

MODUL III

KINETIKA KIMIA II

Tujuan Pembelajaran:

Mahasiswa mampu memahami pengaruh suhu terhadap laju, memahami mekanisme reaksi dan intermediet reaksi dari reaktan menjadi hasil reaksi, serta memahami berbagai jenis katalis beserta fungsi dan sifatnya.

KINETIKA KIMIA II

Energi Aktivasi dan Ketergantungan Konstanta Laju terhadap Suhu

Walau ada sedikit pengecualian, laju reaksi meningkat dengan meningkatnya suhu. Sebagai contoh waktu yang diperlukan untuk merebus telur pada 100 °C (sekita 10 menit) lebih cepat dibandingkan pada 80 °C (sekitar 30 menit). Sebaliknya cara yang efektif untuk menyimpan makanan adalah dengan menyimpannya pada suhu dibawah nol, yang akan memperlambat laju pembusukan oleh bakteri.

2.1 Teori Tumbukan Pada Kinetika Kimia

Teori tumbukan molekul gas menyatakan bahwa molekul gas sering mengalami tumbukan satu dengan yang lainnya. Jadi, sangat masuk akal jika kita menganggap dan mengetahui bahwa reaksi kimia berlansung akibat dari tumbukan antara molekul-molekul yang bereaksi. Dari segi teori tumbukan dari kinetika kimia, maka kita perkirakan laju reaksinya lurus dengan banyaknya tumbukan per detik atau berbanding lurus dengan frekuensi tumbukan molekul”

$$laju \sim \frac{\text{banyaknya tumbukan}}{\text{detik}}$$

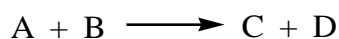
Tumbukan yang sederhana ini menjelaskan ketergantungan laju reaksi terhadap konsentrasi. Untuk memastikan reaksi molekul A dengan molekul B menjadi suatu hasil reaksi. Misalkan laju pembentukan molekul hasil reaksi terbentuk lewat penggabungan lansung molekul A dan satu molekul B. konsentrasi A menjadi 2 kali dari semula, misalnya jumlah tumbukan A-B juga akan bertambah dalam vlume berapapun, akan ada dua kali lebih banyak molekul A yang akan bertumbukan dengan molekul B. Akibatnya, laju akan meningkat 2 kali. Sama halnya, konsentrasi molekul B ditambah 2 kali sehingga akan meningkatkan laju menjadi dua kali. Jadi, kita dapat menyatakan hukum laju dengan:

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

reaksi ini adalah reaksi orde pertama dalam A maupun B dan mematuhi kinetika laju orde ketiga. Teori tumbukan secara intuitif menarik, tetapi hubungan laju dan tumbukan molekul jauh lebih rumit dibandingkan dengan yang anda duga. Implikasi teori tumbukan ialah bahwa suatu reaksi selalu terjadi bila satu molekul A dan satu molekul B bertumbuk. Namun demikian, tidak semua tumbukan menghasilkan reaksi. Perhitungan berdasarkan teori kinetik molekul menunjukkan bahwa tekanan 1 atm dan temperatur 298 K terdapat 1×10^{27} tumbukan biner (tumbukan antara dua molekul) dalam volume 1 mL setiap detik, dalam fasa gas. Jumlah tumbukan per detik yang dapat terjadi dalam cairan lebih banyak lagi. Jika setiap tumbukan biner menghasilkan hasil reaksi baru maka sebagian besar reaksi akan terjadi dalam sesaat saja. Pada praktiknya, kita temukan bahwa laju reaksi sangat beragam. Ini berarti bahwa dalam banyak hal, tumbukan saja tidak menjamin bahwa suatu reaksi akan berlansung.

