

MODUL III

KINETIKA KIMIA I

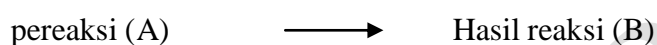
Tujuan Pembelajaran:

Mahasiswa mampu memahami variabel yang pengaruh laju reaksi: konsentrasi, keadaan fisik, suhu dan adanya katalis. Faktor-faktor ini dapat dijelaskan dari tumbukan antar molekul sehingga menghasilkan suatu produk baru.

KINETIKA KIMIA

I.1 Laju Reaksi

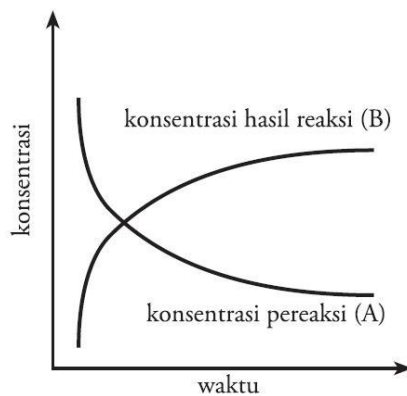
Bidang kimia yang mengkaji laju terjadinya reaksi kimia dinamakan *Kinetika Kimia*. Kata "kinetik" menyiratkan gerakan atau perubahan. Disini kita mendefinisikan energi kinetik sebagai energi yang tersedia karena gerakan suatu benda. Kinetika itu sendiri merujuk pada laju reaksi yaitu perubahan konsentrasi pereaksi atau hasil reaksi terhadap waktu (M/s).



Dari persamaan diatas disimpulkan bahwa, selama berlansungnya reaksi, molekul pereaksi bereaksi membentuk molekul baru (hasil reaksi). Sebagai hasilnya, kita dapat cara memantau menurunnya konsentrasi pereaksi atau meningkatnya konsentrasi hasil pereaksi. Menurunnya jumlah molekul pereaksi dan meningkatnya jumlah molekul hasil pereaksi seiring dengan waktu diperlihatkan pada **Gambar 1**, dibawah ini. Secara umum, akan lebih mudah kita menyatakan laju dalam perubahan konsentrasi terhadap waktu. Jadi untuk reaksi diatas kita dapat menyatakan laju sebagai :

$$\text{laju} = -\frac{\delta[A]}{\delta t} \quad \text{atau} \quad \text{laju} = \frac{\delta[B]}{\delta t}$$

dengan $\delta[A]$ dan $\delta[B]$ adalah perubahan konsentrasi (dalam molaritas) selama waktu δt . Karena konsentrasi A menurun selama selang waktu tersebut, $\delta[A]$ merupakan kuantitas negatif. Laju reaksinya adalah kuantitas positif, sehingga tanda minus (-) diperlukan dalam rumus laju agar lajunya positif. Sebaliknya, laju pembentukan hasil pereaksi tidak memerlukan tanda minus (-) sebab $\delta[B]$ adalah kuantitas positif (konsentrasi B meningkat seiring waktu).



Gambar 1. Laju reaksi $A \longrightarrow B$, dinyatakan sebagai penurunan molekul A seiring waktu dan sebagai peningkatan molekul B seiring dengan waktu

Untuk reaksi yang lebih rumit, kita harus hati-hati dalam merumuskan laju, perhatikan reaksi berikut :



Dua mol A menghilang untuk setiap mol B yang terbentuk, dengan kata lain, laju hilangnya A adalah dua kali lebih cepat dibandingkan laju terbentuknya B. Kita menuliskan lajunya sebagai :

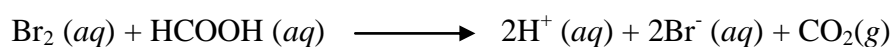
$$\text{laju} = -\frac{1}{2} \frac{\delta[A]}{\delta t} \quad \text{atau} \quad \text{laju} = \frac{\delta[B]}{\delta t}$$



