

BAB I

KINETIKA KIMIA

TIU :

1. Memahami definisi laju reaksi Kimia dan menerapkan hukum laju pada perhitungan laju reaksi
2. Memahami faktor-faktor dan mekanisme reaksi yang menentukan laju reaksi
3. Memahami aplikasi kinetika kimia pada proses katalisis

Sasaran Pembelajaran	Pokok Bahasan	Sub Pokok Bahasan	Lingkup Sub Pokok Bahasan	Pentingnya mempelajari topik ini
<p>Memahami definisi laju reaksi dan menghitung laju reaksi. Mampu menjelaskan hubungan kesamaan laju tiap komponen reaksi Mampu menyatakan persamaan/hukum laju dan kaitannya dengan konsentrasi dan orde reaksi.</p> <p>Menggunakan metoda laju awal untuk menentukan orde reaksi dan tetapan laju. Menggunakan hukum laju terintegrasi untuk menentukan tetapan laju. Menggunakan metoda waktu paruh untuk menghitung tetapan laju</p> <p>Mampu menjelaskan tumbukan antar molekul yang menyebabkan reaksi. Mampu menjelaskan kereaktifan zat untuk menghasilkan reaksi. Mampu menjelaskan bagaimana energi potensial berperan pada laju reaksi. Menggunakan</p>	1. Pendahuluan			
	2. Laju reaksi kimia	<ul style="list-style-type: none"> - Definisi - Laju reaksi dan stokiometri 	<p>Definisi laju reaksi kimia dan menghitung laju reaksi secara sederhana</p> <p>Hubungan antara stokiometri reaksi dan persamaan laju</p>	Mampu menerapkan hukum laju dan kaitannya dengan stokiometri reaksi untuk menghitung laju reaksi sederhana
	3. Konsentrasi dan laju reaksi	<ul style="list-style-type: none"> - Hukum laju, tetapan laju dan orde reaksi - Menentukan hukum laju menggunakan laju awal - Perubahan laju dengan waktu 	<p>Hubungan antara konsentrasi dan laju reaksi dalam persamaan/hukum laju.</p> <p>Orde reaksi dan persamaan laju reaksi.</p> <p>Metode laju awal untuk menghitung laju dan tetapan laju.</p> <p>Hukum laju terintegrasi reaksi orde satu, orde dua.</p> <p>Waktu paruh</p>	Mampu menurunkan persamaan laju untuk menentukan orde reaksi dan tetapan laju
	4. Temperatur dan laju reaksi	<ul style="list-style-type: none"> - Model tumbukan antar molekul - Faktor orientasi - Energi aktivasi 	<p>Teori kinetika molekular.</p> <p>Cara molekul bertumbukan yang efektif.</p>	Memahami aspek molekularitas yang berperan dalam kinetika reaksi kimia dan bagaimana peranan energi aktivasi/temperatur pada laju reaksi

<p>persamaan Arrhenius untuk menentukan tetapan reaksi pada berbagai temperatur</p> <p>Mampu menurunkan hukum laju berdasarkan mekanisme reaksi elementer dan reaksi multi tahapan</p> <p>Memahami mekanisme kerja katalis untuk mempercepat laju reaksi</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Persamaan Arrhenius 	<p>Hubungan energi aktivasi dengan laju reaksi.</p> <p>Hubungan temperatur dengan laju reaksi</p>	
	5. Mekanisme reaksi	<ul style="list-style-type: none"> - Reaksi-reaksi elementer - Reaksi-reaksi multi tahapan 	Hubungan antara mekanisme reaksi dan hukum laju reaksi elementer dan reaksi multi tahapan	Mampu mengkaitkan mekanisme reaksi menurut tahapan reaksi untuk menentukan hukum laju
	6. Katalis	<ul style="list-style-type: none"> - Definisi katalis - Pengelompokan reaksi katalisis 	Contoh reaksi katalisis homogen, heterogen dan enzimatik	Menjelaskan peranan dan cara kerja katalis pada laju reaksi kimia

1. Pendahuluan

Pembelajaran Kimia pada umumnya berkaitan dengan perubahan, seperti pada reaksi-reaksi kimia. Mengapa reaksi kimia, yaitu pembentukan zat baru dari zat-zat tertentu dapat terjadi? Hal ini berhubungan dengan kereaktifan zat kimia dan laju reaksinya. Bidang kimia yang menyangkut laju reaksi disebut kinetika kimia. Sebagai contoh petasan dan kembang api adalah campuran zat reaktif, yang bila dibakar akan berlangsung sangat cepat. Jadi laju reaksi pembakaran petasan adalah sangat cepat. Meskipun demikian ada reaksi-reaksi yang berjalan lambat atau sangat lambat, sehingga dibutuhkan bahan yang disebut katalis untuk mempercepat laju reaksi.

Pada pembelajaran kinetika kimia, akan dipelajari kinetika kimia dari sudut pandang makroskopis, yaitu bagaimana menentukan laju reaksi, faktor-faktor yang menentukan laju reaksi, seperti konsentrasi reaktan dan temperatur reaksi. Sedangkan dari sudut pandang mikroskopis akan dipelajari hubungan antara teori tumbukan molekul dengan laju reaksi dan mekanisme reaksi.

2. Laju reaksi kimia

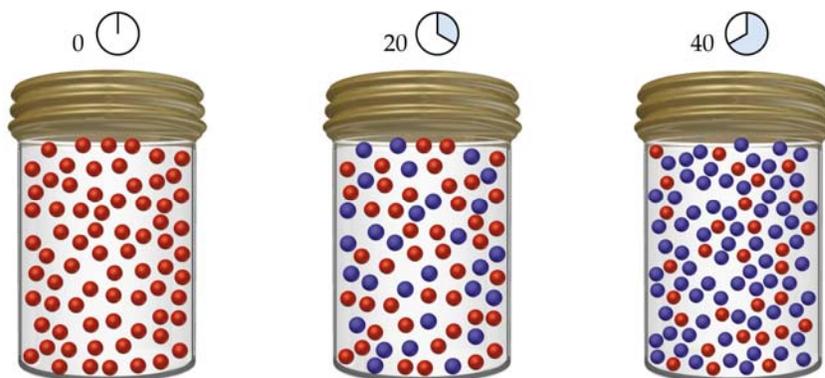
2.1. Definisi

Laju didefinisikan sebagai perubahan yang terjadi selama interval waktu tertentu. Jadi pengertian laju selalu dikaitkan dengan waktu, seperti laju sebuah mobil yang berjalan adalah perubahan posisi mobil selama periode waktu tertentu, karena itu satuan laju mobil adalah km/jam. Demikian pula dengan laju reaksi kimia didefinisikan sebagai perubahan konsentrasi reaktan atau produk reaksi per satuan waktu, sehingga satuan laju reaksi biasanya dinyatakan sebagai molaritas per detik atau M/detik.

Contoh 1.

