

KINETIKA REAKSI

Cabang ilmu yang mempelajari **reaksi kimia secara kuantitatif** dan juga mempelajari **faktor-faktor yang mempengaruhinya**.

Laju reaksi kimia adalah **jumlah mol reaktan per satuan volume** yang bereaksi dalam **satuan waktu tertentu**

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{jumlah mol } i \text{ yang terbentuk}}{(\text{volume fluida})(\text{waktu})}$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c$$

ORDO DAN MOLEKULARITAS

Laju = $k [A]^x [B]^y [C]^z \dots$, dan seterusnya

ordo reaksi terhadap A adalah x

ordo reaksi terhadap B adalah y

ordo reaksi terhadap C adalah z ,

dan ordo reaksi keseluruhan merupakan jumlah semua pangkat yang terdapat dalam persamaan laju reaksi, jadi untuk persamaan 12.2, ordo reaksi total adalah $x + y + z + \dots$, dan seterusnya.

Orde reaksi ditentukan dengan **percobaan**

$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ Laju reaksi $\propto [\text{N}_2\text{O}_5]$, jadi berordo 1

$2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$ Laju reaksi $\propto [\text{NO}_2]^2$, jadi berordo 2

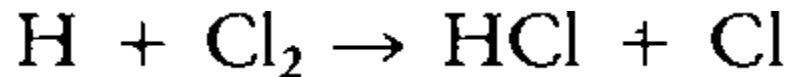
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ Laju reaksi $\propto [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$, jadi berordo 3/2

MOLEKULARITAS

→ Jumlah molekul yang terlibat dalam tiap tahap reaksi

Molekularitas → Tergantung pada tahap reaksi

Reaksi:



berlangsung dalam satu tahap. Reaksi ini bersifat bimolekular karena dalam tiap tahap reaksi melibatkan dua molekul. Perlu diperhatikan bahwa molekularitas hanya dapat mempunyai nilai 1, 2, dan 3.

Reaksi ordo kedua tidak selalu bersifat bimolekular, tetapi reaksi bimolekular selalu berordo 2.

PERSAMAAN LAJU REAKSI



Laju reaksi $\propto [\text{N}_2\text{O}_5]$.

Laju reaksi = $k [\text{N}_2\text{O}_5]$; k disebut sebagai konstanta laju reaksi ordo pertama

Dapat juga ditulis dengan konsentrasi lain:

$$\text{Laju reaksi}' = - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k' [\text{N}_2\text{O}_5]$$

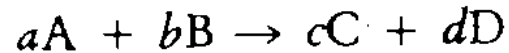
$$\text{Laju reaksi}'' = + \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k'' [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\text{Laju reaksi}''' = + \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k''' [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\text{Laju reaksi} = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = + \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

PERSAMAAN LAJU REAKSI

Untuk reaksi umum:



Persamaan laju reaksinya adalah:

$$\text{Laju reaksi} = -1/a \, d[A]/dt = -1/b \, d[B]/dt = +1/c \, d[C]/dt = 1/d \, d[D]/dt$$

Ordo reaksi	Persamaan laju reaksi	Satuan konstanta laju reaksi	
		CGS	SI
Ordo nol	$-\frac{dc}{dt} = k_0$	mol liter ⁻¹ det ⁻¹	mol m ⁻³ det ⁻¹
Ordo pertama	$-\frac{dc}{dt} = k_1c$	det ⁻¹	det ⁻¹
Ordo kedua	$-\frac{dc}{dt} = k_2c^2$	liter mol ⁻¹ det ⁻¹	m ³ mol ⁻¹ det ⁻¹
Ordo ketiga	$-\frac{dc}{dt} = k_3c^3$	liter ² mol ⁻² det ⁻¹	m ⁶ mol ⁻² det ⁻¹
Ordo pecahan	$-\frac{dc}{dt} = kc^{0.6}$	(mol liter ⁻¹) ^{0.4} det ⁻¹	(mol m ⁻³) ^{0.4} det ⁻¹