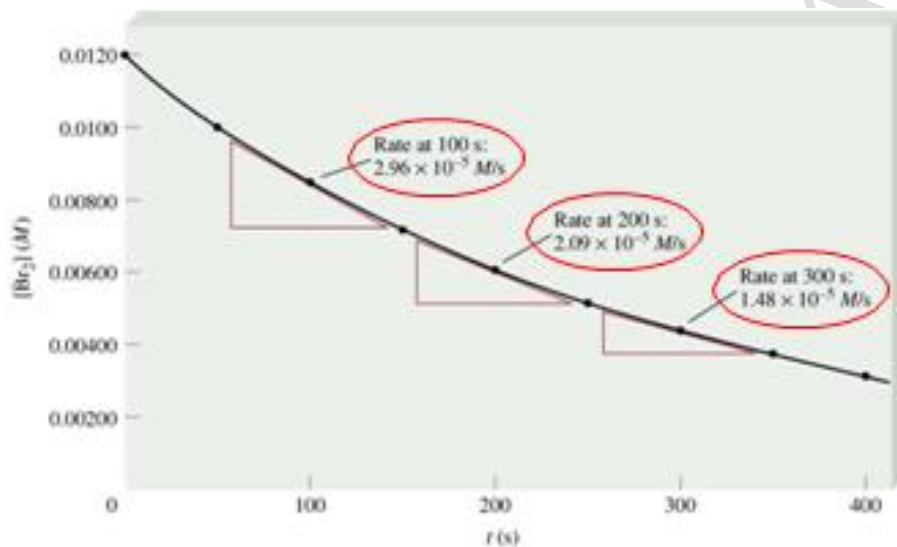
Lajunya :

$$\text{laju} = -\frac{1}{a} \frac{\delta[A]}{\delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\delta[B]}{\delta t} = \frac{1}{c} \frac{\delta[C]}{\delta t} = \frac{1}{d} \frac{\delta[D]}{\delta t}$$

Bergantung pada jenis reaksinya, terdapat sejumlah cara untuk mengukur laju reaksi, sebagai contoh, dalam larutan berair, molekul bromin bereaksi dengan asam format (HCOOH) sebagai berikut:



Molekul bromin berwarna coklat kemerahan. Semua spesi lain dalam reaksi ini tidak berwarna. Seiring berjalannya reaksi, konsentrasi Br_2 terus menurun dan warnanya memudar. Jadi, perubahan konsentrasi (terlihat dari intensitas warna) terhadap waktu diamati dengan spektrometer. Kita dapat menentukan laju reaksi secara grafis dengan memplot konsentrasi bromin vs waktu, seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2**, dibawah ini. Laju reaksi pada waktu tertentu ditentukan oleh kemiringan (slope) garis singgung (yaitu $\delta[\text{Br}]/\delta t$) paada saat itu.



Gambar 2. Laju sesaat pada reaksi antara molekul bromin dengan asam format waktu tertentu

Untuk kasus lain, jika salah hasil pereaksi atau pereaksi dari reaksi adalah gas, kita dapat menggunakan manometer untuk mengetahui laju reaksinya. Sebagai ilustrasi metode ini perhatikan dekomposisi hidrogen peroksida berikut:



Laju dekomposisi dapat dengan mudah ditentukan dengan mengukur laju terbentuknya oksigen dengan manometer. Tekanan oksigen dapat dengan mudah dikonversi menjadi konsentrasi dengan menggunakan persamaan gas ideal.

$$pV = nRT$$

atau

$$P = \frac{n}{V} RT = MRT$$

dimana n/V adalah molaritas (M) gas oksigen, maka kita dapat memperoleh rumus:

$$M = \frac{1}{RT} p$$

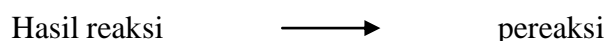
Laju reaksi yang diberikan oleh laju pembentukan oksigen, sekarang dapat ditulis sebagai :

$$laju = \frac{\delta[O_2]}{\delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\delta P}{\delta t}$$

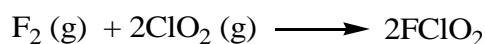
Jika suatu reaksi mengkonsumsi atau menghasilkan H^+ , lajunya dapat diukur dengan memantau konduktansi listriknya. Jika ion H^+ merupakan pereaksi atau hasil pereaksi, kita dapat menentukan laju reaksinya dengan mengukur pH larut sebagai fungsi waktu.