Perhatikan contoh reaksi hipotetis sederhana $A \rightarrow B$ beserta ilustrasinya Pada Gambar 1.1. Tiap bulatan merah mewakili 0,01 mol A dan tiap bulatan biru mewakili 0,01 mol B. Misalkan volum tabung adalah 1 L dan pada reaksi terdapat 1,00 mol A, maka konsentrasinya adalah 1,00 mol/L. Sesudah 20 detik, konsentrasi A turun menjadi 0,54 M, sedangkan B meningkat menjadi 0,46 M. Total konsentrasi tetap 1,00 M, sebab 1 mol B dihasilkan dari 1 mol A yang bereaksi. Setelah 40 detik, konsentrasi A adalah 0,30 M dan konsentrasi B adalah

0,70 M. Laju reaksi dapat dinyatakan sebagai laju berkurangnya reaktan A, atau sebagai laju bertambahnya produk B.



Gambar 1.1. Ilustrasi reaksi hipotesis sederhana $A \rightarrow B$

Rata-rata laju pembentukan B selama selang waktu tertentu adalah perubahan konsentrasi B dibagi dengan selang waktu perubahan terjadi :

$$\begin{aligned} \text{Rata - rata laju pembentukan B} &= \frac{[B]_{t_2} - [B]_{t_1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} & [1] \\ &= \frac{0,46M - 0,00M}{20 \text{ detik} - 0} = 2,3 \times 10^{-2} M / \text{detik} \end{aligned}$$

$$\text{Rata - rata laju berkurangnya A} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{0,54M - 1,00M}{20 \text{ detik} - 0} = 2,3 \times 10^{-2} M / \text{detik}$$

Pemberian tanda minus (-) untuk menyatakan konsentrasi reaktan A yang berkurang dengan waktu dan laju reaksi selalu dinyatakan sebagai besaran yang positif.

Contoh 2.

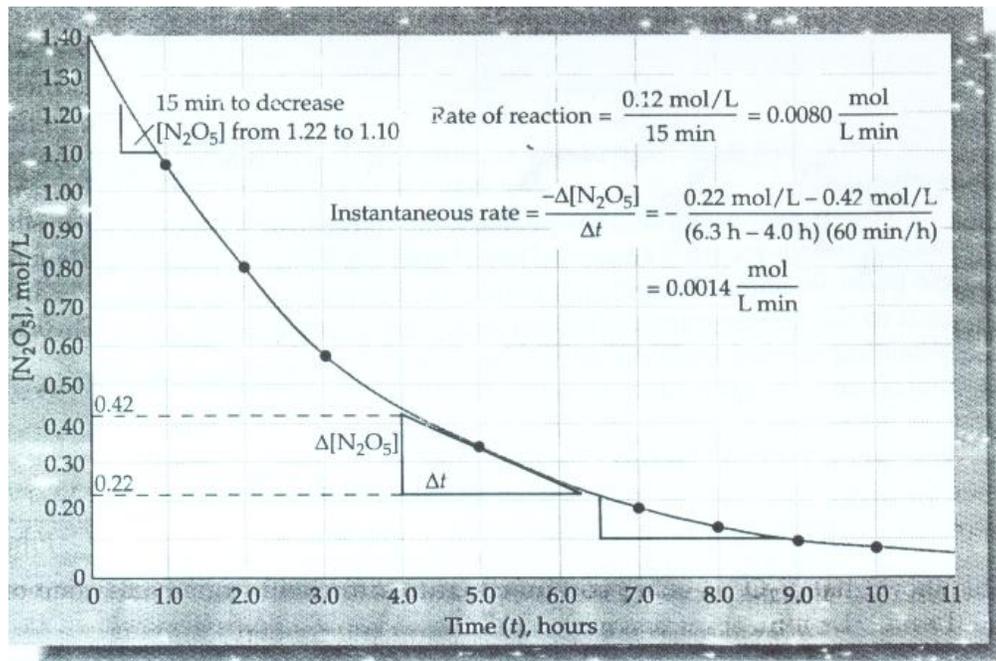
Perhatikan sebuah contoh lain, yaitu reaksi dekomposisi N_2O_5 dalam pelarut CCl_4 dengan reaksi :



Jalannya reaksi dapat diikuti dengan bermacam cara, salah satunya adalah dengan memonitor kenaikan tekanan gas O_2 , dimana banyaknya mol gas dihitung menggunakan persamaan gas ideal, $pV = nRT$. Sesuai dengan stokiometri reaksi, untuk setiap 1 mol O_2 yang terbentuk, 2

mol N_2O_5 terdekomposisi. Laju reaksi dinyatakan sebagai perubahan konsentrasi N_2O_5 dibagi dengan selang waktu reaksi, seperti terlihat pada gambar 1.2 :

$$\text{Laju reaksi} = -\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} \quad [2]$$



Gambar 1.2. Kurva perubahan konsentrasi N_2O_5 terhadap waktu

2.2. Laju reaksi dan stokiometri reaksi

Laju berkurangnya tiap reaktan dan laju bertambahnya tiap produk reaksi harus mengikuti stokiometri reaksi, seperti pada contoh reaksi berikut :



Karena 2 mol HI terurai menjadi 1 mol H_2 dan 1 mol I_2 , maka laju berkurangnya HI adalah dua kali laju pembentukan H_2 atau I_2 , sehingga untuk menyamakan laju maka laju berkurangnya HI harus dibagi dua, atau :

$$\text{Laju} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

Untuk reaksi umum : $a A + b B \rightarrow c C + d D$, berlaku :

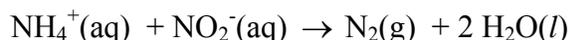
$$\text{Laju} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad [3]$$

3. Konsentrasi dan laju reaksi

3.1. Hukum laju, tetapan laju dan orde reaksi

Hukum laju dan tetapan laju

Bagaimana konsentrasi berpengaruh pada laju reaksi dapat dilihat dari ilustrasi pengukuran laju reaksi berikut :



dimana laju pada awal reaksi bergantung pada konsentrasi awal reaktan (Tabel 1).

Tabel 1 : Data laju reaksi ion NH_4^+ dan NO_2^- dalam air pada 25°C

No percobaan	Konsentrasi awal NH_4^+ (M)	Konsentrasi awal NO_2^- (M)	Laju awal teramati (M/detik)
1	0,0100	0,200	$5,4 \times 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10,8 \times 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21,5 \times 10^{-7}$
4	0,0600	0,200	$32,3 \times 10^{-7}$
5	0,200	0,0202	$10,8 \times 10^{-7}$
6	0,200	0,0404	$21,6 \times 10^{-7}$
7	0,200	0,0606	$32,4 \times 10^{-7}$
8	0,200	0,0808	$43,3 \times 10^{-7}$

Data ini menunjukkan bahwa dengan merubah konsentrasi $[\text{NH}_4^+]$ atau $[\text{NO}_2^-]$ laju reaksi juga berubah. Bila konsentrasi $[\text{NH}_4^+]$ didua kalikan, sedangkan konsentrasi $[\text{NO}_2^-]$ tetap, laju awal reaksi menjadi 2x (percobaan 1 dan 2), kemudian dibandingkan dengan percobaan 3 dan 4, dimana dengan melipatkan konsentrasi $[\text{NH}_4^+]$ 4x dan 6x, maka laju menjadi 4x dan 6x lebih cepat. Data ini menunjukkan bahwa laju reaksi sebanding dengan $[\text{NH}_4^+]$. Hal yang sama terjadi bila konsentrasi $[\text{NO}_2^-]$ divariasikan pada konsentrasi $[\text{NH}_4^+]$ tetap, dimana laju reaksi terpengaruh dengan cara yang sama, yaitu laju juga berbanding langsung dengan konsentrasi $[\text{NO}_2^-]$. Dengan demikian laju dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$\text{Laju} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

yang disebut sebagai hukum laju.

