 2C$$

$$2e^{-aC^2} = 2aC^2e^{-aC^2}$$

$$2C e^{-aC^2} = 2a C^3 e^{-aC^2}$$

$$1 = aC^2$$

$$C^2 = \frac{1}{a} = \frac{2kT}{m}$$

$$C^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\text{Atau : } C^* = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \quad (1.12)$$

$C^*$  disebut kecepatan paling mungkin.

Kecepatan rata-rata dapat juga dihitung dari Distribusi *Maxwell*.

$$\partial F(C) = \left(\frac{4\pi m}{2\pi kT}\right)^{3/2} C^2 e^{-mC^2/2kT} dC \quad (1.13)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial C}\right)C = \left(\frac{4\pi m}{2\pi kT}\right)^{3/2} C^2 e^{-mC^2/2kT} \quad (1.14)$$

Kecepatan rata-rata:

$$C = \int_0^{\infty} f(C)dC = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2} \int_0^{\infty} C^3 e^{-mC^2/2kT} dC = \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2$$

$$C = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2} \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2$$

$$C = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

Harga-harga:  $C_{rms} : C : C$

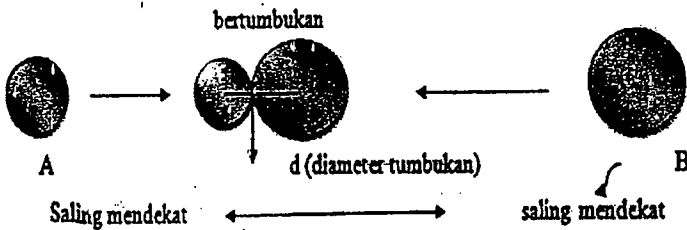
$$\left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} : \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} : \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

1,225 : 1 : 1,128

Masing-masing kecepatan ini mempunyai sedikit perbedaan.

### E. Tumbukan Antarmolekul

Suatu tumbukan terjadi bila jarak antara dua pusat molekul sama dengan diameter tumbukan ( $d$ ). Diameter tumbukan, yaitu jumlah jari-jari dari kedua molekul yang bertumbukkan. Bila atom A dan atom B saling mendekat, maka molekul tersebut akan bertumbukkan dengan  $d$  adalah diameter tumbukan seperti yang terlihat pada Gambar 3.

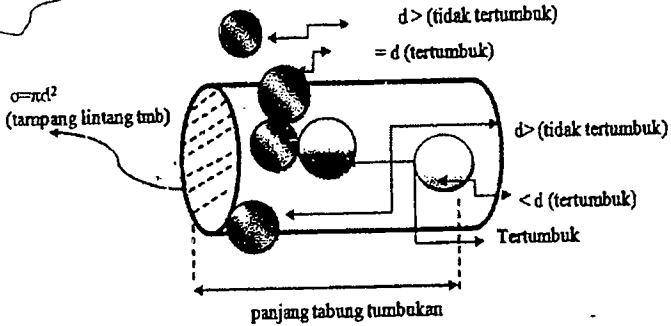


Gambar 3  
Tumbukan antara Atom A dan B yang Saling Mendekat

Berapa banyak jumlah tumbukan yang terjadi pada setiap satuan waktu?

Dapat dinyatakan dengan frekuensi tumbukan. Pendekatan yang paling sederhana untuk menghitung frekuensi tumbukan adalah dengan anggapan semua atom dalam keadaan diam hanya satu

yang bergerak dalam suatu tabung imajiner. Pergerakan satu atom dalam tabung dapat dilustrasikan seperti pada Gambar 4.



Gambar 4  
Ilustrasi Pergerakan Satu Atom dalam Tabung Tumbukan

Jika atom bergerak dg kecepatan  $C$  selama waktu  $\Delta t$  sepanjang tabung tumbukan dengan jarak sebesar  $C \Delta t$  dengan luas penampang tumbukan  $\sigma = \pi d^2$ , dengan Volume  $= \sigma C \Delta t$ . Jika jumlah molekul persatuan volum  $= N/V = N_v$ , maka jumlah molekul dalam volume tersebut  $= \pi d^2 C \Delta t N_v$

Maka:  $\Sigma$  tumbukan/frekuensi tumbukan persatuan waktu ( $\Delta t$ )  $= \pi d^2 C N_v$  (posisi atom satu bergerak dan yang lain diam. Berarti  $C$  sebanding dengan kecepatan relatif dari atom yang bertumbukkan ( $C_r$ ). Maka  $C_r$  harus diganti dg  $\sqrt{2}C$ ,

$$\begin{aligned} \text{karena } C_r &= \sqrt{C_A^2 + C_A^2} \\ &= C_A + C_A = 2C \end{aligned}$$

Frekuensi tumbukan oleh satu atom/ molekul dengan atom lain (diam) dalam satu ruang:

$Z_A = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{C} \cdot N_v$ , Jika dihitung total tumbukan ( $Z_{A-A}$ ) harus dikalikan dengan  $\frac{1}{2} N_v$  (faktor  $\frac{1}{2}$  berasal dari tumbukan A dengan A' dan A' dengan A dihitung sebagai satu kali tumbukan. Jadi, jumlah tumbukan per satuan volume per satuan waktu adalah :

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} Z \cdot N_v = \frac{1}{2} \pi d^2 C (N/V)^2 \sqrt{2}$$

karena ;  $C = \left(\frac{8kT}{\pi \cdot m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi \cdot M}\right)^{1/2}$

$$Z_{A-A} = \frac{1}{2} \pi \cdot d^2 \left(\frac{8kT}{\pi \cdot m}\right)^{1/2} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \sqrt{2}$$

$$Z_{A-A} = \frac{1}{2} \pi \cdot d^2 \cdot 2 \left(\frac{4kT}{\pi \cdot m}\right)^{1/2} \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

$$Z_{A-A} = \pi \cdot d^2 \left(\frac{4kT}{\pi \cdot m}\right)^{1/2} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \quad (1.16)$$

Bila tumbukan terjadi pada atom/molekul berbeda;  $A \leftrightarrow B$ , maka  $m$  diganti dengan massa tereduksi,  $\mu$  yang nilainya:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \text{ atau } \mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (1.17)$$

$$d = \frac{1}{2} (d_A + d_B)$$

Jumlah tumbukan satu molekul A dengan molekul B;

$$Z_B = \pi d^2 C N_B / V$$

Jika jumlah molekul  $A = N_A$  dan jumlah molekul  $B = N_B$ , maka total frekuensi tumbukan antara  $A \leftrightarrow B$  persatuan volume adalah:

$$Z_{A-B} = \pi \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8kT}{\pi \cdot \mu}\right)^{1/2} \frac{N_A N_B}{V^2}$$

$$Z_{A-B} = \pi \cdot d_{AB}^2 \left[ \frac{8kT}{\pi} \left(\frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B}\right)^{1/2} \right] \frac{N_A N_B}{V^2} \quad (1.18)$$

$$N = n N_A$$

$$N/V = N_v = n N_A$$

Harga jumlah molekul dalam satuan volume ( $N_v$ ) sulit diukur, maka jumlah molekul ini dapat diganti dengan pernyataan tekanan, dimana  $N = n N_A$  dan  $N/V = N_v$

Maka:

$$N_v = \frac{nN_A}{V} = \frac{P}{kT}, \text{ karena } PV = nRT \text{ dan } PV = \frac{nRT}{N_A} \text{ dan } \frac{R}{N_A} = k$$

Frekuensi tumbukan per satuan volume dalam gas cukup tinggi, misalnya tumbukan gas nitrogen pada suhu kamar dengan diameter 280 pm adalah  $5 \times 10^{34}$  detik-1m<sup>-3</sup>. Beberapa tampang lintang tumbukan diberikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Tampang lintang tumbukan,  $\pi d^2/4$  nm<sup>2</sup>

GAS	$\sigma \times 10^{-18} \text{ m}^2$	GAS	$\sigma \times 10^{-18} \text{ m}^2$
He	0,21	Cl <sub>2</sub>	0,93
Ne	0,24	CO <sub>2</sub>	0,52
Ar	0,36	SO <sub>2</sub>	0,58
H <sub>2</sub>	0,27	CH <sub>4</sub>	0,46
N <sub>2</sub>	0,43	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,64
O <sub>2</sub>	0,40	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,88

Aplikasikan konsep ini pada soal berikut ini.

Dua wadah berbentuk kubus dengan volume sama, yang satu berisi SO<sub>2</sub> pada 50°C dan 0,8 atm yang lain berisi CO<sub>2</sub> pada 2 atm dan 27°C.

1. Hitung jumlah tumbukan untuk satu molekul terhadap molekul lain dalam ruang bagi molekul SO<sub>2</sub>.
2. Hitung jumlah tumbukan yang terjadi untuk sesama molekul SO<sub>2</sub>.
3. Jika kedua kubus dihubungkan, hitung jumlah tumbukan antara molekul SO<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub>.  $\sigma_{SO_2} = 0,58 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  dan  $\sigma_{CO_2} = 0,52 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$

## F. Jalan Bebas Rata-rata

Dari perhitungan frekuensi tumbukan dimungkinkan untuk menentukan jalan bebas rata-rata,  $\lambda$  atau jarak rerata yang ditempuh oleh molekul/atom sebelum bertumbukkan. Jika molekul bergerak dengan kecepatan C dan bertumbukkan dengan frekuensi Z dan

waktu tumbukan  $1/z$ , maka jarak molekul bergerak diantara tumbukan atau jalan bebas rerata adalah:  $\lambda = C/Z$

Telah diketahui:

$$Z = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{C} \cdot N_v \rightarrow \lambda = \frac{\bar{C}}{Z} = \frac{\bar{C}}{\sqrt{2} \pi d^2 \cdot \bar{C} N_v}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \cdot \bar{C} N_v}$$

Bila dinyatakan dalam tekanan gas:  $N_v = P/kT$

$$\lambda = \frac{kT}{P \cdot \pi d^2 \sqrt{2}} \quad (1.19)$$

Aplikasikan konsep ini untuk soal berikut ini.

Hitung jalan bebas rata-rata atom  $C_s$  dalam suatu oven pada suhu  $500^\circ C$  pada tekanan  $80 \text{ mmHg}$  dengan  $\pi d^2 = 9,16 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ .

## G. Tumbukan dengan Dinding dan Permukaan

Dinding dengan luas  $A$  tegak lurus terhadap sumbu  $x$ , dalam wadah yang berisi gas dengan kerapatan  $N/V$ , yang mempunyai kecepatan  $V_x$  akan menumbuk dinding dalam waktu  $\Delta t$ . Jarak yang ditempuh lebih kecil atau sama dengan  $V_x \Delta t$  dari dinding. Oleh karena itu semua molekul yang berada dalam volume  $A V_x \Delta t$  yang bergerak ke arah dinding dengan kecepatan  $V_x$  yang berkisar dari  $0$  sampai  $+$  akan menumbuk dinding dalam interval waktu  $\Delta t$ , sedangkan partikel dengan kecepatan  $V_x$  yang berkisar dari  $0$  sampai  $-$  akan menjauhi dinding. Jumlah total tumbukan dalam interval waktu tersebut sebagai berikut ini.

$$\text{Jumlah tumbukan} = N_v \cdot A \cdot \Delta t \int_0^{\infty} V_x f(V_x) dV_x$$

Bentuk integral ini dapat diselesaikan dengan menggunakan bentuk distribusi kecepatan.

$$\int_0^{\infty} V_x f(V_x) dV_x = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} V_x \cdot \exp\left( \frac{-mV_x^2}{2kT} \right) dV_x$$

$$= \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Oleh karena, itu jumlah tumbukan terhadap dinding per satuan waktu per satuan luas dinyatakan dengan  $Z_w$  yang besarnya adalah:

$$Z_w = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{N}{V}$$

$$= \sqrt{\frac{8kT}{8 \cdot 2\pi m}} \frac{N}{V}$$

$$C = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad \text{di}$$

$$C = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$Z_w = \frac{1}{4} C \frac{N}{V} \quad (1.20)$$

Kerapatan  $N/V$  dapat diganti dengan pernyataan tekanan:

$$\frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{P}{kT}, \text{ sehingga diperoleh: } Z_w = \frac{1}{4} \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{P}{kT}$$

$$Z_w = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (1.21)$$

**Contoh:**

Dalam sebuah wadah terdapat gas Argon yang mempunyai tekanan satu atm dan bersuhu 300 K. Hitunglah jumlah tumbukan yang terjadi pada dinding per satuan luas per detik.

$$Z_w = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}} = \frac{1 \times (1,01325) \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}}{\sqrt{2 \times 3,14 \times 39,9 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \times 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 300 \text{ K}}}$$

$$= 2,44037 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ detik}^{-1}$$



## H. Sifat-sifat Transport dari Gas

Sifat-sifat transfer adalah sifat-sifat dari materi atau energi yang berpindah dari satu tempat ke tempat yang lain. Suatu gas bila dimasukkan ke dalam wadah yang berhubungan dengan daerah bertekanan rendah melalui lubang kecil, maka gas akan mengalir melalui lubang tersebut sampai tekanan pada kedua sisi sama (proses ini disebut efusi). Jika gas mempunyai kerapatan yang sama tetapi komposisi tidak seragam, molekul-molekul akan terdifusi dalam sistem sampai komposisi menjadi seragam. Proses transfer dapat terjadi dalam gas, cairan, dan padatan. Jika garam dilarutkan dalam pelarut, seluruh sistem akan menjadi seragam melalui proses difusi.

Proses transfer tidak saja dikategorikan sebagai perpindahan massa, tetapi dapat juga ditinjau sebagai aliran energi atau perpindahan momentum, seperti yang terjadi pada hantaran termal (panas) dan viskositas. Beberapa bentuk sifat-sifat transfer antara lain sebagai berikut ini.

1. Efusi gas, yaitu perpindahan gas dari tekanan tinggi ke tekanan rendah dengan melalui lubang kecil.
2. Difusi gas, yaitu perpindahan molekul gas dari konsentrasi tinggi ke rendah sampai komposisi sama.
3. Hantaran termal, yaitu perpindahan energi dari suhu tinggi ke suhu rendah.
4. Viskositas merupakan besaran yang tergantung pada momentum linier dari aliran.

Jika materi, energi atau momentum yang berpindah dari suatu daerah ke daerah lain dalam suatu sistem, kecepatan alirnya dapat ditentukan melalui besaran yang disebut dengan fluks yang diberi simbol dengan  $J$ . Fluks yaitu jumlah massa atau melalui satuan luas dalam satuan waktu. Jika massa yang mengalir, satuan  $\text{kg m}^{-2} \text{detik}^{-1}$ , jika energi yang mengalir, satuan  $\text{J m}^{-2} \text{detik}^{-1}$  dan bila momentum yang mengalir, satuannya  $\text{kg m}^{-1} \text{detik}^{-2}$ .

Dari pengamatan beberapa proses transfer menunjukkan bahwa fluks dari suatu sifat biasanya berbanding lurus dengan perubahan beberapa sifat sistem. Misalnya, kecepatan difusi (transfer materi) yang sejajar dengan sumbu  $z$  teramati berbanding lurus dengan Perubahan konsentrasi.

$$J_z(\text{materi}) \sim dN/dz \quad (1.22)$$

Dan kecepatan hantaran termal (transfer energi) teramati berbanding lurus dengan Perubahan suhu.

$$J_z(\text{energi}) \sim dT/dz \quad (1.23)$$

Aliran massa terjadi ke arah konsentrasi rendah, sehingga  $dN/dz$  negatif, sesuai dengan turunnya konsentrasi.  $J_z$  akan berharga positif (mengalir kekanan), sehingga konstanta pembanding dalam pernyataan fluks, massa harus bertanda negatif. Jika konsentrasi ditulis  $-D$ , dimana  $D$  adalah koefisien difusi, diperoleh hukum pertama difusi Fick;

$$J_z(\text{materi}) = -D (dN_z/dz) \quad (1.24)$$

Energi panas mengalir dari suhu tinggi ke suhu rendah, sehingga dengan alasan sama diperoleh:

$$J_z(\text{energi}) = -K (dT/dz) \quad (1.25)$$

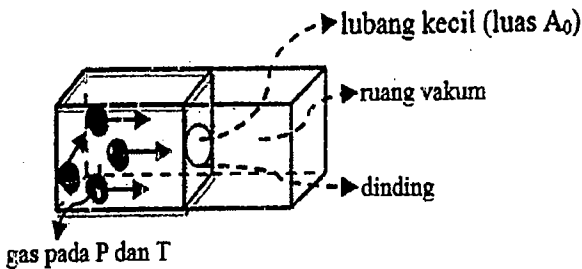
dimana  $K$  ( $\kappa$ ) adalah koefisien hantaran termal).

Hubungan antara fluks momentum dengan viskositas diterangkan sebagai sistem pendekatan gas antara dua plat paralel. Untuk menggerakkan plat atas relatif terhadap plat bawahnya harus digunakan gaya dalam arah  $x$ , dan gaya ini harus tetap ada untuk mempertahankan gerakannya. Bila gas dianggap membentuk lapisan-lapisan, maka kecepatan gas bervariasi dari 0 (yang menempel pada plat bawah yang dianggap diam) sampai  $V_x$  (lapisan atas). Percobaan menunjukkan bahwa gaya yang diperlukan untuk mempertahankan kecepatan lapisan atas berbanding langsung dengan dua lapisan ( $A$ ) dan Perubahan kecepatan  $dv_x/dz$ . Gaya yang diperlukan  $\approx A (dv_x/dz)$ , sehingga  $F_x/A = \eta (dv_x/dz)$ , dimana

$\eta$  (eta) adalah koefisien viskositas yang untuk selanjutnya disebut viskositas.

### 1. Efusi

Jika gas pada tekanan  $P$  dan temperatur  $T$  dihubungkan dengan ruang hampa melalui sebuah lubang kecil, kecepatan perpindahan moleku-molekul sama dengan kecepatan moleku-molekul menumbuk seluas lubang tersebut seperti yang terlihat pada Gambar 5.



Gambar 5.  
Kecepatan Efusi Gas

Tentu, jumlah molekul yang lolos dalam satuan waktu yang menumbuk dinding seluas lubang ( $A_0$ ) adalah:

$$\text{Kecepatan efusi} = Z_w \cdot A_0 = \frac{P \cdot A_0}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad (1.26)$$

Bagaimana menentukan  $P$ ?

Tekanan dapat ditentukan melalui metode *Knudsen* dalam menentukan massa molar relatif. *Knudsen* menemukan bahwa kecepatan hilangnya massa yang mengalir berbanding langsung dengan tekanan.

Persamaan ini sesuai dengan *Hukum Graham*, yaitu kecepatan efusi berbanding terbalik dengan akar massa molekul relatif,

pernyataan ini merupakan dasar dari metode Knudsen untuk menentukan massa molar molekul relatif.

Aplikasikan konsep ini untuk menentukan tekanan dari soal berikut ini.

Dalam suatu oven ditempatkan uap Cs dengan suhu  $500^{\circ}\text{C}$ . Pada salah satu dinding oven terdapat lubang kecil dengan diameter 0,5 mm. Uap Cs akan mengalir melalui lubang, dalam waktu 100 detik masanya berkurang 385 mg. Berapa tekan uap Cs dalam oven tersebut?

Penyelesaian:

Banyaknya molekul yang lolos selama waktu  $\Delta t$ :

$$Z_w \cdot A_0 = \frac{P \cdot A_0}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad \text{atau} \quad Z_w \cdot A_0 = \frac{P \cdot A_0}{(2 \pi m k T)^{1/2}}, \quad \text{Kecepatan}$$

hilangnya masa  $\approx P$

selama waktu  $\Delta t$ , masa berkurang sebesar  $\Delta m$ .

$$\Delta m = Z_w \cdot A_0 \cdot \Delta T \cdot m$$

$$\Delta m = \frac{P}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \cdot A_0 \cdot \Delta T \cdot m$$

$$\Delta m = \frac{P \cdot A_0}{(2 \pi m k T)^{1/2}} \cdot \Delta t \cdot m$$

$$P = \frac{\Delta m}{A_0 \cdot \Delta t} \left( \frac{2 \pi k T}{m} \right)^{1/2}, \quad A_0 = \pi r^2$$

$$P = \frac{0,385 \times 10^{-3} \text{ kg}}{3,14 \times (0,25 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \times (100 \text{ detik})} \left\{ \frac{2 \times 3,14 \times 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 773 \text{ K}}{132,9 \times 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}} \right\}^{1/2}$$

$$= \frac{0,388 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{7,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ detik}} \left( \frac{6,699 \cdot 10^{-20} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \text{ detik}^{-2}}{2,20 \cdot 10^{-25} \text{ kg}} \right)^{1/2}$$

$$= \frac{1,081 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{detik}^{-1}}{\text{m}^2 \text{ detik}} \times \frac{\text{N}}{\text{kgm detik}^{-2}}$$

$$= 1,81 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2}$$

Atau jika diubah dalam satuan mmHg:

$$P = \left( \frac{1,081 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2}}{1,01325 \cdot 10 \text{ Nm}^{-2} \text{ atm}^{-1}} \right) \times 760 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1} = 81,11 \text{ mmHg}$$

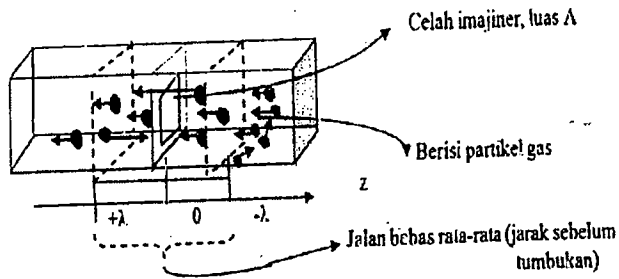
Perhitungan kecepatan efusi berdasarkan tumbukan pada lubang lebih sederhana dibandingkan dengan menggunakan perhitungan jalan bebas rerata molekul gas. Jika molekul-molekul dibiarkan dalam waktu lama untuk bertumbukkan dalam tabung, transfer akan lebih menyerupai aliran kental, dan kecepatan efusi akan dipengaruhi oleh viskositas.

## 2. Difusi

Telah dinyatakan bahwa besarnya fluks partikel (kecepatan difusi) berbanding langsung dengan perubahan konsentrasinya. Perhatikan Gambar 6, dimana terdapat variasi konsentrasi sepanjang arah  $z$ . Fluks dihitung dengan menentukan aliran molekul-molekul per satuan waktu melalui celah imajiner dengan luas  $A$  yang tegak lurus terhadap sumbu  $z$ .

Kunci perhitungan adalah jalan bebas rata-rata yang disimbolkan dengan  $\lambda$ . Suatu molekul dapat diidentifikasi berasal dari suatu titik dengan kerapatan partikel  $N_v(z)$ , jika jarak titik  $z$  dengan celah lebih kecil atau sama dibandingkan dengan jalan bebas rata-rata. Jika lebih jauh mungkin akan bertumbukkan dengan molekul lain.

Secara rata-rata, molekul-molekul yang melalui celah imajiner telah bergerak sejauh jalan bebas rata-rata, yaitu sejumlah  $N_v(-\lambda)$ , sehingga rata-rata konsentrasi dalam daerah dari mana berasal adalah sekitar  $N_v(-\lambda) \approx N_v(0) - \lambda \cdot (dN/dz)$ , dimana tanda nol menunjukkan bahwa perubahan dievaluasi pada lubang  $Z = 0$



Gambar 6  
Perhitungan Laju Difusi Gas

Seperti diketahui jumlah tumbukan terhadap dinding:  $Z_w = \frac{1}{4} C N_v A \Delta t$ , akan sama dengan jumlah tumbukan dari celah sebelah kiri yaitu:  $\frac{1}{4} N_v (-\lambda) C A \Delta t$ .

Fluks dari kiri ke kanan naik dari konsentrasi yang sebelah kiri adalah:

$$J (L \rightarrow R) \approx \frac{1}{4} N_v (-\lambda) C \quad (1.27)$$

Molekul-molekul yang bergerak dari kanan ke kiri. Rata-rata molekul yang melalui celah yang berasal dari sebelah kanan dengan jarak  $\lambda$ , sehingga fluks dari kanan ke kiri:

$$J (L \rightarrow R) \approx \frac{1}{4} N_v (\lambda) C \quad (1.28)$$

Rata-rata konsentrasi melalui celah dari sebelah kanan adalah  $N_v (\lambda) \approx N_v (0) + \lambda \left(\frac{dN_v}{dz}\right)_0$ . Aliran dari celah yang lebih pekat di sebelah kiri mendominasi arus balik, sehingga flux akan positif (dari kiri ke kanan) dan mempunyai besaran:

$$J_z = \frac{1}{4} C \left\{ \left( N_{v(0)} - \lambda \left( \frac{dN}{dz} \right)_0 \right) - \left( N_{v(0)} + \lambda \left( \frac{dN}{dz} \right)_0 \right) \right\} \quad (1.29)$$

$$= -\frac{1}{2} \lambda C \left( \frac{dN}{dz} \right)_0 \quad (1.30)$$

Yang berbanding lurus dengan Perubahan konsentrasi sesuai dengan hukum Fick.

$$J_z = -D \left( \frac{dN}{dz} \right)_0$$

$$D = \frac{1}{2} \lambda C, D = \text{Koefisien difusi}$$

Koefisien difusi yang dihitung menurut perhitungan agak lebih besar dibandingkan hasil percobaan, diduga ada kemungkinan molekul bertumbukkan sebelum melewati celah, maka perlu dikoreksi dengan faktor 2/3 artinya flux lebih rendah:

$$J_z = -\frac{1}{3} \lambda C \left( \frac{dN}{dz} \right)_0, \text{ dengan } D = -\frac{1}{3} \lambda C$$

Seperti diketahui, jalan bebas rata-rata :

$$\lambda = \frac{kT}{P \pi d^2 \sqrt{2}} \text{ dan } C = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

$$\text{Maka: } D = \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi d^2 P} \left( \frac{8k^3 T^3}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (1.31)$$

$$D = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi d^2 P} \left[ \frac{K^3 T^3}{\pi m} \right]^{1/2} \quad (1.32)$$

Keterangan:  $\pi d^2$  = tampang lintang tumbukan,  $m$  = massa molekul,  $D$  = mempunyai satuan:  $\text{m}^2 \text{ detik}^{-1}$ ,  $J_z$  mempunyai satuan:  $\text{mol m}^{-2} \text{ detik}^{-1}$ ,  $\left( \frac{dN}{dz} \right)_0$  = mempunyai satuan:  $\text{mol m}^{-4}$ .

Aplikasikan konsep ini untuk menentukan kecepatan difusi pada soal berikut:

Koefisien difusi urea dalam suatu membran adalah  $0,97 \text{ cm}^2 \text{ hari}^{-1}$ . Jika tebal lapisan membran  $0,025 \text{ cm}$  dan konsentrasi larutan urea awal adalah  $0,04 \text{ mol/L}$  dan pada lapisan lain menunjukkan nol. Berapa kecepatan difusi dari larutan urea dalam  $\text{mol cm}^{-2} \text{ hari}^{-1}$ ?

Penyelesaian:

$$J_z = -D \left( \frac{dN}{dz} \right)_0$$

Perubahan konsentrasi;  $\left( \frac{dN}{dz} \right)_0 = -0,04 \text{ mol/L} = -0,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$

$$J_z = \frac{0,97 \text{ cm}^2 \text{ hari}^{-1} \times 0,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}}{0,025 \text{ cm}}$$

$$J_z = 1,552 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-2} \text{ hari}^{-1}$$

### 3. Hantaran Termal

Dalam hantaran termal, flux berupa energi setara dengan perubahan temperatur. Energi (panas) akan mengalir dari daerah yang lebih panas ke daerah yang lebih dingin.

$$J_z (\text{energi}) \approx dT/dz$$

$$J_z = -K \left( \frac{dT}{dz} \right)$$

K (kappa adalah koefisien hantaran termal), Satuan :  $\text{J cm}^{-1} \text{ detik}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Sesuai dengan Gambar 7, jika setiap molekul membawa energi rata-rata  $\epsilon$  (epsilon) dalam melewati celah imajiner, aliran energi termal dalam dua arah adalah sebagai berikut ini.

$$\begin{aligned} J_z (\text{panas}) &= \epsilon \cdot J_z (\text{materi}) \\ &= -\frac{1}{2} \lambda C \left( \frac{dN}{dz} \right)_0 \epsilon \\ &= -\frac{1}{2} \lambda C \left( \frac{d\epsilon}{dz} \right)_0 \end{aligned}$$

dengan  $\epsilon$  = jumlah energi persatuan volum.

Perubahan energi dapat dihubungkan dengan perubahan temperatur melalui kapasitas panas molar

$$(C_{vm}); \text{ dengan } \left( \frac{d\epsilon}{dz} \right)_0 = n/V \cdot C_{vm} \left( \frac{dT}{dz} \right)_0$$

$$\text{Maka: } J_z (\text{energi}) = -\frac{1}{2} \lambda C n/V C_{vm} \left( \frac{dT}{dz} \right)_0$$

$$K = \frac{1}{2} \lambda C n/V C_{vm}$$

Seperti diketahui, jalan bebas rata-rata,  $\lambda = \frac{kT}{P \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \sqrt{2}}$



$$K = 1/3 \lambda C (N/V) C_{vm}$$

Karena  $J_z = -K (dT/dz)_0$

$$\text{Maka: } K = \frac{1/3 \cdot 1}{\pi \cdot d^2 \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{V \cdot C \cdot n \cdot C_{vm}}{n \cdot N_A \cdot V} \quad (1.33)$$

$$K = \frac{1/3 \cdot C \cdot C_{vm}}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot N_A} \quad (1.34)$$

Berarti K tidak tergantung pada tekanan, kecuali jika P sangat rendah.

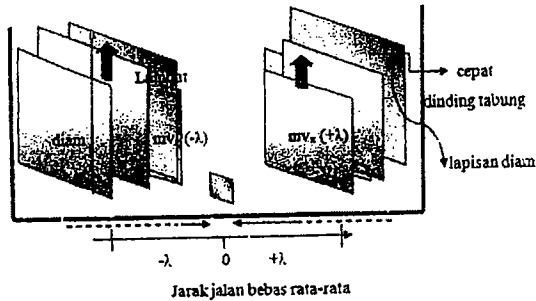
Aplikasikan konsep ini untuk menghitung koefisien hantaran termal udara pada temperatur kamar,  $C_{vm}$  molekul diatomik  $5/2 R$ ,  $M_r$  udara  $\approx 30$  dan  $\sigma = 0,42 \text{ nm}^2$ . Jika terjadi perubahan temperatur 10 K, berapa fluks (kecepatan hantaran termal dari udara)?

#### 4. Viskositas

Viskositas berhubungan dengan fluks momentum. Molekul-molekul yang bergerak dari lapisan cepat ke lapisan lambat (lihat Gambar 6) membawa momentum  $mv_x (+\lambda)$  ke lapisan yang baru pada  $z = 0$ , dan gerakan sebaliknya membawa  $mv_x (-\lambda)$ .  $\lambda$  dan  $-\lambda$  menunjukkan letak momentum di atas dan di bawah  $z = 0$ .

Bagaimana hubungan fluks momentum dengan viskositas ?

Anggap fluida berada dalam keadaan aliran *Newtonian*, yaitu aliran gas yang terjadi sebagai suatu seri lapisan dan lapisan yang berada dekat tabung dianggap diam dan velositas lapisan berikutnya bervariasi secara linier dengan jarak dari dinding tabung. Lapisan cepat diperlambat oleh lapisan yang lambat yang akhirnya menuju velositas yang seragam. Ini berarti molekul yang berjalan dari lapisan cepat ke lapisan lambat mentransformasikan momentum  $mv_x(\lambda)$  ke lapisan yang baru pada  $z = 0$  dan molekul yang berjalan dari kiri juga mentransformasikan  $mv_x(-\lambda)$  ke  $z = 0$ .



Gambar 7  
Viskositas Gas

Jika kerapatan molekul  $N_V$ , jumlah tumbukan pada celah imajiner adalah:

$$\frac{1}{4} \cdot N_V \cdot C \cdot A \cdot \Delta t \text{ atau } \frac{1}{4} \cdot N_V \cdot C \text{ persatuan luas persatuan waktu.}$$

Molekul dari kanan membawa momentum :

$$mv_x(\lambda) = mv_x(0) + m\lambda \left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0$$

Molekul dari kiri membawa momentum :

$$mv_x(-\lambda) = mv_x(0) - m\lambda \left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0$$

Fluks atau  $J_z$  (momentum  $\times$  dalam arah  $z$ ) adalah :

$$J_z = \frac{1}{4} \cdot N_V \cdot C \left\{ (mv_x(0) - m\lambda \left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0) - (mv_x(0) + m\lambda \left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0) \right\}$$

$$J_z = \frac{1}{2} m \lambda N_V C \left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0$$

Dengan memasukkan faktor koreksi  $2/3$ , maka:

$$J_z = -\frac{2}{3} m \lambda N_V C \left(\frac{dv_x}{dz}\right)_0$$

$$\eta = \frac{2}{3} m \lambda N_V C$$

$\eta$  = koefisien viskositas dan

$$C = \text{kecepatan rata-rata, yaitu: } C = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

$$\lambda = \frac{1}{\pi d^2 \sqrt{2}} \frac{V}{N} \quad (1.35)$$

$$\eta = \frac{\frac{1}{3} m C N_A \left(\frac{V}{V}\right)}{\pi d^2 \sqrt{2} N_A \left(\frac{V}{V}\right)} \quad (1.36)$$

$$\eta = \frac{1}{3} \times \frac{mC}{\pi d^2 \sqrt{2}} \quad (1.37)$$

Dari persamaan di atas terlihat bahwa viskositas naik dengan naiknya suhu karena  $C \approx T$ . Karena pada suhu yang lebih tinggi momentum diangkut lebih cepat melalui luasan yang diberikan, sehingga gaya harus dinaikkan untuk mempertahankan gerakan dari lapisan-lapisan gas. Dalam jangkauan yang sangat luas, viskositas tidak tergantung pada tekanan. Misalnya untuk Argon, viskositas tidak berubah pada tekanan antara 0,01 atm sampai sekitar 50 atm pada suhu 300 K.

Aplikasikan konsep ini untuk menghitung viskositas udara pada 273 K, jika  $\sigma = 0,4 \text{ nm}^2$ ,  $M_r$  udara  $\approx 30$

Pengukuran Viskositas juga dapat dilakukan dengan metode *Poiseule* (secara percobaan). Percobaan *Poiseule* untuk mengukur viskositas udara pada 298 K, sampel dialirkan melalui pipa 100 cm dengan diameter 1,0 mm. Ujung bertekanan tinggi pada 765 mm Hg dan ujung bertekanan rendah pada 760 mm Hg. Volume diukur pada tekanan 760 mm Hg. Dalam 100 detik volume sebesar 90,2 cm<sup>3</sup> melewati pipa itu. Berapakah viskositas udara pada temperatur itu?

Gunakan rumus :

$$\frac{dv}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2) \pi r^4}{16 l \eta p_0} \rightarrow V = \text{volume aliran}$$

$$\eta = \frac{(p_1^2 - p_2^2) \pi r^4}{16 l p_0 \times \frac{dv}{dt}} \rightarrow p_1 \text{ dan } p_2 \text{ tekanan disetiap ujung pipa sepanjang } l$$

$p_0$  = tekanan pada saat pengukuran volume

Rubah satuan tekanan menjadi N m<sup>-2</sup>

$$p_1^2 - p_2^2 = (765^2 - 760^2) \times (1,01325 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2})^2 / 760^2 \\ = 1,355 \cdot 10^8 \text{ N}^2 \text{ m}^{-4}$$

$$\frac{\pi r^4}{16 l p_0} = \frac{3,14 \times (0,5 \times 10^{-3} \text{ m})^4}{16 \times 1 \text{ m} \times (1,01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2})}$$

$$= 1,211 \cdot 10^{-19} \text{ N}^{-1} \text{ m}^5$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{90,2 \text{ cm}^3}{100 \text{ s}} = 9,02 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ detik}^{-1}$$

$$\eta = \frac{1,355 \cdot 10^8 \text{ N}^2 \text{ m}^{-4} \times 1,211 \times 10^{-19} \text{ m}^5}{9,02 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ detik}^{-1}}$$

$$= 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ N m}^2 \text{ detik}$$

$$= 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ J m detik}$$

$$= 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ detik}^{-1}$$

Bila dihitung secara teori kinetik;  $\eta = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ detik}^{-1}$ , harga ini cukup sesuai. Viskositas sering dinyatakan dalam sentipoise,  $1 \text{ cp} = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ detik}^{-1}$ .

## I. Soal-soal Latihan

- Andaikan suatu gas mempunyai sepuluh molekul dengan kecepatan  $2 \times 10^2 \text{ m detik}^{-1}$ , tiga puluh molekul dengan kecepatan  $4 \times 10^2 \text{ m detik}^{-1}$  dan lima belas molekul dengan kecepatan  $6 \times 10^2 \text{ m detik}^{-1}$ .
  - Jelaskan berdasarkan jumlah molekul ini pengertian/konsep dari akar kecepatan rata-rata kuadrat, kecepatan paling mungkin dan kecepatan rata-rata.
  - Jika molekul itu adalah gas  $\text{CO}_2$  yang bersuhu  $25^\circ\text{C}$ , hitunglah kecepatan akar kuadrat rata-rata, kecepatan paling mungkin dan kecepatan rata-rata. Hitung perbandingan setiap kecepatan.
- Hitung kecepatan rata-rata, kecepatan akar kuadrat rata-rata untuk kumpulan molekul berikut ini. Sepuluh molekul bergerak pada  $5 \times 10^2 \text{ m detik}^{-1}$ , dua puluh molekul bergerak  $10 \times 10^2 \text{ m detik}^{-1}$  dan lima molekul bergerak  $15 \times 10^2 \text{ m detik}^{-1}$ .
- Hitung kecepatan rata-rata ( $C$ ), kecepatan akar kuadrat rata-rata ( $C_{\text{rms}}$ ) dan kecepatan paling mungkin dari  $\text{SO}_2$  pada  $25^\circ\text{C}$ . Hitung perbandingan setiap kecepatan.

4. Ulangi perhitungan di atas untuk  $\text{CO}_2$ .
  - a. Hitung suhu dimana  $C_{\text{rms}}$  dari  $\text{SO}_2$  sama dengan  $\text{CO}_2$
  - b. Hitung kecepatan rata-rata dari :
    - $\text{SO}_2$  dan  $\text{CO}_2$  pada  $27^\circ\text{C}$  bila setiap gas dianggap mengandung 20 molekul.
5. Hitung kecepatan akar kuadrat rata-rata dari molekul  $\text{O}_2$  yang mempunyai energi kinetik ( $E_k$ ) sebesar  $10 \text{ kJ/mol}$ . Pada suhu berapa kecepatan akar kuadrat rata-rata ini?
6. Hitung kecepatan akar kuadrat rata-rata,  $C_{\text{rms}}$  dan kecepatan yang paling mungkin untuk molekul  $\text{O}_2$  pada  $25^\circ\text{C}$ .
7. Dua wadah berbentuk kubus dengan volume sama, yang satu berisi  $\text{SO}_2$  pada  $50^\circ\text{C}$  dan  $0,8 \text{ atm}$ , yang lain berisi  $\text{CO}_2$  pada  $2 \text{ atm}$  dan  $27^\circ\text{C}$ .
  - a. Gas manakah yang akan bertumbukkan lebih banyak per satuan luas per detik.
  - b. Hitung perbandingan jumlah molekul yang bertumbukkan dengan dinding persatuan luas permukaan perdetik.
8. Komposisi udara dalam bejana  $2 \text{ dm}^3$  adalah  $80\% \text{ N}_2$  dan  $20\% \text{ O}_2$ . Bila tekanan adalah  $0,4 \text{ atm}$  dan suhu  $50^\circ\text{C}$ , hitunglah :
  - a. Jarak bebas rata-rata untuk  $\text{O}_2$
  - b. Jarak bebas rata-rata untuk  $\text{N}_2$
  - c. Jumlah tumbukan yang terjadi antarmolekul persatuan volume persatuan waktu.
    - d  $\text{O}_2 = 3,61 \times 10^{-10} \text{ m}$
    - d  $\text{N}_2 = 3,75 \times 10^{-10} \text{ m}$
9. Metana berada dalam sebuah wadah dengan volume  $2 \text{ dm}^3$  pada tekanan  $200 \text{ mmHg}$  dan suhu  $0^\circ\text{C}$  ( $d \text{ CH}_4 = 4,14 \times 10^{-10} \text{ m}$ ). Hitunglah:
  - a. Jarak bebas rata-rata
  - b. Frekuensi tumbukan

10. Ular:gi soal No. 3 untuk  $\text{CO}_2$ ;  $d \text{ CO}_2 = 3,63 \times 10^{-10} \text{ m}$
11. Oksigen terdapat dalam wadah bertekanan 250 Pa pada  $25^\circ\text{C}$ .  
Hitunglah:
- Jumlah tumbukan antara molekul per detik per meter kubik
  - Jalan bebas rata-rata
  - $d \text{ O}_2 = 0,361 \text{ nm}$
12. Pada suhu 400 K , suatu tempat tertutup mengandung gas Ar dan  $\text{N}_2$ . Tekanan parsial Ar adalah 0,04 atm dan tekanan parsial  $\text{N}_2$  adalah 0,130 atm. Jika diameter Ar adalah  $3,5^\circ\text{A}$  dan  $\text{N}_2$   $3,7^\circ\text{A}$ . Hitunglah:
- Jumlah tumbukan per  $\text{cm}^3$  antara gas Ar dan Ar
  - Jumlah tumbukan per  $\text{cm}^3$  antara gas  $\text{N}_2$  dan  $\text{N}_2$
  - Jumlah tumbukan per  $\text{cm}^3$  antara gas  $\text{N}_2$  dan Ar
13. Tekanan dalam ruang antar planet diperkirakan dari tingkat  $10^{-14} \text{ Pa}$ . Hitunglah:
- Jumlah molekul rata-rata per  $\text{cm}^3$
  - jumlah tumbukan per detik per molekul
  - jalan bebas rata-rata dalam mil  
andaikan bahwa hanya atom hidrogen yang ada dan bahwa suhunya 1000 K, andaikan  $d = 0,2 \text{ nm}$
14. a. Pada tekanan tetap  $10^{-8} \text{ Pa}$ , berapa banyak molekul yang terdapat dalam  $1 \text{ cm}^3$  pada  $0^\circ\text{C}$   
b. Berapa jalan bebas rata-rata dari molekul  $\text{O}_2$  pada tekanan ini. ( $d = 0,361 \text{ nm}$ )
15. Penampang tumbukan untuk atom Cs dengan molekul  $\text{CH}_4$  pada  $0^\circ\text{C}$  adalah  $\pi d^2 = 7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ . Hitung tekanan  $\text{CH}_4$  yang akan meredam berkas atom Cs sebesar 10% untuk jalan 2 cm.
16. Hitung jumlah tumbukan per detik yang dialami oleh molekul tunggal dalam nitrogen pada tekanan 1 atm dan  $25^\circ\text{C}$ . b) Berapa

- jumlah tumbukan per  $\text{cm}^3$  per detik. Bagaimana pengaruhnya pada tumbukan.
- Dengan menaikkan suhu absolute dua kali pada tekanan tetap.
  - Dengan menaikkan tekanan dua kali pada suhu tetap.
17. Satu mol  $\text{NO}_2$  terdapat dalam wadah  $5 \text{ dm}^3$  pada  $25^\circ\text{C}$ . Hitunglah:
- Jumlah molekul yang menumbuk bidang dengan luas  $1 \text{ cm}^2$  per detik.
  - Jumlah gram molekul yang menumbuk bidang itu.
18. Sel efusi mempunyai lubang melingkar dengan diameter  $2,50 \text{ mm}$ . Jika massa molar padatan dalam sel  $260 \text{ g mol}^{-1}$  dan tekanan uapnya  $0,835 \text{ Pa}$  pada  $400 \text{ K}$ , berapakah pengurangan massa padatan itu dalam periode  $2 \text{ jam}$ ?
19. Sel Knudsen yang mengandung asam benzoate Kristal ( $M=122 \text{ g mol}^{-1}$ ) ditimbang dengan hati-hati dan diletakkan dalam ruang yang divakumkan dan ditermostatkan pada  $70^\circ\text{C}$  untuk  $1 \text{ jam}$ . Lubang lewat mana efusi berlangsung adalah  $0,60 \text{ mm}$  dalam diameter. Hitung tekanan sublimasi asam benzoate pada  $70^\circ\text{C}$  dalam  $\text{Pa}$  dari kenyataan bahwa pengurangan berat adalah  $56,7 \text{ mg}$ .
20. Tekanan uap Naftalen ( $M = 128,16 \text{ g mol}^{-1}$ ) adalah  $17,7 \text{ Pa}$  pada  $30^\circ\text{C}$ . Hitung penurunan berat dalam periode  $2 \text{ jam}$  dari sel Knudsen yang diisi dengan naftalena dan yang mempunyai lubang bulat dengan diameter  $0,50 \text{ mm}$ .
21. Hitunglah konstanta difusi argon pada  $25^\circ\text{C}$  dan tekanan (a)  $10^{-6} \text{ atm}$ , (b)  $1 \text{ atm}$ , (c)  $100 \text{ atm}$ . Jika pada pipa terjadi gradient tekanan  $0,10 \text{ atm cm}^{-1}$ , berapakah aliran gas karena difusi itu?