I.2 Hukum Laju

Salah satu cara untuk mengkaji pengaruh konsentrasi pereaksi terhadap laju reaksi adalah dengan menentukan bagaimana laju awal bergantung pada konsentrasi awal. Pada umumnya, yang lebih disukai mengukur laju awal karena sewaktu reaksi berlangsung konsentrasi pereaksi cenderung menurun dan akan sulit untuk mengukur perubahannya secara akurat. Selain itu mungkin akan terjadi reaksi balik seperti dibawah ini akan menimbulkan eror dalam pengukuran laju.



Dari reaksi berikut ini:



Untuk menghitung laju reaksi dari reaksi diatas dapat dijelaskan dengan mengasumsikan jika $[F_2]$ dilipatduakan dan $[ClO_2]$ dijaga tetap, maka laju akan menjadi dua kali lipat. Jadi laju berbanding lurus dengan $[F_2]$. Dan demikian juga jika $[ClO_2]$ dijadikan 4 kali dan $[F_2]$ tetap, maka laju akan meningkat 4 kali lipat

sehingga laju akan berbanding lurus dengan $[\text{ClO}_2]$. Kita dapat meringkas pengamatan ini dengan melukiskan

$$\begin{aligned}\text{laju} &\sim [\text{F}_2][\text{ClO}_2] \\ &= k[\text{F}_2][\text{ClO}_2]\end{aligned}$$

Suku k adalah **konstanta laju**, yaitu konstanta kesebandingan antara laju reaksi dengan konsentrasi pereaksi. Persamaan diatas disebut juga **hukum laju**, persamaan yang menghubungkan laju reaksi dengan konstanta laju dan konsentrasi pereaksi.

$$k = \frac{\text{laju}}{[\text{F}_2][\text{ClO}_2]}$$

Untuk jenis reaksi umum dengan jenis



Hukum lajunya berbentuk

$$\text{laju} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y \quad (1.1)$$

Jika kita mengetahui nilai k , x , dan y serta konsentrasi A dan B, kita dapat menggunakan hukum laju untuk menghitung laju reaksi. *Jumlah dari pangkat-pangkat setiap konsentrasi pereaksi yang ada dalam hukum laju disebut **orde reaksi keseluruhan***. Dalam persamaan laju reaksi diatas orde reaksi keseluruhan adalah $x + y$. Untuk reaksi yang melibatkan F_2 dan ClO_2 orde reaksi keseluruhannya adalah $1 + 1$, atau 2.

Orde reaksi memungkinkan kita untuk lebih memahami ketergantungan laju terhadap konsentrasi pereaksi. Contohnya, bahwa untuk reaksi tertentu, $x = 1$ dan $y = 2$. Hukum laju untuk reaksi ini adalah:

$$\text{laju} = k[A][B]^2$$

Reaksi diatas adalah orde pertama untuk A dan orde kedua untuk B, dan orde ketiga secara keseluruhan ($1 + 2 = 3$). Asumsikan bahwa $[A]$ awal = $1,0 M$ dan $[B] = 1,0 M$. Hukum laju menyatakan bahwa jika melipatduakan konsentrasi A dari $1,0 M$ menjadi $2,0 M$ pada $[B]$ yang tetap, kita juga akan melipatduakan laju reaksi:

$$\begin{aligned} \text{Untuk } [A] = 1,0 M \quad \text{laju}_1 &= k(1,0 M)(1,0 M)^2 \\ &= k(1,0 M^3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Untuk } [A] = 2,0 M \quad \text{laju}_2 &= k(2,0 M)(1,0 M)^2 \\ &= k(2,0 M^3) \end{aligned}$$

$$\text{Jadi} \quad \text{laju}_2 = 2(\text{laju}_1)$$

Disisi lain, jika kita melipatduakan konsentrasi B dari $1,0 M$ menjadi $2,0 M$ pada $[A]$ tetapi laju reaksi meningkat sebesar 4 kali karena pangkat 2 dalam eksponennya.

$$\begin{aligned} \text{Untuk } [B] = 1,0 M \quad \text{laju}_1 &= k(1,0 M)(1,0 M)^2 \\ &= k(1,0 M^3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Untuk } [B] = 2,0 M \quad \text{laju}_2 &= k(1,0 M)(2,0 M)^2 \\ &= k(4,0 M^3) \end{aligned}$$

$$\text{Jadi} \quad \text{laju}_2 = 4(\text{laju}_1)$$

Jika, untuk satu reaksi tertentu, $x = 0$ dan $y = 1$, maka hukum lajunya adalah

$$\begin{aligned} \text{laju} &= k[A]^0[B] \\ &= k[B] \end{aligned}$$

Reaksi ini adalah reaksi orde nol dalam A, orde pertama dalam B, dan orde pertama keseluruhan. Jadi, laju reaksi ini tidak bergantung pada konsentrasi A.