Untuk reaksi umum : $a \text{A} + b \text{B} \rightarrow c \text{C} + d \text{D}$, hukum laju secara umum dapat ditulis sebagai :

$$\text{Laju} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad [4]$$

Dimana tetapan k disebut tetapan laju, yang nilainya berubah dengan temperatur. Nilai eksponen m dan n umumnya kecil dan merupakan bilangan bulat 0, 1, atau 2.

Contoh 3.

Nilai tetapan laju k dari data Tabel 1, misalnya dari percobaan 1. Dengan menggunakan persamaan laju [4], diperoleh :

$$5,4 \times 10^{-7} \text{ M/detik} = k (0,0100 \text{ M}) (0,200 \text{ M})$$

$$k = 2,7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ deik}^{-1}$$

Orde reaksi

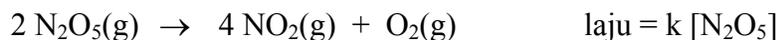
Bentuk umum hukum laju atau persamaan laju reaksi adalah :

$$\text{Laju} = k[\text{reaktan1}]^m[\text{reaktan2}]^n \quad [5]$$

dimana eksponen m dan n adalah orde reaksi. Untuk reaksi antara ion NH_4^+ dengan NO_2^- , laju reaksi adalah orde satu terhadap NH_4^+ dan juga terhadap NO_2^- , sehingga keseluruhan orde reaksi adalah 2.

Eksponen pada hukum laju menunjukkan bagaimana laju dipengaruhi oleh konsentrasi masing-masing reaktan. Seperti telah ditunjukkan pada Tabel 1, bila konsentrasi $[\text{NH}_4^+]$ dilipat gandakan 2x, 3x dst. maka laju menjadi lebih cepat 2x, 3x dst.

Orde reaksi tidak harus merupakan bilangan bulat dan tidak harus sesuai dengan stokiometri reaksi, seperti pada contoh berikut :



3.2. Menentukan hukum laju menggunakan laju awal

Hukum laju untuk setiap reaksi kimia harus ditentukan dari percobaan dan tidak dapat diprediksikan dari persamaan reaksi kimianya. Metode laju awal, seperti pada Tabel 1, sering digunakan untuk menentukan hukum laju, yaitu dengan mengamati pengaruh dari perubahan konsentrasi reaktan awal terhadap laju awal reaksi.

Contoh 4.

Laju awal reaksi $A + B \rightarrow C$, diukur pada beberapa konsentrasi A dan B yang berbeda dengan hasil sebagai berikut :

No Percobaan	[A] (M)	[B] (M)	Laju awal (M/detik)
1	0,100	0,100	$4,0 \times 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4,0 \times 10^{-5}$
3	0,200	0,100	$16,0 \times 10^{-5}$

Tentukan : (a) hukum laju reaksi, (b) nilai tetapan laju dan (c) laju reaksi bila $[A] = 0,050 \text{ M}$ dan $[B] = 0,100 \text{ M}$

Jawab : diandaikan hukum laju dinyatakan sebagai persamaan umum : $\text{laju} = k [A]^m [B]^n$, sehingga bila orde reaksi m dan n dapat ditentukan, maka tetapan laju dapat dihitung. Dengan membandingkan laju awal diperoleh :

$$(a) \frac{\text{Laju}_2}{\text{Laju}_1} = \frac{4,0 \times 10^{-5} \text{ M / detik}}{4,0 \times 10^{-5} \text{ M / detik}} = 1 = \frac{k[0,100\text{M}]^m [0,200\text{M}]^n}{k[0,100\text{M}]^m [0,100\text{M}]^n} = 2^n$$

atau $n = 0$

$$\frac{\text{Laju}_3}{\text{Laju}_1} = \frac{16,0 \times 10^{-5} \text{ M / detik}}{4,0 \times 10^{-5} \text{ M / detik}} = 4 = \frac{k[0,200\text{M}]^m [0,100\text{M}]^n}{k[0,100\text{M}]^m [0,100\text{M}]^n} = 2^m$$

atau $m = 2$

$$(b) \text{ tetapan laju, } k = \frac{\text{laju}}{[A]^2} = \frac{4,0 \times 10^{-5} \text{ M / detik}}{(0,100\text{M})^2} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ detik}^{-1}$$

$$(c) \text{ laju} = k[A]^2 = (4,0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ detik}^{-1})(0,050\text{M})^2 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M / detik}$$

3.2. Perubahan laju dengan waktu

Seperti pada contoh 4, dengan hukum laju dapat dihitung laju reaksi dari tetapan laju dan konsentrasi reaksi. Hukum laju juga dapat diubah menjadi persamaan laju yang menunjukkan perubahan konsentrasi dengan waktu selama reaksi, yaitu bila orde reaksi telah diketahui atau dimisalkan.

Reaksi orde satu

Reaksi orde satu adalah bilamana laju reaksi tergantung pada konsentrasi reaktan tunggal pangkat satu. Untuk reaksi $A \rightarrow \text{Produk}$, hukum laju orde satu adalah :

$$\text{Laju} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

Bentuk hukum laju yang menyatakan bagaimana laju tergantung pada konsentrasi, disebut hukum laju diferensial. Dengan mengintegrasikan persamaan laju ini dapat diperoleh hubungan konsentrasi reaktan dengan waktu :

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k dt$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{atau} \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad [6]$$

Bentuk hukum laju ini disebut hukum laju terintegrasi. Persamaan [6] dapat digunakan untuk bermacam unit satuan konsentrasi, selama unit satuan konsentrasi $[A]_t$ dan $[A]_0$ adalah sama. Persamaan [6] dapat juga digunakan untuk membuktikan apakah suatu reaksi merupakan reaksi orde satu dan untuk menentukan tetapan laju reaksi :

$$\begin{array}{ccccc} \ln [A]_t & = & -k t & + & \ln [A]_0 \\ \updownarrow & & \updownarrow \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m x & + & b \end{array}$$