22. Sebuah wadah berisi 20 g helium pada 3 atm dan  $27^{\circ}\text{C}$ . Hitunglah waktu yang diperlukan oleh 2,0% He untuk berdifusi melalui lubang kecil yang berdiameter 0,02 cm.
23. Hidrogen berdifusi melalui lapisan palladium setebal 0,005 cm. Pada suhu  $25^{\circ}\text{C}$ , tekanan sebelah kiri dari lapisan adalah 750 mmHg, sedangkan sebelah kanan dibuat vakum. Setelah 24 jam volume hidrogen berubah menjadi  $14,1\text{ cm}^3$ . Jika luas lubang dari lapisan tempat berdifusi adalah  $0,746\text{ cm}^2$ , berapakah koefisien difusi dari gas hidrogen dalam palladium?
24. Hitunglah konduktivitas termal dari (a) argon, (b) helium pada 300 K dan tekanan 1 mbar. Setiap gas terkurung dalam bejana kubus dengan sisi 10 cm. Salah satu dinding temperaturnya 310 K dan dinding dihadapannya 295 K. Berapakah laju aliran energi (sebagai kalor) dari satu dinding ke dinding yang lain?
25. Dalam jendela lapis rangkap, kaca jendela itu terpisah 5,0 cm. Berapakah laju transfer panas secara konduksi dari ruangan hangat ( $25^{\circ}\text{C}$ ) ke bagian luar yang dingin ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) melalui luas jendela  $1,0\text{ m}^2$ ? Berapakah daya pemanas yang diperlukan untuk mengatasi kehilangan panas ini?
26. Koefisien viskositas helium adalah  $1,88 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}$  pada  $0^{\circ}\text{C}$ , hitung diameter tumbukan dan koefisien difusi pada 1 atm.
27. Hitung koefisien viskositas  $\text{CO}_2$  pada  $27^{\circ}\text{C}$  dengan diameter  $\text{CO}_2 = 3,63 \cdot 10^{-10}\text{ M}$ .
28. Hitunglah viskositas udara pada (a) 273 K, (b) 298 K, 1000 K. Ambillah  $\sigma = 0,40\text{ nm}$ . (Nilai eksperimen:  $173\ \mu\text{P}$  pada 273 K,  $182\ \mu\text{P}$  pada  $20^{\circ}\text{C}$  dan  $394\ \mu\text{P}$  pada  $600^{\circ}\text{C}$ ).



## BAB II

# KINETIKA KIMIA

### A. Pendahuluan

**K**inetika kimia merupakan cabang dari kimia fisika yang mempelajari sistem kimia yang tergantung pada waktu, seperti sistem yang memiliki komposisi kimia yang berubah selama perubahan waktu tertentu. Kinetika kimia membicarakan dinamika reaksi yang meliputi laju reaksi, orde reaksi yang diperoleh dari hasil percobaan, hukum atau persamaan laju, konstanta laju dan mekanisme reaksi. Berdasarkan hukum laju dapat ditentukan jenis reaksi (reaksi sederhana atau reaksi kompleks), jika reaksi merupakan reaksi kompleks berarti reaksi tersebut mempunyai mekanisme. Mekanisme reaksi yang terjadi dapat diramal dari hukum laju. Konsentrasi reaktan merupakan hal yang selalu dikaji yaitu dengan penentuan konsentrasi tiap-tiap spesies sebagai penentu laju reaksi.

Dalam bab ini akan dibicarakan laju reaksi, orde reaksi, dan hal lain yang berhubungan dengan hal di atas, termasuk diantaranya orde satu, dua, tiga dan orde semu. Bagaimana hubungan matematis antara konstanta laju reaksi dan konsentrasi akan dijelaskan secara rinci dengan memberikan beberapa aplikasi terhadap beberapa hasil eksperimen. Beberapa cara dalam menentukan orde reaksi seperti melalui metode integral, diferensial dan metode waktu paroh akan dibahas yang disertai dengan aplikasi terhadap pengolahan data hasil eksperimen. Penentuan laju reaksi dengan menggunakan beberapa sifat fisik seperti pengukuran tekanan, volume, absorbans ataupun daya hantar dari suatu larutan akan dijelaskan yang disertai dengan penjelasan bagaimana hubungan antara konsentrasi (sifat kimia) dengan sifat

fisik. Bagaimana ketergantungan laju terhadap suhu dan katalis akan dikaji secara rinci.

Setelah mempelajari bab ini pembaca diharapkan dapat menjelaskan:

1. pengertian/ungkapan laju reaksi berdasarkan persamaan reaksi dan data percobaan,
2. cara-cara mengukur laju reaksi,
3. hubungan persamaan laju reaksi berkaitan dengan orde reaksi,
4. rumusan persamaan laju reaksi orde 1, 2, 3 dan ke  $n$  dalam menentukan harga konstanta laju reaksi,
5. cara menentukan harga konstanta laju ( $k$ ) melalui metode integrasi dan metode grafik untuk reaksi orde 1, 2 dan 3,
6. cara menentukan orde reaksi melalui metode diferensial untuk reaksi yang terdiri dari satu komponen atau lebih,
7. orde reaksi melalui metode waktu paroh,
8. hubungan sifat fisika dengan konsentrasi,
9. cara mengolah data hasil percobaan sifat fisik untuk menentukan orde reaksi,
10. metode grafis dalam menentukan orde reaksi dari percobaan data sifat-sifat fisik,
11. pengertian dari mekanisme reaksi,
12. cara meramalkan mekanisme reaksi berdasarkan hukum laju reaksi dari data eksperimen,
13. cara menurunkan hukum laju dari mekanisme reaksi yang telah diramalkan dengan pendekatan setimbang dan pendekatan *steady state*,
14. ketergantungan laju reaksi terhadap suhu dengan beberapa tipe reaksi,
15. menjelaskan penggunaan persamaan Arrhenius untuk menghitung harga  $k$  pada berbagai suhu,
16. hubungan laju reaksi ( $k$ ) dengan suhu melalui persamaan *Arrhenius*,
17. cara menentukan harga energi aktivasi dan faktor *Arrhenius*, dan
18. menghitung energi aktivasi dan faktor *Arrhenius* berdasarkan data percobaan.

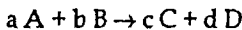
## B. Laju Reaksi

Dalam sistem tertutup yang konstan, laju reaksi didefinisikan secara sederhana sebagai perubahan konsentrasi dari reaktan atau produk dalam setiap satuan waktu. Namun laju reaksi juga dapat diketahui melalui perubahan tekanan, perubahan warna, perubahan volume, perubahan muatan, perubahan sudut putar ataupun perubahan indeks bias yang dilakukan melalui analisa fisik.

Bila mengamati perubahan konsentrasi reaktan atau produk setiap perubahan waktu.

$$r = -\frac{\Delta R}{\Delta t} = +\frac{\Delta P}{\Delta t} \quad \text{atau} \quad r = -\frac{d(R)}{dt} = +\frac{d(P)}{dt} \quad (2.1)$$

Jika reaksi berbentuk :



ungkapan laju reaksinya adalah:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta(A)}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta(B)}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta(C)}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta(D)}{\Delta t} \quad (2.2)$$

jika Perubahan konsentrasi sangat kecil maka ditulis;

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d(D)}{dt} \quad (2.3)$$

Untuk reaksi :  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  Bagaimana ungkapan laju reaksinya?

Secara umum laju reaksi dituliskan sebagai fungsi konsentrasi dari semua komponen reaksi yang dirumuskan sebagai berikut ini.

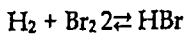
$$r = f(C_1, C_2, C_3 \dots\dots C_j) \quad (2.4)$$

Rumusan ini disebut hukum kecepatan untuk suatu reaksi atau hukum laju reaksi. Hukum ini ditentukan dengan percobaan dan tidak boleh hanya diramalkan dari persamaan stoikiometri reaksi.

Salah satu tujuan dalam percobaan kinetik adalah membuktikan bentuk mekanisme yang sesuai dengan pendekatan hukum laju reaksi. Langkah penting dalam kinetika adalah

penentuan komponen yang aktif dari sistem reaksi yang diukur melalui perubahan konsentrasi setiap perubahan waktu. Hubungan fungsi antara penurunan konsentrasi reaktan atau kenaikan konsentrasi produk dalam satuan waktu didefinisikan sebagai laju reaksi.

Untuk reaksi sederhana, umumnya hukum laju reaksi dapat diramalkan hanya dengan mengetahui persamaan stoikiometri reaksi. Tetapi tidak semua reaksi dapat dibuat seperti itu, terutama untuk reaksi rumit (kompleks). Sebagai contoh adalah reaksi bromine dengan hidrogen.



Hukum laju reaksi dinyatakan sebagai :

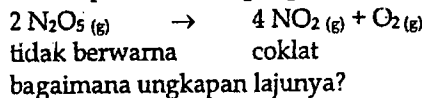
$$r = \frac{d(\text{HBr})}{(dt)} = \frac{k(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{1/2}}{1+k' \frac{(\text{HBr})^2}{(\text{Br})^2}} \quad (2.5)$$

Penjabaran akan dijelaskan pada mekanisme reaksi rantai. Jadi fungsi konsentrasi dalam hukum laju reaksi adalah fakta eksperimen.

### C. Beberapa Cara Mengukur Laju Reaksi

1. Untuk reaksi yang berupa gas dapat diukur dengan mengamati perubahan tekanan terhadap variasi waktu.

Contoh : Dekomposisi di nitrogen penta oksida



Dari 1 mol  $\text{N}_2\text{O}_5$  yang terurai akan menghasilkan 2 mol  $\text{NO}_2$  dan  $\frac{1}{2}$  mol  $\text{O}_2$ , berarti tekanan totalnya akan bertambah dengan berjalannya waktu. Karena itu, perubahan tekanan dapat diamati setiap perubahan waktu dengan alat Barometer.

2. Untuk reaksi dalam bentuk larutan, dapat diamati melalui beberapa cara sebagai berikut ini.

- a. Pengamatan perubahan warna dengan alat spektrofotometri yaitu mengukur intensitas absorpsi pada panjang gelombang tertentu (sinar tampak).

Contoh: Reduksi metil oranye oleh  $Zn^{2+}$ . Metil oranye adalah senyawa berwarna yang menyerap warna pada  $\lambda = 515$  nm. Dengan berjalannya waktu, maka warna metil oranye akan berubah yang dapat dimonitor dengan mengukur intensitas absorpsinya dengan alat spektroskopik 20.

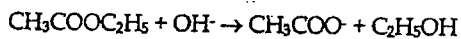
- b. Pengamatan perubahan konsentrasi, yaitu melalui titrasi.

Contoh: Reaksi oksidasi etanol oleh Chrom (IV).

Konsentrasi  $Cr^{4+}$  yang belum bereaksi setiap satuan waktu ditentukan melalui titrasi dengan  $Na_2S_2O_3$ .

- c. Pengamatan konduktivitas dengan alat konduktometri.

Contoh: Reaksi saponifikasi ester

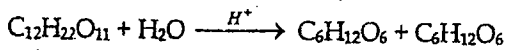


Bagaimana ungkapan laju reaksinya?

Dari waktu ke waktu daya hantar larutan akan menurun karena hantaran semula yang disebabkan oleh ion  $OH^-$  yang kuat diganti oleh ion  $CH_3COO^-$  yang lemah.

- d. Pengamatan keoptis-aktifan campuran reaksi dengan alat polarimeter.

Contoh: Reaksi hidrolisa sukrosa dalam suasana asam



sukrosa glukosa fruktosa

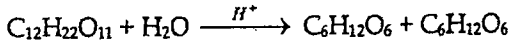
Bagaimana ungkapan laju reaksinya?

Sukrosa adalah senyawa yang bersifat optis-aktif dan memutar bidang polarisasi ke kanan, glukosa memutar bidang polarisasi ke kanan, sedangkan fruktosa memutar bidang polarisasi ke kiri lebih kuat. Bila hidrolisa sudah berjalan, pemutaran bidang polarisasi ke kanan akan

diperkecil yang perubahannya dapat diamati dari waktu ke waktu dengan alat polarimeter.

#### D. Penafsiran Data tentang Laju Reaksi

Data berikut adalah pengamatan Perubahan konsentrasi dari laju hidrolisa sukrosa 0,1 mol/L, dalam larutan HCl 0,099 mol/L dalam air pada 35°C.



Tabel 2  
Data Perubahan Konsentrasi dari Laju Hidrolisa Sukrosa 0,1 Mol/L dalam Larutan HCl 0,099 mol/L dalam Air pada 35°C

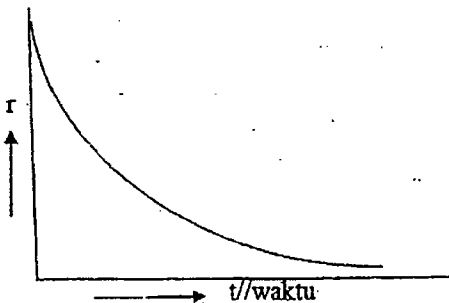
t/menit	9,82	59,6	93,18	142,9	294,8	589,4
sisa sukrosa,%	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

Berdasarkan data di atas, laju reaksi hidrolisa sukrosa sesuai dengan pengertian laju reaksi adalah:

$$r_1 = -\frac{\Delta(s)}{\Delta t} = -\frac{(s_2 - s_1)}{t_2 - t_1} = \frac{(80,3 - 96,5)}{59,6 - 9,82} = 0,3254319 \text{ mol L}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$r_2 = -\frac{\Delta(s)}{\Delta t} = -\frac{(s_3 - s_2)}{t_3 - t_2} = \frac{(71,0 - 80,3)}{93,18 - 59,6} = 0,276950 \text{ mol L}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

Demikian juga untuk  $r_3$ ,  $r_4$  dan seterusnya. Dari harga laju reaksi akan terlihat bahwa laju reaksi akan berkurang seiring dengan bertambahnya waktu, sesuai dengan kurva pada Gambar 8.



Gambar 8  
Kurva Hubungan Laju Reaksi dengan Waktu

## E. Orde Reaksi, Konstanta Laju dan Hukum Laju Reaksi

Hukum laju reaksi untuk reaksi sederhana berbanding lurus dengan hasil kali konsentrasi-konsentrasi reaktan yang dipangkatkan dengan koefisien reaksinya dan dapat dengan mudah dihitung secara matematika.

Misalnya ;



Hukum laju reaksinya adalah :

$$r = -\frac{d(A)}{dt} = k (A)^a (B)^b (C)^c$$

a = orde reaksi terhadap komponen A; b = orde reaksi terhadap komponen B; dan c = orde reaksi terhadap komponen C.

Jumlah pangkat konsentrasi setiap komponen dinyatakan sebagai orde reaksi keseluruhan, yaitu = a + b + c . Konsep orde reaksi seperti ini hanya berlaku untuk reaksi sederhana. Namun untuk reaksi kompleks hal ini tidak berlaku. Pada reaksi kompleks orde reaksi tidak sama dengan stoikiometri reaksi. Dengan demikian, hukum laju reaksi harus dinyatakan sebagai:

$$r = -\frac{d(A)}{dt} = k (A)^x (B)^y (C)^z$$

x = orde reaksi terhadap komponen A; y = orde terhadap B; z = orde terhadap C

Seperti halnya reaksi pembentukan HBr yang telah dijelaskan di atas, orde reaksi tidak sebanding dengan stoikiometri reaksi karena laju reaksi tidak mengikuti konsep reaksi sederhana. Jadi, orde reaksi harus ditentukan melalui hasil eksperimen. Orde reaksi tidak harus merupakan bilangan bulat bisa berupa pecahan ataupun bernilai negatif. Seperti halnya reaksi khlorin dengan hidrogen mempunyai hukum laju:

$$r = k (H_2) (Cl_2)^{1/2}$$

maka reaksi ini mempunyai orde satu terhadap hidrogen dan orde setengah terhadap klorin, dan orde reaksi keseluruhan adalah satu setengah.

Disamping pengertian tentang tingkat reaksi atau orde reaksi, juga dikenal molekuleritas reaksi. Molekuleritas adalah jumlah molekul yang bereaksi dalam persamaan stoikiometrinya. Hukum laju reaksi uni molekuler mempunyai orde pertama terhadap reaktannya begitu juga reaksi bimolekuler mempunyai orde kedua terhadap reaktannya.

Contoh:  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$ , Hukum laju :  $-\frac{d(\text{Cl}_2)}{dt} = k (\text{Cl}_2)$

unimolekuler

$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ , Hukum laju :  $\frac{d(\text{H}_2)}{dt} = k(\text{Cl})(\text{H}_2)$

bimolekuler

Jadi pada reaksi elementer molekularitas sama harganya dengan orde reaksi. Reaksi bimolekuler mempunyai orde kedua, tapi reaksi orde dua belum tentu bimolekuler, kenapa?

Dari reaksi :  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$  reaksi adalah orde kedua, tapi dia bukan reaksi bimolekuler dan berlangsung dalam reaksi yang cukup rumit, jadi perlu dikaji mekanisme reaksinya.

Konstanta laju dari suatu reaksi diberi simbol  $k$ ,  $k$  mempunyai dimensi:

$(\text{konsentrasi})^{-n}(\text{waktu})^1$ , dimana  $n$  adalah orde reaksi. Berdasarkan satuan sistem internasional, konsentrasi diberi dimensi  $\text{mol m}^{-3}$  dan waktu dalam detik. Secara umum, konsentrasi ditulis  $\text{mol dm}^{-3}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) atau  $\text{mol cm}^{-3}$ . Untuk reaksi orde pertama, dimensi konstanta laju adalah  $\text{detik}^{-1}$  dimana  $k$  tidak bergantung pada konsentrasi tetapi hanya bergantung pada waktu. Untuk reaksi orde dua satuannya adalah  $\text{mol}^{-1} \text{L detik}^{-1}$ . Untuk reaksi fasa gas dipakai satuan molekul  $\text{cm}^{-3}$ . Untuk konsentrasi dan harga  $k$  untuk reaksi orde kedua diberikan  $\text{cm}^3 \text{ detik}^{-1}$ . Harga konstanta laju dapat ditentukan melalui data konsentrasi yang dihubungkan dengan bentuk integrasi dari hukum laju. Hasil matematikanya dapat digunakan untuk menentukan konstanta laju reaksi.



## F. Metode untuk Menentukan Orde Reaksi

Ada tiga metode yang dapat digunakan untuk menentukan orde reaksi, yaitu:

1. Metode integrasi
2. Metode differensial
3. Metode waktu paroh

### 1. Metode Integrasi

Metode ini merupakan suatu metode *trial and error* (metode coba-coba). Orde reaksi akan diperoleh dari hukum laju yang telah diintegrasikan yang memberikan harga  $k$  yang konstan, atau memberikan kurva yang linier.

#### a. Untuk Reaksi Orde 1

Contoh Reaksi:  $A \rightarrow B$

Jika dianggap reaksi ini adalah orde satu, maka hukum laju dapat dinyatakan sebagai:

$$r = -\frac{d(A)}{dt} = k(A)^1 \text{ atau } -\frac{d(A)}{dt} = k dt$$

Bila diintegrasikan dengan batasan  $A = A_0$  pada  $t=0$  dan  $A=A$  pada  $t=t$  akan diperoleh:

$$-\int_{(A)_0}^{(A)} \frac{d(A)}{(A)} = k \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{(A_0)}{(A)} = kt \text{ atau } \ln = -kt + \ln A_0$$

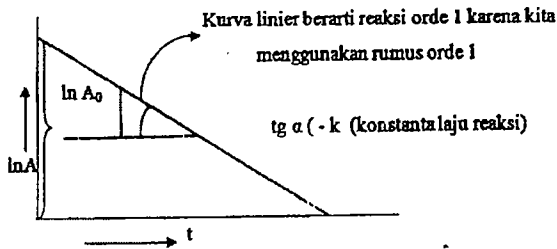
$$k = 1/t (\ln A_0 - \ln A)$$

Persamaan ini dapat digunakan untuk menafsirkan data hasil eksperimen dalam menentukan orde reaksi, konstanta laju dan persamaan laju reaksinya.

Bila rumus ini digunakan untuk mengolah data hasil eksperimen dan harga  $k$  yang diperoleh konstan, maka disimpulkan reaksi adalah orde satu (karena yang digunakan adalah rumus orde satu). Rumus hasil integrasi juga dapat digunakan dalam bentuk kurva linier, dimana  $y = ax + b$ .

$$\text{Untuk reaksi orde satu} \rightarrow \ln (A) = -k t + \ln (A_0)$$

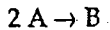
Jika dibuat kurva hubungan antara  $y$  dengan  $x$ , akan diperoleh kurva linier dengan sudut kemiringan  $n$  (slop,  $\tan \alpha$ ) =  $a$  dan perpotongan sumbu  $y$  dengan  $x$  (intercept) =  $b$ . Bila kurva ini diterapkan untuk rumus orde 1, yaitu kurva  $\ln(A)$  Terhadap  $t$  dan diperoleh  $\tan \alpha = -k$  (konstanta laju) dan intercept adalah  $\ln(A_0)$ . Kurva dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9. Kurva Linier  $\ln A$  terhadap  $t$

#### b. Untuk Reaksi Orde Dua

Untuk reaksi orde dua satu komponen seperti reaksi dengan persamaan berikut ini.



Hukum persamaan lajunya adalah:

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_1 (A)^2, \text{ bentuk integrasinya menjadi :}$$

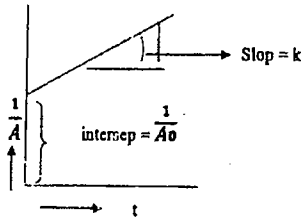
$$-\int_{(A)_0}^{(A)} \frac{d(A)}{(A)^2} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A_0)} = kt$$

$$\frac{1}{(A)} = kt + \ln \frac{1}{(A_0)}$$

Jika data percobaan diolah dengan menggunakan rumus orde dua dan diperoleh harga  $k$  konstan, maka terbukti reaksi adalah orde dua. Cara lain, dengan membuat grafik hubungan antara  $\frac{1}{A}$  terhadap

t, maka akan diperoleh kurva linier dengan sudut kemiringan  $k$  dan intersep  $\frac{1}{A_0}$  seperti yang terlihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Kurva hubungan antara  $\frac{1}{(A)}$  terhadap Waktu,  $t$

**c. Untuk reaksi orde ke- $n$  ( $n \neq 1$ )**

Untuk reaksi orde ke  $n$  dalam bentuk reaksi:  $n A \rightarrow P$

Persamaan hukum laju reaksinya adalah:

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)^n$$

Integrasi dari persamaan ini adalah:

$$-\int_{(A)_0}^{(A)} \frac{d(A)}{(A)^n} = k \int_0^t dt$$

$A=A_0$  pada  $t=0$  dan  $A=A$  pada  $t=t$

$$-\frac{1}{(-n+1)} A^{(-n+1)} \Big|_{A_0}^A = kt$$

$$\frac{1}{n-1} (A)^{(-n+1)} \Big|_{A_0}^A = kt$$

$$\frac{1}{(n+1)} \left\{ \frac{1}{(A)^{(n-1)}} - \frac{1}{(A_0)^{(n-1)}} \right\} = kt$$

$$k = \frac{1}{t(n+1)} \left\{ \frac{1}{(A)^{(n-1)}} - \frac{1}{(A_0)^{(n-1)}} \right\} \quad (2.6)$$

Kadang-kadang akan lebih mudah dipakai variabel  $x$  yang menunjukkan bertambahnya konsentrasi produk sebagai fungsi waktu, maka:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \quad (2.7)$$

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left\{ \frac{1}{(a-x)^{(n-1)}} \right\} a = \text{konsentrasi awal reaktan}$$

Dalam beberapa hal semua konsentrasi dapat dituliskan dalam suatu harga yang mengandung variable x.

**d. Untuk reaksi orde dua dengan dua komponen**

Reaksi orde dua dengan dua komponen dalam bentuk reaksi, seperti;

$A + B \rightarrow C$ , maka hukum laju reaksinya dapat ditulis:

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)(B) \quad (2.8)$$

Dimana A dan B adalah konsentrasi masing-masing senyawa. Jika persamaan stoikiometrinya sama, dimana  $dA = dB$ , akan memberikan:

$$A_0 - A = B_0 - B$$

$$B = B_0 - A_0 + A \quad (2.9)$$

$A_0$  dan  $B_0$  adalah konsentrasi awal. Substitusi persamaan (2.9) ke persamaan (2.8) memberikan:

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)(B_0 - A_0 + A)$$

atau dapat ditulis dalam bentuk:

$$-\frac{d(A)}{(A)(B_0 - A_0 + A)} = k dt \quad (2.10)$$

Dengan penyelesaian persamaan secara differensial, maka:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(A)(B_0 - A_0 + A)} &= \frac{p}{A} + \frac{q}{B_0 - A_0 + A} \\ &\equiv \frac{p(B_0 - A_0 + A) + qA}{A(B_0 - A_0 + A)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Maka :1} &\equiv p(B_0 - A_0 + A) + qA \\ &\equiv pB_0 - pA_0 + pA + qA \\ &\equiv (pA + qA) + p(B_0 - A_0) \end{aligned}$$

Sehingga:

$$a) pA + qA = 0 \rightarrow A(p+q)=0$$

$$p + q = 0, \text{ maka } p = -q$$

$$b) p(B_0 - A_0) = 1 \rightarrow p = \frac{1}{B_0 - A_0}$$

$$\text{maka: } q = -\frac{1}{B_0 - A_0}$$

Dikembalikan ke persamaan semula:

$$-\frac{d(A)}{(A)(B_0 - A_0 + A)} = k dt$$

$$-\frac{d(A)}{A(B_0 - A_0)} + \frac{d(A)}{(B_0 - A_0)(B_0 - A_0 + A)} = k dt$$

$$-\frac{d(A)}{(A)(B_0 - A_0 + A)} = k dt$$

Bila diintegrasikan dengan batasan  $A = A_0$  pada  $t = 0$  dan  $A = A$  pada  $t = t$ , maka :

$$-\int_{A_0}^A \frac{d(A)}{A(B_0 - A_0)} + \int_{A_0}^A \frac{d(A)}{(B_0 - A_0)(B_0 - A_0 + A)} = k dt$$

Hasil integrasinya adalah:

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \ln \frac{A_0}{A} + \frac{1}{B_0 - A_0} \ln \frac{B_0 - A_0 + A}{(B_0 - A_0)(B_0 - A_0 + A)} = kt$$

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \ln \frac{A_0 (B_0 - A_0 + A)}{A B_0} = kt$$

$$\text{Atau } \frac{1}{B_0 - A_0} \ln \frac{A_0 B}{A B_0} = kt \quad (2.11)$$

Dari data percobaan dapat dibuat grafik linier dari persamaan sebelah kiri terhadap  $t$ , atau dijabarkan lagi menjadi:

$$\ln \frac{B}{A} = (B_0 - A_0)kt - \ln \frac{A_0}{B_0} \quad (2.12)$$

Dari data percobaan dapat dibuat grafik linier dari persamaan sebelah kiri terhadap t, atau dijabarkan lagi menjadi:

$$\ln \frac{B}{A} = (B_0 - A_0)kt - \ln \frac{A_0}{B_0}$$

Dengan membuat grafik  $\ln \frac{B}{A}$  terhadap t, didapat slopenya adalah  $(B_0 - A_0)k$ . Karena  $B_0$  dan  $A_0$  masing-masing adalah konsentrasi awal dari A maupun B, maka dari perhitungan harga slop, k dapat ditentukan.

Aplikasikan konsep ini pada data reaksi propionaldehid dengan asam hidrosianat pada 25°C yang telah di pelajari oleh W. J. Svirbely dan J. F. Roth. Dalam larutan air, konsentrasi pada berbagai waktu adalah seperti pada Tabel 3.

Tabel 3.  
Data reaksi propionaldehid dengan asam hidrosianat pada 250C

t / menit	2,78	5,33	8,17	15,23	19,80	$\infty$
(HCN)/M	0,0990	0,0906	0,0830	0,0706	0,0653	0,0424
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO)/ M	0,0566	0,0482	0,0406	0,0282	0,0229	0,000

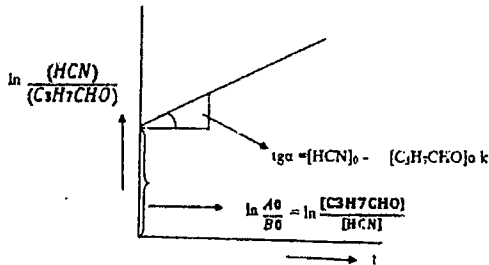
Berapa orde reaksinya dari nilai tetapan laju k?

Penyelesaian:

Karena data tidak memberikan harga  $A_0$  dan  $B_0$  atau konsentrasi mula-mula dari kedua reaktan, harus dibuat kurva hubungan antara  $\ln \frac{B}{A}$  terhadap t. Karena selisih antara  $(B_0 - A_0) = 0,0424$  M, harga k dapat ditentukan dari slopnya, seperti terlihat pada gambar 11.

Jika diperoleh kurva linier, terbukti reaksi adalah orde 2, satu terhadap HCN dan orde satu terhadap C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO dengan persamaan laju :

$$-\frac{d(\text{HCN})}{dt} = k [\text{HCN}] [\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}]$$



Gambar 11  
Hubungan antara  $\ln \frac{(\text{HCN})}{(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO})}$  terhadap  $t$

Bila dipakai variable  $x$  sebagai konsentrasi reaktan yang berubah pada saat reaksi, bentuk persamaannya menjadi:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (2.13)$$

Dimana  $a$  dan  $b$  adalah konsentrasi awal dari A dan B, maka :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt$$

Dengan penyelesaian penggunaan persamaan diferensial :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{p}{(a-x)} + \frac{q}{(b-x)} \quad (2.14)$$

$$1 \equiv p(b-x) + q(a-x)$$

$$1 \equiv pb - qx - qa - qx$$

$$1 \equiv (pb + qa) + (px - qx)$$

Sehingga:

a.  $p+q=0 \rightarrow p=-q$

$$q = -p \quad (2.15)$$

b.  $pb + qa = 1$

$$pb - pa = 1 \rightarrow p(b-a) = 1$$

$$p = \frac{1}{(b-a)} \quad (2.16)$$

$$q = \frac{1}{(a-b)} \quad (2.17)$$

Kembali ke persamaan semula:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt$$

Bila diintegrasikan dengan batasan dari 0 ke x pada t = 0 sampai t = t, maka:

$$\int_0^x \frac{dx}{(b-a)(a-x)} + \int_0^x \frac{dx}{(a-b)(b-x)} = k \int_0^t dt$$

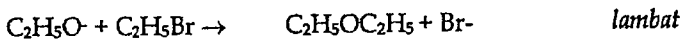
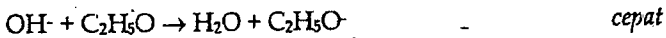
$$-\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{(a-x)}{a} + \frac{1}{(b-a)} \ln \frac{(b-x)}{b} = kt$$

$$\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt \quad (2.18)$$

$$\text{Atau : } \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad (2.19)$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (2.20)$$

Grant dan Hinselwood (1933) memberikan pemakaian persamaan ini dengan data reaksi antara KOH dengan etil bromide dalam etil alkohol. Dari reaksi ini diperkirakan bahwa ion ethoksi terbentuk dari perubahan asam basa:



Data percobaan yang tertera pada Tabel 4 untuk KOH dan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  dalam etanol dimana jumlah KOH sisa dititrasi dengan HCl. Dari data ini dibuat grafik  $\ln \frac{(b-x)}{(a-x)}$  terhadap t yang akan terlihat sebagai garis lurus seperti pada Gambar 12.

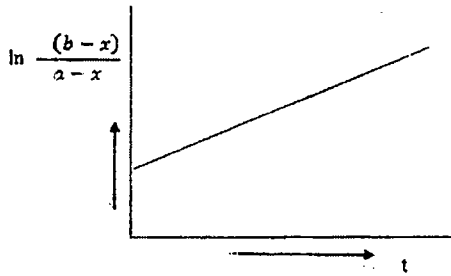


Tabel 4. KOH dan C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br dalam etanol pada 332,9 K

t/menit	Jumlah Asam	k/10 <sup>-3</sup> m <sup>-1</sup> detik <sup>-1</sup>
0	10,00	-
12	8,59	4,39
24	7,33	4,48
41	6,09	4,33
63	4,71	4,52
84	3,74	4,29
108	2,90	4,28
131	2,25	4,33
148	1,93	4,27
171	1,45	4,39
218	0,96	4,28

k rata-rata = 4,34 × 10<sup>-3</sup>

Konsentrasi awal KOH = 0,0125 m dan C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br = 0,050 m

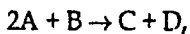


Gambar 12. Grafik  $\ln \frac{(b-x)}{(a-x)}$  terhadap t

Dari perhitungan slope diperoleh harga  $k = 4,26 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-3} \text{ detik}^{-1}$

e. untuk reaksi orde tiga dengan dua komponen reaktan

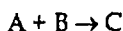
Lanjutan penurunan integrasi untuk orde tiga dari reaksi dua komponen dalam bentuk reaksi:



Persamaan ini banyak terjadi pada reaksi antara NO dengan O<sub>2</sub>



Ada juga reaksi yang mempunyai persamaan stoikiometri:



Tetapi mempunyai orde reaksi tiga dengan hukum laju reaksi sebagai berikut:

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_1 (A)^2 (B)$$

$$\text{Karena: } -\frac{d(A)}{dt} = -\frac{d(B)}{dt} \quad \text{atau} \quad d(A) = d(B)$$

$$\text{Tentu: } A_0 - A = B_0 - B$$

$$B = B_0 - A_0 + A$$

$$\text{maka: } -\frac{d(A)}{dt} = k_1 (A)^2 (B_0 - A_0 + A)$$

Dengan cara yang sama seperti di atas, hasil integrasi dari persamaan ini menghasilkan:

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right) + \frac{2}{(B_0 - A_0)^2} \ln \frac{B_0 A}{A_0 B_0} = kt \quad (2.21)$$

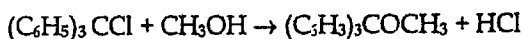
atau dengan menggunakan variable x, didapatkan:

$$\frac{1}{b-a} \left( \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \right) + \frac{1}{(b-a)^2} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad (2.22)$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{(b-a)} \left( \frac{x}{a(a-x)} \right) + \frac{1}{(b-a)^2} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (2.23)$$

a = konsentrasi awal A; b = konsentrasi awal B; x = konsentrasi dari reaktan yang bereaksi dalam satuan waktu.

Contoh reaksi:



Tritil klorid    Metanol    Tripenil metil klorid

Untuk mengikat HCl ditambah piriden menjadi piriden hidroklorid yang tidak larut dalam benzen, berupa endapan yang mudah

dikeluarkan dari system, lalu dihidrolisa dengan air dan asam HCl dititrasi dengan NaOH standar. Koreksi dilakukan dengan mengukur kelarutan piriden hidroklorid. Secara stoikiometri mestinya reaksi orde dua, tetapi ternyata hasil percobaan menunjukkan bahwa reaksi berorde satu terhadap tripenil metal klorid dan orde dua terhadap methanol. Data maupun hasil perhitungan terlihat pada Tabel 5. Dari Tabel tersebut telah dihitung harga  $k_2$  dan  $k_3$  dengan menggunakan masing-masing persamaan sebelumnya, terlihat  $k_3$  ternyata konstan, dengan demikian dapat disimpulkan bahwa reaksi mengikuti persamaan hukum laju orde tiga.

Tabel 5

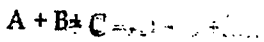
Reaksi antara 0,106 M tritil klorid dengan 0,054 M methanol dalam larutan benzena kering dengan variasi penambahan piridin pada 298 K

Piridin /M	t/menit	x/M	$k_2 / M^2 \cdot \text{detik}^{-1}$	$k_3 / M^2 \cdot \text{detik}^{-1}$
0,215	166	0,0067	0,0107	0,224
0,064	171	0,0066	0,0127	0,278
0,215	178	0,0147	0,0101	0,234
0,103	179	0,0131	0,0105	0,246
0,064	184	0,0128	0,0117	0,178
0,103	1150	0,0294	0,0084	0,211
0,215	1440	0,0310	0,0077	0,251
0,064	1510	0,0321	0,0080	0,264
0,108	1000	0,0330	0,0077	0,263

Kata-rata = 0,263

f. Untuk reaksi orde tiga

Untuk reaksi orde tiga dengan persamaan umum :



Hukum lajunya dituliskan :

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)(B)(C), \text{ karena } d(A) = d(B) = d(C), \text{ maka}$$

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)(B_0 - A_0 + A)(C_0 - A_0 + A) \quad (2.24)$$

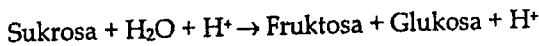
Persamaan ini dapat diubah ke dalam bentuk:

$$-\frac{d(A)}{(A)(B_0-A_0+A)(C_0-A_0+A)} = k dt \quad (2.25)$$

Bila diintegrasikan akan menghasilkan :

$$\frac{1}{(A_0-B_0)(C_0-A_0)} \ln \frac{A_0}{A} + \frac{1}{(A_0-B_0)(C_0-A_0)} \ln \frac{B_0}{B} + \frac{1}{(C_0-A_0)(B_0-C_0)} \ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (2.26)$$

Jika suatu reaksi terdiri lebih dari satu komponen, dimana konsentrasi satu komponen atau lebih yang secara aktif ikut dalam reaksi dapat dianggap konstan selama proses reaksi berlangsung, maka reaksi dikatakan pseudo tingkat n. Keadaan ini dialami pada reaksi-reaksi dengan katalis dimana konsentrasi katalis dikatakan konstan selama berlangsungnya reaksi. Demikian juga pada reaksi hidrolisis dengan reaktan sangat berlebihan sehingga yang bereaksi hanya sebahagian kecil dari konsentrasi awal. Beberapa referensi menyebuntukan bahwa konsentrasi reaktan dianggap berlebih apabila paling sedikit 40 kali lebih dari yang bereaksi. Sebagai contoh: reaksi hidrolisa sukrosa dengan katalis asam, laju reaksi dituliskan:



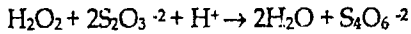
Dimana (S) adalah konsentrasi sukrosa. Orde reaksi secara stoikiometri orde tiga, akan tetapi ( $\text{H}^+$ ) adalah katalis dan konsentrasi ( $\text{H}_2\text{O}$ ) mendekati konstan. Reaksi dikatakan tingkat nol terhadap ( $\text{H}^+$ ) dan ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sehingga total reaksi mempunyai orde pseudo tingkat satu, maka laju reaksinya ditulis:

$$-\frac{d(S)}{dt} = k'(S), \text{ dimana } k' = k(\text{H}_2\text{O})(\text{H}^+)$$

Jika pelarut bukan air, maka  $\text{H}_2\text{O}$  betul-betul sebagai reaktan dan akan mengalami Perubahan konsentrasi selama reaksi berlangsung sehingga reaksi menjadi pseudo tingkat dua.

$$-\frac{d(S)}{dt} = k'(S)(\text{H}_2\text{O}), \text{ dengan } k' = (\text{H}^+)$$

Contoh lain adalah reaksi oksidasi ion tiosulfit dengan hidrogen peroksida.



Pada pH 4-6, laju reaksi tidak bergantung pada konsentrasi ion  $\text{H}^+$ , sehingga  $r = k' (\text{H}_2\text{O}_2)^2$  dengan  $k' = k(\text{H}^+)$ .

## 2. Metode Diferensial

Metode diferensial merupakan metode yang menggunakan langsung persamaan hukum laju dari reaksi. Seperti reaksi:

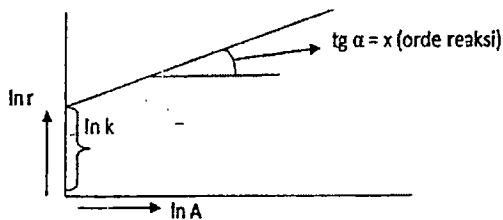


Hukum lajunya:  $-\frac{d(\text{A})}{dt} = k(\text{A})^x$ ,  $x =$  orde reaksi

dalam bentuk logaritma:

$$\ln -\left(\frac{d(\text{A})}{dt}\right) = \ln k + x \ln (\text{A}) \quad (2.27)$$

Bila dibuat kurva hubungan antara  $\ln -\frac{d(\text{A})}{dt}$  terhadap  $\ln (\text{A})$  akan diperoleh kurva linier dengan slop adalah  $x$  (orde reaksi) dan intercept nya adalah  $\ln k$ .



Gambar 13. Kurva linier  $\ln r$  terhadap  $\ln A$

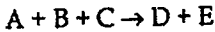
Aplikasikan konsep ini untuk menentukan orde reaksi dan menghitung konstanta laju serta persamaan laju reaksinya dari data yang ada pada Tabel 6. Lengkapi data itu dengan menghitung laju reaksi ( $-\frac{d(\text{S})}{dt}$ ) untuk setiap Perubahan waktu!

**Tabel 6**  
**Data Perubahan konsentrasi dari laju hidrolisa sukrosa 0,1 mol/L dalam larutan HCl 0,099 mol/L dalam air pada 35°C**

t/menit	Sisa (S) %	$\frac{d(S)}{dt}$	$\ln \frac{d(S)}{dt}$	$(\bar{S})$	$\ln(\bar{S})$
9,82	96,5	0,325	-1,120	88,4	4,480
59,60	80,3	0,276	-1,284	75,6	4,320
93,18	71,0	0,239	-1,430	65,0	4,175
142,90	59,1	0,173	-1,750	46,0	3,830
294,90	32,8				

Buat kurva hubungan antara  $\ln \frac{d(s)}{dt}$  terhadap  $\ln(S)$ , dari slope didapatkan orde reaksinya adalah 1 dan dari intercept didapatkan harga konstanta laju reaksi. Jika reaksi lebih dari satu komponen maka digunakan metode laju awal, yaitu pengukuran laju dengan beberapa konsentrasi awal yang berbeda. Dapat dilakukan secara isolasi, dengan membuat salah satu konsentrasi pereaksi berubah dan yang lain tetap.

Untuk reaksi:



Hukum laju reaksinya adalah:

$$r = -\frac{d(A)}{dt} = k(A)^x(B)^y(C)^z \text{ dengan } x, y \text{ dan } z \text{ adalah orde reaksi}$$

dalam bentuk logaritma :

$$\ln r = \ln -\left(\frac{d(A)}{dt}\right) = \ln k + x \ln(A) + y \ln(B) + z \ln(C) \quad (2.28)$$

Untuk mengetahui orde reaksi terhadap A yaitu  $x$ , maka dibuat konsentrasi A berubah sedangkan konsentrasi B dan C tetap.

$$\ln r_1 = \ln k + x \ln(A)_1 + y \ln(B) + z \ln(C)$$

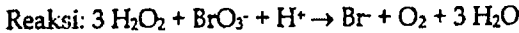
$$\ln r_2 = \ln k + x \ln(A)_2 + y \ln(B) + z \ln(C)$$

$$\ln r_1 - \ln r_2 = x \ln(A)_1 - \ln(A)_2$$

$$x = \frac{\ln r_1 - \ln r_2}{\ln A_1 - \ln A_2} \quad (2.29)$$

$x$  = orde terhadap A

Demikian seterusnya untuk mendapatkan  $y$  dan  $z$   
 Aplikasikan konsep ini untuk menentukan orde reaksi, konstanta laju dan persamaan laju reaksi pada soal berikut:



Tentukan orde reaksi, konstanta laju dan persamaan laju reaksi dari data pada Tabel 7.

Tabel 7. Data percobaan reaksi  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$

No.perc	$[\text{H}^+]$	$[\text{BrO}_3^-]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$\frac{d(\text{BrO}_3^-)}{dt} \times 10^{-7} \text{ M detik}^{-1}$
1	0,1	0,00587	0,0360	9
2	0,1	0,01174	0,0360	19
3	0,120	0,00978	0,0385	20
4	0,120	0,00978	0,0770	40
5	0,120	0,00489	0,0363	9
6	0,240	0,00489	0,0363	18

Dari reaksi diatas dirumuskan persamaan laju:

$$r = -\frac{d(\text{BrO}_3^-)}{dt} = k (\text{H}^+)^x (\text{BrO}_3^-)^y (\text{H}_2\text{O}_2)^z$$

Dalam bentuk logaritma :

$$\ln r = \ln k + x \ln (\text{H}^+) + y \ln (\text{BrO}_3^-) + z \ln (\text{H}_2\text{O}_2)$$

Dari percobaan 1 dan 2 dimana  $\text{BrO}_3^-$  berubah dan  $\text{H}^+$  serta  $\text{H}_2\text{O}_2$  tetap, kita dapat menentukan orde reaksi terhadap  $\text{BrO}_3^-$ , yaitu  $y$  adalah:

$$y = \frac{\ln 9 - \ln 19}{\ln 0,00587 - \ln 0,01174} = 1,08$$

Dari percobaan 1 dan 4 dengan konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}_2$  berubah dari lainnya tetap, dapat pula ditentukan orde reaksi terhadap  $\text{H}_2\text{O}_2$ , yaitu  $z$ , dengan ;

$$z = \frac{\ln 20 - \ln 40}{\ln 0,0385 - \ln 0,077} = 1$$

untuk percobaan 5 dan 6 dengan konsentrasi  $H^+$  berubah dan lainnya tetap, orde reaksi terhadap  $H^+$  adalah:

$$x = \frac{\ln 9 - \ln 18}{\ln 0,120 - \ln 0,240} = 1$$

dari harga-harga di atas hukum tetapan lajunya adalah:

$$r = -\frac{d(BrO_3^-)}{dt} = k (H^+) (BrO_3^-) (H_2O_2)$$

orde reaksi keseluruhan adalah orde 3.