Setiap molekul yang bergerak memiliki energi kinetik; semakin cepat gerakannya semakin besar energi kinetiknya. Ketika molekul-molekul bertumbukan, sebagian dari energi kinetiknya dirubah menjadi energi vibrasi. Jika energi kinetik awalnya besar, molekul yang bertumbukan akan bergetar kuat sehingga memutuskan beberapa ikatan kimianya. Putusnya ikatan merupakan langkah pertama ke pembentukan hasil reaksi, jika energi kinetik awalnya kecil, molekul hanya akan terpental tetapi masih utuh. Dari segi energi, ada semacam energi tumbukan minimum yang harus dicapai agar reaksi terjadi.

Kita postulatkan bahwa, untuk bereaksi molekul yang bertumbukan harus memiliki energi kinetik total sama dengan atau lebih besar daripada **energi aktivasi** (E_a) yaitu jumlah minimum energi yang diperlukan untuk mengawali reaksi kimia. Apabila energinya lebih kecil daripada energi aktivasi, molekul tetap utuh dan tidak akan mengalami perubahan akibat tumbukan. Sepsi yang terbentuk sementara oleh molekul pereaksi sebagian akibat tumbukan sebelum membentuk hasil reaksi dinamakan ***Kompleks Teraktifkan*** atau *keadaan transisi*.



Jika hasil reaksi lebih stabil dibandingkan pereaksi, maka reaksi akan diiringi dengan pelepasan kalor, dengan kata lain reaksinya eksotermik. Sebaliknya, jika hasil reaksi kurang stabil dibandingkan pereaksi, maka kalor akan diserap dari lingkungan oleh campuran yang bereaksi dan reaksinya bersifat endotermik. Dalam kedua kasus ini kita akan memplot energi potensial dari sistem yang bereaksi terhadap tahapan reaksi. Secara kualitatif, kedua plot ini menunjukkan perubahan energi potensial sewaktu pereaksi dirubah menjadi hasil reaksi.

Kita dapat membayangkan energi aktivasi sebagai penghalang yang mencegah molekul yang kurang berenergi untuk bereaksi. Karena jumlah molekul pereaksi dalam reaksi biasa sangat banyak, maka kecepatan dan dengan demikian juga energi kinetik molekul, juga sangat beragam. Umumnya, yang memiliki energi kinetik yang cukup untuk melampaui energi aktivasi. Dengan demikian, molekul-molekul ini dapat terlibat dalam reaksi. Meningkatnya konstanta laju karena meningkatnya suhu sekarang dapat dijelaskan: molekul yang memiliki energi yang lebih tinggi terdapat pada suhu yang lebih tinggi, maka laju pembentukan hasil reaksi akan lebih besar pada suhu yang lebih tinggi.

2.2 Persamaan Arrhenius

Ketergantungan konstanta laju reaksi terhadap suhu dapat dinyatakan dengan *persamaan Arrhenius* berikut ini:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.1)$$

Dimana E_a adalah energi aktivasi dari reaksi (KJ/mol), R adalah konstanta gas ($8.314 J/K.mol$), T adalah suhu mutlak dan e adalah basis dari skala logaritma natural. Besaran A menyatakan frekuensi tumbukan dan dinamakan faktor frekuensi. Faktor ini dapat dianggap sebagai konstanta untuk sistem reaksi tertentu dalam rentangan suhu yang cukup lebar. Persamaan (2.1) diatas menunjukkan bahwa konstanta laju berbanding lurus dengan A dan, dengan begitu berbanding lurus dengan frekuensi tumbukan. Karena tanda minus untuk eksponen E_a/RT , maka konstanta laju menurun dengan meningkatnya energi aktivasi dan

meningkatnya suhu. Persamaan ini dapat dinyatakan dalam bentuk yang lebih baik dengan menghitung logaritma natural :

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln A e^{-E_a/RT} \\ &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Persamaan (1.10) dapat dirubah ke dalam bentuk persamaan linear:

$$\begin{aligned} \ln k &= \left(-\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \\ \updownarrow & \quad \updownarrow \quad \updownarrow \quad \updownarrow \\ y &= m \quad x \quad + b \end{aligned} \quad (2.3)$$

Jadi, plot $\ln k$ terhadap $1/T$ menghasilkan garis lurus yang kemiringannya m sama dengan $-E_a/R$ dan titik potong b dengan sumbu y ialah $\ln A$.