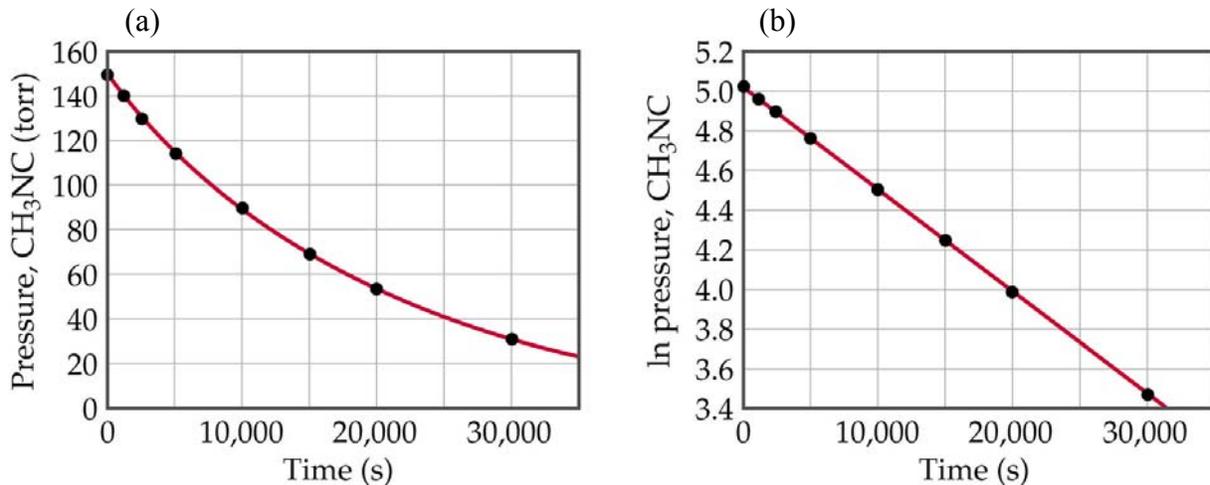
Untuk reaksi orde satu, grafik $\ln [A]_t$ terhadap waktu akan memberikan garis lurus dengan kemiringan grafik merupakan $-k$ dan potongan sumbu y merupakan $\ln [A]_0$.

Contoh 5.

Konversi metil isonitrit (CH_3NC) menjadi asetonitrit (CH_3CN) berlangsung menurut reaksi orde satu, sehingga persamaan lajunya dapat ditulis sebagai :

$$\ln [\text{CH}_3\text{NC}]_t = -kt + \ln [\text{CH}_3\text{NC}]_0$$

Untuk reaksi dalam fase gas dapat digunakan tekanan sebagai unit konsentrasi, karena sesuai dengan hukum gas ideal, tekanan gas sebanding langsung dengan jumlah mol per satuan volum. Gambar 1.3(a) menunjukkan berubahnya tekanan parsial metil isonitrit dengan waktu pada $198,9^\circ\text{C}$, sedangkan gambar 1.3(b) menunjukkan plot $\ln p$ terhadap waktu, yang menghasilkan garis lurus dengan kemiringan $-5,1 \times 10^{-5} \text{ detik}^{-1}$, sehingga nilai tetapan laju, $k = 5,1 \times 10^{-5} \text{ detik}^{-1}$.



Gambar 1.3(a) berubahnya tekanan parsial metil isonitril (CH_3NC) dengan waktu selama reaksi $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ pada $198,9^\circ\text{C}$

Gambar 1.3(b): plot $\ln p$ metil isonitril sebagai fungsi dari waktu

Reaksi orde dua

Reaksi orde dua adalah reaksi yang lajunya tergantung pada konsentrasi reaktan pangkat dua, atau tergantung pada konsentrasi dua reaktan yang berbeda, masing-masing berpangkat satu.

Secara sederhana reaksi orde dua dapat dituliskan sebagai :



$$\text{Laju} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{atau} \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad [7]$$

Persamaan [7] juga memiliki bentuk persamaan garis lurus ($y = mx + b$). Bila reaksi merupakan reaksi orde dua, maka plot $1/[A]_t$ terhadap t menghasilkan garis lurus dengan kemiringan yang sama dengan nilai k dan potongan sumbu y merupakan nilai $1/[A]_0$.

Contoh 6.

Data berikut diperoleh dari reaksi dekomposisi nitrogen dioksida dalam fase gas pada 300°C,



Tentukan orde reaksi menggunakan hukum laju terintegrasi.

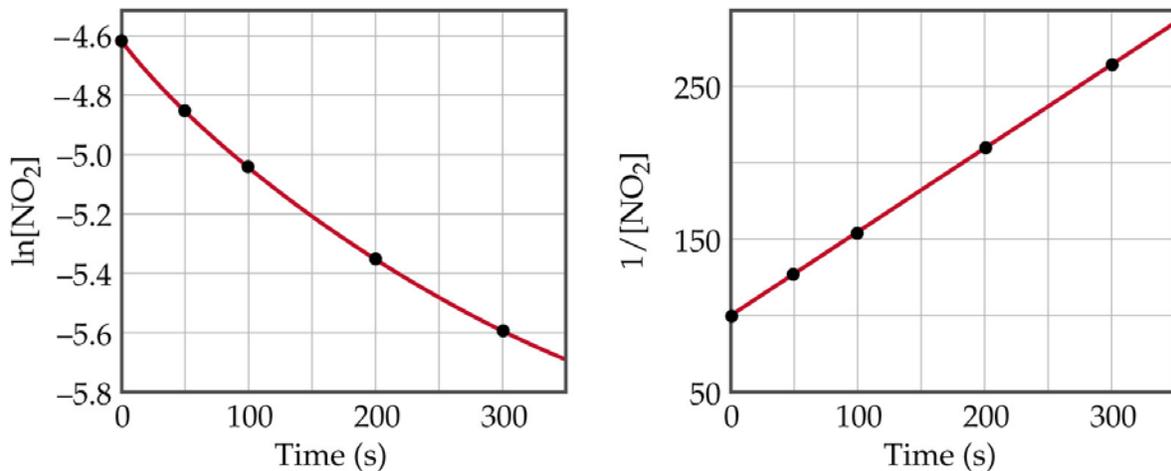
Waktu (detik)	[NO ₂] (M)
0,0	0,01000
50,0	0,00787
100,0	0,00649
200,0	0,00481
300,0	0,00380

Jawab : Karena reaksi dapat merupakan reaksi orde satu maupun orde dua, maka dibuat grafik

ln [NO₂] dan 1/[NO₂] terhadap waktu :

Waktu (detik)	[NO ₂] (M)	ln[NO ₂]	1/[NO ₂]
0,0	0,01000	- 4,610	100
50,0	0,00787	- 4,845	127
100,0	0,00649	- 5,038	154
200,0	0,00481	- 5,337	208
300,0	0,00380	- 5,573	263

Gambar 1.4 menunjukkan bahwa hanya plot 1/[NO₂] terhadap waktu adalah linier, sehingga reaksi dekomposisi NO₂ adalah mengikuti hukum laju orde dua, laju = k [NO₂]² dengan nilai k = 0,543 M⁻¹detik⁻¹



Gambar 1.4 (kiri) : plot ln[NO₂] terhadap waktu, (kanan): plot 1/[NO₂] terhadap waktu

Waktu paruh

Waktu paruh suatu reaksi, $t_{1/2}$ adalah waktu yang dibutuhkan oleh reaksi sampai dicapai konsentrasi reaktan setengah dari konsentrasi awalnya : $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$. Waktu paruh merupakan cara yang baik sekali untuk menjelaskan seberapa cepat suatu reaksi berlangsung, terutama untuk reaksi orde satu. Reaksi yang cepat memiliki waktu paruh yang pendek.