Harga konstanta laju  $k$  adalah:

$$9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ detik}^{-1} = k 0,1 \times 0,00587 \times 0,036 (\text{mol L}^{-1})^3$$

$$k = \frac{9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ detik}^{-1}}{2,1132 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}}$$

$$= 0,0426 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ detik}^{-1}$$

### 3. Metode Waktu Paroh

Selanjutnya dalam penentuan orde reaksi dan konstanta laju reaksi dikenal juga metode waktu paroh (metode umur paroh). Waktu paroh adalah waktu yang diperlukan untuk mereaksikan setengah dari reaktan atau reaktan tinggal separoh dari mula-mula. waktu paroh berlaku untuk semua reaksi kecuali untuk reaksi orde nol. Untuk reaksi orde satu, hasil integrasinya adalah:

$$\ln \frac{A_0}{A} = kt, \text{ pada waktu } t_{1/2} \text{ atau waktu paroh, } (A) = \frac{1}{2} (A_0)$$

$$\ln \frac{A_0}{1/2 A_0} = kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \text{ atau } k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (2.30)$$



Dari rumus di atas terlihat bahwa waktu paroh untuk reaksi orde satu tidak tergantung pada konsentrasi awal. Untuk reaksi dimana  $n \neq 1$  dengan hukum laju:

$$\frac{d(A)}{dt} = k(A)^n \text{ yang hasil integrasinya adalah:}$$

$$\frac{1}{(A)^{(n-1)}} - \frac{1}{A_0^{(n-1)}} = (n-1)kt \quad (2.31)$$

Pada waktu paroh,  $t = \frac{1}{2}$ ,  $(A) = \frac{1}{2}A_0$ , maka:

$$\frac{1}{\left(\frac{1}{2}A_0\right)^{(n-1)}} - \frac{1}{A_0^{(n-1)}} = (n-1)k t_{1/2}$$

$$\frac{2^{(n-1)} - 1}{(A_0)^{(n-1)}} = (n-1)k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k(A_0)^{(n-1)}} \quad (2.32)$$

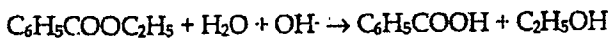
Dalam bentuk logaritma;

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k} - (n-1) \ln(A_0) \quad (2.33)$$

$$\ln t_{1/2} = \ln f - (n-1) \ln(A_0) \rightarrow n \neq 1 \quad (2.34)$$

$$y = a - bx$$

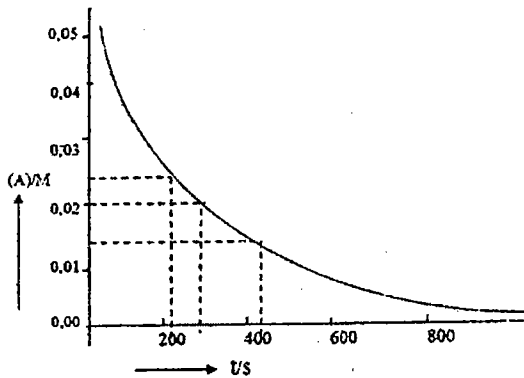
Persamaan ini digunakan untuk menentukan orde reaksi yang disebut dengan metode waktu paroh. Contoh reaksi Hidrolisis alkali dari etil benzoat sesuai reaksi berikut ini.



Tabel 8  
Data hasil percobaan Hidrolisis alkali dari etil benzoat

t/s	0	100	200	300	400	500	600	700
(A)/10 <sup>-2</sup> M	5,00	3,55	2,75	2,25	1,85	1,60	1,48	1,40

1. Buat kurva (A) terhadap t dengan (A<sub>0</sub>) sebagai konsentrasi awal yang akan digunakan sebagai kurva standar untuk menentukan waktu paroh.
2. Dari kurva ini plot 1/2 A<sub>0</sub> ke kurva sehingga diperoleh t<sub>1/2,1</sub>, t<sub>1/2,2</sub>, t<sub>1/2,3</sub> dan seterusnya.
3. Kemudian buat kurva ln t<sub>1/2</sub> terhadap ln A<sub>0</sub>, diperoleh kurva linier dg slop = (n-1) dan intecep = ln f = ln  $\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k}$  → orde reaksi dan konstanta laju k dapat dihitung.



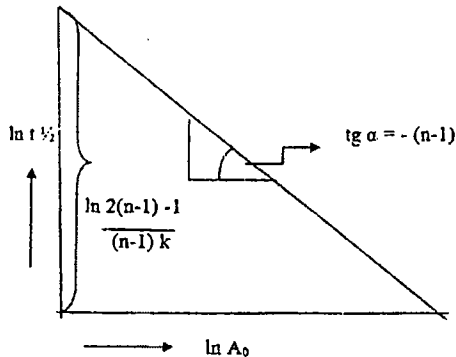
**Gambar 14**  
Kurva Hubungan Konsentrasi terhadap Waktu

Setelah diperoleh harga t<sub>1/2,1</sub>, t<sub>1/2,2</sub>, t<sub>1/2,3</sub> dan seterusnya buat kurva linier antara ln t<sub>1/2</sub> terhadap ln A<sub>0</sub> dengan slop = (n-1) dan intercepnya adalah ln  $\frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k}$

Dari analisis data, diperoleh reaksi adalah orde dua, orde satu terhadap etil benzoate dan orde satu terhadap alkali, dengan hukum laju reaksinya;



Dari hukum laju ini terlihat bahwa ( $H_2O$ ) tidak mempengaruhi laju reaksi sehingga reaksinya disebut pseudo reaksi orde 2 (reaksi orde 2 semu).



Gambar 15  
Kurva Linier antara  $\ln t_{1/2}$  terhadap  $\ln A_0$

Latihan: Gunakan teknik yang sama (metode waktu paroh) untuk menentukan orde dan konstanta laju reaksi dari data pada Tabel 9.

Tabel 9. Data hasil percobaan untuk penentuan laju reaksi

t/s	0	100	200	300	400	500	600	700
(A)/ $10^{-2}$ M	4,40	3,55	2,98	2,57	2,26	2,01	1,81	1,65

## G. Pengukuran Laju Reaksi melalui Sifat Fisika

Bila laju reaksi diukur melalui analisa fisika seperti:

1. Pengukuran tekanan (P) dan volume (V)
2. Perubahan warna (absorpsi), (A)
3. Perubahan muatan (hantaran listrik), ( $\Omega$ )
4. Perubahan sifat optik, ( $\alpha$ )
5. Perubahan volume, (v).....dan lain-lain

Perubahan sifat ini berbanding lurus dengan Perubahan konsentrasi (merupakan fungsi linier) pada larutan encer.

Secara kinetik, hubungan sifat fisika dengan konsentrasi dijabarkan sebagai berikut:

$$\frac{x}{a} = \frac{f-f_0}{f-f_\infty} \quad \text{dan} \quad \frac{a}{a-x} = \frac{f_\infty-f_0}{f_\infty-f} \quad (2.35)$$

dengan:  $x$  = zat yang bereaksi

$a$  = konsentrasi awal = ( $A_0$ )

$(a-x)$  = konsentrasi pada waktu  $t$  = ( $A$ )

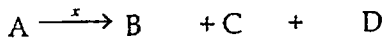
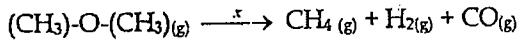
$f_0$  = tetapan fisik pada awal

$f$  = tetapan fisik waktu  $t$

$f_\infty$  = tetapan fisik waktu tak hingga

Penerapan konsep ini untuk menafsirkan data eksperimen dalam menentukan orde dan konstanta laju dari reaksi berikut ini.

Dekomposisi dimetil eter pada suhu 504°C



Tabel 10

Data Hasil Percobaan Dekomposisi Dimetil Eter pada Suhu 5040 C

t/s	0,0	390	777	1195	3155	$\infty$
$P_{\text{total}} / \text{toor}$	3,2	408	488	562	779	931

- Hitunglah tekanan parsial dari  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  setiap waktu ( $P_A$ )
- Tentukan orde reaksi dan tetapan laju  $k$ .

Penyelesaian:

Untuk reaksi orde satu,  $\ln \frac{A_0}{A} = k t$  atau  $\ln \frac{a}{a-x} = k t$

Karena data yang diamati berupa sifat fisik (data tentang tekanan), maka gunakan rumus :

$$\ln \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_A} = k t$$

a.  $P_t = P_A + P_B + P_C + P_D$   
 $P_t = (P_0 - x) + x + x + x$   
 $P_t = P_0 + 2x$

$$x = \frac{P_t - P_0}{2}$$

$$P_{A1} = 3,2 - ((408 - 3,2)/2) = 199,2$$

$$P_{A2} = 3,2 - ((488 - 3,2)/2) =$$

b. Masukkan ke dalam rumus orde satu :

$\ln \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_A} = k t$ , bila diperoleh harga k yang konstan berarti reaksi orde satu

Untuk reaksi orde dua,

$$\frac{1}{(A)} - \frac{1}{(A_0)} = kt \text{ atau } \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k t \quad (2.36)$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k t$$

$$\frac{1}{a} \left( \frac{1}{a-x} - 1 \right) = k t \frac{1}{a} \quad (2.37)$$

$$\frac{1}{a} \left( \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_A} - 1 \right) = k t \rightarrow \text{orde 2} \quad (2.38)$$

Jika pengukuran laju menggunakan data tentang daya hantar (melalui pengukuran konduktometri) dimana daya hantar berbanding terbalik dengan tahanan (R); maka untuk orde dua berlaku:

$$\frac{1}{a} \times \frac{\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R}} - 1 = kt \quad (2.39)$$

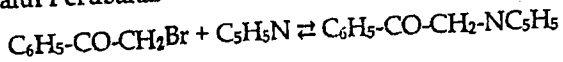
$$\frac{1}{a} \times \frac{(R_{\infty} - R_0)R}{(R_{\infty} - R)R_0} - 1 = kt \quad (2.40)$$

$$\frac{(R_{\infty} - R_0)R}{(R_{\infty} - R)R_0} = kta + 1 \quad (2.41)$$

$$\frac{R}{R_{\infty}-R} = \frac{R_0 k t a + R_0}{R_{\infty}-R_0} \quad (2.42)$$

$$\frac{R}{R_{\infty}-R} = \frac{R_0 k t a}{R_{\infty}-R_0} + \frac{R_0}{R_{\infty}-R_0} \quad (2.43)$$

Jika  $R_0$  tidak dapat ditentukan gunakan kurva linier  $\frac{R}{R_{\infty}-R}$  terhadap  $t$ , dengan slop  $\frac{R_0 k a}{R_{\infty}-R_0}$  dan intercept adalah  $\frac{R_0}{R_{\infty}-R}$ . Pengukuran daya hantar dalam larutan dikemukakan oleh Mc.Faire (1994) dalam Tabel 11 Untuk reaksi piridin dan phenacyl piridinium bromide dalam larutan methanol. Molekul netral akan berbentuk ion dan tahanan akan turun tajam selama reaksi berlangsung. Tahanan berbanding terbalik dengan daya hantar dan daya hantar berbanding langsung dengan konsentrasi yang terjadi. Berikut ini adalah suatu contoh reaksi yang laju reaksinya dapat diukur melalui Perubahan tahanan.



Phenasilbromid      piridin

Reaksi di atas adalah reaksi orde 2 dan kedua reaktan mula-mula sama konsentrasinya, maka persamaan dapat digunakan rumus:

$$\frac{1}{a} = \frac{(R_{\infty}-R_0)R}{(R_{\infty}-R)R_0} = kt$$

$$\frac{(R_{\infty}-R_0)R}{(R_{\infty}-R)R_0} = k t a + 1$$

karena  $R_0$  tidak dapat ditentukan dalam percobaan maka bentuk grafik  $\frac{R}{R_{\infty}-R}$  terhadap waktu akan membentuk garis lurus dengan slopnya adalah  $\frac{R_0 k a}{R_{\infty}-R_0}$  dan intersepnya adalah  $\frac{R_0}{R_{\infty}-R}$ .

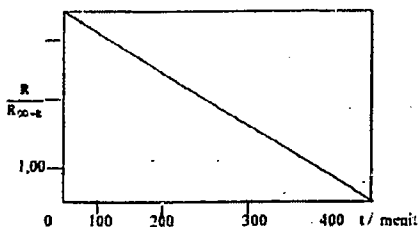
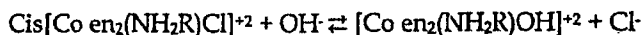
Tabel 11  
Phenasilbromid dan Piridin dalam Methanol pada 308 K

Waktu / mnt	Tahanan / $\Omega$	$\frac{R}{R_{\infty}-R}$
7	45.000	1,019
20	11.620	1,074

Waktu/mnt	Tahanan/ $\Omega$	$\frac{R}{R_{\infty}-R}$
53	9.200	1,096
68	7.490	1,120
84	6.310	1,145
99	5.537	1,170
110	5.100	1,186
127	4.560	1,213
153	3.958	1,253
203	3.220	1,330
368	2.182	1,580
$\infty$	801	-

Jika konsentrasi mula-mula,  $a = 0,0385 \text{ M}$ , maka  $k$  dapat dihitung dari slop yang besarnya  $k = 7,41 \times 10^{-14} \text{ M}^{-1}\text{detik}^{-1}$

Di dalam larutan cukup encer, metode ini sangat baik, tetapi untuk larutan yang cukup pekat dengan ion yang ada dalam larutan reaksi tersebut, maka tahanan sangat banyak dipengaruhi oleh kekuatan ion dan pH. Sehingga pengukuran daya hantar atau tahanan tidak langsung sebanding dengan konsentrasi (Murr dan Shiner, 1962). Pengukuran pH dipakai untuk mempelajari kinetika reaksi, dikemukakan oleh Hay dan Croop (1969). Pada reaksi hidrolisa basa dari kompleks cis-kloro aminebis (etyl diamin Cobal (II)). Reaksinya adalah:



Gambar 16

Grafik Hubungan antara  $\frac{R}{R_{\infty}-R}$  terhadap  $t$  dari reaksi Penasil Bromide dan Piridin

Reaksi ini orde dua yang berarti tingkat satu untuk ion kompleks etil diamin Cobal (III) dan tingkat satu untuk ion klorid. Reaksi dilakukan dalam titrasi otomatis dengan pencatat sebagai fungsi waktu dan volume,  $V$  dari basa teramati dengan pH. Konsentrasi ion hidroksi tidak berubah, dengan demikian reaksi akan menjadi pseudo tingkat satu.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(V_{\infty} - V_0)}{(V_{\infty} - V)} \text{ atau } \ln (V_{\infty} - V) = -kt + \ln V_{\infty} - V_0 \quad (2.44)$$

Jika dibuat grafik dari  $\ln (V_{\infty} - V)$  terhadap waktu, didapatkan linear. Dari grafik tersebut dengan reaksi pseudo orde satu, konstanta laju reaksi dapat dihitung:

$$k_1 = 2,67 \times 10^{-4} \text{ detik}^{-1} \quad \text{pada pH} = 9,2$$

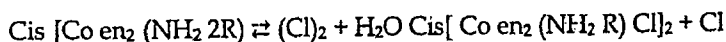
$$k_2 = 4,23 \times 10^{-4} \text{ detik}^{-1} \quad \text{pada pH} = 9,4$$

$$k_3 = 6,55 \times 10^{-4} \text{ detik}^{-1} \quad \text{pada pH} = 9,6$$

Konsentrasi ion hidroksil dihitung dari harga pH dengan memakai koefisien aktifitas. Bila dihitung sebagai reaksi orde dua, maka:

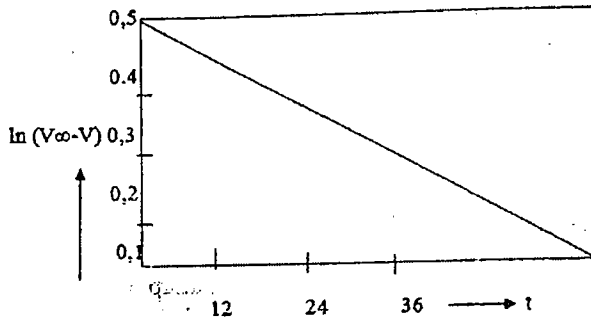
$$k = k' [\text{OH}^{-1}] \text{ dengan } k = 12,9 \text{ M}^{-1} \text{ detik}^{-1}; 12,9 \text{ M}^{-1} \text{ detik}^{-1} \text{ dan } 12,6 \text{ M}^{-1} \text{ detik}^{-1}$$

Metode ini baik untuk reaksi yang membutuhkan ion hidrogen atau ion hidroksid. Tetapi perlu diketahui bahwa pada beberapa reaksi mempunyai daerah pH tertentu. Misalnya katalis basa pada hidroksi basa cis  $[\text{Co en}_2 (\text{NH}_3 \text{ CH}_3) \text{ Cl}]_2^+$  pada pH = 3-4, sedangkan metode pH ini sangat baik pada pH = 7, karena akibat pembentukan proton yang cepat sebagai hasil kompleks hidroso berubah menjadi :



di bawah pH = 6 - 7





Gambar 17

Grafik  $\ln(V_{\infty}-V)$  terhadap  $t$  Untuk Katalis Basa Hidrolisis  $\text{cis}[\text{Coen}_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ , dengan  $V = \text{Volume Basa pada pH Tetap}$ .

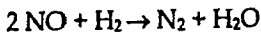
Data konsentrasi dan waktu yang diperoleh dari hasil percobaan perlu dianalisis untuk pemantauan laju reaksi dan hukum laju orde reaksinya. Hukum laju reaksi sangat penting untuk melihat bagaimana bentuk mekanisme reaksinya. Bentuk mekanisme ini perlu dikaji apakah sama dengan bentuk parameter dari percobaan yang telah dilakukan.

## H. Mekanisme Reaksi

Reaksi kimia tidak selalu berjalan pada satu langkah reaksi, pada kebanyakan reaksi dapat mengalami pada sejumlah tahap. Untuk suatu hukum laju reaksi, sangat mungkin terjadi dengan melibatkan sejumlah tahapan reaksi. salah satu tujuan dari studi kinetika adalah untuk menentukan tahap-tahap antara, karena dengan cara inilah terjadinya reaksi dapat dimengerti. Dengan didapatkan hukum laju reaksi dari data eksperimen, maka dapat ditentukan mekanisme dari suatu reaksi di samping di perlukannya gambaran ampirik dan teori pendukung lainnya. Keterangan tentang mekanisme juga dapat di peroleh dengan menggunakan isotop, untuk menentukan jalan yang di lalui oleh berbagai atom selama reaksi dan dengan sepektroskopi untuk menentukan

intermediet. Mekanisme tersebut harus menghasilkan hukum laju yang sesuai dengan hasil eksperimen yang berarti harus sesuai dengan Perubahan kimia yang terjadi.

Reaksi yang terdapat di alam ataupun di laboratorium tidak saja di temui dalam bentuk reaksi sederhana, tetapi juga berbentuk reaksi kompleks yang terdiri dari sederetan langkah- langkah reaksi yang disebut dengan mekanisme reaksi. Tiap tahapan reaksi ini disebut dengan reaksi elementer. Sebagai contoh dapat dilihat data kinetika dari reaksi antara gas nitrogen oksida dengan hidrogen.



Reaksi ini dipelajari pada 826 K dengan hasil percobaan pada Tabel 12.

Tabel 12  
Kinetika reaksi  $2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  pada 826 K

Percobaan	Tekanan awal $\text{H}_2/\text{kPa}$	Tekanan awal $\text{NO}/\text{kPa}$	Laju awal/ $\text{kPa detik}^{-1}$
1	53,3	40,0	0,137
2	53,3	20,3	0,033
3	38,5	53,3	0,213
4	19,6	53,3	0,105

Dari data kinetika di atas didapatkan persamaan atau hukum lajunya adalah:

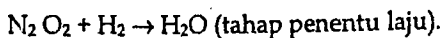
$$r = - \frac{d(\text{H}_2)}{dt} = k (\text{NO})^2 (\text{H}_2) \quad (2.45)$$

Hukum laju ini dapat digunakan untuk meramalkan bagaimana mekanisme dari reaksi tersebut, yaitu dengan menentukan total komponen reaktan dari persamaan laju reaksi. Dari persamaan laju reaksi secara umum.

$$r = k(A)^\alpha (B)^\beta (C)^\gamma \quad (2.46)$$

Total komponen reaksinya :  $\alpha A + \beta B + \gamma C + \dots$

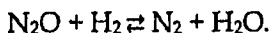
Dari persamaan laju dari reaksi di atas,  $r = k(\text{NO})^2(\text{H}_2)$  Total komponen reaktan dalam tahap penentu laju adalah :  $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$ . Mekanismenya dapat diramal sebagai berikut ini.



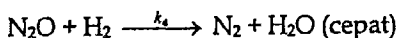
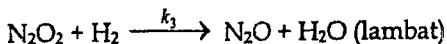
Sebelum tahap penentu laju tentu harus ada reaksi pembentukan  $\text{N}_2\text{O}_2$  yang berlangsung cepat:



Karena pada tahap penentu laju masih ada senyawa yang belum stabil, maka ada satu lagi tahap reaksi ;



Secara keseluruhan mekanismenya dapat ditulis :



Apakah mekanisme ini menghasilkan hukum laju yang diamati melalui eksperimen atau tidak, dapat digunakan beberapa pendekatan diantaranya pendekatan setimbang dan *steady state*. Dengan menggunakan pendekatan setimbang:

$$K = \frac{(\text{N}_2\text{O}_2)}{(\text{NO})^2}$$

$$\text{N}_2\text{O}_2 = K (\text{NO})^2$$

$$r = k_3 (\text{N}_2\text{O}_2) (\text{H}_2)$$

$$= k_3 K (\text{NO})^2 (\text{H}_2)$$

$$= k (\text{NO})^2 (\text{H}_2)$$

Ternyata mekanisme ini menghasilkan hukum laju yang sama dengan hukum laju hasil eksperimen. Maka dapat dinyatakan bahwa, mekanisme reaksi adalah benar. Dengan pendekatan *steady state*, yang menyatakan bahwa konsentrasi zat antara dianggap konstan, seperti:

$$\frac{d(\text{N}_2\text{H}_2)}{dt} = 0 \text{ dan } \frac{d(\text{N}_2\text{O})}{dt} = 0$$

Dari mekanisme reaksi dinyatakan bahwa:

$$\frac{d(N_2O_2)}{dt} = k_1 (NO)^2 - k_2 (N_2O_2) - k_3 (N_2O_2)(H_2) = 0 \quad (2.47)$$

$$\frac{d(N_2O)}{dt} = k_3 (N_2O_2) (H_2) - k_4 (N_2O) (H_2) = 0 \quad (2.48)$$

Hukum laju dari mekanisme ini adalah:

$$\frac{d(H_2O)}{dt} = k_3 (N_2O_2) (H_2) + k_4 (N_2O) (H_2) = 0 \quad (2.49)$$

Untuk menyederhanakan persamaan (2.49), dapat dieliminasi dengan persamaan (2.48), menghasilkan:

$$\frac{d(H_2O)}{dt} = 2k_3 (N_2O_2) (H_2)$$

Konsentrasi ( $N_2O_2$ ) dapat diungkapkan dalam konsentrasi zat yang stabil, yaitu:

$$(N_2O_2) = \frac{k_1 (NO)^2}{k_2 + k_3 (H_2)}$$

Karena  $k_3$  terdapat pada tahap penentu laju, maka  $k_3 \ll k_2$  dengan demikian:

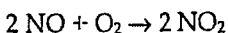
$$(N_2O_2) = \frac{k_1 (NO)^2}{k_2}$$

Dengan demikian hukum laju dari mekanisme ini dapat dinyatakan:

$$\begin{aligned} r &= \frac{d(H_2O)}{dt} \\ &= \frac{2 \cdot k_3 k_1}{k_2} (NO)^2 (H_2) \\ &= k (NO)^2 (H_2) \end{aligned}$$

Ini berarti bahwa hukum laju mekanisme reaksi sesuai dengan hukum laju hasil eksperimen.

Contoh lain adalah reaksi:

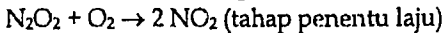


Dari data kinetik didapatkan hukum laju reaksinya adalah:

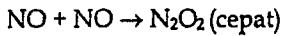
$$r = k (\text{NO})^2 (\text{O}_2)$$

Total komponen reaktan dalam tahap penentu laju adalah  $\text{N}_2\text{O}_4$  yang dapat berbentuk  $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  dan  $\text{NO}_3 + \text{NO}$ . Untuk ini dapat dapat diramal 2 bentuk mekanisme reaksi sebagai berikut ini.

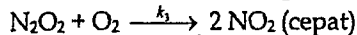
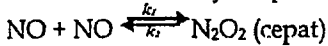
1. Ramalan mekanisme pertama:



Sebelum tahap penentu laju ada reaksi yang berjalan cepat yaitu:



Maka mekanismenya dapat ditulis:



Apakah mekanisme ini menghasilkan hukum laju sesuai dengan hasil percobaan yang di amati dapat dibuktikan dengan langkah-langkah sebagai berikut ini.

Dengan pendekatan setimbang:

$$K = \frac{(\text{N}_2\text{O}_2)}{(\text{NO})^2}, \text{ dengan } (\text{N}_2\text{O}_2) = K (\text{NO})^2$$

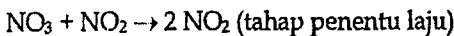
$$r = k_3 (\text{N}_2\text{O}_2) (\text{O}_2)$$

$$r = k_3 \cdot K (\text{NO})^2 (\text{O}_2)$$

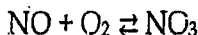
$$r = k (\text{NO})^2 (\text{O}_2), \text{ dengan } k = k_3 \cdot K$$

Ternyata hukum laju yang diturunkan dari mekanisme ini sama dengan hukum laju hasil eksperimen. Maka terbukti bahwa mekanisme di atas adalah benar.

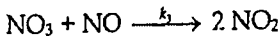
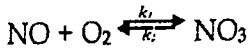
2. Ramalan mekanisme kedua



Sebelum tahap penentu laju ada tahap reaksi yang berlangsung cepat.



Maka mekanismenya dapat ditulis;



Untuk membuktikan kebenaran mekanisme ini dapat digunakan pendekatan setimbang dengan;

$$K = \frac{(\text{NO})^3}{(\text{NO})(\text{O}_2)} \text{ dimana } (\text{NO}_3) = K ((\text{NO})(\text{O}_2))$$

Hukum laju reaksinya adalah:

$$r = k_3 (\text{NO}_3) (\text{NO})$$

konsentrasi  $(\text{NO}_3)$  harus diungkapkan dalam bentuk konsentrasi yang stabil, dimana:  $(\text{NO}_3) = K (\text{NO})(\text{O}_2)$   
maka hukum lajunya adalah:

$$\begin{aligned} r &= k_3 K (\text{NO})(\text{O}_2)(\text{NO}) \\ &= k (\text{NO})^2(\text{O}_2) \text{ dengan } k = k_3 K \end{aligned}$$

Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa mekanisme reaksi di atas juga benar.

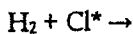
Bila persamaan hukum laju mempunyai faktor  $(A)^{1/2}$ , maka mekanisme mengikutsertakan senyawa A menjadi 2 spesies sebelum muncul reaksi penentu laju.



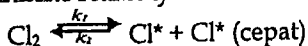
Dari hasil eksperimen didapatkan hukum lajunya

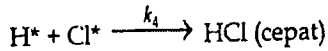
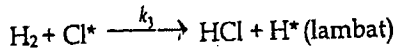
$$r = k (\text{H}_2) (\text{Cl}_2)^{1/2}$$

total komponen reaktan dalam tahap penentu laju adalah



mekanisme reaksinya adalah:





Untuk menguji kebenaran mekanisme ini, dapat diturunkan persamaan hukum lajunya:

$$r = k_3 (\text{H}_2) (\text{Cl})$$

dengan pendekatan setimbang konsentrasi (Cl) dapat dinyatakan dalam bentuk :

$$(\text{Cl}) = K^{1/2} (\text{Cl}_2)^{1/2}$$

Maka hukum lajunya adalah:

$$r = k_3 K^{1/2} (\text{H}_2)(\text{Cl}_2)^{1/2}$$

$$= k (\text{H}_2)(\text{Cl}_2)^{1/2} \text{ dengan } k = k_3 K^{1/2}$$

Ternyata bahwa hukum laju dari mekanisme di atas sama dengan hasil eksperimen. Dengan pendekatan *steady state*, dapat juga diturunkan hukum lajunya, yaitu :

$$\frac{d(\text{HCl})}{dt} = k_3 (\text{H}_2)(\text{Cl}) + k_4 (\text{H})(\text{Cl}_2) \text{ (pers.1)}$$

$$\frac{d(\text{Cl})}{dt} = k_1 (\text{Cl}_2) - k_2 (\text{Cl})^2 - k_3 (\text{H}_2) (\text{Cl}) + k_4 (\text{H}) (\text{Cl}_2) = 0 \text{ (pers.2)}$$

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = k_3 (\text{H}_2) (\text{Cl}) - k_4 (\text{H}) (\text{Cl}_2) = 0 \text{ (pers.3)}$$

Untuk penyederhanaan (pers.1), dapat dieliminasi (pers.2) dan (pers.3), sehingga diperoleh:

$$\frac{d(\text{HCl})}{dt} = 2 k_3 (\text{H}_2) (\text{Cl})$$

Konsentrasi Cl yang reaktif dapat diungkapkan dalam bentuk konsentrasi zat yang stabil dengan mengeliminasi (pers.2) dan (pers.3), sehingga didapatkan :

$$k_1 (\text{Cl}_2) = k_2 (\text{Cl})^2$$

$$[Cl] = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2} (Cl_2)^{1/2}$$

Dengan demikian hukum laju akan berbentuk:

$$\begin{aligned} \frac{d(HCl)}{dt} &= 2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2} (H_2) (Cl_2)^{1/2} \\ &= k (H_2) (Cl_2)^{1/2} \end{aligned}$$

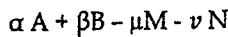
Dengan konstanta laju efektifnya  $k = 2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2}$

Pengandaian yang kadang-kadang berguna adalah bahwa reaksi tersebut mempunyai tahap penentu laju. Apabila salah satu tahap adalah penentu laju, semua tahap yang sebelumnya didalam mekanisme itu berada dalam kesetimbangan. Sehingga konsentrasi dari semua zat yang terlibat dalam tahap sebelum penentu laju dapat dihitung dari ungkapan kesetimbangannya.

Untuk reaksi yang hukum lajunya berbentuk:

$$r = \frac{k(A)^\alpha (B)^\beta}{(M)^\mu (N)^\nu}$$

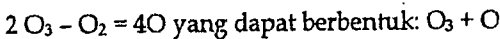
Total komponen reaktan dalam tahap penentu laju reaksi adalah:



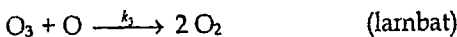
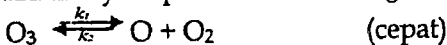
Contoh adalah reaksi penguraian ozon, seperti:  $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$   
persamaan laju reaksi dari data kinetik dinyatakan sebagai:

$$r = k \frac{(O_3)^2}{(O_2)}$$

Total komponen reaktan dalam tahap penentu laju adalah:



Mekanismenya dapat diramalkan sebagai berikut ini.





Hukum laju ditulis sebagai:

$$r = k_3 \frac{(O_3)^2}{(O_2)}$$

Buktikanlah dengan pendekatan setimbang dan *steady state* bahwa mekanisme reaksi ini adalah benar.

## I. Ketergantungan Laju Reaksi terhadap Suhu

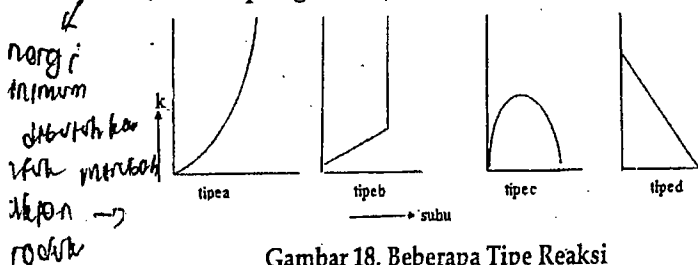
Kebanyakan laju reaksi bertambah dengan kenaikan suhu. Kaidah yang umum dipakai adalah bahwa kenaikan suhu 10 K laju reaksi menjadi dua kali lipat, walaupun kaidah ini sebenarnya tidak terlalu tepat. Misalnya reaksi hidrolisis metil etanoat (metil asetat), dimana tetapan laju reaksi,  $k$  pada 35°C 1,82 kali lebih besar dibandingkan konstanta laju pada 25°C. Dilain pihak hidrolisa sukrosa pada Perubahan suhu yang sama laju reaksi berubah dengan dengan faktor 4,13. Laju reaksi sebagai fungsi T dapat dikelompokan seperti Gambar 18.

Kurva a adalah tipe reaksi yang banyak dijumpai, tipe b adalah reaksi peledakan karena adanya kenaikan laju secara tiba-tiba, tipe c adalah reaksi hidrogenasi katalisis dalam reaksi enzim dan tipe d adalah reaksi NO dengan O<sub>2</sub>. Reaksi tipe a mempunyai konstanta laju yang mengikuti persamaan Arrhenius:

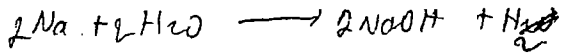
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Dalam bentuk logaritma:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

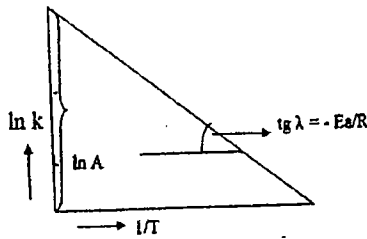
dengan  $k$  = konstanta laju;  $A$  = faktor Arrhenius;  $E_a$  = energi aktivasi;  $R$  = tetapan gas;  $T$  = suhu absolut.



Gambar 18. Beberapa Tipe Reaksi



Dari persamaan Arrhenius dapat dibuat suatu kurva linier bila konstanta laju diketahui pada berbagai suhu. Plot  $\ln k$  terhadap  $1/T$  akan diperoleh kurva linier dengan kemiringan  $= -E_a/R$  dan sebagai intercept nya adalah  $\ln A$ .



wi/wit  
1chan  
~ Jorner

Gambar 19  
Grafik Hubungan antara Konstanta Laju dengan  $1/T$

Aplikasi dari konsep ini dapat dicontohkan pada pengukuran laju dekomposisi orde kedua dari asetal dehid ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) diukur pada jarak temperatur 700-1000 K dan konstanta lajunya tercantum pada Tabel 13.

Tabel 13  
Konstanta Laju Dekomposisi Orde Kedua dari asetaldehid ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ )  
Diukur pada Jarak Temperatur 700-1000 K

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k/\text{M}^{-1}\text{detik}^{-1}$	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Tentukanlah energi pengaktifan dan faktor Arrhenius (faktor preekponensial) dari reaksi di atas. Olah data ini dengan membuat kurva  $\ln k$  terhadap  $1/T$  sesuai Gambar 13 akan diperoleh kemiringan  $= -2,21 \times 10^4$  dan perpotongan 27,0.

Karena slop  $-E_a/R = -2,21 \times 10^4$ , maka akan diperoleh:

$$E_a = (2,21 \times 10^4 \text{ K})(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 184 \text{ kJ mol}^{-1}$$

↳ kurva NEGAMA  
irma Mon, dkk 71  
(←) ⇒ kurva POSITIF

Intersep adalah  $\ln A = 27$ , sehingga  $A = e^{-27,0} \text{ M}^{-1} \text{ detik}^{-1}$   
 atau  $= 5,3 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ detik}^{-1}$

Persamaan Arrhenius menganggap bahwa harga  $E_a$  adalah sama setiap Perubahan suhu namun dalam beberapa kasus ketergantungan temperatur tidak sesuai dengan persamaan Arrhenius. Maka  $E_a$  dapat dinyatakan sebagai :

$$\hat{E}_a = (RT)^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

Ini menunjukkan bahwa makin tinggi energi pengaktifan makin kuat pula ketergantungan konstanta laju pada temperatur, atau:

$$d \ln k = \frac{E_a}{R} \frac{dT}{T^2}$$

bila persamaan ini diintegrasikan diantara batas-batas menghasilkan :

$$\int_1^2 d \ln k = \frac{E_a}{R} \int_1^2 \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ atau:}$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{konstanta}$$

atau dapat ditullis:  $k = Ae^{-E_a/RT}$  (dikenal dengan persamaan Arrhenius)

Aplikasi konsep ini dapat digunakan untuk menghitung energi aktivasi dan faktor preekspensial, A. Sebagai contoh reaksi amoniak dengan nitrogen oksida jika konstanta laju pada 600 K adalah  $0,385 \text{ L mol}^{-1} \text{ detik}^{-1}$  dan pada 716 K adalah  $16,0 \text{ L mol}^{-1} \text{ detik}^{-1}$ .

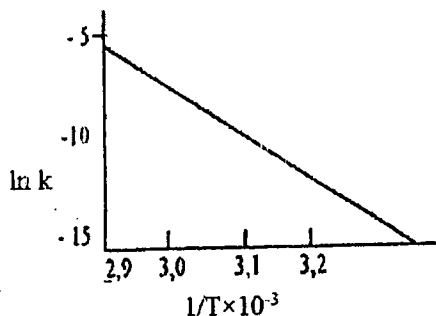
Persamaan Arrhenius, dapat dibuat suatu kurva linear, bila harga konstanta laju diketahui pada berbagai suhu. Plot  $\ln k$  Taiwan  $1/T$  akan diproleh kurva linear dengan kemiringan  $\frac{E_a}{R}$ , sehingga  $E_a = -R \times (\text{slop})$  dan sebagai intercepnya adalah  $\ln A$ .

Contoh:

Penguraian gas Nitrogen pentaoksida, harga tetapan laju pada berbagai suhu dapat dilihat sebagai berikut: Tetapan laju untuk penguraian  $N_2O_5$  pada berbagai suhu dapat dilihat pada Tabel berikut ini.

$t/^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$	$1/T \times 10^{-3}$	$\ln k$
65	487	2,95	-5,32
55	150	3,05	-6,50
45	498	3,14	-7,6
35	13,5	3,25	-8,91
25	3,46	3,35	-10,27
0	0,0787	3,66	-14,05

Grafik hubungan antara  $\ln k$  terhadap  $1/T$  dapat dilihat pada Gambar 20.



Gambar 20. Grafik hubungan antara  $\ln k$  terhadap  $1/T$

Dari kurva didapat harga kemiringan adalah -12,400. Maka:

$$\begin{aligned} \text{Harga } E_a &= -R \times \text{slop} \\ &= 8,314 \times 12.400 \\ &= 103093,6 \text{ jarak mol}^{-1} \\ &= 103 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Dari grafik k terhadap T dari persamaan Arrhenius dapat dilihat pada Gambar 21 maka k akan mendekati harga sebagai konstanta dengan bentuk asimtot. Hampir pada semua reaksi akan berlaku kurva semacam ini terutama Pada temperatur rendah, dan pada temperatur tinggi dan terjadi kurva yang mendekati asimtot.

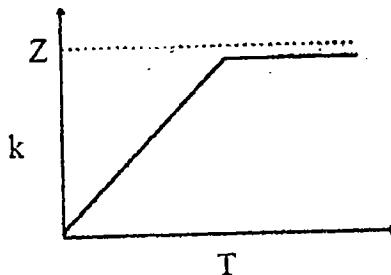
Gambar 21 menunjukkan laju reaksi sebagai fungsi temperatur dari persamaan Arrhenius.

Faktor A juga merupakan fungsi temperatur dan untuk lebih teliti dapat dipakai persamaan:

$$k = BT^m e^{-E_b/RT}, \text{ atau:}$$

$$\ln k = \ln B + m \ln T - E_b/RT \quad (3.31)$$

B = konstanta



Suhu di sekitar  
secara mendud  
sehingga  
 $\Delta T = 0$

Gambar 21  
Laju reaksi sebagai fungsi temperatur dari Arrhenius

Dari persamaan (3.31) secara teoretis ada yang sukar diselesaikan, perpangkatan m mempunyai harga spesial tergantung macam dari teori yang dipakai dan reaksi alami yang terjadi. Perlakuan data percobaan dari persamaan di atas akan menghasilkan energy-aktivasi,  $E_b$ . Hubungan antara  $E_a$  dan  $E_b$  yang diakibatkan T adalah:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \text{ (persamaan Arrhenius)}$$

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} + \frac{m}{T} \text{ (A fungsi T)}$$

mentas dipakai pada suhu rendah  
berubah dan  $E_a$  tetap

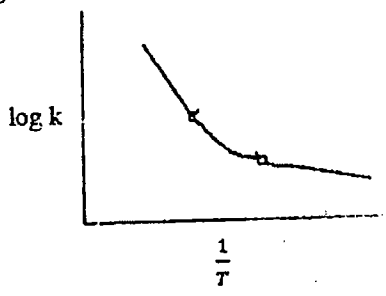
Dari ke dua persamaan diatas diperoleh:

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_b}{RT^2} + \frac{m}{T}$$

$$E_a = E_b + m RT$$

$E_a - E_b = m RT$

Bila persamaan (3.31) dikoreksi dengan  $m$  tidak nol, maka jarak antara  $\log k$  terhadap  $1/T$  menunjukkan sedikit melengkung. Sehingga kurva ini dapat dijabarkan dalam dua bagian yang keduanya mendekati linear. Hal ini terjadi bila ada dua reaksi bersamaan yang mempunyai energiaktivasi berbeda dan selalu terlibat dalam reaksi yang sama, dapat berupa reaksi homogen dan heterogen. Reaksi homogeny biasanya mempunyai energiaktivasi lebih tinggi. Sedangkan reaksi heterogen relatif temperature lebih rendah, seperti gambar berikut ini.



Gambar 22  
Transisi reaksi homogen ke reaksi heterogen

**J. Soal-soal Latihan**

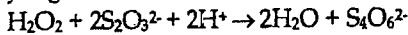
1. Diketahui bahwa penguraian HI menjadi  $H_2 + I_2$  pada 508 °C mempunyai waktu paroh sebesar 135 menit bila tekanan awal HI adalah 0,1 atm dan 13,5 menit bila tekanan 1 atm.
  - a. Tujuan bahwa keadaan ini membuktikan bahwa reaksi mempunyai orde dua.
  - b. Berapa nilai tetapan laju k.

2. Reaksi nitro etana dengan natrium hidroksida yang konsentrasinya masing-masing adalah 0,004 molar dan 0,005 molar, merupakan reaksi orde dua dengan nilai tetapan laju  $k$  pada  $0^\circ\text{C}$  adalah  $39,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ menit}^{-1}$ . Berapa waktu yang dibutuhkan supaya 90 nitro etana bereaksi?

3. Dalam suatu reaksi dengan persamaan stoikiometri  
 $A + 2B \rightarrow C + D$

Merupakan reaksi tingkat satu terhadap A dan tingkat dua terhadap B. Bagaimana bentuk laju reaksinya, jika dipakai variable  $x$  dan diintegrasikan.

4. Hidrogen peroksida bereaksi dengan ion tiosulfat dalam larutan yang sedikit asam menurut reaksi:



Dalam trayek pH 4 hingga 6 laju reaksi tidak tergantung pada konsentrasi ion hidrogen. Data berikut ini diperoleh pada  $25^\circ\text{C}$  dan pH =5

Konsentrasi awal :  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,03680 \text{ M}$

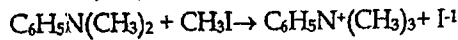
$(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-} = 0,02040 \text{ M} = 20,40 \times 10^{-3} \text{ M}$

t/menit	: 16	36	43	52
$(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}/10^{-3} \text{ M}$	: 10,30	5,18	4,16	3,13

Berapa orde reaksinya dan harga tetapan laju  $k$ ?

(data yang diarsir sudah diolah), lalu harga  $k$  dicari dari kurva  $\ln ([B]/[A])$  terhadap  $t$ , yang diperoleh dari slope dan interseptnya  $\ln ([A_0]/[B_0])$ . Harga  $k$  juga dapat ditentukan melalui perhitungan.

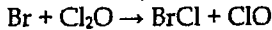
5. Pada  $24,8^\circ\text{C}$ , reaksi



Konstanta laju reaksi,  $k = 8,39 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ detik}^{-1}$  dalam nitrobenzene. Reaksi adalah orde satu untuk setiap reaktan.

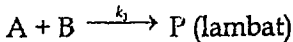
- a. Jika konsentrasi larutan adalah  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , dimana dimetil aniline dan metal iodine bercampur. Berapakah waktu yang diperlukan agar 70% dari reaktan bereaksi?
- b. Jika konsentrasi dari setiap reaktan adalah  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , berapakah waktu yang diperlukan agar 70 dari reaktan bereaksi.

6. Reaksi antara atom Bromin dan  $\text{Cl}_2\text{O}$ , berlangsungnya reaksi diikuti dengan mengukur konsentrasi radikal  $\text{ClO}$ . Jika konsentrasi awal dari atom Bromin dan  $\text{Cl}_2\text{O}$  adalah  $12,2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $A_0=a$ ) dan  $24,4 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $B_0=b$ ). Hitung konstanta laju  $k$ .



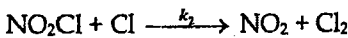
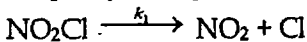
Waktu ( $\mu\text{s}$ )	: 10	20	30	40	50	60
$\text{ClO} \times 10^{-6} (\text{mol dm}^{-3})$	: 1,68	2,74	3,66	4,7	5,6	6 = X

7. Mekanisme reaksi ;  $A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2 A$  (cepat)



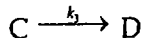
Dengan zat antara adalah A. Tentukanlah hukum laju dari mekanisme reaksi itu.

8. Reaksi,  $\text{NO}_2\text{Cl} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$  mengikuti reaksi orde satu dan tampaknya mengikuti mekanisme :



Dengan mengandaikan keadaan mantap (*steady state*) untuk konsentrasi atom klor, tunjukkan bahwa tetapan laju orde satu yang diperoleh secara empiric sama dengan  $2 k_1$ .

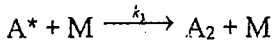
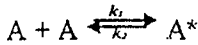
9. Untuk mekanisme ;  $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$



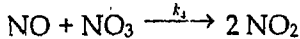
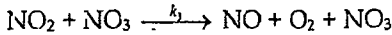
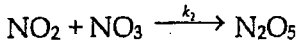
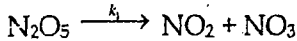
Turunkan hukum laju dengan menggunakan pendekatan *steady state*, dengan pengandaian bahwa  $k_3 \ll k_2$ .



10. Turunkanlah persamaan laju keadaan mantap untuk mekanisme reaksi termolekuler di bawah ini :

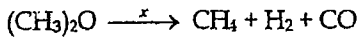


11. Mekanisme reaksi dekomposisi  $N_2O_5$  adalah :



Turunkan persamaan laju terhadap  $N_2O_5$  dengan menggunakan pendekatan *steady state* terhadap  $NO_3$  dan  $NO$ .