Persamaan yang menghubungkan konstanta laju k_1 dan k_2 pada suhu T_1 dan T_2 dapat digunakan untuk menghitung energi aktivasi atau untuk menentukan konstanta laju pada suatu reaksi jika energi aktivasinya diketahui. Untuk menurunkan persamaan kita mulai dengan persamaan (2.2):

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Dengan mengurangkan $\ln k_2$ dari $\ln k_1$ dihasilkan:

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

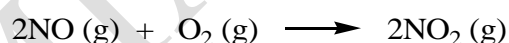
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad (2.3)$$

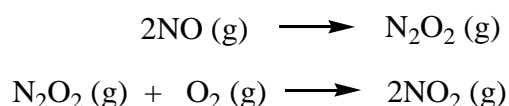
Untuk reaksi sederhana (contohnya, reaksi antara atom-atom), kita dapat merumuskan faktor frekuensi (A) dalam persamaan Arrhenius dengan frekuensi tumbukan antara spesi-spesi yang bereaksi. Untuk reaksi yang lebih rumit, kita juga harus mempertimbangkan “faktor orientasi” yaitu bagaimana molekul-molekul yang bereaksi berorientasi relatif satu terhadap lainnya.

1.5 Mekanisme Reaksi Dan Hukum Laju

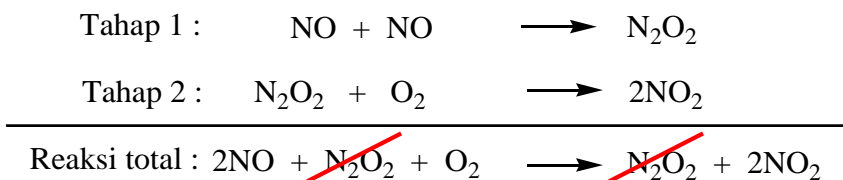
Persamaan kimia yang sudah sepenuhnya setara tidak memberikan informasi banyak tentang bagaimana reaksi sesungguhnya terjadi. Dalam banyak kasus, persamaan ini sekedar menyatakan jumlah dari sederet reaksi sederhana yang sering dinamakan *Tahap Elementer* karena reaksi-reaksi sederhana tersebut mempresentasikan jalannya reaksi keseluruhan pada tingkat molekul. Ueurtan tahap-tahap elementer yang mengarah pada pembentukan hasil reaksi dinamakan *Mekanisme Reaksi*. Sebagai contoh mekanisme reaksi, mari kita lihat reaksi antara nitrat oksida dan oksigen:



Kita mengetahui bahwa hasil reaksi tidak terbentuk langsung dari tumbukan dua molekul NO dengan satu molekul O₂ karena N₂O₂ terdeteksi selama jalannya reaksi. Anggaplah reaksi sebenarnya berlansung dalam dua tahap elementer seperti berikut:



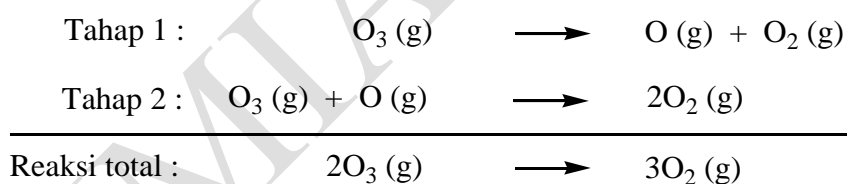
Pada tahap elementer pertama, dua molekul NO bertumbukan membentuk satu molekul N₂O₂. Peristiwa ini diikuti dengan reaksi N₂O₂ dan O₂ yang menghasilkan dua molekul NO₂. Persamaan kimia total, yang menyatakan keseluruhan perubahan, dinyatakan dengan penjumlahan tahap elementer 1 dan 2:



Spesi seperti N_2O_2 disebut zat antara karena spesi-spesi itu muncul dalam dalam mekanisme reaksi yaitu pada tahap elementer tetapi tidak dalam persamaan setara keseluruhan. Perlu diingat bahwa zat antara selalu terbentuk diawal setiap tahap elementer dan terpakai dalam tahap elementer berikutnya.