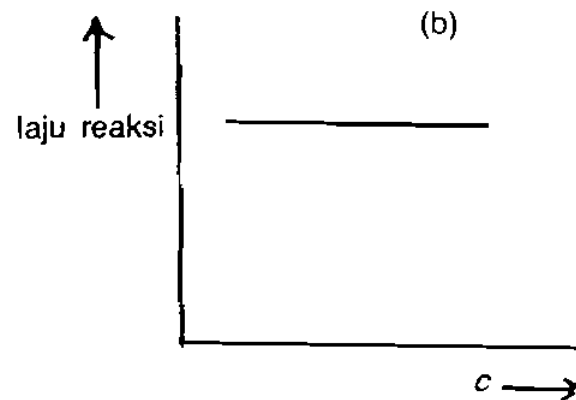
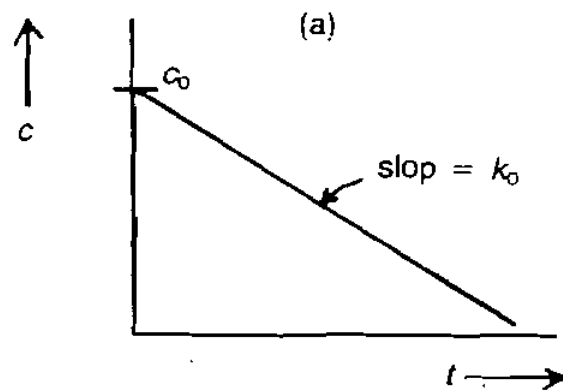
REAKSI ORDE NOL

$$- \frac{dc}{dt} = k_0$$

$$\int_{c_0}^c dc = - \int_0^t k_0 dt \quad ; \quad c_0 = \text{konsentrasi reaktan pada } t = 0$$

$$c - c_0 = -k_0 t$$

$$c = c_0 - k_0 t$$



c = konsentrasi reaktan
 c_0 = konsentrasi awal

Gambar 12.2. Kurva reaksi ordo nol.

REAKSI ORDE PERTAMA

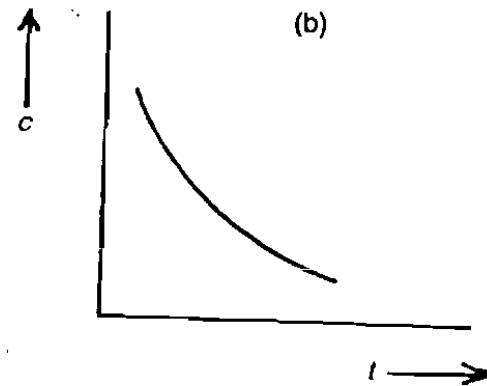
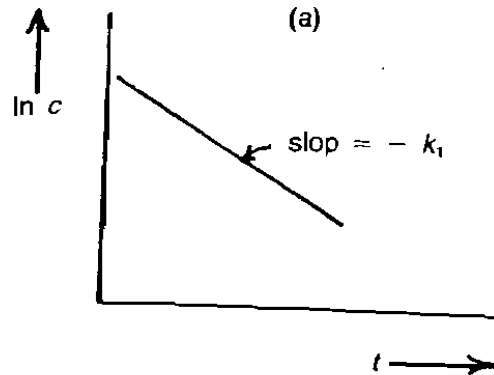
$$- dc/dt = k_1 c$$

$$\int_{c_0}^c dc/c = - \int_{t=0}^{t=t} k_1 dt \quad ; \quad c_0 = \text{konsentrasi reaktan pada } t = 0$$