12. Dekomposisi termal dari dimetil eter dalam fasa gas dipelajari dengan mengukur kenaikan tekanan,



Dari pengukuran pada  $504^\circ C$  dan tekanan 312 toor dari eter didapatkan data sebagai berikut:

Waktu/detik : 390 777 1195 3155  $\infty$

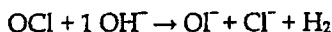
Kenaikan tekanan toor : 96 176 250 467 619

Hitunglah konstanta laju reaksi  $k$ , setelah terlebih dahulu ditentukan orde reaksinya.

13. Metil asetat dihidrolisa dalam  $HCl$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  pada  $25^\circ C$ . larutan dengan volume yang sama diambil pada selang waktu tertentu dan dititrasi dengan larutan  $NaOH$ . Hitung tetapan laju orde satu dari data percobaan berikut ini.

t/s	: 339	1242	2745	4546	$\infty$
V/cm <sup>3</sup>	: 26,34	27,80	29,70	3181	39,81

14. Tabel dibawah ini memberikan data kinetika (Y.T. Chia dan R.E. Connik, J. Phys. Chem, 63, 1518 (1959) untuk reaksi berikut pada 25°C.



OCI/mol <sup>-1</sup>	(I)/mol L <sup>-1</sup>	(OH <sup>-</sup> )/mol L <sup>-1</sup>	$\frac{d(10^{-3})}{dt} \times 10^{-4} / \text{mol L}^{-1} \text{detik}^{-1}$
0,0017	0,0017	1,00	1,75
0,0034	0,0017	1,00	3,50
0,0017	0,0034	1,00	3,50
0,0017	0,0017	0,50	3,50

Bagaimana hukum laju untuk reaksi ini dan berapa nilai tetapan lajunya?

15. Reaksi cinamal klorid dengan etanol membentuk 1-kloro-3 etoksi-3 fenil-1 propena. Raktan cinamal klorid diabsorpsi kuat pada 260 nm, didapatkan data absorpsi dengan waktu sebagai berikut:

A. : 0,119 0,108 0,09 0,081 0,071 0,06 0,005

t/menit : 0,00 20,0 47,0 80,0 107,0 140,0 ∞

- Buktikan bahwa reaksi adalah orde satu, dan tentukan nilai tetapan lajunya.
- Hitung waktu parohnya.

16. Oksidasi dari kalium iodida dengan kalium persulfat berlebihan. Iodid dititras dengan natrium tiosulfat untuk menentukan banyaknya iodid yang tinggal sebagai fungsi waktu. Dari waktu dibawah ini tentukanlah orde reaksi dan konstanta laju reaksinya

Waktu/menit : 0,0 5,0 10,0 15,0 20,0 25,0 30,0 ∞

Titer/ml : 0,0 5,8 9,8 12,6 14,5 15,8 16,8 18,8

17. Dekomposisi dari arsine:  $2\text{AsH}_{(g)} \rightarrow \text{As}_{(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$  didapatkan tekanan total sistem bervariasi dengan waktu diteliti pada 350°C didapatkan data sebagai berikut:

Waktu/jam : 0,0 4,33 16,0 25,5 37,06 44,75

Tekanan total : 39,2 40,3 43,65 45,35 48,05 48,85

Tentukan tekanan parsial dari Arsin dan hitung orde reaksi dan konstanta lajur reaksi.

18. Laju reaksi antara iodin dan peridin dalam bentuk:  
 $C_2H_5NO_2 + C_5G_5N + I_2 \rightarrow C_2H_4NO_2 + C_5G_5NH + I^-$  diukur  
 Perubahan daya hantar listriknya. Data diberikan pada 25°C  
 dalam solven air alkohol. Konsentrasi awal nitro etana dan  
 peridin masing-masing 0,1 M dan iodine 0,0045 M.
- |                   |        |      |      |      |      |      |          |
|-------------------|--------|------|------|------|------|------|----------|
| Waktu/m           | : 0    | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | $\infty$ |
| Tahanan/ $\Omega$ | : 2503 | 2293 | 2125 | 1980 | 1950 | 1738 | 1470     |

Tentukan orde reaksi dan konstanta laju reaksi dalam satuan yang benar. Asumsi bahwa reaksi ini mempunyai reaksi orde satu terhadap nitro etana dan orde satu untuk peridin serta orde nol untuk serta orde nol terhadap iodin.

19. Konstanta kecepatan untuk dekomposisi dari dimetil eter pada 500°C adalah  $4,0 \times 10^{-4} \text{ dt}^{-1}$ . Dekomposisi mengikuti reaksi  
 $CH_3O \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$   
 Jika reaksi berada pada volume tetap dengan tekanan awal 200 mmHg. Hitunglah tekanan setelah 10 menit.

20. Dekomposisi dari aetaldehid dipelajari dalam fasa gas pada 791 K. hasil dari dua pengukuran:

Konsentrasi awal/M	: $9,72 \times 10^{-3}$	$4,56 \times 10^{-3}$
Waktu paroh/s	: 328	572

- a. Berapa orde reaksi?  
 b. Hitung konstanta laju reaksi!

21. Pada 540°C dimetil eter mengalami dekomposisi  
 $(CH_3)_2O \rightarrow 4CH_4 + H_2 + OH$ . Tekanan total dari system reaksi,  
 diukur sebagai fungsi dari waktu oleh Heinshelwood dan  
 Ashley:

t/s	: 0,0	390	777	1195	3155	$\infty$
p/toor	: 3,2	408	488	562	779	931

- a. Hitunglah tekanan parsial dari  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  dan  $\text{CH}_4$  setiap waktu
- b. Tentukan orde reaksi dan tetapan laju k

22. Dekomposisi gas etilamin:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3$ , pada  $500^\circ\text{C}$  dengan tekanan awal  $P_0$  dari etilamin adalah 55 toor dalam wadah bervolume konstanta. Data  $\Delta P$  adalah sebagai berikut:

t/m	: 1	2	4	8	10	20	30	40
$\Delta p/\text{toor}$	: 5	9	17	29	34	47	52	53,5

- a. Turunkan persamaan untuk orde 1,  $1\frac{1}{2}$  dan 2
- b. Manakah yang memberikan data terbaik? Tentukanlah harga konstanta lajunya.

23. Kinetika dari hidrolisa suatu ester dipelajari dengan mentitrasi asam yang dihasilkan. Contoh diambil dan dititrasi dengan alkali. Volume yang dibutuhkan untuk berbagai waktu adalah:

t/menit	: 0	27	60	$\infty$
v/ml	: 0	18,1	26,0	29,7

- a. Buktikan bahwa reaksi ini berorde satu
- b. Hitung waktu paroh.

24. Nilai persen transmitan di bawah ini diperoleh dengan menggunakan spektrometer (spoktronik-20) untuk mengikuti reaksi penguraian bahan yang menyerap sinar dengan panjang gelombang tertentu. Hitung  $t_{1/2}$  dengan pengandaian bahwa reaksi berorde satu.

t/menit	: 5	10	$\infty$
T	: 14,1	97,1	100
Hukum Beer	: $A = a b c \frac{\log 100}{T}$		

T = persen transmitan

25. Hidrolisa dari  $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_3$  dalam 80% etanol mengikuti persamaan laju orde satu. Nilai tetapan laju reaksi spesifik yang

ditentukan oleh H.C. Brown dan M. Morkowski adalah sebagai berikut:

t/°C	: 0	25	35	45
k/5 <sup>-1</sup>	: 1,06 × 10 <sup>-5</sup>	3,19 × 10 <sup>-4</sup>	9,86 × 10 <sup>-4</sup>	2,92 × 10 <sup>-3</sup>

- Gambarkan grafik ln k terhadap 1/T
  - Hitung energi pengaktivasi
  - Hitung faktor preekspensial
26. Penguraian secara termal dari etil bromida rumit, laju keseluruhan mempunyai orde satu dan tetapan laju diberikan oleh ungkapan
- $$k = (35 \times 10^{14} \text{ detik}^{-1})e^{-229,000/RT} \text{ dengan } R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
- Perkirakan suhu di mana.
- Etil bromida terurai dengan laju 1% per detik
  - Penguraian sejauh 70% dalam 1 jam

27. Waktu paroh untuk suatu reaksi antara reaktan yang tetap, bervariasi dengan temperatur sbb:

t/c	: 520	533	555	574	604	620
$\frac{t_1}{2}$ /s	: 1288	813	562	477	89,1	49

Hitung Ea dari reaksi ini.

28. Dekomposisi Nitrogen Oksida adalah reaksi orde kedua dengan konstanta kecepatan k sebagai berikut ini.

T/ k	: 592	603,2	627	651,5	656
k/cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> detik <sup>-1</sup>	: 522	755	1700	4020	5030

Tentukanlah energi aktivasi Arrhenius, Ea dan dengan persamaan

$$k = BT^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-E_b/RT}$$

Bandingkan kedua hasilnya dengan persamaan

$$E_a - E_b = mRT$$

29. Bagaimana cara untuk mendapatkan  $E_a$  dan  $A$  dari reaksi Amonia dengan Nitrogen Oksida, jika konstanta laju pada 600 K adalah  $0,385 \text{ L mol}^{-1}\text{detik}^{-1}$  dan pada 716 K adalah  $16,0 \text{ L mol}^{-1}\text{detik}^{-1}$ .
30. Pada reaksi orde satu, waktu yang diperlukan untuk mereaksikan separuh dari mula-mula adalah 5000 detik pada temperatur 325 K dan 1000 detik pada 335 K. Hitunglah konstanta laju reaksi masing-masing temperatur dan tentukan energi aktivasinya.
31. Dari reaksi Hidrogen dengan Iodin konstanta laju adalah  $2,45 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ detik}^{-1}$  pada  $302^\circ\text{C}$  dan  $0,950 \text{ L mol}^{-1}\text{detik}^{-1}$  pada  $508^\circ\text{C}$ .
- Hitunglah energi aktivitas dan faktor frekuensi dari reaksi ini
  - Berapa harga konstanta laju pada  $400^\circ\text{C}$
32. Laju pembentukan C dalam reaksi  $2A + B \rightarrow 2C + 3D$  adalah  $1,0 \text{ Mdetik}^{-1}$ . Nyatakanlah laju reaksinya, laju pembentukan dan konsentrasi A, B dan D.
33. Bila suatu reaksi berorde satu mempunyai energi pengaktifan sebesar  $104.600 \text{ J mol}^{-1}$  dan untuk persamaan  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , Nilai A adalah  $5 \times 10^{13} \text{ detik}^{-1}$ , pada suhu berapa reaksi mempunyai waktu paroh sebesar (a) 1 menit dan (b) 30 hari?

34. Hidrolisa dari  $(\text{CH}_2)_6\text{C} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  dalam 80% etanol mengikuti persamaan laju orde satu. Nilai tetapan laju reaksi spesifik yang ditentukan oleh *H.C Brown* dan *M.Bork-owski* [*J.Am.Chem.Soc.*, 74, 1896(1952)] adalah sebagai berikut:

t/ $^\circ\text{C}$	0	25	35	45
k/detik $^{-1}$	$1,06 \times 10^{-6}$	$3,19 \times 10^{-4}$	$9,86 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-9}$

- Gambarkan grafik  $\log k$  terhadap  $1/T$
- Hitung energi pengaktifan
- Hitung faktor preeksponensial.

## BAB III KATALIS

### A. Pendahuluan

**K**atalis memegang peran yang sangat penting pada perkembangan industri kimia. Dewasa ini hampir setiap produk industri kimia dihasilkan melalui proses yang satu atau beberapa tahapnya memanfaatkan jasa katalis. Dengan katalis, reaksi dapat dilaksanakan pada kondisi yang lebih lunak (temperatur dan tekanan rendah) dengan laju dan selektivitas yang tinggi. Kemampuan inilah yang kini menjadi tumpuan harapan manusia untuk memenuhi tuntutan efisiensi waktu, bahan baku, energi dan upaya pelestarian lingkungan. Pemilihan katalis yang tepat bagi suatu reaksi menjadi sangat penting untuk mencapai tujuan di atas. Dalam bab ini akan dibahas beberapa hal yaitu : Pengertian dan sifat-sifat katalis, Perbedaan katalis homogen dan heterogen, cara kerja katalis dalam mempercepat laju reaksi baik katalis homogeny ataupun katalis heterogen.

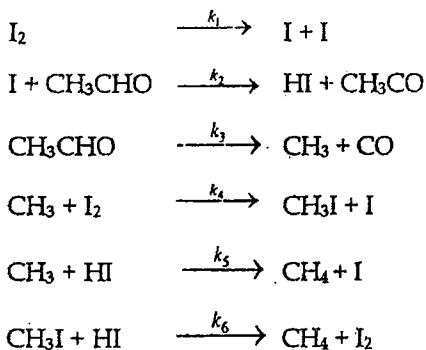
Setelah mempelajari bab ini pembaca diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang pengertian katalis dengan disertai contoh.
2. Cara kerja katalis homogen dalam mempercepat reaksi yang dilengkapi dengan mekanisme reaksinya.
3. Beberapa contoh katalis homogen, seperti; katalis asam-basa dan katalis enzim, lengkap dengan mekanisme dan hukum lajunya.
4. Cara kerja katalis heterogen dalam mempercepat reaksi serta mekanismenya.

## B. Pengertian katalis

Menurut Ostwald (1902), *katalisator* didefinisikan sebagai substansi yang dapat mengubah laju suatu reaksi tanpa terdapat sebagai produk pada akhir reaksi. Walaupun menurut definisi, jumlah katalisator tidak berubah pada akhir reaksi, tetapi tidak berlaku anggapan bahwa katalisator tidak terlibat dalam reaksi kimia selama reaksi berlangsung. Katalisator hanya menurunkan tenaga pengaktifan reaksi ke kanan maupun ke kiri, sehingga katalisator tidak mengganggu letak kesetimbangan tetapi hanya mempercepat dicapainya keadaan kesetimbangan.

Sejalan dengan perkembangan pengetahuan terhadap katalisator semakin jelas bahwa katalisator dapat mengawali penggabungan senyawa kimia. Sebagai contoh pada dekomposisi asetaldehid dengan katalisator iodium. Keefektifan iodium sebagai katalisator berhubungan dengan kemudahan molekul terdisosiasi menjadi atom-atomnya yang akan menyerang molekul organik. Mekanisme dekomposisi asetaldehid adalah:



Iodium pada akhirnya dibentuk kembali dan proses keseluruhan adalah pembentukan metana dan karbonmonoksida, sebagaimana reaksi yang tidak dikatalisis. Dalam mekanisme reaksi katalis, pada tahap reaksi terbentuk suatu kompleks antara reaktan (dikenal sebagai substrat) dengan katalisator, dimana bisa terjadi



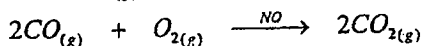
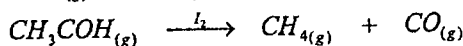
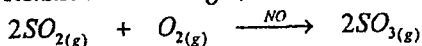
lebih dari satu kompleks yang melibatkan satu atau lebih molekul substrat yang berikatan dengan katalisator. Penerapan perlakuan keadaan mapan pada mekanisme ini menghasilkan laju reaksi sebagai berikut:

$$r = k_2 \left[ \frac{k_1}{k_{-1}} \right]^{1/2} [I_2]^{1/2} [CH_3CO] \quad (3.1)$$

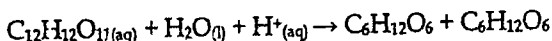
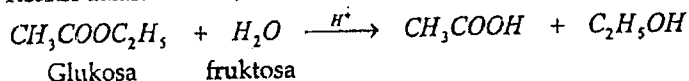
Energi aktivasi untuk reaksi terkatalisis adalah sekitar 32,5 kkal, yang secara signifikan lebih rendah daripada reaksi tak terkatalisis, yaitu sekitar 48 kkal.

Beberapa macam reaksi yang menggunakan katalis, yaitu:

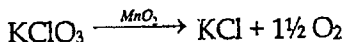
a. Reaksi dalam fasa gas, contoh:



b. Reaksi dalam larutan, contoh reaksi hidrolisa

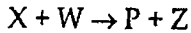
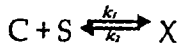


c. Reaksi dalam Padatan



### C. Cara Kerja Katalis dalam Mempercepat Reaksi

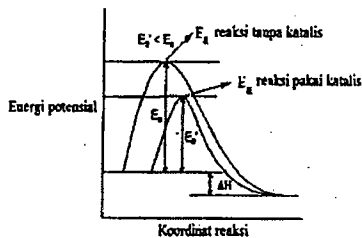
Pada reaksi katalisis paling sederhana yang melibatkan hanya satu substrat dan katalisator membentuk kompleks dimana setelah itu terdekomposisi dengan pembentukan produk dan katalisator. Mekanisme sederhana yang dapat didekati oleh sebagian besar katalisator yang hanya melibatkan satu substrat dan tidak melibatkan reaksi berantai, adalah sebagai berikut:



Disini C menyatakan katalisator, S menyatakan substrat, X adalah kompleks hasil antara dan Y adalah produk yang dibentuk disamping pembentukan kompleks. W adalah molekul yang bereaksi dengan kompleks untuk menghasilkan produk P dengan mengeluarkan molekul Z. Suatu reaksi dapat berlangsung harus memenuhi beberapa syarat, diantaranya:

1. Terjadi kontak (tumbukan) dengan orientasi yang tepat antara partikel yang bereaksi.
2. Harus mempunyai energi yang cukup (melebihi energi aktivasi reaksi)

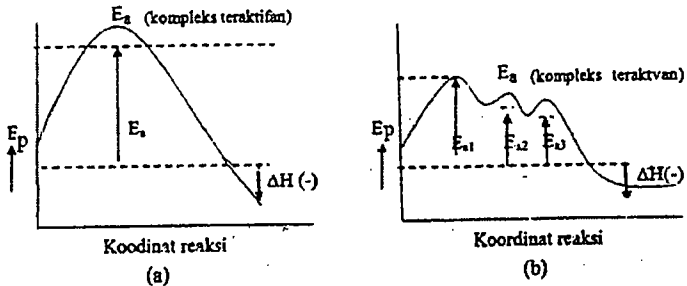
Jika energi pengaktifan dari suatu reaksi tinggi, maka pada temperatur normal hanya sebagian kecil tumbukan antarmolekul yang menghasilkan reaksi. Agar reaksi dapat berjalan dengan baik dibutuhkan suatu katalis. Dengan adanya katalis kedua sarat di atas akan terakomodasi dengan baik. Katalis dapat "mengantarkan" reaktan melalui jalan baru yang lebih mudah untuk berubah menjadi produk, yaitu melalui jalan dengan energi aktivasi yang lebih rendah.



Gambar 23

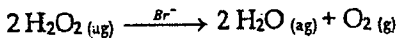
Diagram energi potensial reaksi tanpa katalis dan dengan katalis, energi aktivasi dengan katalis lebih kecil dari yang tanpa katalis

Dari Gambar 23 terlihat bahwa katalis mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi melalui pembentukan zat antara (intermediate) dengan pereaksi dan setelah reaksi selesai dia kembali seperti semula. Perbandingan energi aktivasi untuk reaksi tanpa katalis dan dengan katalis dapat juga dilihat pada Gambar 24.

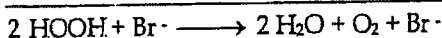
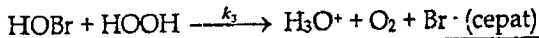
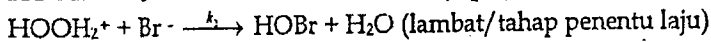
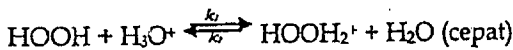


Gambar 24  
Diagram energi potensial (a) reaksi tanpa katalis dan (b) reaksi dengan katalis

Sebagai contoh energi pengaktifan dekomposisi hidrogen peroksida dalam larutan 76 kJ/mol, dengan katalis ion Br energi pengaktifan turun menjadi 57 kJ/mol laju bertambah dengan faktor 2000, yaitu membentuk suatu jalan reaksi melalui pembentukan zat antara dengan energi aktivasi yang lebih rendah, seperti reaksi dekomposisi hidrogen peroksida yang dikatalisa oleh ion Bromida.



Reaksi dianggap berlangsung dalam beberapa tahap :



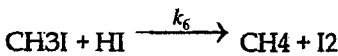
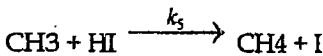
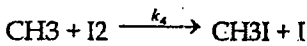
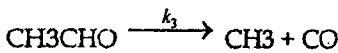
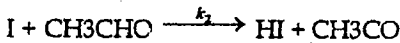
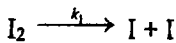
Hukum laju reaksi pada mekanisme katalis dapat dinyatakan pada tahap 2, yaitu :

$$\frac{d(H_2O)}{dt} = k_2 (HOCH_2^+) (Br^-) \quad (3.2)$$

$$K = \frac{(HOCH_2^+)}{(HOCH)(H_3O^+)} \quad (3.3)$$

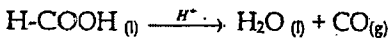
$$(HOCH_2^+) = K (HOCH)(H_3O^+) \quad (3.4)$$

$$\frac{d(H_2O)}{dt} = k_2 K (HOCH)(H_3O^+) (Br^-) \quad (3.5)$$



sesuai dengan pengamatan ketergantungan laju pada pH dan  $k_2 K =$  koefisien laju efektif =  $E_a$  teramati, konsentrasi  $Br^-$  nilainya  $\ll$  dari tanpa ada ion  $Br^-$ .

Gambar berikut menunjukkan dekomposisi asam format ( $HCOOH$ ):



Reaksi dengan katalis ini melibatkan tiga tahapan:

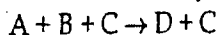
1.  $HCOOH + H^+ \rightarrow HCOOH_2^+ E_{a1}$
2.  $HCOOH_2^+ \rightarrow COH^+ + H_2O E_{a2}$
3.  $COH^+ + H_2O \rightarrow CO + H_2O + H^+ E_{a3}$

Bila diperhatikan reaksi tanpa katalis, sebuah atom hidrogen harus dipindahkan dari salah satu bagian asam format ke bagian lain sebelum pemecahan ikatan CO terjadi yang memerlukan energi yang cukup besar yang mengakibatkan reaksi berjalan lambat. Pada reaksi yang pakai katalis, sebuah atom hidrogen dari larutan mengikatkan dirinya dengan asam membentuk kompleks teraktifan, kemudian ikatan CO putus dengan melepaskan ion  $H_3O^+$  dalam bentuk ion  $H^+$  dan  $H_2O$ .

Katalis dapat dibedakan ke dalam dua golongan utama ; katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis heterogen adalah katalis yang ada dalam fase berbeda dengan pereaksi dalam reaksi yang dikatalisnya, sedangkan katalis homogen berada dalam fase yang sama. Satu contoh sederhana untuk katalisis heterogen yaitu bahwa katalis menyediakan suatu permukaan dimana pereaksi-pereaksi (substrat) untuk sementara terjepit. Ikatan dalam substrat-substrat menjadi lemah sedemikian sehingga memadai terbentuknya produk baru. Ikatan antara produk dan katalis lemah, sehingga akhirnya terlepas. Katalis homogen umumnya bereaksi dengan satu atau lebih pereaksi untuk membentuk suatu perantara (zat antara) kimia yang selanjutnya bereaksi membentuk produk akhir reaksi, dalam suatu proses yang memulihkan katalisnya. Berikut ini merupakan skema umum katalitik, dimana C melambangkan katalisnya, A dan B sebagai reaktan, dan D sebagai produk :



Meskipun katalis (C) terlibat oleh reaksi (1), namun selanjutnya dihasilkan kembali oleh reaksi (2), sehingga untuk reaksi keseluruhannya menjadi



Sehingga dapat disimpulkan bahwa katalis ikut terlibat dalam reaksi, tapi setelah reaksi selesai dia terbentuk kembali seperti semula.

#### D. Macam-macam Katalis

Seperti telah kita ketahui sebelumnya katalis secara umum terbagi atas dua yaitu : katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen berada dalam satu fasa yang sama, jika fluida berupa zat cair biasanya katalis larut dalam pelarut (media reaksi), sedangkan katalis heterogen berada dalam fasa yang lebih dari satu dan katalis dapat berupa padatan dalam cairan atau padatan dalam gas. Sistem katalis heterogen paling luas digunakan dalam bidang industri, hal ini disebabkan sistem katalis heterogen memiliki beberapa keuntungan. Katalis heterogen bisa dihasilkan kembali pada akhir reaksi dengan pemisahan sederhana. Kemudian katalis heterogen juga mempunyai keuntungan dapat digunakan pada suhu tinggi sehingga dapat dioperasikan pada berbagai kondisi, kemudian secara luas digunakan karena tidak memerlukan tahap yang panjang untuk memisahkan produk dari katalis.

##### 1. Katalis Homogen

Katalis homogen dapat ditemukan dalam bentuk fasa gas, cair dan padat.

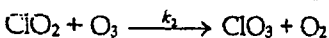
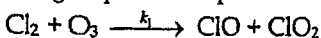
a. Katalis homogen berfasa gas, sebagai contoh:

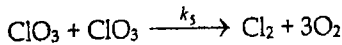
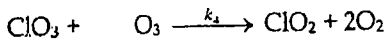
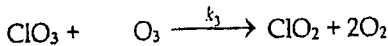
1) Dekomposisi ozon dengan katalisator klorin.

Klorin mempunyai pengaruh yang mencolok pada dekomposisi termal homogen ozon, laju reaksinya mengikuti hukum sebagai berikut ini.

$$\frac{d(O_3)}{dt} = k [O_3]^{1/2} [Cl_2]^{1/2} \quad (3.6)$$

Yang dapat diinterpretasikan dalam bentuk mekanisme:





Dalam skema ini  $\text{ClO}_2$  dan  $\text{ClO}_3$  adalah pembawa rantai, dengan  $\text{ClO}$  terdekomposisi menjadi unsur-unsurnya tanpa memicu rantai awal. Persamaan keadaan mapan untuk  $\text{ClO}_3$  adalah:

$$k_2 [\text{ClO}_2][\text{O}_3] - k_3 [\text{ClO}_3][\text{O}_3] - k_4 [\text{ClO}_3] z = 0 \quad (3.7)$$

dan untuk  $\text{ClO}_2$  adalah:

$$k_1 [\text{Cl}_2][\text{O}_3] + k_3 [\text{ClO}_3][\text{O}_3] - k_2 [\text{ClO}_2][\text{O}_3] = 0 \quad (3.8)$$

penjumlahan kedua persamaan ini memberikan:

$$k_1 [\text{Cl}_2][\text{O}_3] - k_4 [\text{ClO}_3] z = 0 \quad (3.9)$$

$$\text{dengan: } [\text{ClO}_3] = \left[ \frac{k_1 [\text{Cl}_2][\text{O}_3]}{k_4} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\text{Juga } [\text{ClO}_2] = \frac{k_3 (k_1 [\text{Cl}_2][\text{O}_3] / k_4)^{1/2}}{k_2} + \frac{k_1 [\text{Cl}_2]}{k_2} \quad (3.11)$$

Total laju dekomposisi diberikan:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1 [\text{Cl}_2][\text{O}_3] + k_2 [\text{ClO}_2][\text{O}_3] + k_3 [\text{ClO}_3][\text{O}_3] \quad (3.12)$$

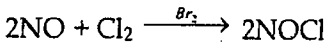
Dengan melihat persamaan diatas maka didapatkan:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_3 \left[ \frac{k_1}{k_4} \right]^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{1/2} + 2k_1 [\text{Cl}_2][\text{O}_3] \quad (3.13)$$

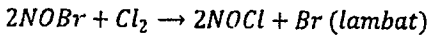
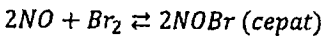
Jika reaksi (1) dianggap tidak penting, dalam arti rantainya panjang persamaan dapat disederhanakan menjadi:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_3 \left[ \frac{k_1}{k_4} \right]^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [O_3]^{1/2}$$
 yang sesuai dengan hukum laju eksperimen.

- 2) Reaksi komposisi nitrogen oksida dengan gas klor, dengan katalis brom.



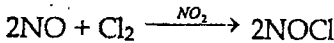
Mekanisme yang disulkan adalah:



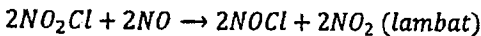
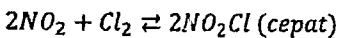
Dengan anggapan bahwa tahap kedua adalah penentu laju NOBr berada dalam kesetimbangan dengan NO dan Br<sub>2</sub>.

$$\frac{d(NOCl)}{dt} = k_3 k_1 (NO)^2 (Cl_2) (Br_2) \quad (3.14)$$

Bila reaksi menggunakan katalisator nitrogen dioksida seperti reaksi berikut:



Mekanisme reaksinya:



#### b. Katalis homogen berfasa cair

Ada dua bentuk katalis yang penting, yaitu :

- 1) Katalis asam basa

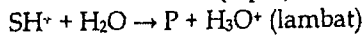
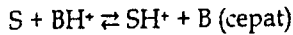
Katalis asam bronsted merupakan transfer ion hidrogen pada substrat.

$S + HA \rightarrow HS^+ + A^-$ . Dalam pelarut air, katalis asam melibatkan ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dan katalis basa melibatkan ion OH<sup>-</sup>.

Jenis mekanisme katalitik :



- a) Proton dipindahkan dari asam ke substrak, kemudian bentuk asam dari substrat bereaksi dengan molekul air.



Penerapan *steady state* terhadap spesies  $SH^+$  memberikan:

$$\frac{d(SH^+)}{dt} = k_1(BH^+)(S) - k_{-1}(BH^+)(S) - k_2(SH^+)(H_2O) = 0 \quad (3.15)$$

Sehingga:

$$SH^+ = \frac{k_1(BH^+)(S)}{k_{-1}(B)+k_2} \quad (3.16)$$

$$\frac{d(P)}{dt} = k_2(SH^+) \rightarrow \frac{d(P)}{dt} = \frac{k_2 k_1 (BH^+)(S)}{k_{-1}(B)+k_2} \quad (3.17)$$

Dimana laju produk:

$$\frac{d(P)}{dt} = k_2(SH^+) \rightarrow \frac{d(P)}{dt} = \frac{k_2 k_1 (S)(BH^+)}{k_{-1}(B)+k_2}$$

Jika  $k_1(B) \gg k_2$  maka:

$$\frac{d(P)}{dt} = \frac{k_2 k_1 (BH^+)(S)}{k_{-1}(B)+k_2} = k \quad (3.18)$$

Dari reaksi asam  $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$ , didapat

$$k_1(B)(H^+) = k_{-1}(BH^+) \text{ atau}$$

$$k = \frac{(B)(H^+)}{(BH^+)} \text{ atau } \frac{(H^+)}{k} = \frac{(BH^+)}{(B)} \quad (3.19)$$

$$\frac{d(P)}{dt} = k_2 k \frac{(S)(H^+)}{k} \quad (3.20)$$

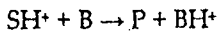
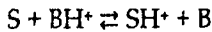
$$\text{Maka: } \frac{d(P)}{dt} = k_2(S)(H^+) \quad (3.21)$$

Berarti reaksi dikatalisa oleh asam spesifik (hanya asam tertentu yang dapat dipakai sebagai katalis).

$$\text{Jika } k_1(B) \ll k_2, \text{ maka: } \frac{d(P)}{dt} = k_1(S)(BH^+)$$

Reaksi di atas dapat dikatalisa oleh asam yang umum, maksudnya adalah setiap asam dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi tersebut.

- b) Bentuk asam dari substrat tidak bereaksi dengan molekul air tetapi dengan basa yang ada dalam larutan.



Penerapan perlakuan keadaan *steady state* terhadap spesies  $SH^+$  memberikan :

$$\frac{d(SH^+)}{dt} = k_1(BH^+)(S) - k_{-1}(SH^+)(B) - k_2(SH^+)(B) = 0 \quad (3.22)$$

$$SH^+ = \frac{k_1(SH^+)(B)}{k_{-1}(B) + k_2} \quad (3.33)$$

Maka persamaan laju reaksinya:

$$\frac{d(P)}{dt} = k_2(S)(BH^+) \quad (3.34)$$

$$\frac{d(P)}{dt} = \frac{k_1(SH^+)k_2(S)(BH^+)}{k_{-1}(B) + k_2} \quad (3.35)$$

Sehingga persamaan akhirnya:

$$\frac{d(P)}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} (S)(BH^+) \quad (3.36)$$

Reaksi di atas dapat dikatalisa oleh asam yang umum atau keluar  $BH^+$ , maksudnya adalah semua asam dapat digunakan sebagai katalisator. Apabila reaksi berlangsung secara simultan, maka hukum laju keseluruhan:

$$\frac{d(P)}{dt} = k_0(S) - k_{H^+}(S)(H^+) - k_{OH^-}(OH^-)(S) \quad (3.37)$$

Dimana :  $(OH^-)(H^+) = K_w$

Sehingga laju menjadi:

$$k = k_0 + k_{H^+}(H^+) + k_{OH^-}(OH^-) \frac{K_w}{(H^+)} \text{ katalis asam} \quad (3.38)$$

$$k = k_0 + k_{H^+} \frac{K_w}{(OH^-)} + k_{OH^-}(OH^-) \text{ katalis basa} \quad (3.39)$$

## 2) Katalis enzim

Enzim merupakan biokatalis dengan struktur protein. Enzim adalah kelompok makromolekul yang mempunyai sifat khusus dalam aktivitas katalitik sehingga dapat berfungsi sebagai katalis dan pengatur suhu.

Reaksi yang menggunakan enzim tidak mengikuti persamaan tetapan laju Arrhenius. Hal ini disebabkan karena jika suhu dinaikkan struktur enzim akan rusak, sehingga sebagian besar enzim tidak aktif pada suhu diatas  $60^{\circ}\text{C}$ . Enzim bekerja dengan efisiensi maksimum pada suhu  $37^{\circ}\text{C}$ , yaitu pada suhu badan atau hewan berdarah panas.

### Kinetika reaksi enzim

Reaksi umum :  $\text{E} + \text{S} \rightleftharpoons \text{ES} \rightarrow \text{E} + \text{P}$

Dimana : E adalah enzim, S adalah substant, dan ES adalah zat antara (kelompok enzim substant)

$$\text{Persamaan laju reaksi : } \frac{d(P)}{dt} = k_s[\text{ES}] \quad (3.40)$$

Dari reaksi  $\text{E} + \text{S} \rightleftharpoons \text{ES}$ , menurut *Michealis-Menten*:

$$k = K_m = \frac{[\text{reaktan}]}{[\text{produk}]} = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{ES}]} \quad (3.41)$$

$K_m$  = konstanta *Michealis - Menten*

Jika  $[\text{E}] = [\text{E}_0] - [\text{ES}]$ , maka:

$$K_m = \frac{[\text{E}_0][\text{S}]}{[\text{ES}]} \quad (3.42)$$

$$K_m = (\text{E}_0 \cdot \text{ES})(\text{S})$$

Sehingga:

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}_0][\text{S}]}{[\text{S}] + K_m} \quad (3.43)$$

Mensubstitusikan persamaan (3.43) ke (3.40), sehingga hukum laju menjadi:

$$\frac{d(P)}{dt} = k_3 \frac{[\text{E}_0]}{K_m + 1} [\text{S}]$$

Jika  $[S] \gg$  artinya semua enzim atau semua substant  $[S]$  terikat pada enzim. Maka:

$$\frac{K_M}{[S]} = r_{\max} = K_3 [E_0] \quad (3.44)$$

$r_{\max}$  = laju max dari enzim. Sehingga hukum laju menjadi:

$$\frac{d(P)}{dt} = r = k_3 \frac{[E_0]}{K_M + 1} \text{ atau } \frac{1}{r} = \frac{K_M + [S]}{r_{\max} [S]} \quad (3.45)$$

Hukum laju reaksi menjadi:

$$\frac{d[P]}{dt} = r = k_3 \frac{[E]_0 [S]}{K_M + [S]} \quad (3.46)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad \text{Dimana: } r_{\max} = k_3 [E]_0 \quad (3.47)$$

$r_{\max}$  = laju maksimum dari reaksi enzim

Sehingga persamaan akhir:

$$\frac{d[P]}{dt} = r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad (3.48)$$

Dari kedua analisa laju reaksi, pendekatan setimbang dan pendekatan steady state, dapat dibuktikan persamaan laju Michaelis-Menten menjadi:

$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad \text{persamaan hiperbola} \quad (3.49)$$

Karena itu persamaan diatas harus dirubah menjadi persamaan

balik ganda. Karena untuk mencari  $tg \alpha = \frac{dy}{dx}$  pada hiperbola

sulit.

Persamaan balik ganda ini disebut persamaan Lineweaver-Burk yang menyatakan hubungan kuantitatif  $r$  dengan  $S$ .

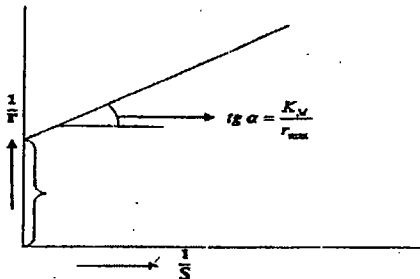
Persamaan:  $r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]}$

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M + [S]}{r_{\max} [S]}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_{\max}} \sim \text{pers } y = a x + b \quad (3.50)$$

Sehingga dapat dibuat kurva linier hubungan  $\frac{1}{r}$  terhadap  $\frac{1}{[S]}$

dengan slope sama dengan  $\text{tg } \alpha = \frac{K_M}{r_{\max}}$  dan intersep  $\frac{1}{r_{\max}}$ .



Gambar 25  
Kurva Hubungan  $1/r$  terhadap  $1/S$

Enzim merupakan katalis untuk reaktan (substrat) tertentu. Enzim bekerja pada pH dan suhu optimumnya, seperti contoh berikut ini.

- 1) Glukosa isomerase untuk isomerisasi glukosa menjadi fruktosa
- 2) Protease untuk menguraikan protein
- 3) Amilase untuk menguraikan amilum (starch)
- 4) Urease untuk menguraikan urea

## 2. Katalis Heterogen

Sistem katalis heterogen paling luas digunakan dalam bidang industri, hal ini disebabkan sistem katalis heterogen memiliki beberapa keuntungan. Katalis heterogen mempunyai keuntungan yaitu bisa dihasilkan kembali pada akhir reaksi dengan filtrasi sederhana. Kemudian katalis heterogen juga mempunyai keuntungan dapat digunakan pada suhu tinggi sehingga dapat dioperasikan pada berbagai kondisi, kemudian secara luas digunakan karena tidak memerlukan tahap yang panjang untuk memisahkan produk dari katalis. Pada katalis heterogen disediakan sebuah permukaan untuk tempat terjadinya reaksi kimia. Agar reaksi terjadi satu atau lebih reaktan harus terdifusi ke permukaan katalis dan terserap pada permukaan tersebut. Setelah reaksi selesai, produk harus dilepaskan dari permukaan dan menyebar jauh dari permukaan padatan. Seringkali, pemindahan reaktan dan produk dari satu fasa ke fasa lain ini memainkan peraturan yang dominan dalam laju reaksi terbatas. Pemahaman tentang fenomena pemindahan ini dan kimia permukaan seperti penyebaran adalah merupakan area yang penting dalam penelitian katalis heterogen.

Katalis heterogen kurang efektif dibandingkan dengan katalis homogen karena heterogenitas permukaannya. Keheterogenitas permukaan ini berhubungan dengan kisi bidang permukaan dari katalis. Permukaan sebuah katalis dengan koordinat bidang kecil mempunyai reaktivitas untuk mengkatalisi reaktan lebih tinggi. Hal ini karena dengan adanya kisi yang rendah maka memungkinkan akan adanya penambahan kisi sehingga untuk bereaksi dengan reaktan akan lebih mudah. Sedangkan apabila bidang kisi tinggi maka kisi-kisi permukaan telah penuh sehingga untuk terjadi penambahan kisi sulit maka kurang kereaktifan permukaan sebagai katalis. Namun walaupun demikian, karena mudah dipisahkan dari campuran reaksinya dan kestabilannya terhadap perlakuan panas, katalis heterogen lebih banyak digunakan dalam industri kimia.

Salah satu model sederhana untuk katalis heterogen meliputi katalis yang menyediakan sebuah permukaan pada tiap reaktan (atau substrat) untuk sementara menjadi adsorbed. Ikatan dalam

substrat menjadi lemah untuk membentuk ikatan baru. Ikatan antara produk dan katalis menjadi lebih lemah, sehingga produk dilepaskan. Mekanisme yang mungkin berbeda untuk reaksi pada permukaan tergantung pada bagaimana adsorpsi terjadi (*Langmuir-Hishelwood dan Eley-Rideal*).

Beberapa karakteristik katalis heterogen dibandingkan katalis homogen dapat dilihat pada Tabel 14.

**Tabel 14. Karakteristik katalis heterogen dan katalis homogen**

No	Karakteristik	Katalis heterogen	Katalis homogen
1.	Pusat reaktif	Hanya pada permukaan	Semua atom logam
2.	Jumlah	Banyak	Kecil
3.	Masalah difusi	Terjadi	Tidak terjadi
4.	Spesifik/selektifitas	Rendah	Tinggi
5.	Stoikiometri	Tidak dikenal	Dapat diketahui
6.	Modifikasi	Sukar	Mudah
7.	Kondisi reaksi	Tinggi	Nyaman
8.	Pemisahan katalis	Mudah	Sulit

Mekanisme kerja katalis heterogen dalam mempercepat laju reaksi adalah melalui adsorpsi gas pada permukaan padat. Katalisis gas-padat mengharuskan adsorpsi dari satu atau lebih reaktan pada permukaan katalis. Spesies yang diadsorpsi terkumpul pada sisi reaktif permukaan. Derajat coverage permukaan yang disimbolkan  $\theta$  (fraksional coverage) :

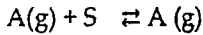
$$\theta = \frac{\text{jumlah sisi permukaan yang bertindak sebagai adsorbat } (N_s)}{\text{jumlah total sisi adsorpsi substrat } (N)} \quad (3.51)$$

dimana  $0 \leq \theta \leq 1$ . Fungsi ini bergantung  $\theta$  pada tekanan penyerapan gas disebut adsorpsi isoterm. Isoterm yang bentuknya sangat sederhana adalah isoterm Langmuir. Isoterm Langmuir memberikan tiga asumsi mengenai proses adsorpsi:

- Isoterm hanya berlaku untuk adsorbat lapisan tunggal (disebut juga monolayer)
- Semua sisi adalah sama kemampuannya sebagai adsorbat

- c. Adsorpsi tidak bergantung pada  $\theta$  (dengan kata lain, tidak ada efek tetangga selama adsorpsi).

Spesies yang terserap pada permukaan, disebut adsorbat A, bisa juga dilepaskan dari permukaan dan kembali ke keadaan fasa gas, bentuk kesetimbangannya sebagai berikut ini.



Dimana S adalah konsentrasi sisi permukaan,  $k_a$  dan  $k_d$  adalah konstanta laju untuk adsorpsi dan desorpsi. Laju adsorpsi bisa disimbolkan  $\theta$  ;

$$\text{Laju adsorpsi} = k_a P_A [S]$$

$$= k_a P_A N(1 - \theta) \quad (3.52)$$

dimana N adalah jumlah total sisi permukaan dan  $(1-\theta)$  adalah fraksi dari sisi permukaan yang bekerja. Dengan cara yang sama, laju penyerapan ditulis:

$$\text{Laju desorpsi} = k_d N \theta \quad (3.53)$$

Pada keseimbangan laju adsorpsi sama dengan laju desorpsi. Substitusi persamaan (3.52) dan (3.53) sehingga :

$$\theta = \frac{KP_A}{1 + KP_A}, K = \frac{k_a}{k_d} \quad (3.54)$$

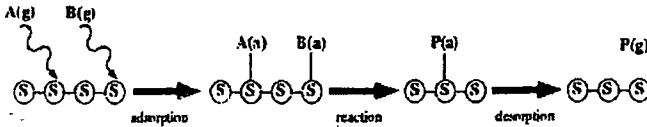
dan K adalah konstanta kesetimbangan untuk proses adsorpsi/desorpsi.

Ada sejumlah isoterm lain yang dipakai dalam berbeda tipe proses adsorpsi. Misalnya, isoterm BET adalah sebuah perluasan simpel dari bentuk Langmuir yang dapat digunakan untuk pembentukan multilayer pada permukaan.

Katalisis heterogen bimolekuler memerlukan satu, atau kedua reaktan terserap pada permukaan katalisis . Jika kedua-dua spesies teradsorpsi, reaksi umumnya melalui mekanisme Langmuir-



*Hinshelwood* (LH). Proses LH bisa secara skematik digambarkan seperti pada pada gambar berikut ini.



Gambar 26  
Mekanisme Langmuir-Hinshelwood

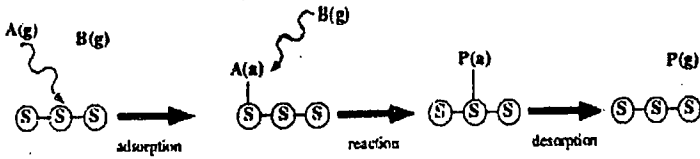
dimana P sebagai produk. Laju reaksinya bergantung pada jumlah spesies A dan B yang terserap. Dalam fraksi coverage permukaan A dan B, laju bisa ditulis :

$$\text{Laju reaksi} = k \theta_A \theta_B \quad (3.55)$$

Bentuk pasti dari  $\theta$  bergantung pada tipe isoterm. Jika Isoterm Langmuir dapat dipakai, laju reaksinya:

$$r = \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad (3.56)$$

Selama  $k$ ,  $K_A$ , dan  $K_B$  tergantung suhu, keseluruhan laju reaksi bergantung pada suhu pada pers.8 akan sulit dan mungkin akan terjadi sifat non-Arrhenius. Implikasi penting lainnya dari mekanisme LH adalah ketergantungan tekanan tidak akan mudah, seperti pada reaksi homogen bimolekuler yang lebih sederhana. Misalnya, pada tekanan rendah, reaktan B(g), laju akan sebanding dengan  $P_B$ , menunjukkan adsorpsi akan mengalami langkah laju terbatas. Meskipun demikian, pada tekanan yang tinggi, laju sebanding  $1/P_B$  dan laju betul-betul ditekan. Dibawah kondisi ini, coverage permukaan B(a) menjadi sangat besra dibanding A(g) dicegah dari penyerapan pada permukaan, menghindari pembentukan dari reaksi produk. Sebuah mekanisme alternatif yang meliputi hanya satu spesies yang terserap pada permukaan yaitu mekanisme Eley-Rideal (ER). Secara skematik dapat digambarkan pada Gambar 27.