Banyaknya molekul yang bereaksi dalam tahap elementer menentukan molekularitas reaksi. Setiap tahap elementer yang baru dibahas disebut reaksi bimolekular yaitu reaksi yang tahap elementernya hanya melibatkan satu molekul yang bereaksi.

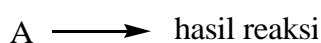
Reaksi unimolekular adalah reaksi yang tahap elementernya hanya melibatkan satu molekul yang bereaksi. Perhatikan proses alami dari ozon di stratosfer yang menyerap radiasi ultraviolet yang berbahaya dan terurai membentuk molekul oksigen:



Dalam mekanisme ini, tahap 1 adalah reaksi unimolekular dan tahap 2 adalah reaksi bimolekular.

Hanya ada sedikit reaksi trimolekular yaitu reaksi yang melibatkan tiga molekul dalam satu tahap elementer, yang diketahui. Alasannya adalah bahwa dalam reaksi serentak, yang kecendrungan terjadinya jauh lebih kecil dibandingkan peristiwa tumbukan bimolekular.

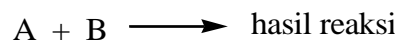
Dengan mengetahui tahap elementer suatu reaksi, kita dapat menentukan hukum laju. Misalkan kita mengikuti tahap elementer unimolekular berikut:



Karena ini adalah proses yang terjadi pada tingkat molekul, semakin banyak molekul A yang ada, semakin cepat laju pembentukan hasil reaksi. Jadi kita dapat menuliskan hukum laju secara langsung berdasarkan tahap elementer:

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

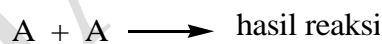
untuk tahap elementer yang melibatkan molekul A dan B:



Laju pembentukan hasil reaksi bergantung pada seberapa sering A dan B bertumbukan, yang juga pada konsentrasi A dan B. Dalam hal ini kita dapat menuliskan hukum laju sebagai:

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

sama halnya, untuk tahap elementer bimolekular dengan jenis



Hukum lajunya menjadi

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

Contoh-contoh ini menunjukkan bahwa orde reaksi untuk setiap pereaksi dalam tahap elementer sama dengan koefisien stoikiometrinya di dalam persamaan kimia untuk tahap itu, sebaliknya, kita tidak dapat mengetahui hanya dengan melihat persamaan setara keseluruhan saja apakah reaksi ini berlansung seperti yang ditunjukkan atau dalam tahap elementer. Tahap elementer ini harus memenuhi dua syarat:

- Jumlah tahap elementer harus menghasilkan persamaan setara keseluruhan untuk reaksi tersebut

- Tahap penentu laju, yaitu tahap paling lambat dari seluruh rangkaian tahap menuju pembentukan hasil reaksi, harus memprediksi hukum laju yang sama seperti yang ditentukan secara percobaan.

Perlu diingat bahwa setiap skema reaksi yang diajukan, kita harus mampu mendeteksi keberadaan setiap zat antara yang terbentuk dalam satu atau lebih tahap elementer.

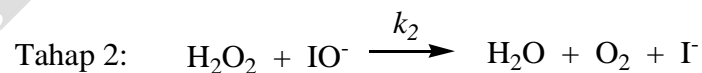
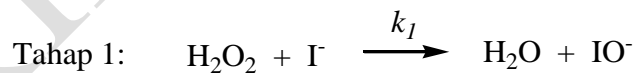
Penguraian hidrogen peroksida memperjelas mekanisme reaksi berdasarkan percobaan ini. Reaksi ini dibantu oleh ion iodida. Reaksi keseluruhannya adalah:



Dari percobaan, hukum lajunya adalah

$$laju = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

jadi reaksinya adalah orde pertama baik terhadap H_2O_2 maupun I^- . Dari reaksi diatas penguraian tidak terjadi dalam satu tahap elementer seperti dalam persamaan setara keseluruhan. Jika ya, reaksinya adalah orde kedua dalam H_2O_2 (perhatikan koefisien 2 dalam persamaan). Selain itu, ion I^- , yang bahkan tidak ada dalam persamaan keseluruhan, muncul dalam rumus hukum laju. Kita dapat menjelaskan hukum laju yang teramati dengan menganggap bahwa reaksi berlangsung dalam dua tahap elementer yang terpisah, masing-masing adalah reaksi bimolekuler:



Jika kita asumsikan lagi bahwa tahap 1 adalah penentu laju, maka laju reaksi dapat ditentukan dari tahap pertama saja:

$$laju = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

dimana $k_1 = k$. Perhatikan IO^- adalah zat antara karena ion ini tidak muncul dalam persamaan setara keseluruhan. Meskipun I^- tidak muncul dalam persamaan

keseluruhan, I^- berbeda dari ion IO^- karena ion I^- ada pada awal reaksi dan pada akhir reaksi. Fungsi I^- adalah untuk mempercepat reaksi (katalis).

1.6 Katalisis

Kita telah melihat dalam penguraian hidrogen peroksida bahwa laju reaksi bergantung pada konsentrasi ion iodida meskipun I^- tidak muncul dalam persamaan keseluruhan. Kita perhatikan bahwa I^- bertindak untuk reaksi itu. Katalis adalah zat yang meningkatkan laju reaksi kimia tanpa ikut terpakai. Katalis dapat bereaksi membentuk zat antara, tetapi akan diperoleh kembali dalam tahap berikutnya.

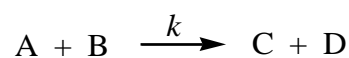
Dalam pembuatan molekul oksigen dilaboratorium, sampel kalium klorat dipanaskan, reaksinya adalah:



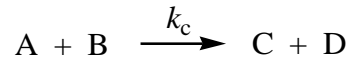
Namun, penguraian termal ini sangat lambat tanpa adanya katalis. Laju penguraian dapat ditingkatkan secara drastis dengan menambahkan sedikit katalis mangan dioksida (MnO_2) yaitu suatu zat yang berwujud serbuk hitam. Semua MnO_2 dapat diperoleh kembali pada akhir reaksi, sama seperti semua ion I^- yang tetap ada setelah penguraian H_2O_2 .

Katalis mempercepat reaksi dengan menyediakan serangkaian tahapan elementer dengan kinetika yang lebih baik dibandingkan jika tanpa adanya katalis. Dari persamaan (2.1) kita ketahui bahwa konstanta laju k dan reaksi berlangsung pada faktor frekuensi A dan energi aktivasi E_a . Semakin besar A atau semakin kecil E_a , semakin tinggi lajunya. Dalam banyak kasus katalis meningkatkan laju dengan menurunkan energi aktivasinya.

Mari kita anggap bahwa reaksi berikut memiliki konstanta laju k tertentu dan energi aktivasi E_a .



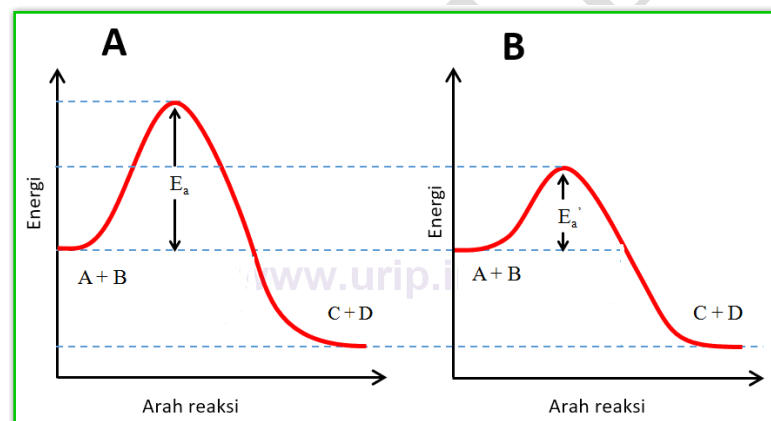
Dengan kehadiran katalis, konstanta lajunya ialah k_c (*konstanta laju katalitik*):