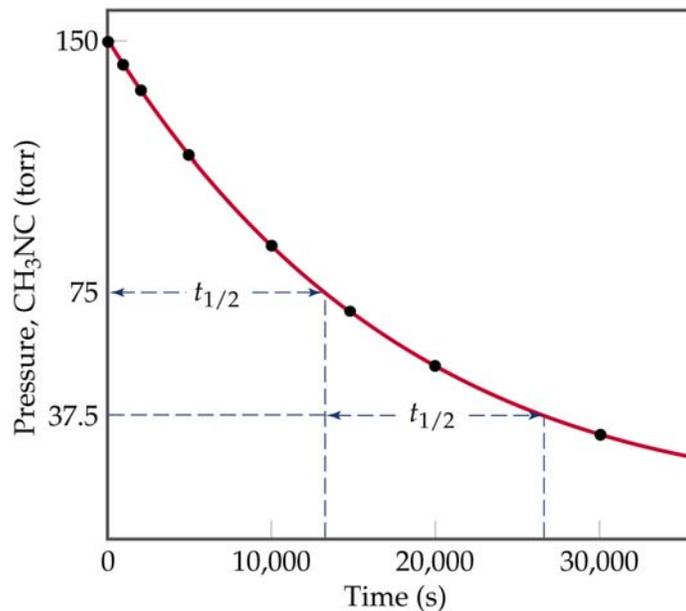
Untuk menentukan waktu paruh reaksi orde satu, $[A]_{t_{1/2}}$ disubstitusi ke persamaan [6] :

$$\ln \frac{1/2[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$
$$t_{1/2} = -\frac{\ln 1/2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Jadi waktu paruh reaksi orde satu tidak tergantung pada konsentrasi awal, sehingga waktu paruh konstan selama reaksi.

Untuk reaksi orde dua :

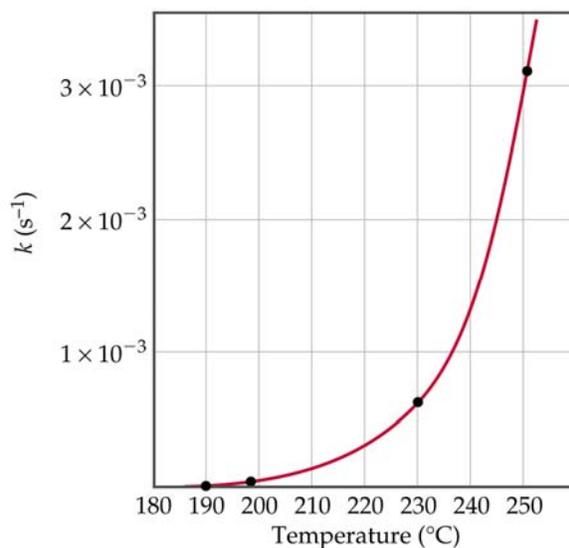
$$\frac{1}{1/2[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$



Gambar 1.5: Waktu paruh reaksi orde satu transformasi metil isonitril pada 198,9°C.

4. Temperatur dan laju reaksi

Laju kebanyakan reaksi kimia bertambah bila temperatur dinaikkan, sebagai contoh adonan roti yang lebih cepat mengembang pada temperatur ruang dari pada bila dimasukkan ke dalam lemari pendingin. Laju reaksi yang cepat disebabkan tetapan laju reaksi meningkat dengan naiknya temperatur, seperti pada reaksi orde satu transformasi metil isonitril (gambar 1.6), dimana tetapan laju meningkat dengan tajam dengan kenaikan temperatur, hampir dua kalinya untuk setiap kenaikan 10°C .



Gambar 1.6: Ketergantungan tetapan laju transformasi metil isonitril pada temperatur.

4.1. Model tumbukan

Laju reaksi yang dipengaruhi oleh konsentrasi reaktan dan temperatur dapat dijelaskan dengan model tumbukan, yaitu bahwa molekul-molekul harus bertumbukan supaya terjadi reaksi. Makin banyak jumlah tumbukan per detiknya, maka makin besar laju reaksi. Bila konsentrasi molekul reaktan makin besar, maka makin meningkat jumlah tumbukan yang menyebabkan naiknya laju reaksi. Demikian pula sesuai dengan teori molekular kinetik gas, temperatur yang meningkatkan menyebabkan molekul bergerak lebih cepat, bertumbukan dengan energi yang lebih besar dan lebih sering, sehingga laju reaksi meningkat.

Meskipun demikian, reaksi terjadi membutuhkan lebih dari tumbukan sederhana. Pada kebanyakan reaksi, hanya sebagian kecil dari tumbukan yang menyebabkan reaksi, sebagai contoh dalam campuran H_2 dan I_2 pada temperatur dan tekanan ruang, setiap molekul

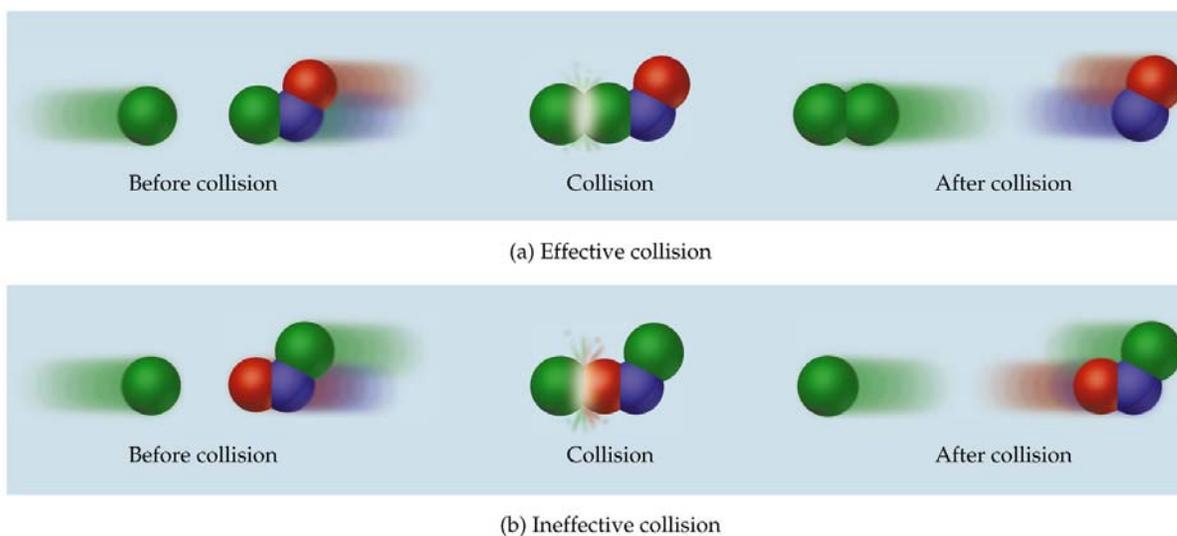
mengalami 10^{10} tumbukan per detik. Jadi bila setiap tumbukan antara H_2 dan I_2 menghasilkan pembentukan HI, maka reaksi akan selesai dalam waktu kurang dari 1 detik. Sedangkan pada temperatur ruang reaksi berjalan sangat lambat, hanya sekitar satu dalam setiap 10^{13} tumbukan yang menghasilkan reaksi. Apa yang menghalangi reaksi berlangsung lebih cepat?