I.3 Penentuan Hukum Laju secara Percobaan

Jika suatu reaksi hanya melibatkan satu pereaksi, hukum laju dapat dengan mudah ditentukan dengan mengukur laju awal reaksi sebagai fungsi konsentrasi pereaksi. Contohnya, jika laju menjadi dua kali lipat bila konsentrasi pereaksi dilipatduakan, maka reaksinya adalah orde pertama dalam pereaksi tersebut. Jika laju menjadi empat kali lipat bila konsentrasi dilipatduakan, maka reaksinya adalah orde kedua dalam pereaksi.

Untuk reaksi yang melibat lebih dari satu pereaksi, kita dapat menentukan hukum laju dengan mengukur ketergantungan laju reaksi terhadap konsentrasi masing-masing pereaksi satu per satu. Kita buat semua konsentrasi sama kecuali pereaksi dan kita catat laju reaksi sebagai fungsi dari konsentrasi pereaksi tersebut. Setiap perubahan seharusnya disebabkan hanya oleh perubahan pada zat tersebut. Jadi, dari ketergantungan yang teramati akan kita ketahui orde dalam pereaksi tersebut. Prosedur yang sama juga berlaku untuk pereaksi berikutnya. Cara ini dikenal sebagai *metode isolasi*. Contoh berikut mengungkapkan hal penting mengenai hukum laju; tidak ada hubungan antara pangkat x dan y dengan koefisien stoikiometri dalam persamaan yang sudah setara.



Hukum lajunya

$$\text{laju} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

dan bukan $\text{laju} = k[\text{N}_2\text{O}_5]^2$, sebagaimana kita duga dari persamaan yang setara. Umumnya orde reaksi harus ditentukan lewat percobaan dan tidak dapat ditentukan dari persamaan secara keseluruhannya.

1.3 Hubungan antara konsentrasi Pereaksi dan Waktu

Hukum laju memungkinkan kita untuk menghitung laju reaksi dari konstanta laju dan konsentrasi pereaksi. Hukum laju juga dikonversi menjadi persamaan yang memungkinkan kita untuk menentukan konsentrasi pereaksi disetiap waktu selama reaksi berlangsung. Kita akan mengilustrasikan penerapan

ini dengan mengambil satu jenis hukum laju yang paling sederhana yaitu reaksi dengan orde pertama secara keseluruhan.

1.3.1 Reaksi Orde-Pertama

Reaksi Orde-Pertama ialah reaksi yang lajunya bergantung pada konsentrasi pereaksi dipangkatkan dengan satu. Dalam reaksi orde pertama dari jenis



lajunya ialah:

$$\text{laju} = - \frac{\delta[A]}{\delta t}$$

Dari hukum laju, kita juga mengetahui bahwa $\text{laju} = k[A]$, jadi

(1.2)

$$- \frac{\delta[A]}{\delta t} = k[A]$$

Kita dapat menentukan satuan dari konstanta laju k orde pertama dengan transposisi:

$$k = - \frac{\delta[A]}{[A]} \frac{1}{\delta t}$$

Karena satuan untuk $\delta[A]$ dan $[A]$ adalah M dan satuan untuk δt adalah detik, maka satuan untuk k adalah:

$$\frac{M}{M \text{ det}} = \frac{1}{\text{det}} = \text{det}^{-1}$$

Tanda minus tidak masuk dalam perhitungan satuan. Dengan menggunakan kalkulus, kita dapat menunjukkan dari persamaan (1.2) bahwa:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (1.3)$$

Dimana \ln adalah logaritma natural, dan $[A]_0$ dan $[A]$ adalah konsentrasi A masing-masing pada waktu $t = t$. Perlu dipahami bahwa $t = 0$ tidak harus diartikan sebagai awal percobaan, waktu ini bisa saja berarti setiap waktu yang kita pilih untuk memantau perubahan dalam konsentrasi A. Persamaan (1.3) dapat dirubah menjadi:

$$\begin{aligned} \ln[A] - \ln [A]_0 &= -kt \\ \text{atau} \quad \ln[A] &= -kt + \ln [A]_0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

persamaan (1.4) memiliki bentuk persamaan linear $y = mx + b$, dengan m adalah kemiringan dari garis yang merupakan gambar dari persamaan:

$$\begin{array}{c} \ln[A] = -(k)(t) + \ln [A]_0 \\ \updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow \\ y = m x + b \end{array}$$

Jadi, plot $\ln [A]$ versus t (atau y versus x) menghasilkan sebuah garis lurus dengan kemiringan $-k$ (atau m). Ini memungkinkan kita untuk menghitung konstanta laju k .