**Gambar 27**  
**Mekanisme Eley-Rideal**

Pada contoh reaksi pada Gambar 27, laju reaksi akan bergantung pada coverage permukaan dari spesies A dan tekanan B pada fasa gas:

$$\text{Laju reaksi} = k \theta_A \theta_B \quad (3.57)$$

Jika isoterm Langmuir diasumsikan untuk proses adsorpsi laju reaksi bisa ditulis dengan konstanta kesetimbangan dan tekanan A:

$$\text{Laju reaksi} = \frac{k P_A P_B}{1 + K_A P_A} \quad (3.58)$$

Seperti pada mekanisme LH, laju reaksi pada persamaan (10) bisa menunjukkan ketergantungan suhu yang komplis. Disamping itu, sifat berbeda pada tekanan rendah dan tekanan tinggi yang diprediksikan pada pers.10. Pada tekanan rendah A, laju akan sebanding dengan tekanan parsial produk,  $P_A P_B$ . Pada batas tekanan tinggi, laju akan tidak tergantung pada  $P_A$  dan akan sebanding hanya dengan  $P_B$ . Pada keadaan ini, coverage permukaan A lebih besar dan langkah yang terbatas adalah tumbukan gas-permukaan termasuk B.

Akan lebih mudah untuk menentukan tipe dari reaksi kimia yang aktif dalam proses katalitik heterogen dengan berbeda tekanan relatif tiap spesies. Dalam praktiknya, ini sulit untuk membedakan antara dua mekanisme pada dasar ini tapi ini kira-kira hampir keseluruhan katalisis termal yang dihasilkan melalui mekanisme LH. Ketergantungan suhu pada pembentukan spesies produk bisa diukur. Seperti yang ditunjukkan diatas,

ketergantungan mungkin sulit tapi harus ada suhu yang optimal untuk terjadinya katalisis. Pada suhu rendah, tidak akan cukup energi untuk mengatasi barrier aktivasi proses. Pada tekanan tinggi, waktu permukaan penyerapan spesies akan sangat pendek untuk memfasilitasi reaksi. Tambahan lagi, dekomposisi termal reaktan ("cracking") ke fragmen nonvolatil mungkin terjadi, memblok sisi permukaan dan mencegah katalisis. Kebanyakan katalisis heterogen mengalami langkah yang sama.

1. Satu atau lebih reaktan diadsorpsi pada permukaan katalis pada sisi aktif. Sebuah sisi aktif adalah bagian permukaan yang baik terhadap penyerapan dan membantu spesies untuk bereaksi.
2. Ada beberapa macam interaksi antara permukaan katalis dan molekul reaktan yang membuat mereka lebih reaktif. Dalam hal ini termasuk sebuah reaksi sebenarnya dengan permukaan, atau beberapa pelemahan ikatan dalam molekul yang berdempet.
3. Terjadinya reaksi katalisis. Pada tahap ini, kedua molekul reaktan mungkin tertempel pada permukaan, atau mungkin satu tertempel dan yang lainnya bergerak bebas dalam gas atau cairan.
4. Molekul produk dibebaskan/dilepaskan kembali (desorpsi produk). Desorpsi secara sederhana berarti bahwa molekul produk terputus. Produk meninggalkan sisi aktif yang tersedia untuk sebuah molekul baru yang nantinya akan melekat pada sisi itu untuk bereaksi pula.

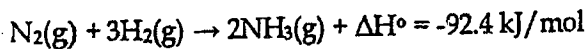
Sebuah katalis yang baik memerlukan energi untuk mengadsorpsi molekul reaktan cukup kuat untuk membuat mereka bereaksi, tapi tidak membuat molekul produk untuk menempel lebih kuat atau kurang secara tetap di permukaan. Siklus katalitik ini digambarkan dengan contoh yang sederhana yaitu oksidasi CO pada permukaan sebuah logam. Pada tahap pertama terjadi penyebaran molekul melalui fasa gas ke permukaan logam dimana molekul akan terikat (adsorpsi) dalam pembentukan sebuah molekul.

Difusi permukaan mungkin kemudian terjadi dan molekul mungkin terputus menjadi atom-atomnya. Dalam hal ini  $O_2$  terputus menjadi ato-atomnya, sedangkan CO tidak, ini terjadi karena kekuatan ikatan dalam yang sangat tinggi pada CO (1076 kJ/mol) sedangkan untuk  $O_2$  500 kJ/mol. Pada tahap kedua terjadi reaksi permukaan dimana atom oksigen bereaksi dengan CO untuk membentuk produk teradsorpsi,  $CO_2$ . Tahap reaksi permukaan ini seringkali sebagai tahap penentu laju dalam reaksi katalitik. Pada tahap terakhir desorpsi produk terjadi, dimana ikatan produk dengan permukaan terputus dan  $CO_2$  memasuki fasa gas.

Beberapa contoh katalis heterogen yang digunakan dalam industri:

a. Proses Haber Dalam Sintesis Ammonia

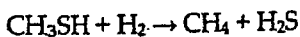
Proses Haber (proses Haber-Bosch) adalah reaksi nitrogen dan hidrogen untuk menghasilkan ammonia. Dalam proses Haber, gas nitrogen dan hidrogen direaksikan diatas sebuah katalis besi ( $Fe^{3+}$ ) dimana aluminium oksida ( $Al_2O_3$ ) dan kalium oksida ( $K_2O$ ) digunakan sebagai promotor. Reaksi ini berlangsung pada kondisi 250 atm, 450-500°C ; dihasilkan sekitar 10-20 %  $NH_3$  ;



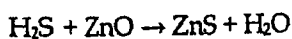
Kondisi ini dipilih agar laju reaksi tinggi, meskipun ammonia yang dihasilkan sedikit.

b. Persiapan sintesis gas untuk membuat  $H_2$  dan  $N_2$

Pertama, metana dibersihkan, ini dilakukan untuk memindahkan sulfur yang tidak murni yang mungkin akan meracuni katalis. Ini dilakukan dengan membakar belerang menjadi hidrogen sulfida :

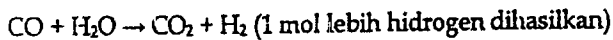
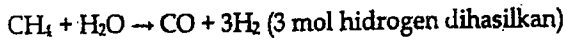


Kemudian mereaksikannya dengan zink oksida untuk membentuk Zink sulfida :

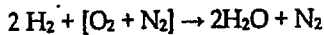


Metana yang bersih dari belerang kemudian direaksikan dengan uap air yang ada diatas katalis nikel oksida. Peristiwa ini disebut pembentukan kembali uap air dan terjadi dalam dua tahap:

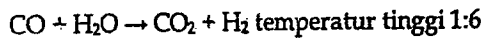
Tahap pertama: (1 mol metana dalam....)



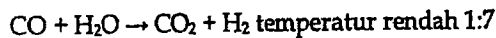
Tahap kedua : pembentukan kembali  $\text{H}_2\text{O}$  terjadi dengan penambahan udara:



Kemudian terjadi dua "pergeseran" yang mana CO ke  $\text{CO}_2$  kembali dengan uap air, satu pada temperatur tinggi, kemudian satunya lagi pada temperatur rendah:

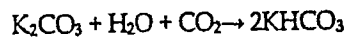


Katalis disini adalah sebuah campuran besi, krom dan tembaga

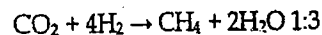


Katalis disini adalah sebuah campuran tembaga, seng dan aluminium

Pemindahan karbon dioksida dengan mudah dilakukan dengan mereaksikan dengan kalium karbonat.



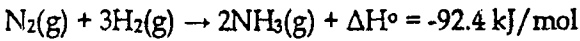
Campuran gas sekarang dilewatkan ke metanator yang mengubah beberapa sisa  $\text{CO}_2$  kedalam metana untuk didaur ulang:



Sekarang kita punya campuran gas yang berisi nitrogen dan hidrogen dengan perbandingan 1 : 3. Hal inilah yang disebut sintesis gas.

5. Sintesis Amonia

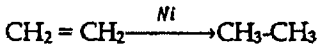
Tahap akhir adalah sintesis yang sangat penting sekali yaitu sintesis amonia menggunakan promotor magnetik dan oksida besi sebagai katalis:



Reaksi ini dilakukan pada tekanan 100-250 atm dan pada suhu 300-550°C.

6. Hidrogenasi Ikatan Rangkap Karbon-Karbon

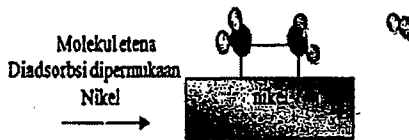
Contoh sederhananya yaitu reaksi antara etena dan hidrogen dengan adanya Ni sebagai katalis.



Dalam praktiknya, reaksi ini adalah reaksi tak berarti, karena mengubah etena yang sangat berguna kedalam bentuk etana yang secara relatif tak berguna. Walaupun begitu, reaksi yang sama akan terjadi pada beberapa senyawa yang mengandung ikatan ganda karbon-karbon.

Salah satu proses industri yang penting menggunakan hidrogenasi minyak sayur menjadi margarin, yang juga termasuk reaksi ikatan C=C yang ada dalam minyak sayur direaksikan dengan hidrogen dengan katalis Ni.

Molekul etena diadsorpsi pada permukaan Ni. Ikatan rangkap antara atom C terputus dan elektron digunakan untuk berikatan ke permukaan Ni.

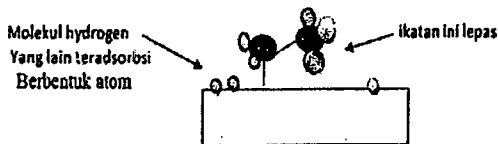


Gambar 28

Reaksi antara etena dan hidrogen dengan adanya Ni sebagai katalis

Molekul hidrogen juga teradsorpsi pada permukaan Ni. Ketika ini terjadi, molekul hidrogen terputus pula menjadi atom-

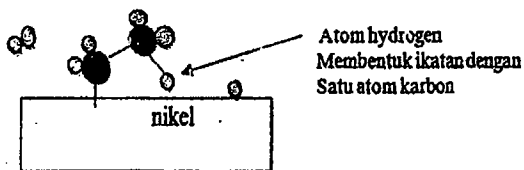
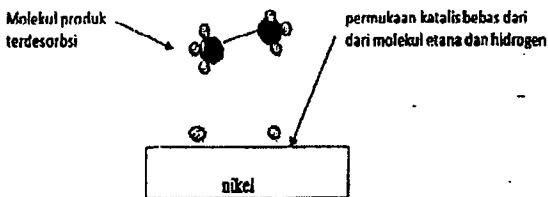
atomnya. Ini bisa berpindah kesekeliling permukaan Ni. Jika sebuah atom hidrogen tersebar dekat ke salah satu karbon terikat, ikatan antara karbon dan nikel digantikan oleh satu antara karbon dan hidrogen.



Gambar 29

**Ikatan antara karbon dan nikel digantikan oleh satu antara karbon dan hidrogen**

Ujung etena awal sekarang putus dan bebas dari permukaan, akhirnya kejadian yang sama juga terjadi pada karbon satunya lagi. Seperti yang sebelumnya, satu atom hidrogen membentuk ikatan dengan karbon, dan ujungnya juga putus. Sekarang tidak ada hambatan pada permukaan nikel untuk molekul reaktan baru mengalami proses yang sama untuk molekul etena lainnya.



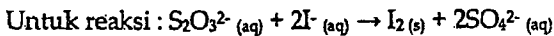
## E. Sifat-sifat Katalis

Katalis memiliki beberapa sifat-sifat tertentu :

1. Katalis tidak mengubah kesetimbangan dan katalis hanya berpengaruh pada sifat kinetik seperti mekanisme reaksi. Oleh karena itu, sebagai apa pun katalis yang digunakan, konversi yang dihasilkan tidak akan melebihi konversi kesetimbangan.
2. Katalis juga bersifat spesifik, satu katalis hanya sesuai untuk satu jenis reaksi saja seperti halnya katalis enzim.
3. Komposisi kimia dari katalis tidak berubah pada akhir reaksi
4. Katalis yang diperlukan suatu reaksi sangat sedikit (1 gram Pt untuk penguraian  $10^8$  liter  $H_2O_2$ )
5. Katalis tidak mempengaruhi keadaan akhir suatu reaksi kesetimbangan
6. Katalis tidak memulai suatu reaksi tetapi mempengaruhi laju reaksi
7. Katalis mempunyai kondisi optimum (suhu dan tekanan tertentu)
8. Katalis dapat diracuni oleh suatu zat dalam jumlah yang sangat sedikit yang disebut racun katalis.

Reaksi	Katalis	Racun Katalis
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	Pt	$CO, H_2S$ atau $CS_2$
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	Pt	senyawa arsen
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Cu	CO atau raksa
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	Pt	$HCN, HgCl_2$

9. Kereaktifan katalis dapat diperbesar oleh suatu zat yang disebut pemercepat katalis (promotor)

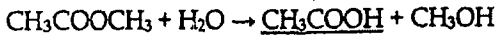


Reaksi ini dengan katalis  $FeSO_4$   $3,1 \times 10^{-5}$  M

Sebagai promotor  $CuSO_4$   $4 \times 10^{-7}$  M



10. Salah satu hasil reaksi dapat berfungsi sebagai katalis untuk reaksi. Zat ini disebut sebagai oktokatalis (yang digaris bawah adalah oktokatalis)



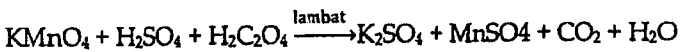
11. Banyak unsur transisi/senyawa dapat digunakan sebagai katalis.

Reaksi	Katalis
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	Pt atau $\text{V}_2\text{O}_5$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Ni (serbuk halus)
$2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$	$\text{MnO}_2$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

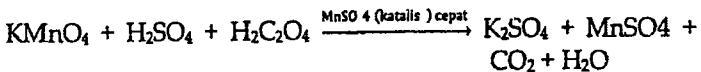
12. Zat yang dapat memperlambat laju reaksi disebut inhibitor

Reaksi	Inhibitor
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	asam encer, gliserol
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	benzene-1,4-diol

Produk dari suatu reaksi dapat menjadi katalis pada reaksi berikutnya disebut dengan autokatalis. Sebagai contoh adalah reaksi oksidasi kalium permanganate dalam suasana asam menghasilkan mangan sulfat menurut reaksi berikut :



$\text{MnSO}_4$  yang terbentuk dapat berfungsi sebagai katalis pada reaksi berikutnya.



## BAB IV MACAM-MACAM REAKSI

### A. Pendahuluan

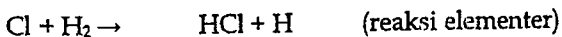
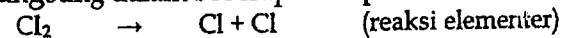
Reaksi berdasarkan mekanismenya dapat dibagi menjadi reaksi dasar atau reaksi elementer, reaksi seri atau reaksi konsekutif, reaksi paralel atau reaksi sisi, reaksi reversibel atau reaksi oposisi, dan reaksi rantai (*chain reaction*). Setelah mempelajari bab ini para pembaca diharapkan dapat mengetahui tentang:

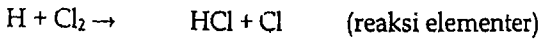
1. Reaksi dasar atau reaksi elementer
2. Reaksi seri atau reaksi konsekutif
3. Reaksi paralel atau reaksi sisi
4. Reaksi reversibel atau reaksi oposisi
5. Reaksi rantai atau chain reaction

### B. Reaksi Dasar atau Reaksi Elementer

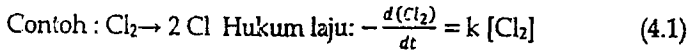
Kebanyakan reaksi merupakan reaksi kompleks yang berlangsung dalam beberapa tahap. Masing-masing tahapnya disebut reaksi elementer. Reaksi elementer adalah reaksi yang berlangsung dalam tahap tunggal dan tidak ada zat-antara yang dapat dideteksi secara eksperimental. Zat antara mempunyai *lifetime* yang sangat singkat dan jumlahnya sangat sedikit, sehingga dianggap tidak teramati (*unmeasured & unobserved*). Zat antara dapat berupa radikal bebas, ion atau zat polar, molekul, atau kompleks transisi.

Contoh :  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$ , merupakan reaksi kompleks yang berlangsung dalam beberapa tahap:

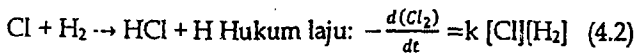




Jumlah molekul yang terlibat dalam reaksi elementer disebut dengan molekularitas. Hukum laju reaksi unimolekuler mempunyai orde pertama terhadap reaktannya begitu juga reaksi bimolekuler mempunyai orde kedua terhadap reaktannya.



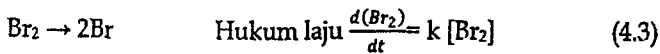
Unimolekuler



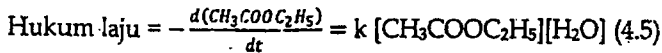
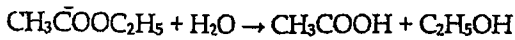
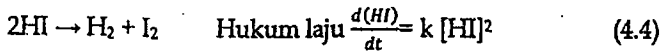
bimolekuler

Reaksi elementer yang memiliki molekularitas 1, 2 dan 3 masing-masing disebut unimolekuler, bimolekuler dan trimolekuler (termolekuler).

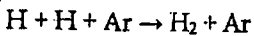
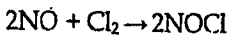
1. Reaksi unimolekuler: (molekularitas = 1)



2. Reaksi bimolekuler: (molekularitas = 2)



3. Reaksi trimolekuler: (molekularitas = 3)



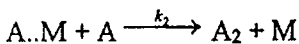
Penggabungan atom-atom atau radikal kecil harus berlangsung dengan adanya benda ketiga M yang mengambil energi yang

dibebaskan. Kalau tidak demikian, molekul hasil reaksi akan terpisah kembali.



Reaksi orde ketiga ini umumnya mempunyai faktor pre eksponensial dalam daerah  $10^{14} - 10^{16} \text{ mol}^{-2} \text{ cm}^6 \text{ detik}^{-1}$  dan energi pengaktifan yang *negatif*. Benda ketiga mempunyai daerah efisiensi yang lebar dan tetapan laju dapat berubah sebesar  $10^3$  untuk berbagai benda ketiga.

Energi pengaktifan yang negatif dapat diterangkan dengan mekanisme:



dengan  $A \dots M$  sebagai zat antara yang pendek umurnya. Persamaan laju pada keadaan *steady state* adalah :

$$\frac{d(A_2)}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A_2][M]}{k_{-1} + k_2 [A]} \quad (4.6)$$

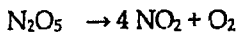
Bila zat antara mempunyai umur yang sangat singkat,  $k_{-1} \gg k_2 [A]$ , maka:

$$\frac{d(A_2)}{dt} = k_1 k_2 [A]^2 [M]$$

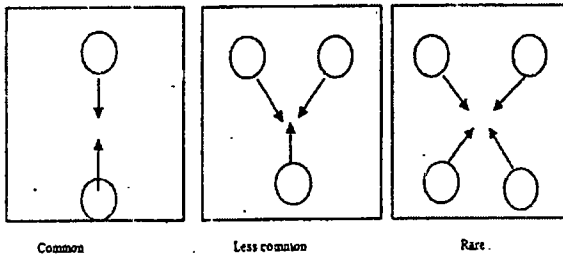
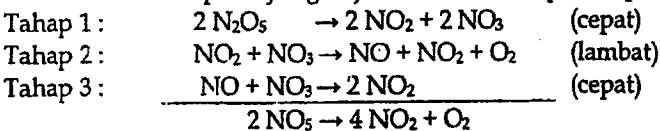
Kebanyakan reaksi melibatkan satu, dua atau paling banyak tiga molekul. Reaksi yang melibatkan empat molekul atau lebih sangat jarang terjadi. Langkanya reaksi yang melibatkan molekularitas tinggi dapat dijelaskan dengan teori molecular kinetika dasar. Menurut teori ini, laju reaksi kimia sebanding dengan jumlah tumbukan yang terjadi antara molekul reaktan. Kesempatan molekul-molekul reaktan untuk mengadakan tumbukan semakin kecil seiring dengan bertambahnya jumlah molekul. Oleh karena itu, tiga molekul memiliki kemungkinan lebih kecil untuk saling bertumbukkan dibandingkan dua molekul.

Untuk reaksi dengan molekularitas 4, keempat molekul harus berada dekat untuk mengadakan tumbukan satu sama lain pada waktu yang sama. Kemungkinannya malah lebih kecil dibandingkan dengan reaksi yang melibatkan tiga molekul. Maka dari itu, reaksi tersebut akan berlangsung dalam beberapa tahap, masing-masing tahapnya melibatkan tiga molekul, dua, atau lebih sedikit lagi. Reaksi seperti itu disebut reaksi kompleks, dan tahap yang paling lambat menentukan laju reaksi keseluruhan. Gambar 30 berikut ini kemungkinan tumbukan simultan antara molekul yang bereaksi menurun seiring meningkatnya molekularitas.

Dalam berbagai mekanisme, ada reaksi yang berlangsung cepat, ada juga yang berlangsung lambat. Tahap yang berlangsung lambat adalah tahap penentu laju reaksi. Sebagai contoh adalah reaksi dekomposisi  $N_2O_5$  ;



adalah reaksi kompleks yang terjadi dalam beberapa tahap.



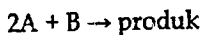
Gambar 30

Kemungkinan tumbukan simultan antara molekul yang bereaksi menurun seiring meningkatnya molekularitas

Tiap-tiap reaksi elementer memiliki molekularitasnya sendiri yang sama dengan jumlah molekul yang terlibat dalam reaksi tersebut. Hal ini bukan berarti bahwa molekularitasnya merupakan keseluruhan reaksi. Molekularitas dalam reaksi kompleks adalah *jumlah molekul atau atom yang terlibat dalam tahap penentu laju laju*.

Tahap 2 pada mekanisme di atas adalah tahap penentu laju dengan molekularitas '2' dan dianggap molekularitas reaksi dekomposisi  $N_2O_5$ . Molekularitas adalah jumlah partikel reaktan (atom, molekul, radikal bebas atau ion) yang terlibat dalam reaksi elementer. Pengertian molekularitas dan orde reaksi sering membingungkan. Jumlah total molekul atau atom yang terlibat dalam reaksi disebut *molekularitas reaksi*. Sedangkan jumlah pangkat konsentrasi dalam hukum laju disebut *orde reaksi*.

Molekularitas dan orde reaksi identik untuk reaksi elementer. Laju reaksi elementer sebanding dengan jumlah tumbukan antara molekul (atom) reaktan. Jumlah tumbukan sebanding pula dengan konsentrasi molekul (atom) reaktan. Untuk reaksi :



$$\text{laju} \propto [A][A][B]$$

$$\text{hukum laju} = k [A]^2[B]$$

Dua molekul A dan satu molekul B terlibat dalam reaksi, oleh karena itu molekularitas reaksi  $2 + 1 = 3$ . Jumlah pangkat dalam hukum laju  $2 + 1$  sehingga orde reaksi juga 3. *Jadi, untuk reaksi elementer, molekularitas dan orde reaksi adalah sama.* Reaksi bimolekular mempunyai orde kedua, tapi reaksi orde dua belum tentu bimolekuler, kenapa? Dari reaksi :  $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$  reaksi adalah orde kedua, akan tetapi reaksi tersebut bukan reaksi bimolekuler dan berlangsung dalam reaksi yang cukup rumit, jadi perlu dikaji mekanisme reaksinya.

**Tabel 15**  
Molekularitas dan Orde Reaksi untuk Reaksi Elementer

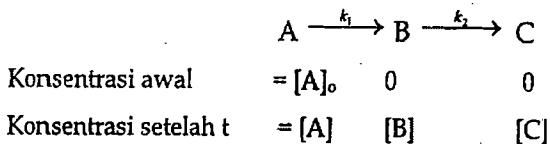
Reaksi	Molekularitas	Hukum Laju	Orde reaksi
$A \rightarrow P$	1	$r = k[A]$	1
$A + A \rightarrow P$	2	$r = k[A]^2$	2
$A + B \rightarrow P$	2	$r = k[A][B]$	2
$A + 2B \rightarrow P$	3	$r = k[A][B]^2$	3
$A + B + C \rightarrow P$	3	$r = k[A][B][C]$	3

**Tabel 16**  
Perbedaan Molekularitas dan Orde Reaksi

No	Molekularitas	Orde Reaksi
1.	Jumlah spesi yang menjalani tumbukan simultan dalam reaksi elementer	Jumlah pangkat faktor konsentrasi reaktan-reaktan dalam hukum laju
2.	Merupakan konsep teoretis	Nilainya ditentukan secara eksperimen
3.	Merupakan bilangan bulat positif	Nilainya bisa berupa bilangan pecahan
4.	Tidak memiliki nilai nol	Ada yang memiliki nilai nol, artinya Perubahan konsentrasi tidak mempengaruhi laju reaksi
5.	Molekularitas tidak berubah dalam persamaan kimia	Bisa berubah tergantung kondisi seperti tekanan, suhu dan konsentrasi.

### C. Reaksi Seri (*Consecutive Reaction*)

Reaksi yang produknya dibentuk melalui satu atau lebih tahap-antara disebut reaksi konsekutif, dikenal juga sebagai reaksi sekuensial. Dalam reaksi ini, produk dibentuk oleh satu reaksi elementer yang bertindak sebagai reaktan untuk reaksi elementer selanjutnya. Untuk keseluruhan reaksi dapat ditulis sebagai berikut ini.



Pada reaksi di atas, produk C dibentuk oleh A melalui zat-antara B. Dalam reaksi ini, masing-masing tahap memiliki konstanta laju yang berbeda,  $k_1$  untuk tahap pertama dan  $k_2$  untuk tahap kedua. Keseluruhan laju reaksi bergantung pada nilai kedua konstanta.

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

Persamaan lajunya,

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_1 [A] \quad (4.7)$$

$$-\frac{d(B)}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (4.8)$$

$$\frac{d(C)}{dt} = k_2 [B] \quad (4.9)$$

Hasil integrasi dari persamaan (4.7):

$$A = A_0 e^{-k_1 t} \quad (4.10)$$

disubstitusikan ke persamaan (4.8) :

$$\frac{d(B)}{dt} = -k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B \quad (4.11)$$

Hasil integrasinya adalah :

$$[B] = \frac{k_1(A_0)}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4.12)$$

(C) didapatkan dari stoikometri reaksi dengan persamaan :

$$\frac{d(A)}{dt} + \frac{d(B)}{dt} + \frac{d(C)}{dt} = 0$$

Karena jumlah mol tetap, maka :

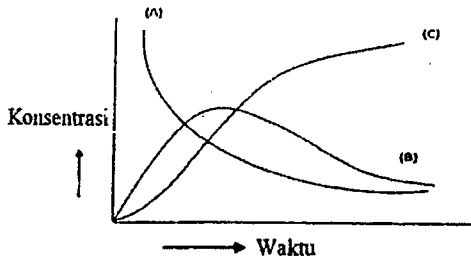
$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$[C] = A_0 \left( 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} \right) (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \quad (4.13)$$



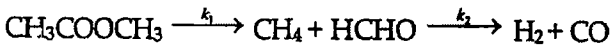
Selama reaksi berlangsung, variasi konsentrasi A, B dan C terhadap waktu (t) ditunjukkan oleh kurva pada Gambar variasi konsentrasi reaktan dan produk pada reaksi konsekutif.



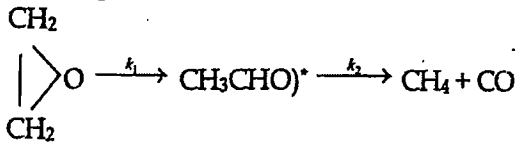
Gambar 31  
Hubungan konsentrasi A, B dan C sebagai fungsi waktu pada reaksi seri (konsekutif)

Dari Gambar 31 terlihat bahwa konsentrasi A menurun secara eksponen. Konsentrasi B mula-mula meningkat dan kemudian menurun seiring meningkatnya C dengan berjalannya waktu dan akhirnya diperoleh nilai produk akhir C sama dengan konsentrasi A mula-mula  $[A]_0$ . Contoh reaksi konsekutif orde pertama:

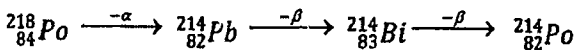
1. Reaksi dekomposisi dimetil ether dalam fasa gas



2. Reaksi dekomposisi etilen oksida

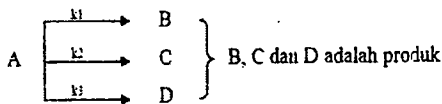


3. Peluruhan radioaktif



## D. Reaksi Paralel atau Reaksi Sisi

Dalam reaksi ini, substansi bereaksi melalui dua atau lebih jalur untuk menghasilkan dua atau lebih produk. Hal ini berarti reaktan yang sama dapat bereaksi membentuk produk yang berbeda. Laju reaksi dapat diubah dengan memvariasikan kondisi seperti tekanan, suhu atau katalis. Reaksi yang menghasilkan produk lebih banyak disebut reaksi utama, sementara reaksi dengan produk lebih sedikit disebut reaksi paralel. Bentuk mekanisme:



Pada reaksi di atas, reaktan A menghasilkan tiga produk B, C dan D secara terpisah dalam tiga reaksi berbeda dengan konstanta laju masing masing  $k_1$ ,  $k_2$  dan  $k_3$ . Jika  $k_1 > k_2 > k_3$ , maka reaksi  $A \rightarrow B$  merupakan reaksi utama, sedangkan  $A \rightarrow C$  dan  $A \rightarrow D$  merupakan reaksi paralel.

Jika kita asumsikan ketiga reaksi adalah orde pertama, konsentrasi awal A adalah  $A_0$ , konsentrasi A pada waktu t adalah (A) dan  $k' = k_1 + k_2 + k_3$ , persamaan lajunya :

$$r_1 = -\frac{d(A)}{dt} = k_1[A] \quad (4.14)$$

$$r_2 = -\frac{d(B)}{dt} = k_2[A] \quad (4.15)$$

$$r_3 = -\frac{d(A)}{dt} = k_3[A] \quad (4.16)$$

Maka, laju total :

$$-\frac{d(A)}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 = k_1[A] + k_2[A] + k_3[A] \quad (4.17)$$

$$= (k_1 + k_2 + k_3)[A]$$

$$= k'[A] \quad (4.18)$$

Persamaan integrasi :

$$\int_{(A)_0}^{(A)} - \frac{d(A)}{dt} = k' \int_{t_0}^t dt \quad (4.19)$$

$$\ln \frac{(A_0)}{(A)} = k't \text{ atau } A = A_0 e^{-k't} \quad (4.20)$$

Persamaan laju berdasarkan pembentukan produk adalah :

$$\frac{du}{dt} = k_1 A_0 \cdot e^{-k't}$$

$$\text{dan, } B = B_0 + \frac{k_1 A_0}{k'} (1 - e^{-k't})$$

$$C = C_0 + \frac{k_2 A_0}{k'} (1 - e^{-k't})$$

$$D = D_0 + \frac{k_3 A_0}{k'} (1 - e^{-k't})$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A_0 \cdot e^{-k't} \quad (4.21)$$

$$dB = k_1 A_0 \cdot e^{-k't} dt \quad (4.22)$$

$$\int_{B_0}^B dB = k_1 A_0 \int_{t_0}^t e^{-k't} dt \quad (4.23)$$

$$\int_{B_0}^B dB = k_1 A_0 \left[ \frac{-1}{k'} e^{-k't} \right]_{t_0}^t \quad (4.24)$$

Jika  $B_0 = C_0 = D_0 = 0$ , maka:

$$B = \frac{k_1 A_0}{k'} (1 - e^{-k't})$$

$$C = \frac{k_2 A_0}{k'} (1 - e^{-k't})$$

$$D = \frac{k_3 A_0}{k'} (1 - e^{-k't})$$

$$B - B_0 = \frac{k_1 A_0}{k'} (1 - e^{-k't}) \quad (4.25)$$

$$B = B_0 + \frac{k_1 A_0}{k'} (1 - e^{-k't}) \quad (4.26)$$

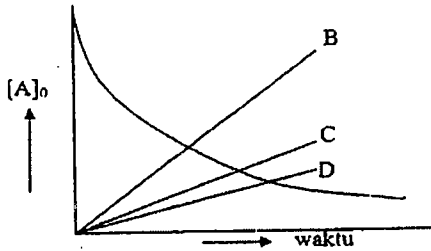
$$(4.27)$$

Dalam bentuk persamaan sederhana :

Contoh reaksi parallel :

$\frac{C}{B} = \frac{k_2}{k_1} \quad \text{atau} \quad \frac{D}{B} = \frac{k_3}{k_1} \quad \text{atau} \quad \frac{B}{D} = \frac{k_1}{k_3} \quad (4.28)$
--

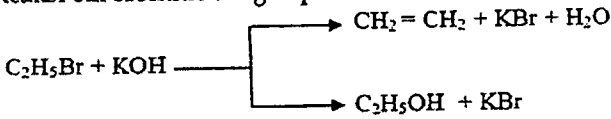
Hasilnya adalah perbandingan konstanta laju satu dengan yang lain tidak tergantung pada waktu dan konsentrasi awal dari reaktan. Laju reaksi ini tidak dapat diukur karena reaksinya berlangsung cepat, sehingga yang dapat diukur hanya konstanta laju relatif.



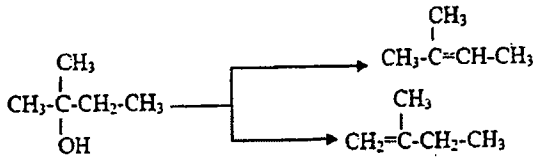
**Gambar 32**  
**Grafik Hubungan Konsentrasi terhadap Waktu untuk Reaksi Paralel**

Contoh reaksi paralel:

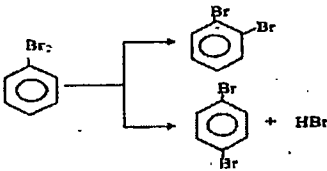
1. Reaksi etil bromide dengan potash kaustik



2. Dehidrasi 2-metil-2-butanol



3. Brominasi bromobenzena



## E. Reaksi Reversibel (*Opposing Reaction*)

Dalam reaksi reversibel, produk yang telah terbentuk juga bereaksi membentuk reaktan. Mula-mula, laju ke kanan sangat

besar sementara laju ke kiri nol. Pada waktu tertentu, laju menjadi sama. Kondisi ini disebut kesetimbangan kimia.



Hukum lanjutannya adalah :  $\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x)$  (4.29)

Jika pada awal reaksi hanya ada A dan  $b = 0$ , maka hukum lanjutannya adalah :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x \quad (4.30)$$

Untuk menentukan harga konstanta laju  $k_1$  dan  $k_2$  digunakan pendekatan keadaan setimbang. Untuk ini pada setiap reaksi setimbang  $\frac{dx}{dt} = 0$ . Jadi jika reaksi dianggap dalam keadaan setimbang, maka :

$$\frac{d_x}{d_t} = k_1(a - x_e) - k_2x_e = 0 \quad (4.31)$$

$$\text{Tentu: } k_1(a - x_e) - k_2x_e = 0$$

$$\text{Dan } k_2 = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e} \quad (4.32)$$

Dengan demikian hukum laju dari reaksi reversibel di atas adalah:

$$\begin{aligned} \frac{d_x}{d_t} &= k_1(a - x) - \frac{k_1(a - x_e)x}{x_e} \\ &= \frac{k_1}{x_e} \{ (a - x)x_e - (a - x_e)x \} \\ &= \frac{k_1}{x_e} \{ ax_e - xx_e - ax - xx_e \} \\ &= \frac{k_1}{x_e} \{ ax_e - ax \} \\ &= \frac{k_1}{x_e} \{ (x_e - x)a \} \end{aligned} \quad (4.33)$$

Pemindahan tempat dan integralnya adalah :

$$\int_0^x \frac{dx}{a(x_e - x)} = \int_0^t \frac{k_1}{x_e} dt \quad (4.34)$$

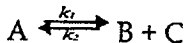
$$-\frac{1}{a} \ln \frac{x_e - x}{x_e} = \frac{k_1 \cdot t}{x_e} \quad (4.35)$$

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_1 \cdot a \cdot t}{x_e} \quad (4.36)$$

Dengan mengetahui  $a$ ,  $x_e$ , dan  $x$ , maka  $k_1$  dapat dihitung. Demikian juga  $k_2$  dapat dihitung dari persamaan (4.32).  $k_1$  dapat juga ditentukan dari grafik hubungan antara  $\ln \frac{x_e}{x_e - x}$  terhadap waktu

yang merupakan garis lurus melalui titik sumbu nol dengan kemiringan  $\frac{k_1 a}{x_e}$ , maka  $k_1$  dapat ditentukan.  $k_2$  juga dapat ditentukan jika konstanta kesetimbangan diketahui, dimana  $K = \frac{k_1}{k_2}$ .

Untuk reaksi orde pertama dan kedua, seperti reaksi:



Hukum lanjutannya adalah:

$$\frac{d_x}{d_t} = k_1(a - 1) - k_2(B + x)(C + x) \quad (4.37)$$

jika pada keadaan awal yang ada hanya A, sedangkan B dan C adalah nol, maka:

$$\frac{d_x}{d_t} = k_1(a - 1) - k_2 x^2 \quad (4.38)$$

Untuk menentukan harga konstanta laju melalui pendekatan timbang, dimana  $\frac{d_x}{d_t} = 0$ , yaitu:

$$\frac{d_x}{d_t} = k_1(a - x_e) - k_2x^2 = 0 \quad (4.39)$$

$$k_1(a - x_e) - k_2x_e^2 = 0$$

$$k_2 = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e^2} \quad (4.40)$$

Kembali ke persamaan hukum laju (4.38) maka:

$$\begin{aligned} \frac{d_x}{d_t} &= k_1(a - x) - \frac{k_1(a - x_e)}{x_e^2}x^2 \\ &= \frac{k_1}{x_e^2} \{ (a - x)x_e^2 - (a - x_e)x^2 \} \\ &= \frac{k_1}{x_e^2} \{ ax_e^2 - xx_e^2 - ax^2 - x_e x^2 \} \\ &= \frac{k_1}{x_e^2} \{ ax_e^2 - xx_e^2 - ax^2 + x_e x^2 + x_e x^2 + ax_e x - x_e x \} \\ &= \frac{k_1}{x_e^2} \{ ax_e^2(x_e - x) + ax(x_e + x) - x_e x(x_e - x) \} \\ &= \frac{k_1}{x_e^2} \{ (ax_e + ax - x_e x)(x_e - x) \} \\ &= \frac{k_1}{x_e^2} \{ ax_e + x(a - x_e) \} (x_e - x) \end{aligned}$$

Pemindahan tempat dan integralnya adalah:

$$\int_0^x \frac{dx}{\{ax_e + x(a - x_e)\}(x_e - x)} = \frac{k_1}{x_e^2} \int_0^x dt$$

Integrasi dengan metode fraksi parsial, yaitu:

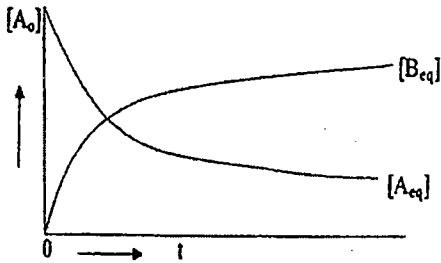
$$\begin{aligned} \frac{p}{ax_e + x(a - x_e)} + \frac{q}{(x_e - x)} &\equiv 1 \\ p(x_e - x) + q\{ax_e + x(a - x_e)\} &\equiv 1 \\ px_e - px + qax_e + q(a - x_e)x &\equiv 1 \\ q(a - x_e) - p &= 0 \\ p &= q(a - x_e) \\ px_e + qax_e &= 1 \\ q(a - x_e)x_e + qax_e &= 1 \\ q &= \frac{1}{ax_e + (a - x_e)x_e} \rightarrow p = \frac{a - x_e}{ax_e + (a - x_e)x_e} \end{aligned}$$

Kembali ke persamaan integral di atas:

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{a - x_e}{ax_e + x(a - x_e)} dx + \int_0^x \frac{1}{ax_e + x_e(a - x_e)} \frac{dx}{(x_e - x)} &= \\ \frac{1}{ax_e + x_e(a - x_e)} \ln \frac{ax_e + (a - x_e)x}{ax_e} - \frac{1}{ax_e + x_e(a - x_e)} \ln \frac{(x_e - x)}{x_e} &= \\ \frac{1}{ax_e + x_e(a - x_e)} \ln \frac{ax_e + (a - x_e)xx_e}{ax_e(x_e - x)} = \frac{k_1}{x_e^2} t & \\ \frac{1}{2a - x_e} \ln \frac{ax_e + (a - x_e)x}{a(x_e - x)} = \frac{k_1}{x_e} t & \\ \ln \frac{ax_e + (a - x_e)x}{a(x_e - x)} = \frac{(2a - x_e)k_1 t}{x_e} & \end{aligned} \tag{4.41}$$

Bila harga  $a$ ,  $x$  dan  $x_e$  diketahui, maka  $k_1$  dapat diketahui. Grafik hubungan antara konsentrasi dengan waktu dapat dilihat pada Gambar 33.

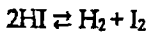




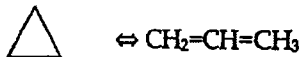
Gambar 33  
Grafik hubungan antara konsentrasi dengan waktu untuk reaksi reversibel

**Contoh reaksi reversibel:**

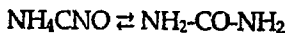
1. Reaksi disosiasi asam iodide



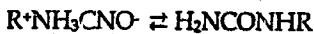
2. Isomerisasi siklopropana menjadi propena



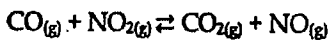
3. Isomerisasi ammonium sianat menjadi urea dalam larutan berair



4. Isomerisasi alkil ammonium sianat menjadi urea tersubstitusi dalam larutan berair



5. Reaksi antara gas CO dan NO<sub>2</sub>



**Contoh soal:**

Hitunglah  $k_1$  untuk reaksi Untuk reaksi  $\text{R} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{P}$

Jika diketahui,  $R_0 = 0,15 = a$

$R_e = 0,086 \rightarrow x_e = (0,15 - 0,086) \text{ M}$

$$R_{10^r} = 0,142 \rightarrow x_{10^r} = (0,15 - 0,142) M$$

$$R_{100^r} = 0,102 \rightarrow x_{100^r} = (0,15 - 0,102) M$$

Dengan menggunakan persamaan (4.39), dimana:

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_1 a t}{x_e} \text{ atau} \quad (4.42)$$

$$\ln \frac{R_0 - R_e}{R - R_e} = \frac{R_0}{R_0 - R_e} k_1 t$$

Untuk  $t = 10$  detik :

$$\ln \frac{0,150 - 0,086}{0,142 - 0,086} = \frac{0,15 \times 10 s}{0,15 - 0,086} k_1$$

$$k_1 = 5,69 \times 10^{-3} s^{-1}$$

Demikian pula untuk  $t = 100$  detik

$$\ln \frac{0,150 - 0,086}{0,102 - 0,086} = \frac{0,15 \times 100 s}{0,15 - 0,086} k_1$$

$$k_1 = 5,91 \times 10^{-3} s^{-1}$$

Dua harga  $k_1$  konsisten sekali, sehingga harga  $k_1$  rata-rata  $5,8 \times 10^{-3}$  untuk menentukan harga  $k_2$ , digunakan persamaan (4.38), dimana:

$$k_2 = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e} \text{ atau dengan harga konstanta kesetimbangan dimana}$$

$$K = \frac{x_e}{R_e} = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$k_2 = \frac{5,8 \times 10^{-3} s^{-1} (0,086)}{0,064} = 9,76 \times 10^{-3} s^{-1}$$

Jika reaksi berupa orde ke dua, baik ke arah kiri maupun ke arah kanan, seperti reaksi:



Jika konsentrasi awal dari A dan B sama,  $a = b$  sedangkan  $c$  dan  $d$  pada awal sama dengan nol, maka hukum lajunya dapat ditulis dalam bentuk:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 = k_2x^2 \quad (4.43)$$

Dengan menggunakan pendekatan petimbang dimana:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 0 \\ &= k_1(a-x_e)^2 - k_2x_e^2 \\ k_2 &= \frac{k_1(a-x_e)^2}{x_e^2} \end{aligned} \quad (4.44)$$

Sehingga hukum lajunya dapat di tulis dalam bentuk:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 = \frac{k_1(a-x)^2}{x_e^2} x^2 \quad (4.45)$$

Hasil integrasi dengan menggunakan reaksi parsial didapatkan:

$$\ln \frac{(a-2x_e)x + ax_e}{a(x_e-x)} = \frac{2a(a-x_e)}{x_e} k_1 t \quad (4.46)$$

## F. Reaksi Rantai (*Chain Reaction*)

Dalam reaksi berantai, zat antara yang dihasilkan dalam satu tahap menghasilkan zat antara yang reaktif dalam tahap berikutnya dan demikian seterusnya. Zat antara yang berperan pada perambat rantai disebut pembawa rantai. Dalam reaksi berantai pembawa rantainya adalah radikal. Radikal bebas terbentuk jika ikatan terbelah menjadi dua yang sama-sehingga setiap atom mendapat satu dari dua elektron yang dipakai untuk berikatan. Radikal bebas sebagai suatu molekul mempunyai satu atau lebih elektron tidak berpasangan pada orbital terluarnya, sehingga sangat labil dan mudah bereaksi.

Proses rantai adalah proses yang berlangsung melalui serangkaian proses-proses elementer sebagai berikut ini.

1. Inisiasi rantai

Reaksi di-inisiasi saat ikatan terlemah pada reaktan atau pada salah satu dari reaktan-reaktan putus untuk menghasilkan radikal bebas, yang kemudian bertindak sebagai pembawa rantai.