4.2. Faktor orientasi

Pada kebanyakan reaksi molekul-molekul reaktan harus terorientasi dengan cara tertentu selama tumbukan untuk dapat menghasilkan reaksi. Orientasi relatif molekul-molekul selama tumbukan menentukan apakah atom-atom berada pada posisi yang cocok untuk membentuk ikatan-ikatan baru. Perhatikan reaksi antara atom Cl dengan NOCl :



dengan ilustrasi tumbukan sebagai berikut (Gambar 1.7):



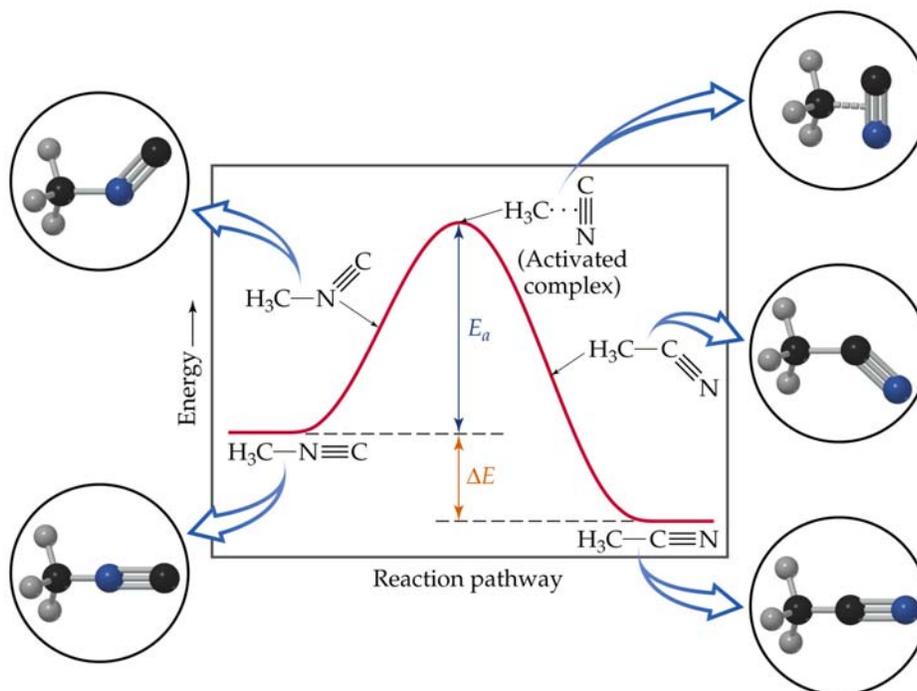
Gambar 1.7. Tumbukan molekular dan reaksi kimia.

Ada dua kemungkinan cara atom Cl dan molekul NOCl bertumbukan. Bila molekul-molekul terorientasi secara benar (Gambar 1.7(a)), maka energetika tumbukan yang mencukupi akan menghasilkan reaksi, sedangkan orientasi yang salah (Gambar 1.7(b)) tidak menghasilkan reaksi. Masih ada faktor lain yang lebih penting yang menentukan apakah tumbukan-tumbukan tertentu menghasilkan reaksi.

4.3. Energi aktivasi

Pada tahun 1888 seorang ahli kimia Swedia bernama Svante Arrhenius mengusulkan bahwa molekul-molekul harus memiliki sejumlah energi minimum tertentu untuk dapat bereaksi. Menurut model tumbukan, energi ini berasal dari energi kinetik dari molekul-molekul yang bertumbukan. Pada saat tumbukan, energi kinetik dari molekul dapat digunakan untuk mengulur, menekuk dan akhirnya memutuskan ikatan untuk menghasilkan reaksi kimia. Dalam hal ini energi kinetik digunakan untuk merubah energi potensial molekul. Bila molekul bergerak dengan sangat lambat, dengan energi kinetik yang sangat kecil, maka molekul-molekul hanya saling menempel tanpa terjadi perubahan. Supaya terjadi reaksi, molekul-molekul yang bertumbukan harus memiliki total energi kinetik yang sama atau lebih besar dari suatu nilai minimum, yaitu energi aktivasi, E_a , yang dibutuhkan untuk menginisiasi suatu reaksi kimia.

Sebagai contoh adalah reaksi metil isonitril menjadi asetonitril (Gambar 1.8), yang menggambarkan bagaimana energi potensial molekul berubah selama reaksi :



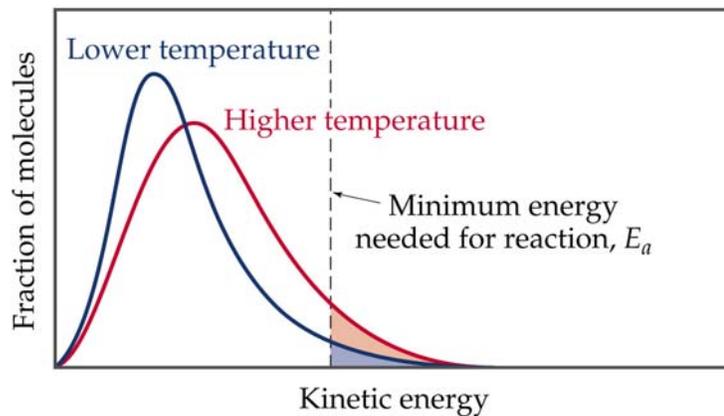
Gambar 1.8. Profil energi isomerisasi metil isonitril.

Pada gambar terlihat bahwa energi harus diberikan untuk mengulur ikatan antara gugus H_3C dan gugus $N\equiv C$ sehingga gugus $N\equiv C$ dapat berputar. Setelah gugus $N\equiv C$ cukup berputar, maka ikatan $C-C$ mulai terbentuk dan energi molekul berkurang. Jadi energi penghalang adalah energi yang diperlukan untuk memaksa molekul melewati keadaan intermediet tak

stabil untuk menghasilkan produk reaksi. Energi aktivasi, E_a adalah selisih antara energi awal molekul dan energi tertinggi pada jalan reaksi. Susunan atom-atom pada keadaan energi teratas disebut kompleks teraktivasi atau keadaan transisi.

Reaksi konversi $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ menjadi $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ adalah reaksi isotermik, dimana energi produk lebih kecil dari energi reaktan. Beda energi reaksi ΔE tidak mempengaruhi laju reaksi. Pada umumnya laju tergantung pada besarnya E_a , makin rendah E_a makin cepat reaksi. Reaksi sebaliknya adalah endotermik, sehingga energi penghalangnya adalah jumlah dari ΔE dan E_a .

Ilustrasi pada Gambar 1.9 berikut menunjukkan distribusi energi kinetik pada dua temperatur yang berbeda :



Gambar 1.9. Pengaruh temperatur pada distribusi energi kinetik.

Pada gambar tersebut terlihat bahwa pada temperatur yang lebih tinggi lebih banyak fraksi molekul yang memiliki energi kinetik lebih besar dari E_a , sehingga laju reaksi juga lebih besar. Fraksi molekul yang memiliki energi yang sama atau lebih besar dari E_a dinyatakan sebagai :

$$f = e^{-E_a / RT} \quad [8]$$

dimana R adalah konstanta gas (8,314 J/mol-K) dan T adalah temperatur absolut.