berdasarkan laju katalis,

$$\text{laju}_{\text{berkatalis}} > \text{laju}_{\text{takberkatalis}}$$

Perhatikan gambar dibawah ini yang menunjukkan profil energi potensial untuk kedua reaksi. Energi total dari pereaksi (A dan B) dan hasil reaksi (C dan D) tidak dipengaruhi oleh katalis: satu-satunya perbedaan antara keduanya adalah penurunan energi aktivasi dari E_a menjadi E_a' karena energi aktivasi ke kiri juga menurun, katalis meningkatkan laju reaksi ke kiri sama besarnya dengan laju reaksi ke kanan.



Gambar 3. Perbandingan energi aktivasi dari A (tanpa katalis) dan B (dengan katalis)

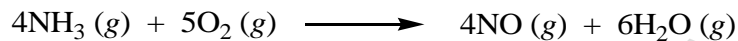
Terdapat 3 jenis katalisis umum, bergantung jenis zat yang menaikkan lajunya:

1. Katalisis heterogen

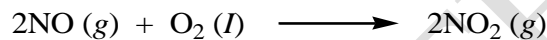
Dalam katalisis heterogen, pereaksi dan katalis berbeda fasa. Biasanya katalis berupa padatan dan pereaksi berwujud gas atau cairan. Katalis heterogen sejauh ini adalah jenis katalisis yang paling penting dalam kimia industri, terutama dalam sintesis berbagai bahan kimia. Disini dijelaskan dua contoh katalisis heterogen yang spesifik.

Pembuatan Asam Nitrat

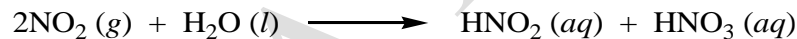
Asam nitrat adalah suatu asam organik yang paling penting. Asam ini digunakan dalam hasil reaksi pupuk, zat warna, obat-obatan dan bahan peledak. Metode industri yang utama dalam memhasil reaksi asam nitrat adalah *Metode Oswald*. Dengan mereaksikan amonia dengan molekul oksigen pada suhu sekitar 800 °C dengan bantuan katalis platina-rhodium.



Nitrat oksida yang terbentuk mudah teroksidasi (tanpa katalis) menjadi nitrogen dioksida:



Ketika dilarutkan didalam air, NO_2 membentuk asam nitrit dan asam nitrat:



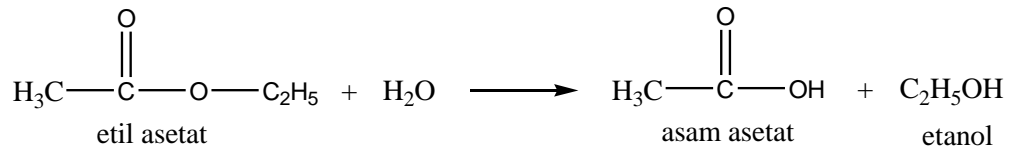
Jika dipanaskan asam nitrit berubah menjadi asam nitrat sebagai berikut:



NO yang dihasilkan dapat didaur-ulang untuk menghasilkan NO_2 pada tahap kedua.

2. Katalisi homogen

Dalam katalis homogen, pereaksi dan katalis terdispersi dalam satu fasa, biasanya fasa cair. Katalis asam dan basa adalah jenis katalisis homogen yang paling penting dalam larutan cairan. Contohnya, reaksi etil asetat dengan air yang menghasilkan asam asetat dan etanol biasanya berlansung sangat lambat sehingga sukar diukur.