2. Propagasi rantai

Radikal bebas menyerang reaktan menghasilkan molekul produk dan spesies reaktif yang lain. Radikal bebas yang baru ini bereaksi lebih lanjut dan membentuk lagi radikal bebas yang semula, yang sekali lagi menyerang molekul reaktan. Dengan jalan ini produk dan pembawa rantai terbentuk secara kontinyu. Proses ini diistilahkan dengan reaksi propagasi.

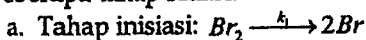
3. Terminasi rantai

Sebagai tambahan, radikal bebas terpisah dari sistem reaksi dengan cara rekombinasi atau disproporsionasi. Dengan jalan ini pembawa rantai akan hancur dan rantai mengalami terminasi (penghentian).

4. Contoh reaksi berantai:  $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2 HBr$

Reaksi antara gas hidrogen dan bromine pada temperatur antara 200 dan 300°C telah dipelajari oleh Bodenstein dan Lind pada 1906. Hasil riset ini kemudian menunjukkan reaksi rantai linier. Kontras dengan reaksi  $H_2 + I_2$  yang diduga sebagai reaksi sederhana bimolekuler. Reaksi  $H_2 + Br_2$  adalah contoh yang baik reaksi rantai dan ia adalah contoh klasik yang biasa dikutip dalam kebanyakan buku kimia fisik. Hal ini dapat ditunjukkan tidak hanya bahwa mekanisme yang diusulkan konsisten dengan data eksperimental, tetapi langkah elementer lain yang mungkin tidak penting dalam reaksi ini. Mekanisme berikut diusulkan untuk menjelaskan hasil eksperimen mereka.

Beberapa tahap reaksi:



(terbentuk akibat absorpsi foton)

- b. Tahap propagasi:
- $$Br^* + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H^*$$
- (perambatan)
- $$H^* + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br^*$$
- c. Tahap inhibisi:
- $$H^* + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br^*$$
- (pemutus rantai)
- d. Tahap terminasi:  $2Br^* \xrightarrow{k_5} Br_2$
- pembawa rantai menyerang molekul reaktan
- pembawa rantai menyerang molekul produk

Hasilnya adalah contoh reaksi yang agak jarang dimana laju dipengaruhi konsentrasi produk. Intermediet reaktif atau pembawa rantai adalah atom hidrogen dan bromine. Yang secara kontiu terbentuk oleh langkah propagasi.

Hukum Laju Reaksi Berantai sering menghasilkan hukum laju yang rumit seperti reaksi di atas. Hukum laju yang diamati melalui eksperimen adalah:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{Br_2}}$$

Kerumitan hukum laju menunjukkan adanya mekanisme yang rumit maka diajukan mekanisme seperti di atas.

Hukum laju pembentukan HBr dari reaksi mekanisme:

$$\frac{d(HBr)}{dt} = k_2(Br)(H_2) + k_3(H)(Br_2) - k_4(H)(Br) \quad (4.47)$$

Untuk membuktikan apakah mekanisme reaksi rantai tersebut benar, harus dibuktikan dengan hukum laju hasil eksperimen. Caranya adalah dengan menggunakan pendekatan *steady state* yaitu dengan menganggap perubahan zat antara (pembawa rantai) setiap perubahan waktu = 0.

$$\frac{d(Br)}{dt} = 0 \quad \text{dan} \quad \frac{d(H)}{dt} = 0$$

$$\frac{d(\text{Br})}{dt} = 2 k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}][\text{HBr}] - 2 k_5 [\text{Br}]^2 = 0 \quad (4.48)$$

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] - k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}] = 0 \quad (4.49)$$

$$\frac{d(\text{Br})}{dt} = 0 = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}] \quad (4.50)$$

Bila persamaan (4.48) dan (4.49) dieliminirasi, maka diperoleh:

$$2 k_5 [\text{Br}]^2 = 2 k_1 [\text{Br}_2]$$

$$[\text{Br}]^2 = \frac{2k_1 [\text{Br}_2]}{2k_5}$$

$$[\text{Br}] = \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}$$

Substitusikan  $[\text{Br}]$  ke persamaan (4.49):

$$k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}][\text{HBr}] = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2]$$

$$[\text{H}] k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}] = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2]$$

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left[ \frac{k_1}{k_5} \right]^{1/2} (\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{1/2}}{k_3 (\text{Br}_2) + k_4 (\text{Br})}$$

Bila dibagi dengan  $k_3 [\text{Br}_2]$ , menghasilkan :

$$[\text{H}] = \frac{2k_2 \left[ \frac{k_1}{k_5} \right]^{1/2} (\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{1/2}}{1 + \frac{k_4 (\text{HBr})}{k_3 (\text{Br}_2)}}$$

Untuk menyederhanakan persamaan (4.50), eliminasi dengan persamaan (4.49):

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] - k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}] = 0$$

menghasilkan :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] \quad (4.51)$$

Substitusikan persamaan (4) ke persamaan (5) menghasilkan:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= \frac{2k_3 k_2 \left[ \frac{k_1}{k_2} \right]^{1/2} (H_2)(Br_2)^{3/2}}{k_3 (Br_2) + k_4 (HBr)} \\ &= \frac{2k_2 \left[ \frac{k_1}{k_2} \right]^{1/2} (H_2)(Br_2)^{3/2}}{1 + \frac{k_4 (HBr)}{k_3 (Br_2)}} \end{aligned} \quad (4.52)$$

Dalam reaksi berantai dikenal juga konsep panjang rantai, yang dinyatakan sebagai: *Perbandingan kecepatan total reaksi terhadap kecepatan langkah pertama (inisiasi).*

Panjang rantai:

$$\varphi = \frac{2k_3 k_2 \left[ \frac{k_1}{k_2} \right]^{1/2} (H_2)(Br_2)^{3/2}}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}} \quad (4.53)$$

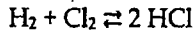
Secara umum, kecepatan relatif dari tahap propagasi dan terminasi bergantung pada kondisi reaksi, demikian juga panjang rantainya. Pada 500 K dan tekanan 0,1 atm panjang rantai untuk reaksi  $\text{H}_2 + \text{Br}_2$ ,  $\varphi = 100$

Untuk reaksi yang serupa  $\text{H}_2$  dan  $\text{Cl}_2$  langkah propagasi rantai jauh lebih cepat :



Energi aktivasinya adalah 23 kJ/mol, jauh lebih rendah dari reaksi Brom, 82,4 kJ/mol.

Mekanisme reaksi rantainya adalah sebagai berikut:



Ada beberapa tahap reaksi :

- a. Tahap inisiasi :  $\text{Cl}_2 \xrightarrow{k_1} 2 \text{Cl}$
- b. Tahap propagasi :  $\text{Cl} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{H}$  Pembawa rantai  
 (perambatan) :  $\text{H} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{HCl} + \text{Cl}$  menyerang molekul  
 reaktan
- c. Tahap terminasi :  $\text{Cl} + \text{Cl} \xrightarrow{k_4} \text{Cl}_2$

Pada mekanisme ini proses inhibisi (pemutusan rantai) tidak terjadi karena tahap propagasi terlalu cepat untuk diseimbangkan dengan rekombinasi.

Hukum laju eksperimennya adalah:

$$\frac{d(\text{HCl})}{dt} = k(\text{H}_2)(\text{Cl}_2)^{1/2}$$

Untuk mendapatkan panjang rantai reaksi  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  ini, dilakukan pendekatan *steady state*: Sebagai zat antara yang memiliki *life-time* sangat singkat, maka konsentrasi radikal  $\text{Cl}^\cdot$  dan  $\text{H}^\cdot$  dianggap sama dengan nol.

$$\frac{d(\text{HCl})}{dt} \cong 0, \quad \frac{d(\text{H})}{dt} \cong 0$$

$$\frac{d(\text{Cl})}{dt} = k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] - k_4[\text{Cl}]^2 = 0 \quad (4.54)$$

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0 \quad (4.55)$$

$$\frac{d(\text{HCl})}{dt} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] \quad (4.56)$$

Eliminasi persamaan (4.54) dan (4.56)



$$\frac{d(H)}{dt} = k_2[Cl][H_2] - k_3[H][Cl_2] = 0$$

$$\frac{d(HCl)}{dt} = k_2[Cl][H_2] + k_3[H][Cl_2]$$

Didapatkan :

Karena Cl merupakan radikal bebas, jadi tidak boleh ada dalam hukum laju

$$\frac{d(HCl)}{dt} = 2 k_2[Cl][H_2]$$

Eliminasi persamaan (4.54) dan (4.55)

$$\frac{d(Cl)}{dt} = k_1[Cl_2] - k_2[Cl][H_2] + k_3[H][Cl_2] - k_4[Cl]^2 = 0$$

$$\frac{d(H)}{dt} = k_2[Cl][H_2] - k_3[H][Cl_2] = 0$$

Didapatkan :

$$k_4[Cl]^2 = k_1[Cl_2]$$

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_4}}$$

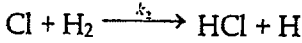
$$[Cl] = \frac{(k_1)^{1/2}[Cl_2]^{1/2}}{(k_4)^{1/2}}$$

$$= 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [H_2] \quad (4.57)$$

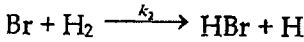
Panjang rantai merupakan perbandingan kecepatan total reaksi terhadap kecepatan tahap inisiasi:

$$\varphi = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [H_2]}{k_1[Cl_2]} \quad (4.58)$$

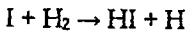
Reaksi hidrogen-klor secara termal lebih cepat dari hidrogen-brom secara termal karena tahap propagasi:



Endotermik dengan nilai hanya sebesar  $1,2 \text{ kkal mol}^{-1}$  dan jauh lebih cepat dari reaksi

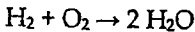


Karena reaksi kebalikan dari tahap ini lebih lambat dibandingkan dengan brom, maka tidak ada suku dalam penyebut dari hukum laju yang menyebabkan inhibisi. Pada suhu di bawah  $800 \text{ K}$  reaksi hidrogen-iod secara termal sangat lambat karena tahap propagasi :

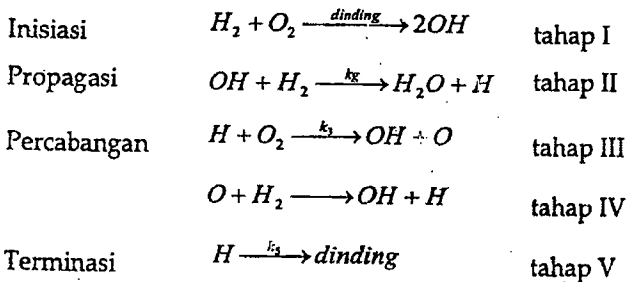


mempunyai energi pengaktifan sebesar  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pada suhu yang lebih rendah reaksi hidrogen-iod berjalan dengan mekanisme bukan rantai, yaitu berbentuk reaksi reversibel (setimbang).

Reaksi rantai juga dapat ditemukan dalam bentuk reaksi berantai yang bercabang, seperti halnya reaksi :



Dengan mekanisme sebagai berikut ini.

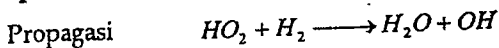


Reaksi propagasi bersifat eksotermik dan cepat. Reaksi ketiga dan keempat disebut reaksi percabangan karena dari satu radikal

terbentuk dua radikal. Bila laju percabangan lebih besar dari laju terminasi, jumlah radikal akan naik secara eksponensial dengan waktu, sehingga menyebabkan timbulnya ledakan. Pada suhu di bawah 700 K. reaksi percabangan endotermik dan lambat. Itulah sebabnya reaksi antara hidrogen dan oksigen pada suhu di atas 700 K mudah meledak.

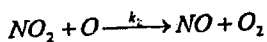
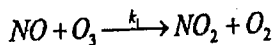
Tahap III dan IV didapat reaksi percabangan karena dari satu radikal terbentuk dua radikal. Bila laju percabangan lebih besar dari laju terminasi, jumlah radikal akan naik secara eksponensial dengan waktu, sehingga mengakibatkan timbulnya ledakan. Kondisi batas ledakan pertama ditentukan oleh laju percabangan  $2 K_3 (B) (O_2)$  relatif terhadap laju terminasi  $K_5 (H)$ . Bila konsentrasi oksigen dinaikkan, laju percabangan menjadi lebih besar dari laju terminasi dan terjadi ledakan.

Bila tekanan percobaan secara bertahap diperbesar, terdapat batas kedua di atas mana tidak terjadi ledakan. Hal ini disebabkan oleh adanya tahap terminasi baru yang cukup besar untuk mencegah kenaikan jumlah radikal secara eksponensial. Batas ledakan ketiga ditimbulkan oleh reaksi berikut yang memperkecil terminasi.



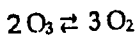
### G. Soal-soal Latihan

1. Ozon diuraikan dengan rantai katalistik



Bagaimana hukum laju pada keadaan mantap untuk pembentukan  $O_2$ .

2. Untuk penguraian ozon

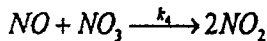
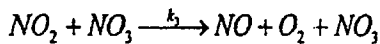
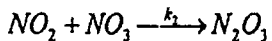
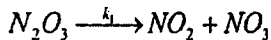


Hukum laju adalah:

$$-\frac{d(O_3)}{dt} = k \frac{(O_3)^2}{(O_2)}$$

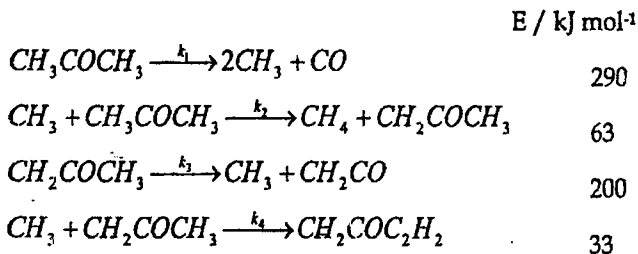
Ramalkan suatu mekanisme yang menjelaskan hukum laju ini.

3. Mekanisme dari reaksi dekomposisi  $N_2O_5$  adalah:



Turunkan persamaan laju terhadap  $N_2O_5$  dengan menggunakan pendekatan keadaan mantap untuk  $NO_3$  dan  $NO$ .

4. Berikut ini adalah mekanisme hipotetik dekomposisi termal dari aseton.



- a. Apakah hasil yang penting dari mekanisme ini ?  
 b. Perhatikanlah bahwa laju pembentukan  $CH_4$  adalah orde pertama terhadap aseton dan konstanta laju keseluruhan diberikan sebagai :

$$k = \left[ \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right] \text{ nol, } k_1 \text{ sangat kecil}$$


- c. Berapakah energi aktivasi secara keseluruhan dari reaksi ini?

5. Suatu reaksi reversibel:  $A \rightleftharpoons B$   
 Keduanya adalah reaksi orde pertama. Jika konsentrasi dari A adalah  $a$  dan B adalah nol dan jika  $y$  mol/L dari A telah bereaksi pada waktu  $t$ , integrasi persamaan laju reaksinya. Ungkapan  $K_1$  dalam bentuk konstanta kesetimbangan  $K$ .
6. Rotasi massa dari A. Bromonitrokamfer pada  $285^\circ\text{C}$  K diikuti dengan mengukur rotasi optiknya. Jika sudut rotasi awal  $d_0 = 189^\circ$  dan sudut rotasi pada posisi kesetimbangan ( $d_s$ ) =  $31,3^\circ$ , hitung  $k_1 + k_2$  (jumlah reaksi kedepan dan reaksi kebelakang) dari:
- |                           |       |       |       |      |      |
|---------------------------|-------|-------|-------|------|------|
| Waktu/jam :               | 3     | 5     | 7     | 24   | 72   |
| $\alpha_t$ ( $^\circ$ ) : | 169,0 | 156,0 | 146,0 | 84,5 | 37,3 |
7. Suatu senyawa A dapat menghasilkan dua senyawa yaitu B dan C dalam suatu reaksi konsekutif. Masing-masing mempunyai konstanta laju reaksi  $0,15 \text{ menit}^{-1}$  dan  $0,06 \text{ menit}^{-1}$ ; berapa waktu paroh dari A? Bila konsentrasi awal dari A adalah  $0,1 \text{ M}$  setelah berapa menit konsentrasi B =  $0,05 \text{ M}$ .

## BAB V

# TEORI LAJU REAKSI

### A. Pendahuluan

cara teoritik laju reaksi dapat dijelaskan berdasarkan dua pendekatan, yaitu berdasarkan tumbukan antarmolekul (*collision theory*) dan teori keadaan transisi (*transition state theory*). Menurut teori tumbukan suatu reaksi kimia hanya dapat berlangsung jika molekul-molekul reaktan saling bertumbukkan dengan sejumlah energi yang cukup untuk bereaksi, sedangkan menurut teori keadaan transisi tumbukan antara molekul-molekul reaktan tidak langsung mengakibatkan terjadinya suatu reaksi, karena selama tumbukan molekul reaktan membentuk keadaan transisi atau kompleks teraktivasi terlebih dahulu, kemudian baru mengalami dekomposisi membentuk produk.

Setelah mempelajari bab ini para pembaca diharapkan dapat:

1. Menjelaskan bagaimana terjadinya reaksi menurut teori tumbukan.
2. Menghitung jumlah frekuensi tumbukan untuk molekul-molekul sejenis.
3. Menentukan harga konstanta laju,  $k$  dan faktor frekuensi,  $A$  untuk molekul sejenis.
4. Menghitung jumlah frekuensi tumbukan untuk molekul-molekul yang tidak sejenis.
5. Menentukan harga konstanta laju,  $k$  dan faktor frekuensi,  $A$  untuk molekul yang tidak sejenis.
6. Menjelaskan bagaimana terjadinya reaksi menurut teori keadaan transisi
7. Menentukan harga konstanta laju,  $k$  dan faktor frekuensi,  $A$  melalui teori keadaan transisi.

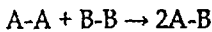


## B. Teori Tumbukan

Teori yang tertua dan paling sederhana adalah teori tumbukan dari reaksi bimolekular. Teori ini pertama kali dikembangkan oleh ahli kimia Jerman *Max Trautz* (1961), dan secara terpisah oleh ahli kimia Inggris *William Cudmoke Mc Cullagh Lewis* (1918).

Menurut teori ini suatu reaksi kimia hanya dapat berlangsung jika molekul-molekul reaktan saling bertumbukkan. Menurut teori ini laju reaksi adalah hasil kali dari frekuensi tumbukan yang mempunyai cukup energi untuk bereaksi. Tetapi tidak semua tumbukan yang terjadi efektif, karena hanya sebagian tumbukan yang menghasilkan reaksi. Ada dua kondisi tumbukan yang menghasilkan reaksi, yaitu:

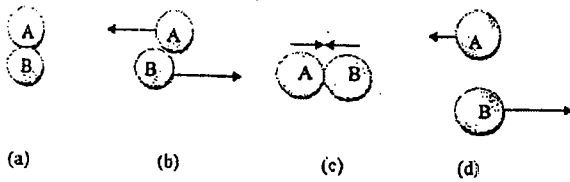
1. Molekul-molekul harus bertumbukkan dengan energi kinetik yang cukup.



Suatu reaksi kimia terjadi dengan memutuskan ikatan antara atom molekul-molekul yang bereaksi (reaktan) dan membentuk ikatan baru dalam molekul produk. Energi untuk memutuskan ikatan berasal dari energi kinetik yang dimiliki molekul reaktan sebelum terjadi tumbukan. Hanya molekul yang bertumbukkan dengan energi kinetik yang lebih besar dari energi aktivasi yang dapat bereaksi. Sedangkan molekul yang bertumbukkan dengan energi kinetik kurang dari energi aktivasi ( $E_a$ ) gagal melewati energi penghalang dan tidak terjadi reaksi.

2. Molekul-molekul harus bertumbukkan dengan orientasi yang tepat. Orientasi yang tepat yang lebih menjamin atau memungkinkan kontak langsung antara atom-atom yang terlibat dalam pemutusan dan pembentukan ikatan dapat dilihat pada gambar 34





Gambar 34

Orientasi Tumbukan Antarmolekul (a) Posisi Minimal Tumbukan; (b) Salah Satu Posisi dalam Tumbukan; (c) Posisi Tumbukan Paling Sempurna; (d) Posisi Tumbukan yang Tidak Menghasilkan Reaksi.

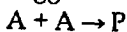
Berdasarkan teori ini, laju pembentukan produk adalah frekuensi tumbukan ( $Z$ ) dikalikan dengan faktor Arrhenius ( $e^{-E_a/RT}$ ).

$$r = Z \times e^{-E_a/RT} \quad (5.1)$$

Supaya reaksi dapat terjadi, energi tumbukan harus sama atau melampaui nilai titik kritis tertentu. Energi aktif bukanlah jumlah energi kinetik dari kedua molekul yang bertumbukan, tetapi energi kinetik yang sesuai dengan komponen kecepatan relatif kedua molekul pada garis yang menghubungkan kedua pusat molekul pada saat tumbukan. Ini adalah energi yang menekan kedua molekul bersama-sama. Adapun persamaan laju reaksi berdasarkan teori tumbukan dapat digolongkan menjadi:

a. Tumbukan molekul sejenis

Laju reaksi untuk molekul sejenis dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan (5.2), contoh reaksinya:

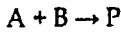


$$\begin{aligned} -\frac{d(A)}{dt} &= Z_{AA} \cdot e^{-E_a/RT} \rightarrow Z_{A-A} = \pi \cdot d^2 \left(\frac{4kT}{\pi \cdot m}\right)^{1/2} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \\ &= \frac{1}{2} Z \cdot N_v \cdot e^{-E_a/RT} \rightarrow Z_A = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot C \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^2 \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot C \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^2 \cdot e^{-E_a/RT} \end{aligned}$$

$$= \pi d^2 \left( \frac{4kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.2)$$

b. Tumbukan molekul tidak sejenis

Laju reaksi untuk molekul sejenis dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan (5.3), contoh reaksinya:



$$\begin{aligned} -\frac{d(A)}{dt} = r &= Z_{AB} \cdot e^{-E_a/RT} \rightarrow Z_{A-B} = \pi d^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{N_A \cdot N_B}{V^2} \\ &= \pi d_{AB}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{N_A \cdot N_B}{V^2} \cdot e^{-E_a/RT} \end{aligned} \quad (5.3)$$

dimana,  $d_{AB} = \frac{1}{2} (d_A + d_B)$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

$\mu$  = massa tereduksi yang berasal dari massa  $m_A$  dan massa  $m_B$  yang bertumbukkan.

1. Harga konstanta laju reaksi (k):

a. Molekul sejenis



$$-\frac{d(A)}{dt} = k [A][A] = k [A]^2 \quad (5.4)$$

$$-\frac{d(A)}{dt} = \pi d^2 \left( \frac{4kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.5)$$

Persamaan (5.4) = (5.5)

$$k [A]^2 = \pi d^2 \left( \frac{4kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$k = \pi \cdot d^2 \left( \frac{4kT}{\pi \cdot m} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.6)$$

Jika persamaan (5.6) dibandingkan dengan persamaan Arrhenius:  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  maka:

$$A = \pi \cdot d^2 \left( \frac{4kT}{\pi \cdot m} \right)^{1/2} \quad (5.7)$$

Untuk molekul sederhana, nilai A yang dihitung secara teoretis hampir sama dengan nilai A hasil eksperimen. Tetapi untuk molekul yang lebih kompleks terjadi penyimpangan yang cukup nyata, maka:

$$k = p \cdot A \cdot e^{-E_a/RT} \text{ dan } A = p \cdot \pi \cdot d^2 \left( \frac{4kT}{\pi \cdot m} \right)^{1/2} \quad (5.8)$$

dimana p menyatakan orientasi efektif molekul yang berpeluang mengalami tumbukan.

a. Molekul tidak sejenis

$A + B \rightarrow P$  (reaksi sederhana)

$$-\frac{d(A)}{dt} = k [A][B] = k \left( \frac{N_A}{V} \right) \left( \frac{N_B}{V} \right) = k \cdot \frac{N_A \cdot N_B}{V^2}$$

dengan cara yang sama didapatkan:

$$k = \pi \cdot d^2_{AB} \left( \frac{8kT}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \frac{N_A \cdot N_B}{V^2} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.9)$$

$$A = \pi \cdot d^2_{AB} \left( \frac{8kT}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \quad (5.10)$$

Tumbukan yang cukup energetik memberikan energi pengaktifan, tetap tidak dapat menghasilkan reaksi apabila arah molekul-molekul yang bertumbukkan sedemikian rupa sehingga tidak terjadi reaksi satu sama lain. Jadi, harus

dimasukkan suatu faktor yang dikenal dengan faktor sterik ( $p$ ). Nilai dari faktor sterik cenderung untuk berada dalam daerah 1 hingga  $10^{-4}$ . Nilai yang lebih kecil dijumpai dalam reaksi-reaksi dengan pereaksi yang kompleks. Meskipun demikian, teori tumbukan tidak dapat meramalkan nilai dari faktor sterik atau energi minimum yang dibutuhkan untuk reaksi. Juga tidak dapat menerangkan mengapa reaksi tertentu adalah unimolekular dan reaksi lain termolekular, maka untuk molekul kompleks:

$$k = p \cdot A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.11)$$

$$A = p \cdot \pi \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (5.12)$$

## 2. Perbandingan dengan Eksperimen

Prosedur paling sederhana untuk tumbukan nonreaktif  $k_2$  adalah menggunakan nilai  $\sigma$  yang diperoleh untuk tumbukan nonreaktif (misalnya nilai yang diperoleh dari pengukuran viskositas) atau dari tabel radius molekul.

Tabel 17 membandingkan beberapa nilai faktor praeksponensial  $A$  hasil hitungan, dengan nilai yang diperoleh dari grafik Arrhenius antara  $\ln k$  terhadap  $1/T$ . Salah satu reaksi memperlihatkan cukup persesuaian antar teori dan eksperimen, tetapi untuk reaksi lainnya terdapat ketidakcocokan yang cukup besar. Dalam beberapa kasus, nilai eksperimen bahwa energi tumbukan bukan satu-satunya patokan untuk reaksi dan bahwa suatu segi lain, seperti orientasi relatif spesies yang bertumbukkan, memegang peranan. Selain itu, sebuah reaksi mempunyai faktor praeksponensial lebih besar dari pada teori. Ini tampaknya menunjukkan bahwa reaksi itu terjadi lebih cepat dari pada tumbukan partikel.

**Tabel 17**  
**Parameter Arrhenius untuk reaksi fase gas**

	A/(M <sup>-1</sup> detik <sup>-1</sup> )		E <sub>a</sub> /(kJ mol <sup>-1</sup> )	P
	Eksperimen	Teori		
2NOCl → 2NO + Cl	9,4 × 10 <sup>9</sup>	5,9 × 10 <sup>10</sup>	102,0	0,16
2ClO → Cl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	6,3 × 10 <sup>7</sup>	2,5 × 10 <sup>10</sup>	0,0	2,5 × 10 <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,24 × 10 <sup>6</sup>	7,3 × 10 <sup>11</sup>	180	1,7 × 10 <sup>-6</sup>
K + Br <sub>2</sub> → KBr + Br	1,0 × 10 <sup>12</sup>	2,1 × 10 <sup>11</sup>	0,0	4,8

### 3. Syarat ruang

Kita dapat menyatakan ketaksesuaian antara eksperimen dengan teori, dengan menggantikan  $\sigma$  dalam persamaan (5.6) dan (5.9) dengan penampang-lintang reaktif  $\sigma^*$ . Kadang-kadang lebih mudah menyatakan  $\sigma^*$ , dengan memperkenalkan faktor ruang P dan menuliskan :

$$\sigma^* = P\sigma \quad (5.13)$$

Maka, konstanta laju menjadi :

$$\begin{aligned} k_2 &= \sigma^* \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} \\ &= \sigma P \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Biasanya P beberapa orde besaran lebih kecil dari 1.

Contoh: Memperkirakan faktor sterik (1)

Perkirakanlah faktor ruang untuk reaksi  $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$  pada 628 K jika faktor praeksponensial :  $1,24 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{detik}^{-1}$ .

Penyelesaian: Massa tereduksi.

$$\mu = \frac{mm'}{m+m'} = 3,12 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

karena  $M = 2,016 \text{ g mol}^{-1}$  untuk  $H_2$  dan  $M' = 28,05 \text{ g mol}^{-1}$  untuk  $C_2H_4$ . Maka:

$$\left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = 2,66 \times 10^3 \text{ m detik}^{-1}$$

Dari Tabel 24.2,  $\sigma(\text{H}_2) = 0,27 \text{ nm}^2$  dan  $\sigma(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,64 \text{ nm}^2$ , memberikan tumbukan rata-rata bagian silang  $\sigma = 0,046 \text{ nm}^2$ . Oleh karena,

$$A = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A = P \times 7,37 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{detik}^{-1}$$

Karena dari eksperimen  $A = 1,24 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{detik}^{-1}$ , maka  $P = 1,7 \times 10^6$

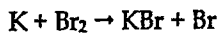
Sebagai panduan kasar, makin rumit molekul tersebut, nilai  $P$  makin kecil.

Persamaan-persamaan menunjukkan ketiga kontribusi pada konstanta laju dengan sangat jelas. Jika kita menuliskan laju sebagai:

$$k_2[A][B] = P \times Z_{AB} \times f$$

kita melihat bahwa faktor akhir ( $f$ ) merupakan patokan energi; faktor kedua ( $Z_{AB}$ ) merupakan sifat transfor, yang mengatur frekuensi pertemuan partikel; faktor pertama ( $P$ ) berurusan dengan sifat lokal reaksi, seperti tentang orientasi yang diperlukan untuk reaksi, dan perincian tentang sejauh mana orientasi itu harus berdekatan.

Contoh reaksi yang dapat kita perkirakan faktor steriknyanya adalah:



nilai  $P$  eksperimen: 4,8. Dalam reaksi ini, jarak pendekatan tempat reaksi dapat terjadi, tampaknya jauh lebih besar dari pada jarak yang diperlukan untuk pembelokan jalan partikel yang saling mendekat dalam tumbukan nonreaktif. Ada pendapat bahwa reaksi itu berlangsung dengan mekanisme tombak. Nama yang bagus ini didasarkan model reaksi yang menggambarkan bahwa atom  $\text{K}$  mendekati molekul  $\text{Br}_2$  dan ketika keduanya cukup berdekatan, sebuah elektron (tombak itu) terlempar ke molekul  $\text{Br}_2$ . Sekarang, tidak terdapat dua partikel netral, tetapi terdapat dua ion, sehingga di antara keduanya terjadi tarikan Coulomb: tarikan ini merupakan

garis tombak. Dengan pengaruhnya, ion bergerak bersama-sama (garis itu membelit), reaksi berlangsung dan keluarlah  $KBr + Br$ . Tombak itu memperluas penampang-lintang pertemuan reaktif, sehingga kita menaksir terlalu rendah laju reaksinya dengan menganggap penampang-lintang tumbukan hanyalah nilai kontak mekanis antara  $K + Br_2$ .

Contoh : Memperkirakan faktor ruang (2)

Perkirakanlah nilai  $P$  untuk mekanisme tombak, dengan menghitung jarak ketika lompatan elektron dari  $K$  ke  $Br_2$  dipermudah energinya.

Penyelesaian: Kita mulai dengan mengenali semua kontribusi pada energi antaraksi antara spesies yang bertumbukkan. Terdapat tiga kontribusi pada energi dari proses  $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$ . Yang pertama adalah energi ionisasi  $K : I$ . Kedua adalah affinitas elektron  $Br_2 : E_{ea}$ . Ketiga adalah energi antaraksi *Coulomb* antara ion, ketika ion itu sudah terbentuk : jika pemisahannya adalah  $R$ , maka energinya adalah  $-e^2/4\pi\epsilon_0 R$ . Jadi, perubahan energi neto ketika terjadi transfer pada pemisahan  $R$ .

$$E = I - E_{ea} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (5.14)$$

$I$  lebih besar daripada  $E_{ea}$  sehingga  $E$  menjadi negatif jika  $R$  berkurang hingga lebih kecil dari suatu nilai kritis  $R^*$ , yang dinyatakan dengan:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = I - E_{ea} \quad (5.15)$$

Jika partikel berada pada pemisahan ini, tombak itu melekat, sehingga kita dapat menyatakan penampang-lintang reaktif dengan:

$$\sigma^* = \pi R^{*2} \quad (5.16)$$

Nilai  $\sigma^*$  ini menunjukkan bahwa faktor ruangnya adalah:

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{R^*2}{d^2} = \left\{ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d(t - E_{ea})} \right\}^2 \quad (5.17)$$

dengan  $d = R(K) + R(\text{Br}_2)$ .  $I = 420 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{ea} = 250 \text{ kJ mol}^{-1}$ , dan  $d = 400 \text{ pm}$ , maka  $P = 12$ , yang konsisten dengan nilai eksperimen.

Contoh itu menggambarkan dua hal tentang faktor ruang. Pertama-tama faktor ruang cukup berguna, karena dalam beberapa kasus nilai numeriknya dapat diperkirakan. Kedua (yang lebih pesimis), kebanyakan reaksi jauh lebih rumit daripada  $K + \text{Br}_2$  dan tidak dapat berharap untuk memperoleh  $P$  dengan mudah. Yang kita perlukan adalah teori lebih kuat yang memungkinkan kita menghitung, bukan hanya menebak, nilai tersebut.

Di sini kedua jenis itu berbeda, jadi digunakan persamaan (5.12). Anggaplah  $\text{CH}_3$  sebagai suatu satuan massa dari 15 a.m.u. sehingga massa tereduksi adalah:

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} = \frac{15 \times 2}{(15+2)6,023 \times 10^{23}} = 0,293 \times 10^{-23} \text{ g mol}^{-1}$$

$$= 2,93 \times 10^{-27} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$A = P \left[ \frac{(8) \left( \frac{22}{7} \right) (1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) (473) \right]^{1/2} (3,0 \times 10^{-10} \text{ m})^2$$

$$= 6,74 \times 10^{-16} P \text{ m}^3 \text{ detik}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

dengan mengambil  $P = 1$ ,  $E_a = 0$

$$k = (6,74 \times 10^{-16} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ detik}^{-1}) (6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4,06 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ detik}^{-1}$$

Seperti dikatakan sebelumnya, tumbukan tersebut akan menghasilkan produk bila energi yang dipunyai oleh molekul sama dengan atau lebih besar dari energi pengaktivasi. Ini ditentukan sebagai

$$\frac{\Delta N}{N_{av}} = e^{-E_a/RT} = e \left( - \frac{80,9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8,314 \text{ K J}^{-1} \text{ mol}^{-1})(673 \text{ K})} \right)$$

$$= e^{-14,459} = 5,257 \times 10^{-7}$$



yakni fraksi molekul yang mempunyai energi cukup untuk membentuk produk sangat kecil, yakni  $5,257 \times 10^{-7}$ .

Contoh aplikasi teori tumbukan:

- a. Hitung massa praeksponensial untuk reaksi  $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  pada 628 K, jika massa gas  $\text{H}_2 = 2,016 \text{ g/mol}$ , massa gas  $\text{C}_2\text{H}_4 = 28,05 \text{ g/mol}$  dan luas penampang  $\text{H}_2$  adalah  $0,27 \text{ nm}^2$  dan  $\text{C}_2\text{H}_4 = 0,046 \text{ nm}^2$ .

Penyelesaian:

Massa tereduksi,

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

$$\mu = \left( \frac{2,016 \text{ g/mol} \cdot 28,05 \text{ g/mol}}{2,016 \text{ g/mol} + 28,05 \text{ g/mol}} \right) \times \frac{1 \text{ mol}}{6,02 \cdot 10^{23}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$$

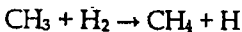
$$\mu = 3,12 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$A = \pi \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2}$$

$$A = 3,14 \cdot 1/2(0,27 \text{ nm}^2 + 0,046 \text{ nm}^2) \times 10^{-18} \text{ m}^2 \left( \frac{8 \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ kgm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \cdot 628 \text{ K}}{3,14 \times 3,12 \times 10^{-27} \text{ kg}} \right)^{1/2}$$

$$= 4,09 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ detik}^{-1}$$

- b. Hitunglah harga konstanta laju k, dan faktor pre eksponensial (A) untuk reaksi:



pada  $200^\circ\text{C}$ , jika garis tengah tumbukan adalah  $3,0 \times 10^{-10} \text{ m}$  dan dianggap energi pengaktifan adalah nol.

Penyelesaian:

$$k = p \cdot \pi \cdot d_{AB}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$A = p \cdot \pi \cdot d^2 \cdot AB \left( \frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2}$$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

$$\mu = \frac{15 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \times 2 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{15 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 2 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 2,929 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$A = p \cdot 3,14 \cdot (3,0 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \left( \frac{8 \times 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{3,14 \times 2,929 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \right)^{1/2}$$

$$= p \cdot 6,74 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ detik}^{-1}$$

Dengan menganggap  $p=1$ ,  $E_a = 0$ , maka :

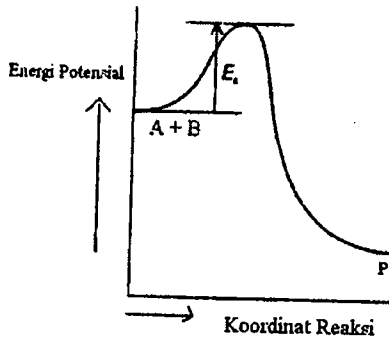
$$k = 6,74 \times 10^{-13} \text{ dm}^3 \text{ detik}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 4,06 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ detik}^{-1}$$

### C. Teori Kompleks Teraktivasi (ACT) atau Teori Keadaan Transisi

Dalam membahas konstanta laju, digunakan konsep termodinamika statistik. Pendekatan teori kompleks teraktivasi (ACT), mempunyai keuntungan yaitu : kuantitas yang bersangkutan dalam faktor ruang, muncul secara otomatis, sehingga  $p$  perlu ditempatkan pada persamaan secara "ad hoc". Teori kompleks teraktivasi merupakan suatu usaha untuk menunjukkan hal utama yang menentukan ukuran konstanta laju, berkenaan dengan model kejadian yang berlangsung selama reaksi.

#### 1. Koordinat Reaksi Dan Keadaan Transisi

Ciri-ciri umum tentang perubahan energi potensial reaktan A dan B selama berlangsungnya reaksi binolekul sederhana, seperti pada gambar 35. Sumbu horizontal diagram mempresentasikan jalannya peristiwa reaksi individual (tumbukan binolekul dalam reaksi fase gas), dan disebut koordinat reaksi.



Gambar 35  
 Diagram Profil Energi Reaksi  $A + B \leftrightarrow X \rightarrow P$

Pada awalnya hanya terdapat reaktan A dan B. Saat reaksi dimulai, A dan B bersentuhan, terdistorsi dan mulai mempertukarkan atau membuang atom. Energi potensial naik sampai suatu maksimum dan kumpulan atom yang sesuai dengan daerah di dekat maksimum itu, disebut kompleks teraktifkan. Kemudian energi potensial turun saat atom-atom itu tersusun ulang dalam kumpulannya, dan mencapai nilai yang merupakan sifat khas produk. Klimaks reaksi adalah pada puncak energi potensialnya. Kedua molkel reaktan mencapai suatu derajat kedekatan dan distorsi sedemikian rupa, sehingga sedikit distorsi lebih lanjut akan membawa molekul ke arah produk. Konfigurasi kritis ini disebut keadaan transisi reaksi. Walaupun beberapa molekul yang memasuki keadaan transisi dapat kembali menjadi reaktan, tetapi jika molekul itu melewati konfigurasi ini, maka tak dapat dihindarkan bahwa dari pertemuan itu akan dihasilkan produk.

Sebagai contoh, perhatikan pendekatan atom H pada molekul  $F_2$ . Untuk menyederhanakan, kita membayangkan bahwa pendekatan ini terjadi sepanjang arah ikatan F-F. Pada jarak jauh, energi potensial merupakan jumlah energi potensial H dan  $F_2$ . Ketika H dan  $F_2$  sangat berdekatan sehingga orbitalnya mudah bertumpang tindih, maka ikatan F-F mulai terulur dan membentuk

ikatan antara H dan F terdekati. Atom H mendekati, ikatan F-F memanjang, ikatan H-F memendek dan menguat, dan atom memasuki jarak lokasi yang merupakan sifat khas kompleks teraktifkan. Pada tahap kompleks teraktifkan mempunyai energi potensial maksimum dan berhenti pada keadaan transisi. Kompresi sangat kecil dari ikatan H-F dan penguluran F-F membawa kompleks itu melewati keadaan transisi. Jarak lebih lanjut sepanjang koordinat reaksi mempresentasikan tahap ketika ikatan H-F terbentuk lebih sempurna dari ikatan F-F terputus. Oleh karena itu, gerakan sepanjang koordinat reaksi dari kiri ke kanan mempresentasikan perjalanan dari H dan F<sub>2</sub> melewati rintangan potensial ini, bergantung pada energi kinetik yang dimiliki molekul pada awalnya, karena molekul itu harus mampu mendaki halangan itu dan mencapai keadaan transisi.

Dalam reaksi sebenarnya, atom H mendekati molekul F dari segala sudut dan spesifikasi koordinat reaksi merupakan masalah yang pelik. Oleh karena itu, kita memandang koordinat itu hanya indikasi distorsi dalam molekul reaktan, saat kompleks teraktifkan terbentuk, keadaan transisi kritis dicapai dan molekul produk dihasilkan. Pada keadaan transisi, gerakan sepanjang koordinat reaksi bersangkutan dengan suatu gerakan kolektif rumit seperti vibrasi dari semua atom dalam kompleks.

## 2. Persamaan Eyring

Teori kompleks teraktifkan, menggambarkan reaksi antara A dan B berlangsung melalui pembentukan kompleks teraktifkan C<sup>‡</sup> yang terpecah dengan pengurangan unimolekul menjadi produk P dengan konstanta laju k<sup>‡</sup>:



Konsentrasi kompleks teraktifkan mungkin sebanding dengan konsentrasi reaktan dan ditunjukkan secara eksplisit bahwa

$$[C^{\ddagger}] = K^{\ddagger} [A] [B] \Rightarrow k^{\ddagger} = \frac{[C^{\ddagger}]}{[A][B]} \Rightarrow k^{\ddagger} = \frac{kT/h}{p^0} \frac{[A]}{[A][B]}$$

$$\Rightarrow k^{\ddagger} = \frac{kT}{h} \frac{1}{p^0} \frac{1}{[B]}$$

Dengan  $K^\ddagger$  merupakan tetapan kesebandingan (dengan dimensi 1/konsentrasi). Dengan demikian maka:

$$v = k_2 [A] [B] \quad k_2 = k^\ddagger K^\ddagger \quad (5.19)$$

Dan tugas kita menghitung konstanta laju unimolekul  $k^\ddagger$  dan tetapan kesebandingan  $K^\ddagger$ .

### 3. Laju Pengurangan Kompleks Teraktifkan

Patokan agar kompleks teraktifkan berubah menjadi produk adalah kompleks melewati keadaan transisi. Jika gerakan seperti vibrasinya sepanjang koordinat reaksi yang terjadi dengan frekuensi  $\nu$ , maka frekuensi kumpulan atom membentuk kompleks yang mendekati keadaan transisi. Misalnya, efek sentrifugal dari rotasi dapat menjadi kontribusi yang berperan pada pemecahan senyawa kompleks itu, dan dalam beberapa kasus kompleks dapat berotasi terlalu lambat atau berotasi di sekitar sumbu yang salah. Oleh karena itu, andaikan bahwa laju perjalanan kompleks melewati keadaan transisi, sebanding dengan frekuensi vibrasi sepanjang koordint reaksi, sehingga;

$$k^\ddagger = K\nu \quad (5.20)$$

Dengan  $k$  merupakan koefisien transisi. Dalam banyak kasus  $K \approx 1$ .

### 4. Konsentrasi Kompleks Teraktifkan

Prosedur yang paling sederhana untuk memperkirakan konsentrasi kompleks teraktifkan adalah mengasumsikan terdapatnya prakeseimbangan antara reaktan dan kompleks, sehingga;

$$A + B \rightleftharpoons C^\ddagger \quad K_p = \frac{(P_C/P^\circ)}{(P_A/P^\circ)(P_B/P^\circ)} = \frac{P_C P^\circ}{P_A P_B} \quad (5.21)$$

Kita dapat menyatakan tekanan parsial  $p_1$  dalam konsentrasi, dengan menggunakan  $p_1 = RT(j)$ , yang menghasilkan:

$$(C^\ddagger) = \frac{RTK_p}{p^\circ} [A][B] \quad (5.22)$$

Sehingga;

$$K^\ddagger = \frac{RT}{p^\circ} \times K_p \quad (5.23)$$

Sekarang tugas kita menghitung konstanta keseimbangan  $K_p$ .

Dalam subbab sebelumnya dapat dilihat cara menghitung konstanta keseimbangan dari data struktur. Kita dapat menggunakan persamaan tersebut secara langsung, yang menghasilkan:

$$K_p = \frac{N_A q_1^\ddagger e^{-\Delta E_0/RT}}{q_A^\ddagger q_B^\ddagger} \quad (5.24)$$

Dengan  $\Delta E_0$  merupakan pemisahan energi (inolar) antara titik nol  $C^\ddagger$  dengan  $A + B$ :

$$\Delta E_0 = E_0(C^\ddagger) - E_0(B) \quad (5.25)$$

Dan  $q_1^\ddagger$  merupakan fungsi partisi molar standar seperti didefinisikan sebelumnya. Dalam tahap akhir perhitungan ini, kita memusatkan perhatian pada fungsi partisi kompleks teraktifkan. Asumsikan vibrasi  $C^\ddagger$  menyebabkan kompleks melewati keadaan transisi. Fungsi partisi untuk vibrasi ini adalah:

$$q = \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} \quad (5.26)$$

Dengan  $v$  merupakan frekuensinya (frekuensi yang sama menentukan  $k^\ddagger$ ). frekuensi ini jauh lebih rendah daripada frekuensi vibrasi molekul biasa, karena osilasi berkaitan dengan terpecahnya kompleks. Oleh karena itu, karena  $hw/kT \ll 1$ , maka eksponensial itu dapat dijabarkan, dan fungsi partisinya disederhakan menjadi;

$$q = \frac{1}{1 - (1 - \frac{hv}{kT} + \dots)} = \frac{kT}{hv} \quad (5.27)$$

Jadi, kita dapat menuliskan:

$$q_c = \frac{kT}{hv} \times \bar{q}_c \quad (5.28)$$

Dengan  $\bar{q}$  menyatakan fungsi partisi untuk semua vibrasi yang lain dalam kompleks itu. Maka, koefisien  $K^\ddagger$  adalah:

$$K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu} x \bar{K} \quad (5.29)$$

Dengan

$$\bar{K} = \frac{RT}{p^0} x \bar{K}_p \quad (5.30)$$

$$\bar{K}_p = \frac{N_A q_C^0}{q_A^0 q_B^0} e^{-\Delta E_{A,0}/RT} \quad (5.31)$$

Dengan  $\bar{K}_p$  merupakan sejenis konstanta kesetimbangan, tetapi dengan membuang satu cara vibrasi C $^\ddagger$ .