4.4. Persamaan Arrhenius

Arrhenius mencatat, bahwa peningkatan laju kebanyakan reaksi dengan meningkatnya temperatur adalah tidak linier. Demikian juga ditemukan bahwa data laju reaksi mengikuti persamaan yang didasarkan pada 3 faktor, yaitu (a) fraksi molekul yang memiliki energi yang sama atau lebih besar dari E_a , (b) jumlah tumbukan yang terjadi per detik dan (c) fraksi

tumbukan molekul yang memiliki orientasi yang sesuai. Ketiga faktor ini dirumuskan dalam persamaan Arrhenius sebagai :

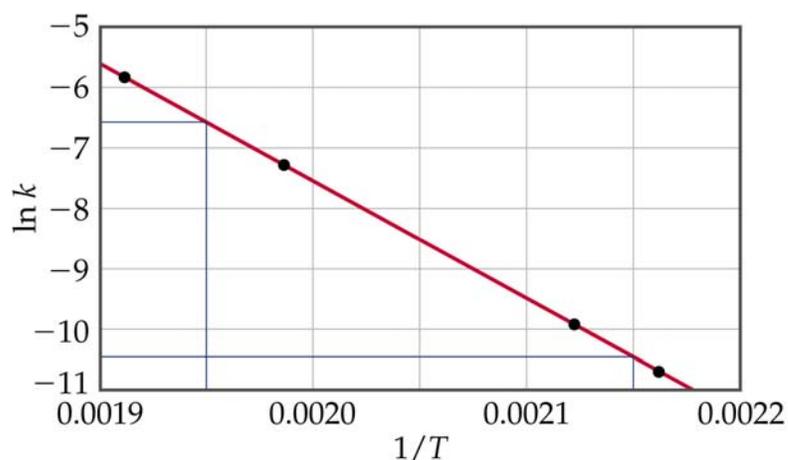
$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad [9]$$

Dimana k adalah tetapan laju, E_a adalah energi aktivasi, R adalah konstanta gas (8,314J/mol.K) dan T adalah temperatur absolut. Faktor frekuensi A adalah tetap atau hampir konstan bila temperatur berubah.

Untuk menentukan energi aktivasi, persamaan [9] diubah dalam bentuk logaritma naturalnya :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad [10]$$

yang akan menghasilkan hubungan linier antara $\ln k$ terhadap $1/T$ dengan kemiringan $-E_a/RT$ dan potongan sumbu y sama dengan $\ln A$ (Perhatikan Gambar 1.10). Jadi energi aktivasi dapat ditentukan dengan mengukur nilai k pada beberapa temperatur.



Gambar 1.10: Penentuan energi aktivasi dengan grafik

Energi aktivasi dapat juga ditentukan dari pengukuran laju pada 2 temperatur yang berbeda dimana :

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad \text{dan} \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

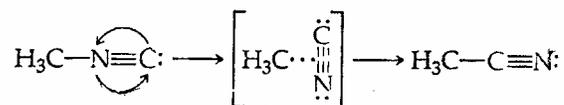
$$\text{sehingga : } \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [11]$$

5. Mekanisme reaksi

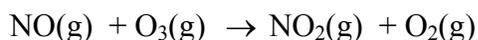
Persamaan reaksi yang merupakan persamaan rumus kimia reaktan menjadi produk reaksi tidak menggambarkan bagaimana reaksi itu terjadi. Proses yang menggambarkan terjadinya reaksi kimia disebut mekanisme reaksi, yang secara terperinci menjelaskan bagaimana suatu ikatan terputus dan terbentuk dengan perubahan relatif posisi atom-atom selama reaksi.

5.1. Reaksi-reaksi elementer

Reaksi terjadi sebagai hasil tumbukan antara molekul-molekul yang bereaksi, seperti antara molekul-molekul metil isonitrit (CH_3NC) yang dapat menyediakan energi yang mencukupi untuk terjadinya penyusunan sebagai berikut :



Demikian juga reaksi antara NO dan O_3 membentuk NO_2 dan O_2 terjadi sebagai hasil dari tumbukan tunggal yang menyangkut orientasi yang cocok dan energetik yang mencukupi dari molekul-molekul NO dan O_3 :



Kedua contoh reaksi ini terjadi melalui sebuah tahapan reaksi tunggal dan disebut reaksi elementer atau proses elementer. Banyaknya molekul yang berpartisipasi sebagai reaktan pada reaksi elementer menentukan molekularitas dari reaksi. Bila hanya sebuah molekul tunggal yang berpartisipasi disebut unimolekul, seperti pada penyusunan metil isonitrit adalah proses unimolekular, sedangkan reaksi antara NO dan O_3 disebut bimolekular dan bila 3 molekul secara simultan bertumbukan (sangat jarang terjadi), disebut termolekular.

Hukum laju reaksi elementer.

Hukum laju setiap reaksi elementer adalah bersesuaian langsung dengan molekularitasnya, yaitu :

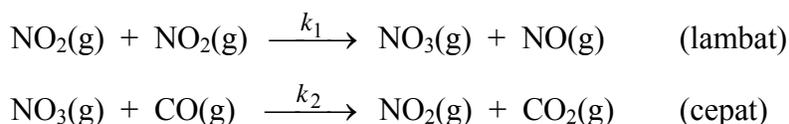
Molekularitas	Reaksi elementer	Hukum laju
Unimolekular	$\text{A} \rightarrow \text{Produk}$	$\text{Laju} = k [\text{A}]$
Bimolekular	$\text{A} + \text{A} \rightarrow \text{Produk}$	$\text{Laju} = k [\text{A}]^2$

Bimolekular	$A + B \rightarrow \text{Produk}$	Laju = $k [A] [B]$
Termolekular	$A + A + A \rightarrow \text{Produk}$	Laju = $k [A]^3$
Termolekular	$A + A + B \rightarrow \text{Produk}$	Laju = $k [A]^2 [B]$
Termolekular	$A + B + C \rightarrow \text{Produk}$	Laju = $k [A] [B] [C]$

5.2. Reaksi-reaksi multi tahapan

Banyak reaksi terjadi dari satu atau lebih tahapan reaksi elementer, dimana hukum laju dan laju relatif dari tahapan reaksi akan menentukan keseluruhan hukum laju. Hukum laju reaksi multi tahapan ditentukan oleh tahapan reaksi yang paling lambat, seperti pada contoh reaksi-reaksi berikut.