1.3.2 Waktu paruh

Waktu paruh $t_{1/2}$ adalah waktu yang diperlukan agar konsentrasi pereaksi turun menjadi setengah dari konsentrasi awalnya. Kita dapat memperoleh persamaan untuk $t_{1/2}$ untuk reaksi orde pertama.

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

Berdasarkan definisi waktu paruh, bila $t_{1/2} = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0/2$ maka

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

atau

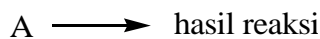
$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \quad (1.5)$$

Persamaan (1.5) menyatakan bahwa waktu paruh dari reaksi orde pertama tidak bergantung kepada konsentrasi awal pereaksi. Jadi, dimisalkan waktu yang sama agar konsentrasi pereaksi turun dari 1,0 M menjadi 0,5 M. Mengukur waktu paruh suatu reaksi merupakan salah satu cara untuk menentukan konstanta laju reaksi orde pertama.

Analogi ini berguna untuk memahami persamaan (1.5). Kegunaan $t_{1/2}$ adalah untuk memperkirakan besarnya konstanta laju, artinya semakin singkat waktu paruhnya-semakin besar nilai k .

1.3.3 Reaksi Orde Kedua

Reaksi Orde-Kedua adalah reaksi yang lajunya bergantung pada konsentrasi salah satu pereaksi dipangkatkan dua atau pada konsentrasi dua pereaksi yang berbeda pada masing-masingnya dipangkatkan satu. Jenis yang paling sederhana melibatkan hanya dua molekul pereaksi.



dengan

$$\text{laju} = - \frac{\delta[A]}{\delta t}$$

dari hukum laju

$$\text{laju} = k[A]^2$$

Sebelumnya kita dapat menentukan satuan k dengan menuliskan

$$k = \frac{\text{laju}}{[A]^2} = \frac{M/\text{detik}}{M^2} = \frac{1}{M} \cdot \text{detik}$$

Satu jenis reaksi orde kedua yang lain adalah:



Dan hukum lajunya :

$$laju = k[A][B]$$

Reaksi ini adalah reaksi orde pertama dalam A dan orde pertama dalam B, sehingga orde reaksi keseluruhannya adalah 2.

Dengan menggunakan kalkulus, kita dapat memperoleh rumus berikut untuk reaksi orde kedua “A \longrightarrow produk”:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (1.6)$$

(persamaan reaksi “A + B \longrightarrow produk” terlalu rumit untuk pembahasan di sini). Kita dapat memperoleh persamaan untuk waktu paruh dari reaksi orde kedua dengan menetapkan $[A] = [A]_0/2$ dalam persamaan (1.6):

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

Dengan menentukan $t_{1/2}$ dapatkan:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (1.7)$$

Perhatikan bahwa nilai waktu paruh berbanding terbalik dengan konsentrasi pereaksi awal. Hasil ini dapat diterima karena waktu paruh akan lebih singkat di tahap awal reaksi ketika terdapat lebih banyak molekul pereaksi yang saling bertumbukan. Menghitung waktu paruh pada konsentrasi awal yang berbeda adalah salah satu cara untuk membedakan antara reaksi orde pertama dan reaksi orde kedua. Reaksi orde pertama dan orde kedua adalah jenis reaksi yang paling lazim. Reaksi dengan orde ke-nol jarang terjadi. Untuk reaksi orde ke-nol:



lajunya adalah

$$\begin{aligned} \text{laju} &= k[A]^0 \\ &= k \end{aligned} \quad (1.8)$$

Jadi, reaksi orde ke-nol adalah suatu konstanta, tidak bergantung pada konsentrasi pereaksi.

KIMIA ITERA