### 5. Konstanta Laju

Sekarang kita dapat menggabungkan semua bagian perhitungan menjadi:

$$K_2 = k^\ddagger K^\ddagger = k\nu \frac{kT}{h\nu} x \bar{K} \quad (5.32)$$

Kemudian, karena frekuensi  $\nu$  yang tidak diketahui saling menghilangkan, maka diperoleh persamaan *Eyring*;

$$k_2 = k \frac{kT}{h} x \bar{K} \quad (5.33)$$

Karena  $\bar{K}$  dinyatakan dengan persamaan 14 dalam fungsi partisi A, B dan C $^\ddagger$ , pada dasarnya sekarang kita mempunyai ungkapan eksplisit untuk menghitung konstanta laju orde kedua untuk reaksi bimolekul, berkenaan dengan parameter molekul untuk reaktan dan kompleks teraktifkan.

Fungsi partisi untuk reaktan biasanya dapat dihitung secara langsung, dengan menggunakan informasi spektroskopik tentang tingkat energinya, atau dengan ungkapan pendekatan yang dipaparkan dalam Tabel 5.2. Kesukaran persamaan *eyring* terletak pada perhitungan fungsi partisi kompleks teraktifkan, karena biasanya C $^\ddagger$  tidak dapat ditentukan secara spektroskopik. Biasanya kita terpaksa membuat asumsi mengenai ukuran, bentuk dan strukturnya. Kita akan menggambarkan hal-hal yang berkaitan dengannya, pada dua kasus sederhana.

Kelemahan utama dalam teori tumbukan adalah bahwa usaha untuk menghubungkan faktor sterik  $P$  dengan struktur molekul dan sifat-sifat reaktan tidak berhasil dilakukan. Selain itu usaha untuk menduga nilai energi aktivasi tidak berhasil dilakukan. Sebagian besar masalah-masalah tersebut berhasil dipecahkan dengan menggunakan teori absolut. Teori ini dapat menduga nilai konstanta laju reaksi secara tepat, selain itu juga memungkinkan kita untuk menghubungkan faktor sterik  $P$  dengan entropi.

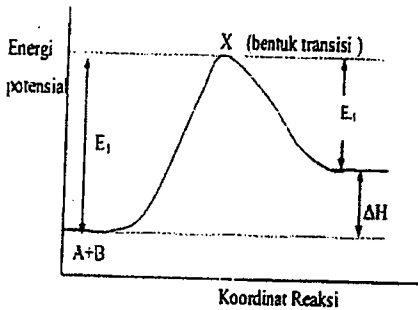
Teori keadaan transisi atau teori kompleks teraktivasi dikemukakan oleh *Henry Eyring* (1935). Teori ini disebut juga dengan teori laju absolut, karena dengan teori ini memungkinkan didapatkannya nilai absolut atau pasti dari konstanta laju. Menurut teori keadaan transisi, tumbukan antara molekul-molekul reaktan tidak nyata mengakibatkan terjadinya suatu reaksi. Karena selama tumbukan, molekul reaktan membentuk keadaan transisi atau kompleks teraktivasi terlebih dahulu, kemudian baru mengalami dekomposisi membentuk produk.

Suatu teori dapat digunakan pada suatu sistem, bila sistem tersebut memenuhi anggapan dasar yang diambil pada waktu teori tersebut dirumuskan. Anggapan paling mendasar dari teori ini adalah bahwa dalam suatu reaksi sebelum pereaksi berubah menjadi produk pereaksi akan melalui tahap suatu keadaan transisi dimana keadaan transisi ini bukan merupakan hasil antara. Keadaan transisi ini dicapai setelah pereaksi memiliki sejumlah energi tertentu yang disebut energi aktivasi. Pada keadaan transisi, pereaksi akan berada sebagai kompleks teraktivasi, yang kemudian akan berubah menjadi produk hanya tergantung pada dapat tidaknya pereaksi mencapai keadaan transisi. Jadi dapat dikatakan bahwa keadaan transisi tergantung pada keberhasilan pereaksi melampaui energi penghalang reaksi yang besarnya sama dengan besar energi aktivasi.

Secara skematis perubahan energi potensial suatu pereaksi hingga menjadi produk dapat digambarkan seperti gambar di bawah. Sumbu horisontal mempresentasikan jalannya peristiwa tumbukan bimolekul dalam reaksi fase gas, yang disebut sebagai

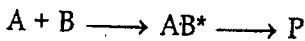


koordinat reaksi. Pada awalnya hanya terdapat pereaksi A dan B, saat dimulai A dan B saling mendekat dan akhirnya bersentuhan, maka energi potensial naik sampai maksimum, kumpulan atom yang berada pada daerah maksimum (X) disebut sebagai kompleks teraktifan. Kemudian energi potensial akan menurun pada saat atom tersusun ulang, yaitu membentuk produk. Pada saat pereaksi A dan B dalam keadaan yang sangat dekat disebut sebagai keadaan transisi. Energi pengaktifan  $E_1$  merupakan energi perubahan  $A + B \rightarrow$  produk, sedangkan  $E_1$  merupakan energi pengaktifan untuk reaksi sebaliknya. Selisih energi antara  $E_1$  dan  $E_1$  merupakan entalpi reaksi antara A dan B menjadi produk.



Gambar 36  
Diagram Profil Energi Reaksi  $A + B \leftrightarrow X \rightarrow P$

- Menurut teori ini laju reaksi (konstanta laju) dihitung berdasarkan:
- Sebelum reaktan berubah menjadi produk, reaktan diubah menjadi suatu kompleks teraktivasi.
  - Ada suatu kesetimbangan antara kompleks teraktivasi dengan reaktan.



Berdasarkan teori ACT ini, laju reaksi adalah:  
Hasil kali dari frekuensi penguraian untuk kompleks teraktifan.

$$-\frac{d(A)}{dt} = V_t \cdot [AB]^* \quad (5.34)$$

$V_t$  = kebolehhadiah  $AB^*$  pecah menjadi P.

Karena diandaikan kompleks berada dalam keadaan setimbang:

$$K^* = \frac{[AB]^*}{[A][B]} \text{ sehingga } [AB]^* = K^*[A][B] \quad (5.35)$$

$$\text{maka: } -\frac{d(A)}{dt} = V_t \cdot K^*[A][B] \quad (5.36)$$

Tetapan kesetimbangan  $K^*$  dapat dinyatakan dalam fungsi partisi dari A, B dan  $AB^*$  serta dalam perbedaan energi antara kompleks teraktifan dan pereaksi.

$$K^* = \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_a/RT} \quad (5.37)$$

$$\text{menurut Eyring: } V_t = \frac{k_B \cdot T}{h} \quad (5.38)$$

maka persamaan (5.36) menjadi:

$$r = -\frac{d(A)}{dt} = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_a/RT} [A][B] \quad (5.39)$$

$k_B$  = konstanta Boltzmann

$Q_{AB}^*$  = fungsi partisi persatuan volume yang kehilangan 1 faktor vibrasi

$h$  = konstanta Planck

$T$  = suhu absolut

Fungsi partisi,  $Q$  ditentukan sebagai:

$$Q = Q_{\text{translasi}} \cdot Q_{\text{rotasi}} \cdot Q_{\text{vibrasi}} \cdot Q_{\text{elektronik}}$$

$$Q = Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \cdot Q_e \quad (5.40)$$

Untuk molekul-molekul dengan tingkat energi rendah hanya ada:

$Q = Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \longrightarrow$  hasil kali fungsi partisi untuk berbagai derajat kebebasan.

Setiap molekul mempunyai  $3N$  derajat kebebasan, dimana  $N$  = jumlah inti suatu molekul. Dan derajat kebebasan menunjukkan jumlah koordinat yang diperlukan untuk menjelaskan setiap gerak (translasi, rotasi, dan vibrasi).

Molekul bertranslasi dengan 3 koordinat, bervibrasi  $3N-5$  untuk linear dan  $3N-6$  untuk non linear, dan berotasi  $3N-(translasi + vibrasi)$ , biasanya 2 koordinat untuk linear dan 3 untuk non linear.

Contoh:

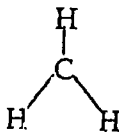
a. Linear ( $CO_2$ )

$O=C=O$ , mempunyai derajat kebebasan:  $3N = 3 \times 3 = 9$ , terdiri dari:

- 1) Derajat kebebasan translasi = 3
- 2) Derajat kebebasan vibrasi =  $3N-5 = 9-5 = 4$
- 3) Derajat kebebasan rotasi =  $9 - (3+4) = 2$

$$\begin{aligned} \downarrow \\ f_t &= 3 \\ f_v &= 3N - 5 \\ &= 9 - 5 \\ &= 4 \end{aligned}$$

b. Non linear ( $CH_3$ )



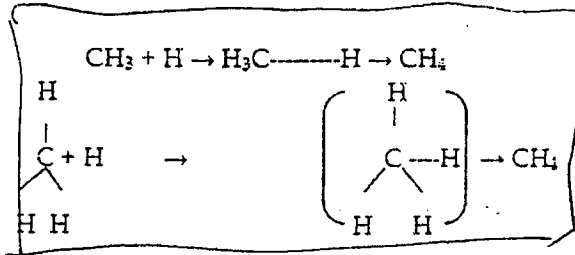
$$\begin{aligned} f_r &= 3N - (f_t + f_v) \\ &= 9 - (3 + 4) \\ &= 2 \end{aligned}$$

Derajat kebebasan:  $3N = 3 \times 4 = 12$ , terdiri dari:

- a. Derajat kebebasan translasi = 3
- b. Derajat kebebasan vibrasi =  $3N-6 = 12-6 = 6$
- c. Derajat kebebasan rotasi =  $12 - (3+6) = 3$

$$\begin{aligned} CH_4 & \begin{cases} f_t = 3 \\ f_v = 9 \end{cases} \\ 3N = 3 \cdot 5 = 15 & \begin{cases} f_r = 3 \\ f_r = 3N - 6 \\ = 15 - 6 = 9 \\ f_r = 15 - (3 + 9) \\ = 3 \end{cases} \end{aligned}$$

Contoh reaksi:



$Q_{\text{CH}_3} = 3N = 3 \times 4 = 12$ , terdiri dari 3 derajat kebebasan translasi,  $3N - 6 = 12 - 6 = 6$  derajat kebebasan vibrasi dan  $3N - (3 + 6) = 12 - 9 = 3$  derajat kebebasan rotasi.

$Q_{\text{H}} = 3 \cdot 1 = 3$ , hanya memiliki 3 derajat kebebasan translasi.

$Q_{\text{CH}_3 \cdots \text{H}} = (3 \times 4) + (3 \times 1) = 15$ , terdiri dari:

- 3 derajat kebebasan translasi
- $(3N - 6) - 1 = (15 - 6) - 1 = 8$  derajat kebebasan vibrasi
- $3N - (3 + 3N - 6) = 15 - (3 + 9) = 3$  derajat kebebasan rotasi.

Fungsi partisi untuk kompleks teraktifan adalah hasil kali fungsi partisi untuk berbagai derajat kebebasan.

$$Q_{AB}^* = \frac{k_B \cdot T}{h} Q_{AB}^* \quad (5.41)$$

Substitusi persamaan (5.39), (5.41) ke persamaan (5.36), memberikan:

$$r = \frac{d(A)}{dt} = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_a/RT} [A][B] \quad (5.42)$$

$$E^* = N_A \cdot \Delta E^0$$

Karena tetapan laju  $k$ , didefinisikan sebagai:

$$-\frac{d(A)}{dt} = k[A][B] \quad (5.43)$$

Persamaan (5.43) = (5.42), maka didapat:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B} e^{-E_a/RT} \quad (5.44)$$

dari persamaan Arrhenius  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ , maka faktor preeksponensial (faktor Arrhenius) diperoleh:

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B} \quad (5.45)$$

Dalam versi yang lebih sederhana untuk masing-masing fungsi partisi digunakan fungsi partisi kata-kata dalam 1 derajat kebebasan, yaitu:

- $f_t$  = fungsi partisipasi kata-kata translasi dalam 1 derajat kebebasan
- $f_r$  = fungsi partisipasi kata-kata rotasi dalam 1 derajat kebebasan
- $f_v$  = fungsi partisipasi kata-kata vibrasi dalam 1 derajat kebebasan

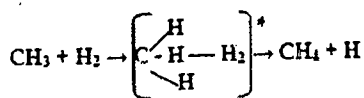
Harga setiap fungsi partisi untuk setiap derajat kebebasan diberikan pada Tabel 18.

**Tabel 18**  
**Harga Fungsi Partisi untuk Setiap Derajat Kebebasan**

Simbol	Tingkat besaran harga	Ketergantungan suhu
$f_t$	$10^8 - 10^9$	$T^{1/2}$
$f_r$	$10^1 - 10^2$	$T^{1/2}$
$f_v$	$10^0 - 10^1$	$T^0 - T^1$

Jika reaksi tidak tergantung pada suhu (suhu tetap), maka diambil data yang sebelah kiri. Tetapi jika reaksi tergantung pada suhu, maka yang diambil data yang sebelah kanan.

Contoh:



Dalam keadaan transisi/kompleks teraktifan molekul berbentuk nonlinier, tentukan harga faktor Arrhenius, A jika reaksi berlangsung pada 200°C.

$$\text{Penyelesaian: } A = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B}$$

Fungsi partisi dalam kompleks teraktifan: non linier, 3N-6-1 (vibrasi)

Akan diperoleh masing-masing derajat kebebasan:

3 Translasi ( $f_t$ )<sup>3</sup>, 11 vibrasi ( $f_v$ )<sup>11</sup> dan 3 rotasi ( $f_r$ )<sup>3</sup>

Fungsi partisi dari reaktan: CH<sub>3</sub> non linier → 3 translasi, 6 vibrasi dan 3 rotasi; H<sub>2</sub> linier (3N-5) → 3 translasi, 1 vibrasi dan 2 rotasi

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B} = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{f_t^3 f_v^{11} f_r^3}{f_t^6 f_v^7 f_r^5} = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{f_v^4}{f_t^3 f_r^2}$$

Dengan memasukkan harga pada tabel, maka A dapat ditentukan.

a. Jika reaksi tidak tergantung suhu:

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{f_v^4}{f_t^3 f_r^2} = \frac{1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} \frac{(10^0)^4}{(10^3 \cdot (10^2))^2}$$

$$= 9,85 \cdot 10^{12} \text{ detik}^{-1} \times 10^{-27} = 9,85 \cdot 10^{-15} \text{ detik}^{-1}$$

Bila dibandingkan dengan teori tumbukan yang menganggap tumbukan antarmolekul berbentuk bola dengan arti kata tidak memperhitungkan faktor sterik/faktor ruang P, maka:

$$P = \frac{A_{\text{teorikeadaantransisi}}}{A_{\text{Teoritumbukan}}} = \frac{9,85 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}}{6,74 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}} = 6,18 \text{ m}^{-3}$$

b. Reaksi tergantung suhu:

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{f v^4}{f^3 f r^2} = \frac{k_B \cdot T}{h} \frac{(T^1)^4}{(T^{1/2})^3 (T^{1/2})^2} = \frac{k_B \cdot T^{5/2}}{h}$$

A ~ T<sup>5/2</sup> Ini menunjukkan A tergantung temperatur.  $A = \frac{k_B \cdot T^{5/2}}{h}$

#### D. Soal-soal latihan

- Hitung laju reaksi, faktor frekuensi, dan konstanta laju pada 700K dan 1 atm ( $1,02325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ ) untuk penguraian hidrogen iodida jika garis tengah kolisinya dianggap sampai 0,35 nm. Energi pengaktivasi ialah 184 kJ mol<sup>-1</sup>.
- Energi pengaktivasi untuk suatu reaksi bimolecular  $A + B_2 \rightarrow AB + B$  adalah 20,90 kJ mol<sup>-1</sup>. Berapakah temperature dimana 0,15%, 0,25% dan 0,40% kolisi bola-bola keras antara molekul-molekul reaktan terjadi dengan energi kinetik yang relative cukup sepanjang garis pusat?
- Hitunglah konstanta laju untuk reaksi berikut pada 300 K dan 1 atm ( $1,103 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ ) untuk reaksi-reaksi berikut:
  - $\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$
  - $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$
  - $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$

Garis tengah bulatan keras untuk reaktan di atas adalah: ClO (0,18 nm), NO<sub>2</sub> (0,19 nm), NO (0,14 nm) dan Cl<sub>2</sub> (0,24 nm), sedangkan energipengaktivasi untuk reaksi-reaksi di atas adalah 10,45 kJ mol<sup>-1</sup>, 111,19 kJ mol<sup>-1</sup> dan 84,86 kJ mol<sup>-1</sup>.

- Tecri laju absolut menghubungkan ketergantungan dari faktor frekuensi terhadap temperature ( $A \propto T^n$ ). Hitung harga eksponen 'n' untuk reaksi berikut:

Reaktan	Reaktan	Kompleks Teraktivasi
A	+ B	AB
a. atom	+ atom	→ linear
b. atom	+ molekul linear	→ linear
c. atom	+ molekul non linear	→ nonlinear
d. molekul linear	+ molekul linear	→ nonlinear

- 3) 5
5. Jika dianggap bahwa harga fungsi partisi translasi, rotasi, dan vibrasi untuk sistem-sistem yang berbeda adalah sama, hitung harga faktor pra-eksponensial untuk masing-masing reaksi pada soal no 4 di atas, jika harga  $kT/h = 10^{13} \text{ detik}^{-1}$ . Hitung faktor ruang ( $P$ ) jika teori kolisi memberikan harga untuk A sebagai  $10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ detik}^{-1}$ . Jika diketahui  $q_{\text{trans}} \approx 10^8$ ,  $q_{\text{rot}} \approx 10$ , dan  $q_{\text{vib}} \approx 1$ .
6. Teori Arrhenius menganggap bahwa faktor frekuensi adalah konstan, tidak tergantung pada temperatur, sedangkan teori kolisi meramalkan ketergantungan faktor frekuensi terhadap temperatur. Buktikan bahwa untuk reaksi tipikal, bagian eksponensial melampaui berat perubahan yang diamati dalam A karena diabaikannya temperature tersebut. Garis tengah kolisi  $\sigma = 0.4 \text{ nm}$ .  $M = 150 \text{ g mol}^{-1}$  dan  $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Perhatikanlah kisaran temperature  $200^\circ\text{C}$  sampai  $400^\circ\text{C}$ .



## BAB VI FOTOKIMIA

### A. Pendahuluan

Fotokimia adalah ilmu yang mempelajari tentang reaksi-reaksi kimia yang diinduksi oleh sinar secara langsung maupun tidak langsung. Dalam reaksi fotokimia  $E_a$  diperoleh melalui penyerapan foton cahaya, sedangkan reaksi kimia biasa memperoleh  $E_a$  dari tumbukan antarmolekul secara acak dan berurutan. Bab ini membahas tentang reaksi fotokimia, hukum fotokimia, proses fotokimia, fluoresensi dan fosforisensi, proses antarmolekuler, reaksi kimia dan hasil kuantum, luminesensi kimia dan luminesensi termal serta fotosintesa. Setelah mempelajari bab ini diharapkan mahasiswa dapat menjelaskan konsep-konsep berikut ini.

1. Reaksi fotokimia serta dapat membedakannya dengan reaksi kimia biasa.
2. Hukum-hukum fotokimia dan menerapkannya dalam proses reaksi fotokimia.
3. Proses intra molekuler yang terjadi akibat molekul menyerap sejumlah foton.
4. Proses fluoresensi dan fosforisensi dalam reaksi fotokimia.
5. Terjadinya proses antarmolekuler.
6. Terjadinya reaksi kimia antarmolekul tereksitasi dengan pereaksi dan menghitung hasil kuantumnya.
7. Beberapa proses fotokimia yang terjadi seperti adanya proses lumirisensi kimia, lumirisensi termal dan proses fotosintesa.

## B. Pengertian Fotokimia

Studi fotokimia mencakup seluruh fenomena yang berkaitan dengan absorpsi dan emisi radiasi oleh sistem kimia. Termasuk fenomena yang sebagian besar spektroskopik, seperti *fluorescence* dan *phosphorescence*; reaksi kimia *luminescent*, seperti nyala api dan pancaran cahaya seekor kunang-kunang; dan reaksi fototerstimulasi, seperti fotografik, fotosintetik, dan berbagai macam reaksi fotolitik.

Pengaruh cahaya terhadap sistem kimia mungkin saja kecil atau justru besar. Jika kuantitas cahaya tidak memiliki cukup energi untuk menghasilkan efek yang besar seperti disosiasi molekul, maka energi tersebut didegradasi menjadi energi termal. Efek ini didefinisikan sebagai efek kecil dalam artian fotokimia, selama hasil yang sama diperoleh melalui kenaikan temperature dengan berbagai tujuan.

Efek yang dihasilkan oleh cahaya, apakah itu kecil atau besar, dapat dihasilkan dari penyerapan cahaya oleh suatu sistem tertentu. Fakta ini, yang sekarang lebih jelas terlihat, pertama kali disadari di awal abad ke-19 oleh Grotthuss dan Draper, yang sekarang disebut hukum Grotthuss dan Draper.

## C. The Stark - Hukum Einstein Mengenai Ekuivalensi Fotokimia

*The Stark*-Hukum Einstein mengenai ekuivalensi fotokimia dalam maknanya menyederhanakan pernyataan mekanika kuantum dari hukum Grotthuss-Draper. *The Stark*-Hukum Einstein (1905) adalah contoh lain penyebab kejatuhan fisika klasik. Hukum ini menyatakan bahwa masing-masing molekul yang terlibat dalam reaksi fotokimia menyerap satu kuantum cahaya yang kemudian memulai reaksi; artinya satu molekul menyerap keseluruhan kuantum; energi dari sorotan cahaya ini tidak menyebar secara kontinyu melewati sejumlah molekul.

Jika kita menentukan peristiwa utama reaksi fotokimia sebagai absorpsi kuantum, maka efisiensi kuantum tersebut, oleh

Stark-hukum Einstein, sama secara keseluruhan. Untuk tiap-tiap kuantum yang terabsorpsi, satu peristiwa utama berlangsung. Jika suatu zat X terlibat dalam reaksi fotokimia, efisiensi kuantum atau perolehan kuantum untuk pembentukan (atau dekomposisi) zat X adalah  $\phi_x$ , didefinisikan oleh persamaan:

$$\phi_x = \frac{\text{jumlah h molekul } x \text{ yang terbentuk (terdekomposisi)}}{\text{jumlah h kuantum yang teradsorpsi}} \quad (6.1)$$

Lebih mudah lagi, jika kita mengukur laju pembentukan X dalam molekul per detik,  $\frac{dN_x}{dt}$ , maka perolehan kuantumnya adalah:

$$\phi_x = \frac{dN_x/dt}{\text{jumlah h kuantum yang teradsorpsi / dt}} \quad (6.2)$$

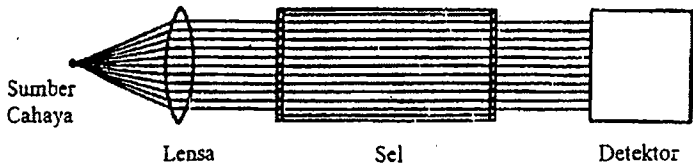
Jumlah kuantum yang terabsorpsi per detik adalah intensitas yang terabsorpsi, sehingga:

$$\phi_x = \frac{dN_x/dt}{I_a} \quad (6.3)$$

Untuk menentukan perolehan kuantum reaksi, perlu dilakukan pengukuran terhadap laju reaksi dan jumlah radiasi yang terabsorpsi. Laju reaksi diukur dengan satu cara yang mudah. Gambar 37 memperlihatkan suatu susunan tertentu untuk mengukur intensitas yang terabsorpsi. Sistem yang bereaksi dikungkung di dalam sel. Intensitas cahaya yang ditransmisikan (diteruskan) diukur pada saat sel reaksi kosong dan pada saat sel reaksi berisi campuran reaktan. Detektor bisa berupa *thermopile*, yang terdiri dari satu set jembatan dari logam-logam tak sejenis yang dibalut dengan kertas logam yang dihitamkan. Seluruh radiasi terabsorpsi pada logam yang dihitamkan dan energi radiasi diubah menjadi kenaikan suhu; kenaikan suhu diubah menjadi beda potensial oleh *thermopile*.

Alat ini harus dikalibrasi dengan suatu sumber cahaya standar. Alat ini memiliki keuntungan yaitu dapat digunakan untuk cahaya pada berbagai frekuensi. Sel fotoelektrik adalah detektor yang disukai, tetapi responnya beragam untuk berbagai frekuensi,

oleh karena itu harus dikalibrasi terlebih dahulu untuk masing-masing frekuensi.



Gambar 37

Diagram Skematik Peralatan Untuk Pengukuran Intensitas Cahaya

Suatu aktinometer kimia bisa digunakan sebagai detektor. Aktinometer kimia memanfaatkan suatu reaksi kimia yang perilaku fotokimianya telah diinvestigasi secara akurat. Contohnya, senyawa  $K_3Fe(C_2O_4)_3$ , yang larut dalam larutan asam sulfat terdekomposisi ketika diiradiasi;  $C_2O_4^{2-}$  teroksidasi menjadi  $CO_2$  dan  $Fe^{3+}$  tereduksi menjadi  $Fe^{2+}$ . Untuk panjang gelombang antara 509 nm dan 254 nm perolehan kuantum terbentuknya  $Fe^{2+}$  diketahui sebagai fungsi panjang gelombang, bervariasi antara 0,86 dan 1,25.  $Fe^{2+}$  yang terbentuk dapat ditentukan secara akurat dengan menambahkan 1,10-fenantrolin, yang membentuk kompleks dengan  $Fe^{2+}$ . Absorbansi kompleks diukur secara colorimetri. Dua pengukuran dibuat, satu dengan sel kosong dan satu lagi dengan campuran reaktif di dalam sel. Pengukuran pertama menghasilkan intensitas mula-mula,  $I_0$ ; pengukuran kedua menghasilkan intensitas yang diteruskan,  $I$ . Selisihnya,  $I_0 - I = I_a$ , adalah intensitas yang terabsorpsi.

## D. Proses Fotofisika; *Fluorescence* dan *Phosphorescence*

Kebanyakan apa yang disebut fotokimia faktanya berkaitan dengan fenomena *fluorescence* dan *phosphorescence* dalam sistem yang tidak mengalami perubahan kimia apapun. Pertama, kita akan mendeskripsikan fenomena fotofisika ini dan kemudian membahas

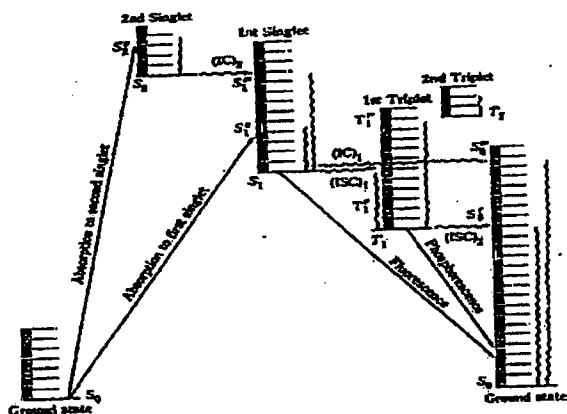
proses fotokimia. Apabila semua elektron berpasang-pasangan dalam keadaan dasar pada kebanyakan molekul, hasil dari penyerapan kuantum yang berasal dari radiasi adalah untuk memisahkan pasangan elektron dan menghasilkan suatu keadaan elektronik tereksitasi yang bisa berupa suatu singlet atau triplet. Tingkat energi molekul kemudian terbagi, sangat mirip tingkat energi atom alkali tanah, menjadi suatu sistem tingkat singlet dan tingkat triplet. Terpikir kemudian bahwa sekurang-kurangnya beberapa keadaan tereksitasi ini merupakan keadaan loncatan yang akan memiliki tingkat vibrasi dan rotasi. Suatu susunan tertentu tingkat molekuler ditunjukkan secara skematik dalam diagram Jablonski (Gambar 38). Sumbu vertikal merupakan ukuran energi sistem; sumbu horizontal dibuat pada gambar semata-mata guna kenyamanan.

Tingkat elektronik singlet dan triplet diberi simbol S dan T, masing-masingnya. Subskrip menyatakan orde kenaikan energi; superskrip  $v$  menyatakan sebuah molekul memiliki energi vibrasi berlebih; ketiadaan superskrip mengindikasikan energi vibrasi molekul dalam keadaan kesetimbangan termal; superskrip nol menandakan molekul berada pada tingkat vibrasi paling rendah. Demi kenyamanan, tingkat vibrasional dan rotasional digambar dalam jarak yang sama.

Jika sistem mula-mula berada dalam keadaan dasar,  $S_0$ , sistem yang dapat menyerap kuantum adalah sistem yang mencapai suatu tingkat dalam salah satu keadaan singlet,  $S_1$  atau  $S_2$  pada diagram. (Transisi radiatif ditandai oleh garis tebal, transisi nonradiatif oleh garis bergelombang). Karena ketentuan Franck-Condon, molekul akan berkemungkinan besar dalam keadaan vibrasi tereksitasi,  $S_1^v$  atau  $S_2^v$ . Mari kita asumsikan molekul dalam keadaan  $S_2^v$  dan memeriksa berbagai kemungkinan.

Proses menuju kesetimbangan termal dari energi vibrasi dalam tingkat elektronik  $S_2$  terjadi dengan cepat; proses ini digambarkan dengan ujung panah bergelombang pada  $S_2$ . Transisi non-radiatif dari  $S_2$  ke  $S_2^v$  juga berlangsung cepat; proses ini digambarkan dengan panah horizontal bergelombang dan disebut

konversi internal (IC). Catat bahwa tidak ada perubahan energi dalam proses ini, sebaliknya proses menuju kesetimbangan dari energi vibrasi memerlukan kehilangan energi dan oleh karena itu, satu atau dua tumbukan diperlukan untuk membuang kelebihan energi. Dari tingkat  $S_2^v$  lagi-lagi proses menuju kesetimbangan berlangsung cepat melalui tumbukan. Praktisnya, hal ini berarti bahwa setelah proses kesetimbangan, sistem berkemungkinan besar berada pada tingkat vibrasi dasar  $S_1$  selama jarak tingkat vibrasi cukup lebar untuk menjaga semua atau setidaknya sedikit molekul untuk tidak menduduki keadaan yang lebih tinggi.



Gambar 38

Keadaan Tereksitasi dan Transisi Fotofisika di antara Berbagai Keadaan dalam Molekul Organik "Tertentu". Transisi Radiatif Di Antara Berbagai Keadaan Digambarkan dengan Garis Tebal, Proses Tanpa Radiasi Digambarkan dengan Garis Bergelombang; IC = Konversi Internal, ISC = Persilangan Antarsistem. Garis Vertikal Bergelombang Adalah Proses Relaksasi Vibrasional. Tingkat Vibrasi dan Rotasi Digambarkan dengan Jarak yang Hampir Sama Guna Kemudahan.

Setelah mencapai tingkat paling rendah di  $S_1$ , sistem memiliki tiga jalur yang tersedia untuk kembali ke keadaan dasar,  $S_0$ .

Jalur 1: Transisi radiatif dengan emisi dari kuantum radiasi *fluorescent*,  $h\nu'$ . Radiasi *fluorescent* memiliki frekuensi yang lebih rendah dibandingkan frekuensi cahaya yang terabsorpsi yang mencapai sistem dari  $S_0$  ke  $S_2^v$ . Selama transisi,  $S_1 \rightarrow S_0$ , yang dibolehkan oleh aturan seleksi, lajunya sangat cepat. Selama transisi ini mengisi tingkat tereksitasi dengan sangat cepat, transisi ini berhenti hampir dengan segera setelah radiasi eksitasi, yang menyalurkan populasi ke tingkat lebih tinggi, lenyap.

Jalur 2: Persilangan nonradiatif ke  $T_2^v$  diikuti oleh proses kesetimbangan vibrasi yang cepat ke  $T_1$ . Kemudian diikuti oleh transisi radiatif  $T_1 \rightarrow S_0$ . Radiasi yang diemisikan disebut *phosphorescence*. Persilangan antar-sistem nonradiatif (ISC) berjalan lebih lambat dibandingkan proses kesetimbangan vibrasional, akan tetapi berkompetensi dengan emisi *fluorescent* dalam molekul yang menghasilkan *phosphorescence*. Transisi radiatif,  $T_1 \rightarrow S_0$ , biasanya sangat lambat karena transisi triplet-singlet merupakan spin-terlarang berdasarkan aturan seleksi. Akibatnya, *phosphorescence* tetap berlangsung selama waktu tertentu setelah radiasi eksitasi berakhir.

Jalur 3a : Konversi internal nonradiatif ke  $S_0^v$  dan thermalisasi energi vibrasional yang cepat untuk membawa sistem ke  $S_0$ .

3b : Pemadaman nonradiatif dengan tumbukan.

Kita dapat mendeskripsikan sistem di bawah pencahayaan mantap dengan menuliskan persamaan laju untuk masing-masing proses.

$k$  adalah konstanta laju berbagai proses;  $A_{10}$  dan  $A_{T_S}$  merupakan koefisien Einstein untuk emisi spontan. Dalam mekanisme ini,  $M$  dimaksudkan untuk mewakili atom atau molekul apapun yang mungkin hadir. Konsentrasi  $M$ ,  $[M]$ , sebanding dengan total konsentrasi seluruh spesi dalam larutan; dalam fase gas,  $[M]$  sebanding dengan tekanan total.

Intensitas *fluorescence* yang diemisikan,  $I_{em}^F$ , diberikan oleh

$$I_{em}^F = A_{10}[S_1] \quad (6.4)$$

Eksitasi	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	$I_a$
Fluoresensi	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$	$A_{10}[S_1]$
Pemadaman fluorosensi	$S_1 + M \rightarrow S_0 + M$	$k_q^f[S_1][M]$
Konversi internal	$S_1 \rightarrow S_0$	$k_{ic}^f[S_1]$
Persilangan antar-sistem	$S_1 \rightarrow T_1$	$k_{isc}^f[S_1]$
Fosforesensi	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$	$A_{TS}[T_1]$
Pemadaman fosforesensi	$T_1 + M \rightarrow S_0 + M$	$k_q^p[T_1][M]$
Persilangan antar-sistem	$T_1 \rightarrow S_0$	$k_{isc}^p[T_1]$

Jika sistem ada di bawah pencahayaan mantap,  $[S_1]$  dan  $[T_1]$  tidak berbeda terhadap waktu; kondisi keadaan-mantapnya adalah:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 = I_a - A_{10}[S_1] - k_q^f[S_1][M] - k_{ic}^f[S_1] - [S_1] \quad (6.5)$$

dan

$$\frac{d[T_1]}{dt} = 0 = k_{isc}^f[S_1] - A_{TS}[T_1] - k_q^p[T_1][M] - k_{isc}^p[T_1] \quad (6.6)$$

Kita menentukan  $\tau_F$ , *lifetime fluorescence*, dan  $\tau_p$ , *lifetime phosphorescence*, oleh

$$\frac{1}{\tau_F} = A_{10} + k_{ic}^f + k_{isc}^f + k_q^f[M] \quad (6.7)$$

dan

$$\frac{1}{\tau_p} = A_{TS} + k_{isc}^p + k_q^p[M] \quad (6.8)$$



kurangi pers. (5) dan (6) menjadi

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 = I_a - \frac{[S_1]}{\tau_F} \quad (6.9)$$

dan

$$\frac{d[T_1]}{dt} = 0 = k_{ISC}^s [S_1] - \frac{[T_1]}{\tau_p} \quad (6.10)$$

menyelesaikan dua persamaan untuk  $[S_1]$  dan  $[T_1]$  menghasilkan

$$[S_1] = \tau_F I_a \quad ; [T_1] = k_{ISC}^s \tau_F \tau_p I_a \quad (6.11)$$

gunakan nilai  $[S_1]$  pada persamaan (6.4) kita peroleh intensitas *fluorescence*,

$$I_{em}^f = A_{10} \tau_F I_a \quad (6.12)$$

dari untuk hasil kuantum,

$$\phi_F = \frac{I_{em}^f}{I_a} = A_{10} \tau_F \quad (6.13)$$

jika kita masukkan pers. (6.12) dan menggunakan nilai Pers. (6.7) untuk  $\tau_F$ , kita temukan

$$\frac{1}{I_{em}^f} = \frac{1}{I_a} \left( 1 + \frac{k_{IC}^f + k_{ISC}^f}{A_{10}} \right) + \frac{k_q^f [M]}{A_{10} I_a} \quad (6.14)$$

Plot dari  $\frac{1}{I_{em}^f}$  terhadap  $[M]$ , disebut plot *Stern-Volmer*, yang seharusnya menghasilkan garis lurus. Dari pengukuran nilai  $I_a$  dan nilai  $A_{10}$  kita peroleh konstanta *quenching*  $k_q^f$ . Konstanta  $A_{10}$  dapat dihitung berdasarkan pengukuran koefisien absorpsi molar dari pita absorpsi.

Jika kita asumsikan setiap tumbukan adalah efektif untuk memadamkan *fluorescence*, maka laju pemadaman adalah jumlah tumbukan antara spesi tereksitasi,  $S_1$ , dan spesi-spesi yang lain,  $M$ . Jumlah tumbukan diberikan oleh persamaan (15).

$$Z_{12} = \pi \sigma_{12}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \bar{N}_1 \bar{N}_2 \quad (6.15)$$

maka kita harapkan  $k_q^F$  akan memiliki nilai

$$k_q^F = \pi \sigma_{12}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}, \quad (6.16)$$

di mana  $\sigma_{12}$  adalah rata-rata diameter dua molekul. Faktor,  $\pi \sigma_{12}^2$ , adalah tumbukan saling silang. Faktanya, nilai  $k_q^F$  yang dihitung dengan persamaan (16) biasanya bernilai lebih besar daripada nilai eksperimental. Jika kita menentukan pemadaman (*quenching*) saling silang,  $\pi \sigma_{1q}^2$  lalu

$$(k_q^F)_{meas} = \pi \sigma_q^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}, \quad (6.17)$$

maka perbandingan,  $(k_q^F)_{meas} / (k_q^F)_{coll}$ , adalah sama dengan perbandingan pemadaman (*quenching*) saling silang terhadap tumbukan saling silang:

$$\frac{(k_q^F)_{meas}}{(k_q^F)_{coll}} = \frac{\pi \sigma_q^2}{\pi \sigma_{1q}^2}$$

Beberapa nilai rasio  $\pi \sigma_q^2 / \pi \sigma_{12}^2$  untuk pemadaman *fluorescence*  $\text{NO}_2$  diberikan pada Tabel 19. Nilai-nilai ini mengindikasikan bahwa keefektifan molekul dalam memadamkan *fluorescence* meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah macam gerak internal. Contohnya, jika atom argon atau atom helium bertumbukkan dengan suatu molekul aktif, kelebihan energi hanya bisa disalurkan menjadi energi translasi dari atom yang saling bertumbukkan. Proses ini sangat tidak efektif dalam menghilangkan energi eksitasi dan, sebagai hasilnya, saling silang relatif dari He dan Ar cukup kecil. Nilai 0,04 diambil dengan maksud  $1/0,04 = 25$  tumbukan dibutuhkan untuk memadamkan eksitasi. Pada molekul diatomik, kita temukan bahwa  $\text{H}_2$  relatif tidak efektif sementara  $\text{O}_2$  dan  $\text{N}_2$  sedikit lebih efektif. Meskipun molekul-molekul ini memiliki satu cara vibrasi, kuantum vibrasinya begitu besar sehingga tidak efektif dalam pemadaman. Molekul dengan jarak kecil antara tingkat energi rotasi dan vibrasinya lebih

efektif dibandingkan jika jaraknya lebar. Akibatnya, molekul dengan cara gerak yang lebih banyak dan atom yang lebih berat, jelas lebih efektif. Atom berat memperkecil ukuran kuantum energi vibrasi dan rotasi; hal serupa, molekul kompleks memiliki jenis vibrasi tekuk, dengan kuantum energi yang rendah. Molekul polar, seperti air, bersifat efektif parsial.

Perhatikan, jika sistem tidak menunjukkan *phosphorescence* berarti  $k_{ISC}^S = 0$ . Nilai  $k_{ISC}^S$  dapat ditentukan dari intersep plot Stern-Volmer jika  $A_{10}$  diketahui.

Jika *phosphorescence* terjadi, maka

$$I_{em}^P = A_{TS}[T_1] \quad (6.18)$$

Nilai  $[T_1]$  diberikan oleh Pers. (6.11), sehingga;  $\phi_P$

$$I_{em}^P = A_{TS} k_{ISC}^S \tau_F \tau_P I_a \quad (6.19)$$

Perolehan kuantum *phosphorescence* adalah:

$$\phi_P = \frac{I_{em}^P}{I_a} = A_{TS} k_{ISC}^S \tau_F \tau_P \quad (6.20)$$

Gunakan Pers. (13) kita dapat menuliskannya dalam bentuk:

$$\phi_P = \phi_F \left( \frac{A_{TS}}{A_{10}} \right) k_{ISC}^S \tau_P \quad (6.21)$$

Dengan menginversi persamaan ini dan menggunakan nilai pada Pers.(8) untuk  $\tau_P$ , kita dapatkan:

$$\frac{1}{\phi_P} = \frac{1}{\phi_F} \left( \frac{A_{10}}{A_{TS}} \right) \frac{A_{TS} + k_{ISC}^T + k_{q[M]}^P}{k_{ISC}^S} \quad (6.22)$$

**Tabel 19**  
**Luas Penampang Untuk Memadamkan Fluoresensi NO<sub>2</sub> Oleh Berbagai**  
**Macam Gas (Panjang Gelombang Eksitasi = 438.5 nm)**

Quenching gas	$\kappa\sigma_1^2/10^{-10} \text{ m}^2$	$\kappa\sigma_{1,2}^2/10^{-10} \text{ m}^2$	$\frac{\kappa\sigma_1^2}{\kappa\sigma_{1,2}^2}$
Hc	1.6	34.2	0.04
Ar	3.8	44.0	0.08
H <sub>2</sub>	2.5	38.3	0.06
N <sub>2</sub>	5.0	48.7	0.10
O <sub>2</sub>	6.0	46.2	0.13
NO	9.7	47.4	0.20
CH <sub>4</sub>	7.9	50.2	0.16
N <sub>2</sub> O	11.9	50.2	0.24
NO <sub>2</sub>	13.5	55.3	0.24
CO <sub>2</sub>	13.8	51.5	0.27
SF <sub>6</sub>	25.7	72.5	0.35
CF <sub>4</sub>	24.5	61.9	0.39
H <sub>2</sub> O	28.3	59.3	0.48

Jika baik  $\Phi_P$  maupun  $\Phi_F$  telah dihitung sebagai fungsi konsentrasi total, [M], plot Stern-Volmer  $1/\Phi_P$  terhadap [M] menghasilkan saling silang pemadaman *phophorescence* dan rasio,  $k_{isc}^T/k_{isc}^S$  jika koefisien Eisntein diketahui.

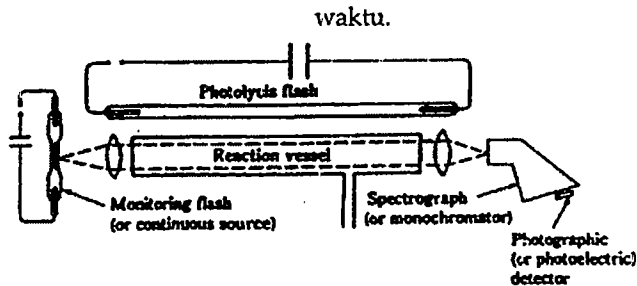
### E. Flash Fotolisis

Jika pengukuran keadaan-mantap yang dilakukan di bawah pencahayaan kontinyu menghasilkan perbandingan konstanta laju, nilai mutlak dari konstanta laju dapat ditentukan melalui studi fenomena sesaat (seperti peluruhan *fluorescence* atau *phosphorescence*) yang muncul setelah gangguan pada peristiwa radiasi. Flash fotolisis adalah suatu metode penting untuk mempelajari fenomena sesaat dalam sistem fotokimia.

Perangkat untuk melakukan eksperimen flash fotolisis ditunjukkan pada Gambar 39 Material reaktif diiradiasi dengan cahaya putih secara intens. Cahaya ini memberikan suatu panjang gelombang kontinum dari inframerah sampai ultraviolet vakum. Energi untuk membuat flash (kilatan cahaya) berasal dari energi

yang disimpan dalam kapasitor bermuatan besar ( $\sim 10 \mu\text{F}$ ) hampir sekitar 10 kV. Saat kapasitor dihubungkan melalui sebuah tabung yang berisi gas inert (misalnya kripton) pada tekanan sekitar 100 mm, dihasilkan suatu kilatan cahaya yang brilian. Cahaya intens ini jatuh pada sistem, menyebabkan material mencapai berbagai keadaan tereksitasi dan menghasilkan berbagai macam zat-antara yang aktif. Rentang lamanya kilatan cahaya adalah dari 1 sampai 100  $\mu\text{s}$ . Energi ditentukan oleh kapasitas dan tegangan,  $U = \frac{1}{2} CV^2$ ; lamanya kilatan cahaya bergantung pada hambatan listrik, yang sebanding dengan panjang tabung flash, kapasitansi, dan sirkuit induksi. Energi yang biasanya terukur adalah sebesar 1000 J setiap kilatan cahaya.