Tanpa kehadiran katalis, hukum lajunya adalah:

$$laju = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

namun, reaksi dapat dikatalisis oleh asam. Dengan bantuan asam klorida, lajunya menjadi:

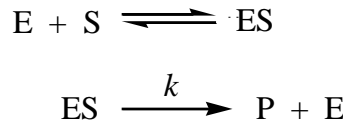
$$laju = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}^+]$$

3. Katalisis enzim

Dari semua proses rumit yang ada dalam sistim makhluk hidup, tidak satupun yang lebih menarik atau lebih penting daripada katalis enzim. **Enzim** adalah katalis biologis. Kenyataan yang menakjubkan tentang enzim adalah bahwa enzim tidak saja dapat meningkatkan lajureaksi biokimiawi sebanyak sekitar 10^6 sampai 10^{18} kali, tetapi enzim juga sangat spesifik. Satu enzim hanya bekerja untuk molekul-molekul tertentu, yang disebut *substrat* atau pereaksi dan tidak mengganggu bagian lain dari sistem itu. Rata-rata sel hidup dapat mengandung sampai 3000 enzim yang berbeda, masing-masing mengkatalisis reaksi spesifik yang substratnya dikonversi menjadi hasil reaksi yang sesuai. Katalisis enzim yang biasanya merupakan katalisis homogen dengan substrat dan enzim berada dalam larutan berair yang sama.

Enzim umumnya adalah suatu molekul protein berukuran besar yang mengandung satu atau lebih **active side** tempat terjadinya interaksi antara enzim dengan substrat. Sisi-sisi aktif ini memiliki struktur yang sesuai dengan molekulnya, sama seperti kunci dan gembok.

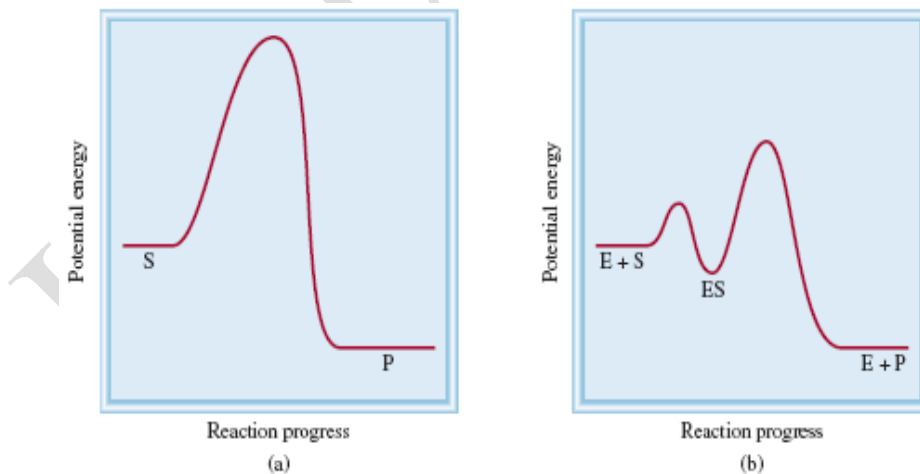
Tinjauan matematis untuk kinetika enzim cukup rumit, meskipun kita telah mengetahui tahap dasar yang terlibat dalam reaksinya dengan skema sederhananya sebagai berikut:



Dengan E, S dan P adalah enzim, substrat dan hasil reaksi, dan ES adalah zat antara enzim-substrat. Seringkali diasumsikan pembentukan ES dan penguraiannya kembali ke molekul enzim dan molekul substrat terjadi dengan cepat dan bahwa tahap penentu lajunya adalah pembentukan hasil reaksi. Secara umum, laju reaksi seperti itu dinyatakan dengan persamaan:

$$\begin{aligned} \text{laju} &= \frac{\delta P}{\delta t} \\ &= k[ES] \end{aligned}$$

Konsentrasi dari zat antara ES ini sendiri berbanding lurus dengan banyaknya substrat yang ada, dan plot laju versus konsentrasi substrat biasanya akan menghasilkan kurva berikut seperti **Gambar 1**, dibawah ini.



Gambar. 1 perbandingan (a) reaksi tanpa dikatalis oleh enzim, (b) reaksi dikatalis enzim.