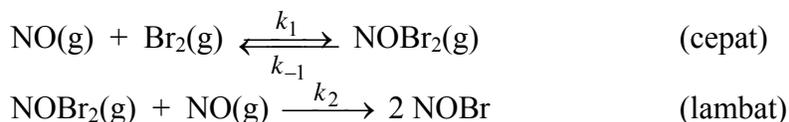
Contoh 1 : Reaksi NO_2 dengan CO menghasilkan NO dan CO_2 dengan mekanisme dua tahap :



Zat antara $\text{NO}_3(\text{g})$ dihasilkan secara lambat pada tahapan reaksi pertama dan kemudian bereaksi dengan cepat dengan $\text{CO}(\text{g})$, sehingga hukum lajunya adalah :

$$\text{Laju} = k_1 [\text{NO}_2]^2$$

Contoh 2: Reaksi oksida nitrit dengan bromide : $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NOBr}(\text{g})$ dengan mekanisme :



Zat antara $\text{NOBr}_2(\text{g})$ terbentuk pada reaksi keseimbangan, sehingga :

$$[\text{NOBr}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}] [\text{Br}_2]$$

$$\text{Laju} = k_2 [\text{NOBr}_2] [\text{NO}] = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2], \text{ dimana } k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$$

6. Katalis

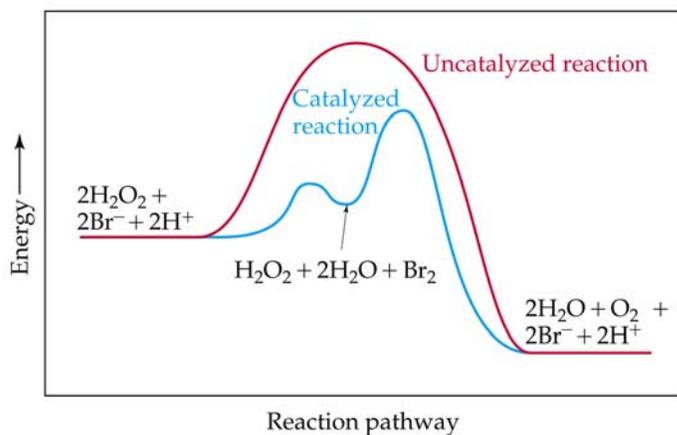
Katalis adalah zat yang dapat mempercepat laju reaksi kimia tanpa mengalami suatu perubahan secara permanen. Reaksi katalisis dikelompokkan sebagai :

- reaksi katalisis homogen, dimana fase katalis sama dengan fase molekul-molekul yang bereaksi, misalnya sebagai fase gas atau fase larutan. Sebagai contoh adalah reaksi

dekomposisi larutan dalam air hidrogen peroksida menjadi air dan oksigen yang dikatalisis oleh ion Br^- dalam suasana asam (Gambar 1.11):

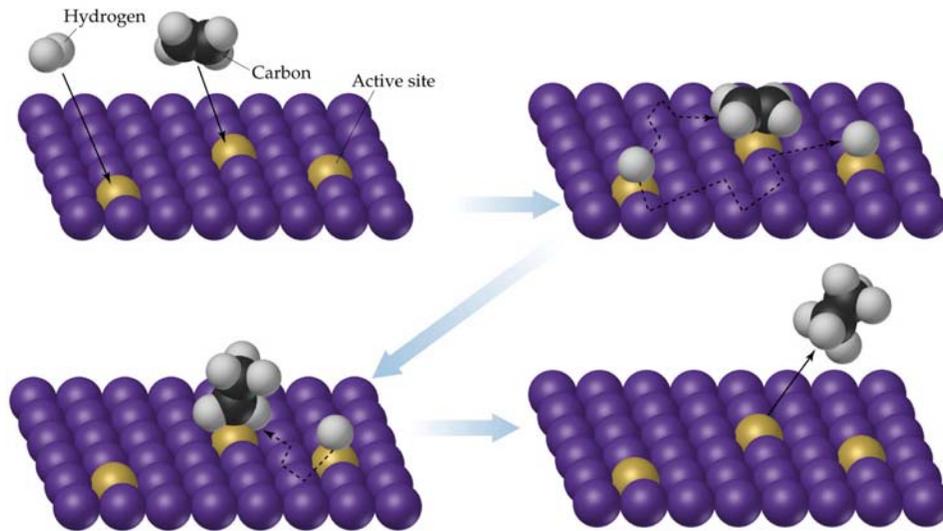


Sepertinya ion Br^- bukan merupakan katalis karena berubah menjadi Br_2 , tetapi H_2O_2 bereaksi lanjut dengan $\text{Br}_2(\text{aq})$:



Gambar 1.11. Diagram skematik reaksi dekomposisi larutan dalam air hidrogen peroksida menjadi air dan oksigen yang dikatalisis oleh ion Br^- dalam suasana asam

- reaksi katalisis heterogen, dimana fase katalis berbeda dengan fase molekul reaktan, biasanya merupakan katalis padatan dengan reaktan dalam fase gas atau dalam larutan. Reaksi gas hidrogen dengan gas etilen membentuk gas etana berjalan sangat lambat meskipun merupakan reaksi eksoterm. Dengan adanya bubuk logam yang sangat halus, seperti Ni, Pt atau Pd, reaksi berlangsung dengan mudah pada temperatur ruang yang dapat diilustrasikan pada Gambar 1.12 berikut ini:

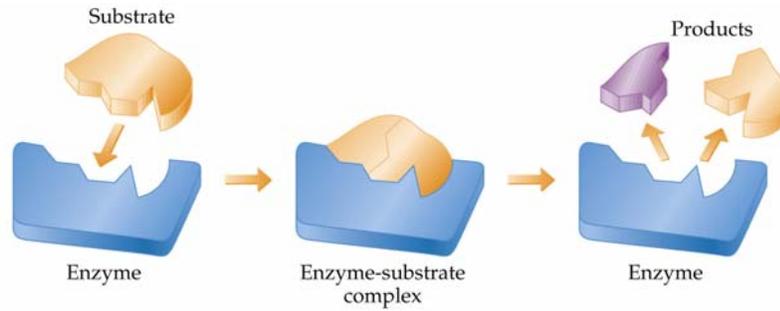


Gambar 1.12. Ilustrasi mekanisme reaksi menggunakan katalis heterogen

- Hidrogen dan etilen teradsorpsi pada permukaan logam, dimana ikatan H–H dari H₂ terputus menjadi 2 atom H, yang relatif bebas bergerak pada permukaan katalis.
- Bila satu atom H bertemu dengan molekul etilen, maka akan membentuk ikatan σ dengan salah satu atom C dan merusak ikatan π C–C, demikian juga satu lagi atom H membentuk ikatan σ dengan atom C lain dari etilen.
- Pembentukan ikatan σ baru C–H membebaskan sejumlah energi yang lebih besar, menyebabkan reaksinya adalah eksoterm.
- Tetapi bila H₂ dan C₂H₄ terikat pada permukaan katalis, dibutuhkan energi yang lebih kecil untuk memutuskan ikatan, sehingga energi aktivasi reaksi menjadi lebih kecil.

Reaksi katalisis enzimatik

Enzim adalah katalis biologis yang sangat efisien, karena sangat selektif mengkatalisis reaksi-reaksi yang spesifik dengan laju reaksi sedang. Molekul reaktan yang disebut substrat akan mengalami reaksi katalisis pada sisi aktif yang sangat spesifik dari enzim, sehingga diilustrasikan sebagai pasangan lubang kunci dan anak kunci. Kombinasi enzim dan substrat disebut kompleks enzim-substrat. Proses reaksi katalisis enzimatik ditunjukkan pada Gambar 1.13 berikut ini.



Gambar 1.13. Proses reaksi katalisis enzimatik

Daftar Pustaka

Brown, LeMay, Bursten, Murphy, “ Chemistry The Central Science”, 11th eds, Pearson Educational International, 2009, 572 – 625

<http://www.agen.ufl.edu/~chyn/age2062/OnLineBiology/OLBB/www.emc.maricopa.edu/faculty/farabee/BIOBK/BioBookEnzym.html>