Setelah sistem memancarkan flash (kilatan cahaya), sirkuit-tunda "membakar" (*fire*) flash berenergi rendah dari tabung monitor flash. Sorotan cahaya ini melewati spesi tereksitasi yang dihasilkan oleh kilatan pertama. Spektrum absorpsi kemudian direkam dengan spektrograf. Dengan memvariasikan waktu tunda, kita dapat mengamati laju peluruhan berbagai spesi. Alternatifnya, setelah melakukan studi spektrografik awal untuk mengidentifikasi spesi yang muncul, kita dapat memilih panjang gelombang tertentu dan mengukur absorpsi pada panjang gelombang tersebut sebagai fungsi waktu; kita lakukan dengan mengganti tabung monitor flash dengan suatu sumber kontinyu seperti lampu filamen tungsten. Jika kita menempatkan monokromator pada jalur optik, radiasi yang ditransmisikan dikumpulkan dalam tabung-foto yang *outputnya* (keluaran) dapat kita monitor pada *oscilloscope*. Melalui cara ini, kita dapat mengetahui konsentrasi suatu spesi terpilih sebagai fungsi



Gambar 39

Diagram Skematik Yang Mengilustrasikan Prinsip Kerja Flash Fotolisis.  
 (Dengan izin dari G. Porter, Flash fotolisis, *Technique of Organic Chemistry*, vol. VIII bagian II. S. L. Friess, E. S. Lewis, and A. Weissburger, eds. New York: Interscience, Div. of John Wiley, 1963)

Kita dapat menerjemahkan perilaku sesaat dari  $S_1$  dengan menggunakan mekanisme di atas tetapi dengan memodifikasinya dengan men-setting  $I_a = 0$  dan sumber telah dipadamkan. Alih-alih kondisi keadaan mantap, Pers.(9), yang kita dapatkan adalah:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -\frac{[S_1]}{\tau_F} \quad (6.23)$$

Ini adalah persamaan laju orde satu, bila diintegrasikan menghasilkan:

$$[S_1] = [S_1]_0 e^{-t/\tau_F} \quad (6.24)$$

Masukkan ke Pers.(4), kita peroleh ungkapan peluruhan intensitas *fluorescence* yang diemisikan terhadap waktu.

$$I_{em}^F = A_{10} [S_1]_0 e^{-t/\tau_F} = (I_{em}^F)_0 e^{-t/\tau_F} \quad (6.25)$$

Di mana  $I_{em}^F$  adalah intensitas *fluorescence* yang diemisikan pada saat radiasi dihentikan. Pengukuran  $\tau_F$  sebagai fungsi konsentrasi menghasilkan nilai  $k_q^F$  dari plot  $1/\tau_F$  terhadap  $[M]$ , dan penjumlahan,  $A_{10} + k_{IC}^S + k_{ISC}^S$ , dari intersep; lihat Persamaan (6.7).

Kita dapat menghitung peluruhan *phosphorescence* dengan cara serupa. Alih-alih men-setting  $\frac{d[T_1]}{dt} = 0$  seperti dalam Pers.( 6.10), kita tuliskan

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{ISC}^s [S_1] - \frac{[T_1]}{\tau_p} \quad (6.26)$$

Gunakana nilai  $[S_1]$  dari Pers.( 6.24) dan disusun ulang, kita dapatkan

$$\frac{d[T_1]}{dt} + \frac{[T_1]}{\tau_p} = k_{ISC}^s [S_1]_0 e^{-t/\tau_F}$$

Jika konsentrasi awal  $S_1$  adalah konsentrasi keadaan mantap di bawah pencahayaan, kita boleh gunakan Pers.( 6.10) dan men-set  $k_{ISC}^s [S_1]_0 = [T_1]_0/\tau_p$ , sehingga persamaan ini menjadi

$$d[T_1] + \frac{[T_1]}{\tau_p} = \frac{[T_1]_0 e^{-t/\tau_F}}{\tau_p} \quad (6.27)$$

Persamaan ini menjadi mudah diintegrasikan jika kita mensubstitusi  $[T_1]$ :

$$[T_1] = F(t) e^{-t/\tau_p} \quad (6.28)$$

Menjadi  $\frac{dF}{dt} = \frac{[T_1]_0 e^{-t/\tau}}{\tau_p}$ , di mana  $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_p}$

Bentuk integrasinya:  $F = [T_1] \left( 1 + \frac{\tau}{\tau_p} - \frac{\tau e^{-t/\tau}}{\tau_p} \right) = [T_1]_0 \left( \frac{\tau_p - \tau F e^{-t/\tau}}{\tau_p - \tau_F} \right)$

Jika  $F(0) = [T_1]_0$ . Maka Pers.(28) menjadi:

$$[T_1] = [T_1]_0 \left( \frac{\tau_p e^{-t/\tau_p} - \tau F e^{-t/\tau_F}}{\tau_p - \tau_F} \right) \quad (6.29)$$

Masukkan persamaan ini ke Pers.(18), kita dapatkan:

$$I_{em}^p = (I_{em}^p)_0 \left( \frac{\tau_p e^{-t/\tau_p} - \tau F e^{-t/\tau_F}}{\tau_p - \tau_F} \right) \quad (6.30)$$

di mana kita tetapkan  $A_{IS}[T_1]_0 = (I_{em}^p)_0$ , yang menyatakan nilai intensitas awal *phosphorescence*.

Biasanya  $\tau_F$  lebih kecil dibanding  $\tau_p$ . Secara tipikal,  $\tau_F < 10^{-7}$  s, sementara  $\tau_p \approx 1-10$  sekon. Ini berarti  $\tau_p - \tau_F \approx \tau_p$ . Ini juga berarti bahwa perkalian dengan  $\tau_F$  (beberapa mikrosekond) diabaikan, pengertian dalam pers  $(-t/\tau_F)$  meluruh menjadi nilai yang tak berarti dan kita dapatkan peluruhan eksponensial sederhana dari *phosphorescence*:

$$I_{em}^p = e^{-t/\tau_F}, \quad (t \gg \tau_F) \quad (6.31)$$

Keberadaan *lifetime*  $\neq 0$ ,  $\tau_F$  menyebabkan deformasi sangat kecil pada kurva  $I_{em}^p$  terhadap  $t$  pada waktu yang sangat pendek akan tetapi tidak mempengaruhi laju peluruhan untuk waktu yang lebih lama.

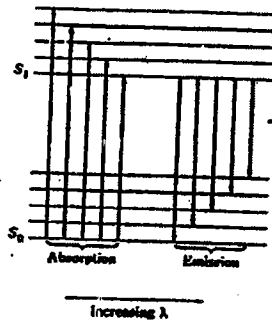
Jika kilatan cahaya menghasilkan populasi yang relatif besar dalam keadaan tereksitasi, maka kita bisa mengamati spektrum absorpsi beberapa spesi yang tereksitasi ini; contohnya, transisi dari keadaan singlet tereksitasi ke keadaan singlet yang lebih tinggi, dan transisi dari keadaan triplet ke keadaan triplet yang lebih tinggi. Metode ini menghasilkan begitu banyak informasi mengenai tingkat energi molekul.

## F. Spektra Absorpsi dan Emisi Molekul Organik

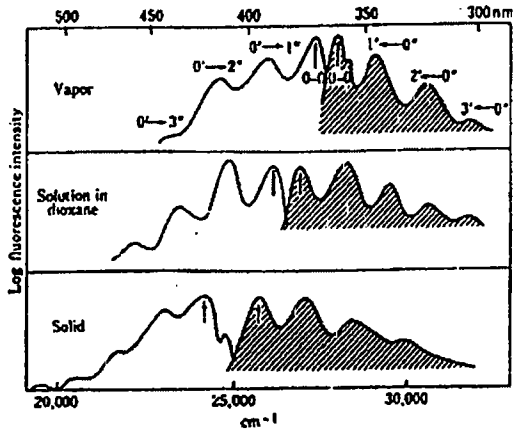
Jika molekul yang berada dalam keadaan elektronik setimbang secara termal, sebagian besar molekul-molekul tersebut berada pada tingkat energi vibrasi paling rendah. Oleh karena itu, spektrum absorpsi terdiri dari sebuah pita yang mula-mula berada pada tingkat vibrasi paling rendah dalam keadaan elektronik dasar. Sebaliknya, jika proses konversi internal setelah eksitasi berlangsung sangat cepat, seluruh spesi yang tereksitasi langsung turun ke tingkat vibrasi  $S_1$  yang paling rendah. *Fluoroscence* yang teremisi mula-mula berada pada tingkat vibrasi  $S_1$  paling rendah dan berakhir pada berbagai tingkat vibrasi  $S_0$ . Tingkat energi transisi ini ditunjukkan pada Gambar 40. Hal ini jelas menunjukkan bahwa absorpsi melibatkan kuantum energi yang lebih besar dibandingkan proses emisi; konsekuensinya, pita absorpsi berada



pada daerah panjang gelombang yang lebih pendek dibandingkan pita emisi. Transisi dari keadaan dasar ke keadaan dasar adalah sama untuk keduanya. Jika jarak tingkat vibrasi hampir sama dalam dua keadaan ini, maka spektrum emisi akan muncul menjadi bayangan dari spektrum absorpsi (sekurang-kurangnya, posisi garis pada skala frekuensi akan muncul berdekatan). Apakah intensitas kecocokan bergantung pada *overlap* dua fungsi gelombang dalam dua keadaan tersebut. Gambar 39 memperlihatkan pengaruh terhadap batubara dalam tiga keadaan fisika yang berbeda. Pada gambar, jumlah fasa uap adalah jumlah kuantum vibrasi pada keadaan lebih tinggi (primer) dan keadaan lebih rendah (primer ganda). Pita 0-0 untuk absorpsi dan *fluorescence* dipisahkan karena molekul dalam keadaan tereksitasi memiliki *lifetime* cukup lama untuk mencapai kesetimbangan dengan molekul di dekatnya dan kemudian menurunkan energinya dengan cepat sebelum *fluorescence* terjadi. Tidak ada cukup waktu agar terjadi kesetaraan energi dalam proses absorpsi ini. Pergeseran ke frekuensi lebih rendah (pergeseran merah) dalam fasa larutan dan padatan bersifat spesifik; pergeseran ini merupakan hasil interaksi molekul dengan molekul tetangganya



Gambar 40. Transisi pada Proses Absorpsi dan Emisi

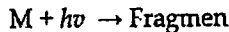


Gambar 41

Absorpsi (Kurva Yang Diarsir) dan Spektra Fluorescensi Batu Bara Dalam Fasa Uap, Cair Dan Gas. Tanda Panah Menunjukkan Pita 0-0. Perhatikan pergeseran merah dan pita 0-0 semakin jauh jaraknya pada fasa padat. Pita vibronik lain ditunjukkan pada fasa uap. (Dari J.G. Calvert dan J.N. Pitts, Jr. Photochemistry. New York: John Wiley, 1966.)

## G. Absorpsi disertai Disosiasi

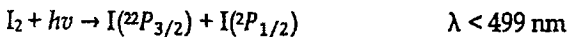
Jenis umum reaksi fotolitik terdiri dari reaksi di mana peran utama fotokimia adalah absorpsi kuantum oleh molekul yang diikuti dengan disosiasi molekul:



Jika fragmen yang dihasilkan berupa atom atau radikal bebas, langkah utama yang sering terjadi adalah memulai mekanisme rantai, yang diindikasikan oleh cukup besarnya nilai perolehan kuantum, meskipun reaksi rantai dapat berlangsung dengan nilai perolehan kuantum yang sangat kecil.

Biasanya energi yang dibutuhkan oleh kuantum cahaya terabsorpsi untuk menguraikan suatu molekul secara signifikan

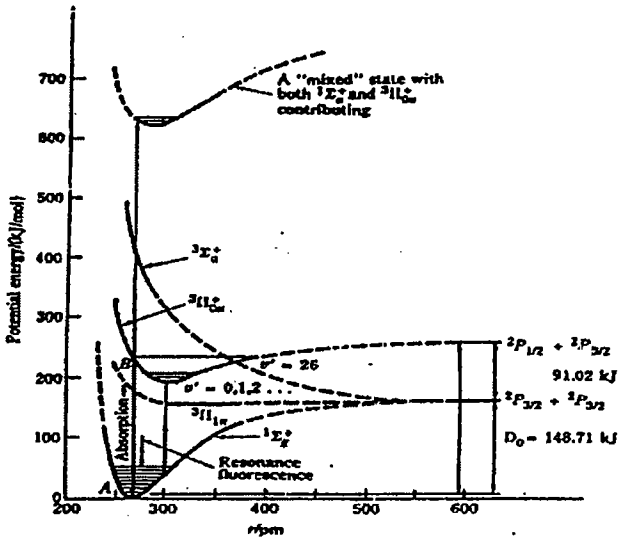
lebih besar dibanding energi disosiasi termodinamika molekul. Alasannya sederhana; karena radiasi yang akan diabsorpsi harus berada pada keadaan elektronik yang lebih tinggi di mana sistem dapat ditransportasi oleh kuantum terabsorpsi. Diagram energi potensial untuk I<sub>2</sub> ditunjukkan pada Gambar 42. Pita absorpsi I<sub>2</sub> seharusnya mengalami transisi dari tingkat vibrasi paling rendah dari keadaan  ${}^1\Sigma_g^+$  ke tingkat dalam keadaan  ${}^3\Pi_{0u}^+$ . Pita bertemu pada 499 nm. Pada panjang gelombang ini, energi transisi cukup untuk membawa molekul ke tingkat di mana disosiasi terjadi. Molekul terurai menjadi dua atom iodine, salah satunya berada pada keadaan tereksitasi  ${}^2P_{1/2}$ . Garisbawahi, transisi dari  ${}^1\Sigma_g^+$  ke  ${}^3\Pi_{0u}^+$  merupakan spin terlarang, tetapi karena jumlah elektron molekul I<sub>2</sub> sangat banyak, maka larangan ini diizinkan. Transisi dari keadaan dasar  ${}^3\Pi_{1u}^+$  dan  ${}^3\Sigma_u^+$  sangat lemah. Dari diagram dapat kita lihat energi disosiasi termodinamikanya hanya 148,71 kJ/mol sementara energi kuantum pada 499 nm adalah 239,73 kJ/mol. Dari sini diperoleh energi eksitasi satu atom iodine dari  ${}^2P_{3/2}$  ke  ${}^2P_{1/2}$  adalah 91,02 kJ/mol. Proses disosiasi dapat ditulis



Secara sederhana ditulis



tanda bintang menyatakan atom iodin dalam keadaan tereksitasi. Tabel 19 di bawah ini memperlihatkan beberapa reaksi disosiasi beserta panjang gelombangnya.



Gambar 42  
 Diagram Energi Potensial Beberapa Keadaan dari Molekul I<sub>2</sub> (g)  
 (Dari J.G. Calvert dan J.N. Pitts, Jr. Photochemistry I.  
 New York: John Wiley, 1966.)

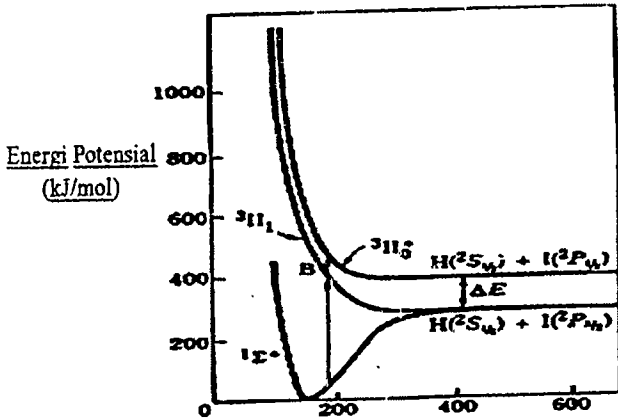
Pada kasus oksigen, panjang gelombang kontinum dimulai dari 175,9 nm berhubungan dengan transisi dari keadaan  ${}^3\Sigma_g^-$  ke  $\Sigma_u^-$ . Sebagaimana yang ditunjukkan, disosiasi menghasilkan satu atom oksigen normal dan satu atom oksigen tereksitasi.

Kasus HI adalah yang tak biasa dalam arti semua keadaan yang lebih tinggi adalah keadaan tolak menolak. Tergantung dari panjang gelombangnya, atom iodine boleh jadi atau mungkin tidak dalam keadaan tereksitasi. Akan tetapi, ringkasnya, produk atom memiliki jumlah kelebihan energi kinetik yang besar. Oleh karena perbedaan massa yang besar antara atom H dan I, hampir semua kelebihan energi kinetik ini dilimpahkan ke atom H, yang kemudian dikatakan sebagai atom "panas". Gambar 49 menampakkan bentuk transisi dari keadaan loncatan ke dua keadaan tereksitasi repulsif yang berbeda. Ketika molekul

tereksitasi dari keadaan vibrasi dasar ke keadaan pada poin B, kelebihan energi yang diberi label  $\Delta E$  adalah jumlah kebalikan yang dibutuhkan untuk disosiasi molekul menjadi atom H dan I normal. Kelebihan energi ini diubah menjadi energi kinetik atom hidrogen dalam keadaan elektronik dasarnya. Tergantung pada keadaan mana yang terlibat, kelebihan energi kinetik dapat sangat besar.

Tabel 20  
Panjang Gelombang Yang Disyaratkan  
Agar Terjadi Disosiasi Molekul Sederhana

Reaction	$\lambda/\text{nm}$
$\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{H}(1s) + \text{H}^*(2s \text{ or } 2p)$	< 84.5
$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3P) + \text{O}^*(^1D)$	< 175.9
$\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^*$	< 478.5
$\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Br}^*$	< 511.0
$\text{I}_2 + h\nu \rightarrow \text{I}(^2P_{1/2}) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$	< 499.0
$\text{HI} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{I}$	< 327
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	< 366
$\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	< ~220
$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	< 242
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + h\nu \rightarrow \text{R} + \text{CHO}$	< ~330
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} + h\nu \rightarrow \text{R} + \text{RCO}$	< ~330



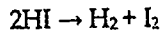
Gambar 43

Kurva Energi Potensial Keadaan Elektronik Paling Bawah Dari Molekul HI. (Disesuaikan dari J.G. Calvert dan J.N. Pitts, Jr. *Photochemistry I*. New York: John Wiley, 1966.)

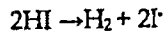
## H. Contoh-contoh Reaksi Fotokimia

### 1. Fotolisis HI

Kinetika dua reaksi fotokimia akan dibandingkan dengan reaksi termal. Dalam ketiadaan cahaya, hidrogen iodida terurai oleh reaksi elementer:



atau



Pada tahap awal reaksi kebalikan dapat diabaikan. Kedua kasus di atas, laju reaksinya dapat ditulis

$$\frac{1}{V} \frac{d\epsilon}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{HI}]^2$$

Dalam reaksi fotokimia, pada panjang gelombang di bawah 327 nm, mekanismenya



Reaksi elementer lainnya yang mungkin, memiliki energi aktivasi yang tinggi dan atau tumbukan trimolekuler. Laju pengurangan konsentrasi HI adalah:

$$\frac{-d[\text{HI}]}{dt} = I_a + k_2[\text{H}][\text{HI}].$$

Syarat keadaan mantap adalah

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = 0 = I_a - k_2[\text{H}][\text{HI}].$$

Gabungkan kedua persamaan kita peroleh

$$\frac{-d[\text{HI}]}{dt} = 2I_a \quad (6.32)$$

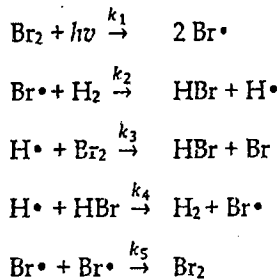
Berdasarkan definisi, perolehan kuantum adalah  $\phi = (-d[\text{HI}]/dt)/I_a$ , sehingga, dari Pers. (6.32) kita peroleh  $\phi = 2$ . Dalam berbagai situasi eksperimental, nilai  $\phi$  yang teramati adalah 2.

Poin menarik mengenai reaksi fotokimia adalah bahwa laju reaksi, oleh Pers. (6.32), secara sederhana sama dengan dua kali intensitas terabsorp dan tidak secara langsung bergantung pada konsentrasi HI. Fakta ini mengimplikasikan bahwa laju reaksi berjalan sangat lambat, bahkan sumber cahaya intens pun tidak menghasilkan kuantum dalam jumlah besar per detiknya. Ketergantungan laju terhadap intensitas dapat diverifikasi dengan mengubah jarak antara sistem dengan sumber cahaya. Intensitas mula-mula merupakan kebalikan dari pangkat dua jarak, jadi, untuk suatu sel dan konsentrasi HI yang telah ditetapkan, intensitas terabsorp harus berbeda dengan cara yang sama. Secara tidak

langsung, laju bergantung pada konsentrasi HI, selama intensitas terabsorpsi bergantung pada konsentrasi sesuai hukum Beer.

## 2. Reaksi Fotokimia antara H<sub>2</sub> dan Br<sub>2</sub>

Reaksi fotokimia antara H<sub>2</sub> dan Br<sub>2</sub> mengikuti hukum kinetika yang mirip dengan reaksi termal, berhadapan dengan reaksi dekomposisi HI, di mana kinetiknya cukup berbeda. Dengan menggunakan panjang gelombang kurang dari 511 nm, mekanisme reaksi fotokimia antara H<sub>2</sub> dan Br<sub>2</sub> adalah:



Laju pembentukan HBr sama seperti yang diberikan pada persamaan sebelumnya untuk reaksi termal.

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}] \quad (6.33)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] - k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 = 2I_a - k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5 [\text{Br}]^2$$

Jumlahkan kedua persamaan menghasilkan  $2k_5 [\text{Br}]^2 = 2I_a$ , sehingga

$$[\text{Br}] = \left(\frac{I_a}{k_5}\right)^{1/2}$$

Dalam persamaan keadaan mantap diperoleh

$$[\text{H}] = \frac{\left(\frac{k_2}{k_5^{1/2}}\right) I_a^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$



Nilai ini dalam Pers.(33) membawa ke bentuk

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{\left(\frac{2k_2}{k_5^{1/2}}\right) I_a^{1/2} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}} \quad (6.34)$$

Ungkapan Per.(34) sangat mirip dengan reaksi termal di mana faktor  $I_a^{1/2}$  digantikan oleh  $k_1^{1/2} (\text{Br}_2)^{1/2}$ . Hal ini berarti konsentrasi atom bromin terutama dipengaruhi oleh disosiasi fotokimia bromine dibandingkan disosiasi termal. Ketergantungan terhadap akar pangkat dua pada intensitas menjadi penting. Perolehan kuantum sebanding dengan kebalikan intensitas akar pangkat dua:

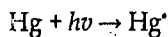
$$\Phi = \frac{d[\text{HBr}]}{I_a} = \frac{\left(\frac{2k_2}{k_5^{1/2}}\right) I_a^{1/2} [\text{H}_2]}{I_a^{1/2} \left\{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}\right\}}$$

Seiring meningkatnya intensitas, jumlah atom bromine yang terbentuk akan dikonversi menjadi  $\text{Br}_2$  alih-alih memasuki rantai; hampir semua kuantum tambahan terbuang, dan proses menjadi kurang efisien. Karena nilai  $k_2$  sangat kecil, maka perolehan kuantum lebih kecil dari satu satuan pada temperatur kamar meskipun faktanya HBr terbentuk melalui reaksi rantai. Seiring meningkatnya temperatur, kenaikan  $k_2$  memperbesar perolehan kuantum ( $k_5$  hampir tidak memiliki ketergantungan terhadap suhu).

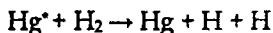
### 3. Reaksi Photosensitized

Reaksi *photosensitized* merupakan reaksi penting dalam fotokimia. Dalam reaksi ini reaktan dicampur dengan gas asing; uap merkuri atau kadmium sering digunakan. Peran utama reaksi fotokimia adalah absorpsi kuantum oleh atom atau molekul asing.

Jika campuran hidrogen, oksigen, dan uap merkuri diekspos ke sinar ultraaviolet, uap merkuri menyerap kuat pada panjang gelombang 253,7 nm dengan pembentukan atom merkuri tereksitasi,  $\text{Hg}^*$ :

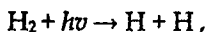


Energi pada panjang gelombang ini adalah 471,5 kJ/mol. Energi yang dibutuhkan untuk disosiasi satu molekul hidrogen dalam keadaan dasarnya menjadi dua atom hidrogen dalam keadaan dasarnya adalah 432,0 kJ/mol. Disosiasi oksigen memerlukan 490,2 kJ/mol. Energi yang dimiliki oleh atom merkuri tereksitasi lebih dari cukup untuk mendisosiasi H<sub>2</sub> tetapi tidak cukup untuk mendisosiasi O<sub>2</sub>. Reaksi pemađainannya



menghasilkan atom H ke dalam campuran, yang dapat memulai reaksi rantai membentuk H<sub>2</sub>O dengan mekanisme biasa. Reaksi yang disebabkan cahaya seperti langkah di atas disebut reaksi *photosensitized*; dan merkuri disebut *sensitizer*.

Pentingnya reaksi *photosensitized* adalah karena reaksi dapat berlangsung dengan kehadiran *sensitizer* di mana reaksi disosiasi fotokimia secara langsung tidak dapat terjadi. Contoh yang baru disebutkan adalah poin pentingnya. Radiasi pada panjang gelombang 253,7 nm diabsorpsi oleh atom merkuri. Atom merkuri yang tereksitasi mendisosiasi molekul hidrogen dengan mentransfer energi eksitasi dalam tumbukan. Atom merkuri tereksitasi ini memiliki energi 471,5 kJ; sebesar 432,0 kJ dibutuhkan untuk disosiasi; 39,5 kJ merupakan sisanya dan ditransfer ke bentuk energi translasi tambahan dua atom hidrogen dan atom merkuri. Jika dicoba untuk mendisosiasi H<sub>2</sub> secara langsung melalui proses

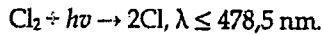


kita temukan cahaya pada panjang gelombang 253,7 nm tidak menghasilkan disosiasi apapun meskipun energinya masih 471,5 kJ, yang lebih dari cukup jika kita menganggap reaksi hanya proses termodinamika. Untuk absorpsi secara langsung guna menghasilkan disosiasi, panjang gelombang harus berada pada absorpsi kontinum; untuk H<sub>2</sub> absorpsi kontinum dimulai pada 84,9 nm. Absorpsi cahaya pada panjang gelombang kontinum menghasilkan satu atom dalam keadaan tereksitasi:



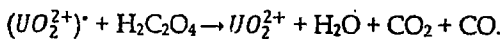
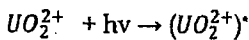
Seperti yang kita lihat, aturan seleksi melarang penyerapan kuantum oleh  $H_2$  yang menghasilkan dua atom H dalam keadaan dasarnya; oleh karena itu, satu kuantum cahaya tidak harus menghasilkan disosiasi meskipun energinya mencukupi. Kuantum harus memiliki energi yang cukup untuk menghasilkan disosiasi dengan cara tertentu mengikuti ketentuan aturan seleksi. Energi yang ditransfer dalam bentuk tumbukan tidak dibatasi ketentuan ini, sehingga proses sensitisasi dapat menghasilkan disosiasi.

Dekomposisi ozon yang disensitisasi klorin adalah contoh lain *photosensitization*. Ozon bersifat stabil di bawah irradiasi cahaya tampak. Absorpsi kontinum dimulai pada panjang gelombang 290 nm. Dengan kehadiran klorin, ozon terdekomposisi dengan cepat. Klorin menyerap secara kontinyu pada panjang gelombang di bawah 478,5 nm:



Klorin bereaksi dengan ozon melalui mekanisme rantai kompleks. Bromine juga merupakan *sensitizer* yang efektif untuk dekomposisi ini.

Dekomposisi asam oksalat yang diphotosensitisasi oleh ion uranil merupakan reaksi aktinometrik biasa. Cahaya dapat memiliki panjang gelombang antara 250 nm dan 450 nm. Absorpsi kuantum cahaya mengaktifasi ion uranil dan mentransfer energinya ke molekul asam oksalat yang kemudian terdekomposisi. Reaksinya dapat ditulis



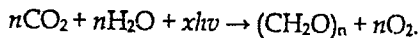
Perolehan kuantum bergantung pada frekuensi cahaya, bervariasi antara sekitar 0,5 dan 0,6. Setelah periode waktu tertentu yang telah diukur, cahaya dimatikan dan residu asam oksalat ditentukan melalui titrasi dengan  $KMnO_4$ . Dari data ini dan konsentrasi asam oksalat mula-mula diketahui, maka intensitas dapat dihitung menggunakan nilai perolehan kuantum yang sesuai dengan frekuensi cahaya yang digunakan.

Contoh praktis photosensitisasi adalah penggunaan zat warna tertentu dalam film fotografik untuk menciptakan sensitifitas emulsi terhadap panjang gelombang yang lebih panjang daripada yang biasanya direspon oleh emulsi tersebut; sebagai contoh, fotografi inframerah, yang dapat menangkap gambar objek dalam ketiadaan cahaya tampak.

#### 4. Fotosintesis

Sintesis senyawa yang dibutuhkan untuk pemeliharaan struktur dan fungsi tanaman disensitisasi oleh klorofil, yang merupakan penyusun utama pigmen tanaman-hijau. Klorofil mempunyai dua pita absorpsi kuat dalam daerah tampak, satu pita di antara 600 dan 680 nm sedangkan yang satunya lagi antara 380 dan 480 nm; ini adalah daerah panjang gelombang yang panjang yang paling efisien dalam proses fotosintesis. Ada sebuah molekul, yang merupakan bentuk khusus dari klorofil-*a*, yang menyerap pada panjang gelombang 700 nm. Bentuk ini krusial dalam mekanisme fotosintesis. Pigmen tanaman lain seperti karoten dan fikobilin membantu melalui kemampuan menyerap cahaya dan mentransfer energi eksitasi ke klorofil-*a*.

Reaksi fotosintesis kimia klasik ditulis dalam bentuk transformasi keseluruhan



$(\text{CH}_2\text{O})_n$  adalah rumus umum karbohidrat. Dulunya dianggap kalau energi yang tersimpan dalam karbohidrat digunakan dalam reaksi kimia untuk sintesa material tanaman lain (protein, lipida, lemak, dan lain-lain). Sekarang diketahui bahwa asam amino, misalnya, adalah produk intermediat dari reduksi fotosintetik karbon dioksida, dan karbohidrat tidak perlu disintesis lebih dulu. Hal ini bukan berarti sintesa karbohidrat menjadi tidak penting, tetapi hanya menegaskan kalau banyak senyawa yang diproduksi secara fotosintetik. Keseluruhan mekanisme dan rincian mengenai siklus reduksi karbon,  $\text{CO}_2$  menjadi karbohidrat, dikerjakan oleh

Melvin Calvin bersama koleganya, dan karenanya ia memperoleh Penghargaan Nobel.

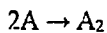
Penggabungan energi terjadi melalui pigmen tanaman; energi ditransfer ke klorofil-*a*, di mana satu bentuk mentransfer energi untuk mengoksidasi air menjadi oksigen dan dalam bentuk lain pada akhirnya mereduksi senyawa nikotinamida adenin dinukleotida fosfat (NADP) menjadi NADPH. Hal ini merupakan penurunan kemampuan NADPH yang pada akhirnya mengubah CO<sub>2</sub> menjadi (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>.

Reaksi ini dimediasi oleh enzim dan melewati banyak tahap, serta pembentukan senyawa intermediat yang tak stabil. Antara 6 sampai 12 kuantum dibutuhkan untuk mengkonversi satu mol karbon menjadi karbohidrat. Kerumitan mekanisme ini dikarenakan beberapa tahap sulit dalam memompa energi.

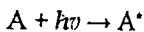
## 5. Keadaan Photostationary

Cahaya yang terabsorpsi memiliki efek menarik mengenai suatu sistem dalam kesetimbangan kimia. Penyerapan cahaya oleh reaktan dapat memperbesar laju reaksi ke kanan tanpa secara langsung mempengaruhi aksi kebalikan (reaksi ke kiri); hal ini tentu pula mengganggu kesetimbangan. Konsentrasi produk pun sedikit meningkat, sehingga memperbesar laju reaksi kebalikan. Dengan cara ini, laju ke kanan dan laju ke kiri dapat menjadi seimbang dengan sistem di mana konsentrasi produknya lebih tinggi dibandingkan dalam sistem kesetimbangan. Keadaan ini bukanlah keadaan kesetimbangan melainkan keadaan *stationary*, dan disebut keadaan *photostationary*.

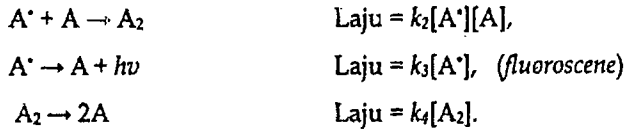
Reaksi dimerisasi batubara merupakan contoh sederhana.  
Reaksi



terjadi di bawah irradiasi cahaya ultraviolet. Mekanisme yang paling mungkin adalah



$$\text{Laju} = I_a$$



Rangkaian laju pembentukan  $A_2$  adalah

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A^*][A] - k_4[A_2]. \quad (6.35)$$

Dalam keadaan mantap,  $d[A^*]/dt = 0$ , jadi

$$0 = I_a - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] \quad \text{atau} \quad [A^*] = \frac{I_a}{k_2[A] + k_3} \quad (6.36)$$

Dalam keadaan *photostationary* ada ketentuan tambahan yaitu  $d[A_2]/dt = 0$ ; sehingga Pers.(34.98) menghasilkan konsentrasi untuk  $A_2$ ,

$$[A_2] = \frac{k_2[A^*][A]}{k_4}$$

Gunakan nilai  $[A^*]$  dari Pers.(34.99), kita peroleh

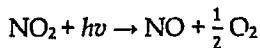
$$[A_2] = \frac{k_2[A]I_a}{k_4(k_2[A] + k_3)} = \frac{I_a}{k_4(1 + k_3/k_2[A])}$$

Jika konsentrasi monomer,  $[A]$ , sangat besar, maka menjadi

$$[A_2] = \frac{I_a}{k_4} \quad (6.37)$$

Perbedaan antara Pers.(34.100) dan ungkapan kesetimbangan biasa  $[A_2] = K[A]^2$ , harus dipahami benar. Dalam keadaan *photostationary*, kondisi pada Pers.(34.100) adalah yang sesuai, di mana konsentrasi dimer tidak bergantung pada konsentrasi monomer.

Banyak contoh lain keadaan *photostationary* yang telah diketahui. Dekomposisi  $\text{NO}_2$  terjadi secara fotokimia di bawah  $\sim 400 \text{ nm}$



reaksi kebalikannya adalah reaksi gelap.

Keberadaan ozon dalam jumlah tertentu di lapisan atas atmosfer adalah hasil dari keadaan *photostationary* kompleks. Lapisan ozon menahan sinar matahari sehingga tidak ada radiasi dengan panjang gelombang lebih pendek dari 290 nm mencapai permukaan bumi. Ozon menyerap kuat panjang gelombang yang lebih pendek dari 290 nm. Lingkungan menguntungkan yang dibentuk lapisan ozon ini memungkinkan adanya kehidupan di muka bumi. Radiasi dengan panjang gelombang lebih pendek dari 290 nm menyebabkan kerusakan parah dan dalam banyak kasus memiliki efek mematikan bagi sel hidup. Ketebalan efektif lapisan ozon diperkirakan sekitar 3 mm jika gas pada tekanan dan temperatur standar. Keberadaan atom halogen mengkatalisis dekomposisi ozon, sehingga akumulasi atom halogen di lapisan atas atmosfer yang berasal dari dekomposisi fotolitik fluorkarbon, menjadi sangat mengkhawatirkan disebabkan penggunaan komersial besar-besaran dari senyawa ini. Penipisan lapisan ozon yang signifikan berdampak fatal bagi segala bentuk kehidupan di muka bumi.

## 6. *Chemiluminescence*

Reaksi termal biasa di mana intermediat atau produknya dibentuk dalam keadaan tereksitasi secara elektronik dinamakan *chemiluminescence*. Molekul yang tereksitasi mengemisikan satu kuantum cahaya, biasanya dalam spektrum tampak. Jika reaksi berlangsung pada temperatur standar, cahaya yang diemisikan kadang-kadang disebut "cahaya dingin", yang penamaannya barangkali sekadar membedakan dengan "cahaya panas". "Cahaya panas" diemisikan oleh nyala api atau sesuatu yang berpijar. Oksidasi 3-amino ftalat siklik hidrazid, luminol, dalam larutan alkalin oleh hidrogen peroksida adalah contoh klasik. Oksidasi ini menghasilkan emisi cahaya hijau terang.

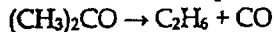
Cahaya kehijau-hijauan dari oksidasi fosforus yang berlangsung lambat merupakan contoh pembentukan suatu oksida dalam keadaan tereksitasi. Cahaya kunang-kunang dan cahaya yang diemisikan beberapa mikroorganisme dalam jalur

metabolisme, yang disebut *bioluminescence*, adalah contoh lain *chemiluminescence*. *Phosphorescence* yang teramati dalam daerah rawa (*the will o' the wisp* = fatamorgana) disebabkan oleh oksidasi lamban dari pembusukan senyawa organik.

## I. Soal-soal Latihan

1) Suatu reaksi fotokimia tertentu membutuhkan energipengaktifan sebesar  $126 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Berapa nilainya dalam satuan-satuan berikut ini: (a)  $\text{kcal mol}^{-1}$ , (b) frekuensi cahaya, (c) bilangan gelombang, (d) panjang gelombang dalam nanometer, dan (e) electron volt?

2) Suatu contoh aseton dalam fasa gas diradiasi dengan cahaya monokromatik pada panjang gelombang  $313 \text{ nm}$ , yang menyebabkan aseton terurai menurut persamaan reaksi



Volume sel reaksi yang digunakan sama dengan  $59 \text{ cm}^3$ . Uap aseton menyerap  $91,5\%$  dari energiyang masuk. Selama percobaan berlangsung diperoleh data sebagai berikut ini.

Suhu reaksi	= $56,7^\circ\text{C}$
Tekanan awal	= $102,16 \text{ kPa}$
Tekanan akhir	= $104,42 \text{ kPa}$
Waktu radiasi	= $7 \text{ jam}$
Energiyang masuk	= $48,1 \times 10^4 \text{ J detik}^{-1}$

Berapa hasil kuantumnya?

3) Suatu bejana  $100 \text{ cm}^3$  yang berisi hydrogen dan khlor diradiasi dengan sinar dari panjang gelombang  $400 \text{ nm}$ . Pengukuran dengan pemancar termik menunjukkan bahwa energi sinar sebesar  $11 \times 10^7 \text{ J}$  diserap oleh khlor per detik. Selama penyinaran berlangsung  $1 \text{ menit}$ , tekanan parsial khlor yang ditentukan dengan penyerapan sinar dan penggunaan hukum Beer turun dari  $27,3$  menjadi  $20,8 \text{ kPa}$  (dikoreksi pada  $0^\circ\text{C}$ ). Berapa hasil kuantumnya?



- 4) Bahas kemungkinan ekonomi dari penggunaan reaksi fotokimia untuk mendapatkan hasil listrik dengan biaya 5 sen per kilowatt jam. Diandaikan 5% dari energilistrik dipakai oleh lampu uap-kuarsa-air raksa menjadi cahaya, 30% dari nilai ini efektif secara fotokimia. (a) Berapa besar biaya untuk menghasilkan 1 lb (453,6 g) senyawa organik yang mempunyai berat molekul  $100 \text{ g mol}^{-1}$ , bila panjang gelombang rata-rata yang efektif dianggap sama dengan 400 nm dan reaksimempunyaihasil kuantum 0,8 molekul per foton? (b) Berapa besar biaya bila reaksi ini melibatkan reaksi rantai dengan hasil kuantum sama dengan 100?
- 5) Sinar dari 436 nm dilewatkan selama 900 detik di dalam larutan karbon tetraklorida yang mengandung brom dan asam sinamat. Daya rata-rata yang diserap adalah  $19,2 \times 10^{-4} \text{ J detik}^{-1}$ . Sebagian brom bereaksi dan memberikan asam dibromida sinamat. Dalam percobaan ini kadar brom total menurun sebesar  $3,83 \times 10^{19}$  molekul. (a) Berapa hasil kuantumnya? (b) Terangkan apakah ada hasil reaksi rantai yang terlibat. (c) Bila ada mekanisme rantai yang dilibatkan, sarankan reaksi-reaksi yang dapat menerangkan kuantum yang teramati.
- 6) Suatu larutan zat warna diradiasi dengan cahaya 400 nm untuk mendapatkan molekul pada keadaan triplet dalam konsentrasi yang mantap. Bila hasil keadaan triplet sama dengan 0,9 dan waktu hidup keadaan triplet adalah  $20 \times 10^{-6}$  detik, berapa intensitas cahaya, dinyatakan dalam watt, yang dibutuhkan untuk mempertahankan konsentrasi triplet yang mantap sebesar  $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  dalam satu liter larutan. Diandaikan bahwa semua cahaya terserap.
- 7) Hasil kuantum untuk fotolisa gas HI menjadi  $\text{H}_2 + \text{I}_2$  oleh cahaya dengan panjang gelombang 253,7 nm adalah 2. Hitung jumlah mol HI yang akan terurai bila 300 J dari cahaya dengan panjang gelombang ini diserap.

- 8) Perhitungan di bawah ini dihasilkan dengan aktinometer uranil oksalat, dengan pengandaian bahwa energi dari semua panjang gelombang yang terletak antara 254 dan 435 nm diserap secara sempurna. Aktinometer berisi 20 cm<sup>3</sup> asam oksalat 0,05 mol<sup>-1</sup> atau 0,01 mol L<sup>-1</sup> terhadap uranil sulfat. Setelah dikenakan sinar ultraviolet selama 2 jam, larutan tersebut membutuhkan 34 cm<sup>3</sup> larutan kalium permanganat, KMnO<sub>4</sub>, untuk mentitrasi asam oksalat yang tidak terurai. Volum yang sama, yaitu 20 cm<sup>3</sup> larutan yang tidak disinari, membutuhkan 40 cm<sup>3</sup> larutan KMnO<sub>4</sub>. Bila energirata-rata dari kuantum dalam daerah ini dapat diambil sebagai energiyang sesuai dengan panjang gelombang 350 nm, berapa joule yang diserap per detik untuk percobaan ini ( $\phi=0,57$ ).
- 9) Suatu larutan menyerap radiasi 300 nm dengan laju 1 W. Berapa besar nilai ini dinyatakan dalam Einstein per detik?
- 10) Diketahui bahwa radiasi matahari pada pukul 12.00 untuk tempat tertentu dipermukaan bumi adalah 4,2 J cm<sup>-2</sup> menit<sup>-1</sup>. Berapa daya maksimum yang dihasilkan, dinyatakan dalam Wm<sup>-2</sup>?

## DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, A. R. 1987. *Physical Chemistry*. U.S.A: Goodwill Discount Books.
- Atkin, P.W. 2006. *Physical Chemistry*. 5<sup>th</sup>. Oxford: Oxford University.
- Barrow, G. M. 1996. *Physical Chemistry*. U.S.A: WCB McGraw-Hill.
- Bird, T. 1993. *Kimia Fisik Untuk Universitas*. Jakarta: PT Gramedia Pustaka Utama.
- Castellan, G.W. 1983. *Physical Chemistry*. 2<sup>nd</sup>. Singapore: Adison Weslwy Publishing Company.
- Dogra, S.K & Dogra, S. 1990. *Kimia Fisika dan Soal-soal (terjemahan)*. Jakarta: UI Press.
- Levin, Ira N. 2002. *Physical Chemistry*. Fifth Edition. New York: Mc Graw Hill.
- Moore, JW. & Ralph G.P. 1981. *Kinetiks and Mechanism*. 3<sup>rd</sup>. New York: A Wiley-Interscience Publication.
- Moore & Pearson. 1987. *Chemical Kinetiks*. New York: Jhon Willey & Sons. New York.
- Setiadji, B & Falah, I.I. 1990. *Kimia Fisika 2*. Yogyakarta: LPTK MIPA UGM.

## Lampiran

### Notasi/ Sistem Satuan Yang Digunakan

#### Tetapan Fisik

Kecepatan cahaya dalam vakum	$c$	$2,998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Muatan elementer	$e$	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Massa diam elektron	$m_e$	$9,100 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Massa diam proton	$m_p$	$1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Tetapan Avogadro	$N_A$	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Tetapan Boltzmann	$k$	$1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Tetapan Planck	$h$	$6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Tetapan Faraday	$F$	$9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ $23.060 \text{ kal mol}^{-1} \text{ eV}^{-1}$
Tetapan gas	$R$	$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0,08206 \text{ L atm}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Tetapan Rydberg	$R_\infty$	$1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
Tetapan dielektrik dalam vakum	$\epsilon_0$	$8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$
	$1/4\pi \epsilon_0$	$0,8998 \times 10^{10} \text{ N m C}^{-2}$

#### Beberapa Tetapan Numerik

$$\pi = 3,141\,592\,65$$

$$e = 2,718\,281\,828$$

#### Faktor Konversi

1 eV	$1,60218 \times 10^{-19} \text{ J}$ $96,485 \text{ kJ mol}^{-1}$ $8065,5 \text{ cm}^{-1}$
1 kal	$4,184 \text{ J}$
1 atm	$101,325 \text{ kPa}$ $1,01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ $760 \text{ Torr}$ $760 \text{ mmHg}$

1 cm <sup>-1</sup>	1,9864 × 10 <sup>-23</sup> J
1 L atm	101,325 J*
1N	10 <sup>5</sup> dyne
1 A°	10 <sup>-10</sup> m
1 J	0,24 kal
1 Pa	1 Nm <sup>-2</sup>

**Hubungan satuan**

Energi (E)	1 J = 1 kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
Gaya (F)	1 N = 1 kg m s <sup>-2</sup>
Tekanan	1 Pa = 1 Nm <sup>-2</sup> = 1 kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>