$$\ln c - \ln c_0 = -k_1 t$$

$$\ln c/c_0 = -k_1 t$$

$$c = c_0 e^{-k_1 t}$$



REAKSI ORDE PERTAMA

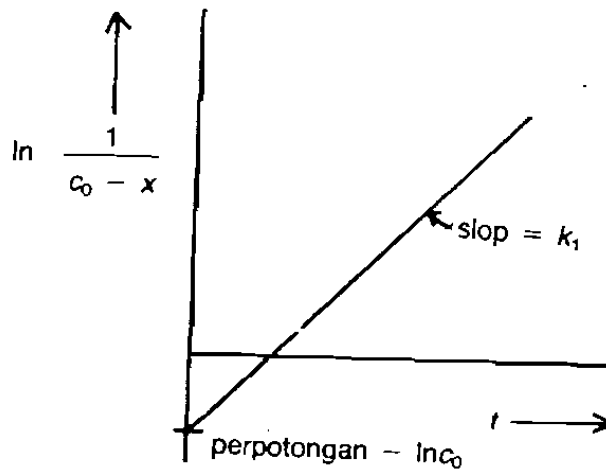
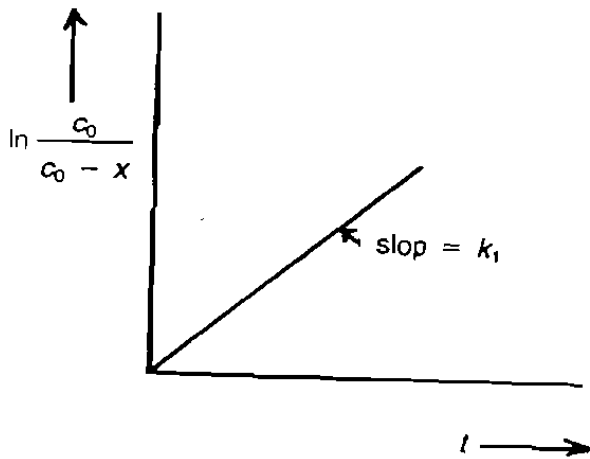
$$- dc/dt = + dx/dt = k_1 c_0 (c_0 - x)$$

$$\int_{x=0}^{x=x} dx/c_0 - x = \int_0^t k_1 dt$$

$$- \ln (c_0 - x) + \ln c_0 = k_1 t$$

$$\ln c_0 / (c_0 - x) = k_1 t$$

$$c_0 / (c_0 - x) = e^{+k_1 t}$$



Gambar 12.4. Kurva reaksi ordo pertama berdasarkan persamaan $\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = k_1 t$.

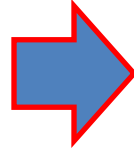
REAKSI ORDE KEDUA

2 A → produk

$$- dc/dt = k_2 c^2$$

$$-\int_{c=0}^{c=c} dc/c^2 = \int_0^t k_2 dt$$

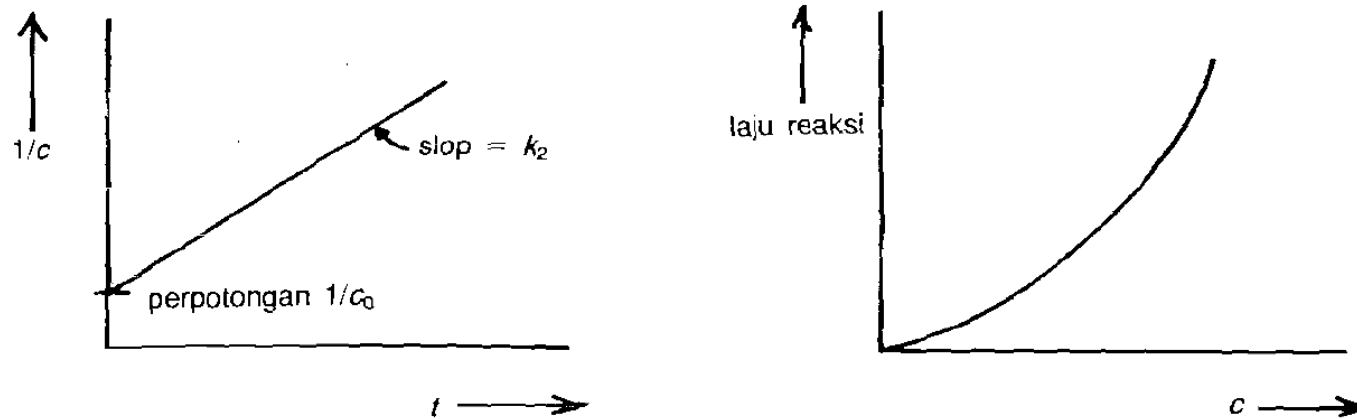
$$1/c - 1/c_0 = k_2 t$$



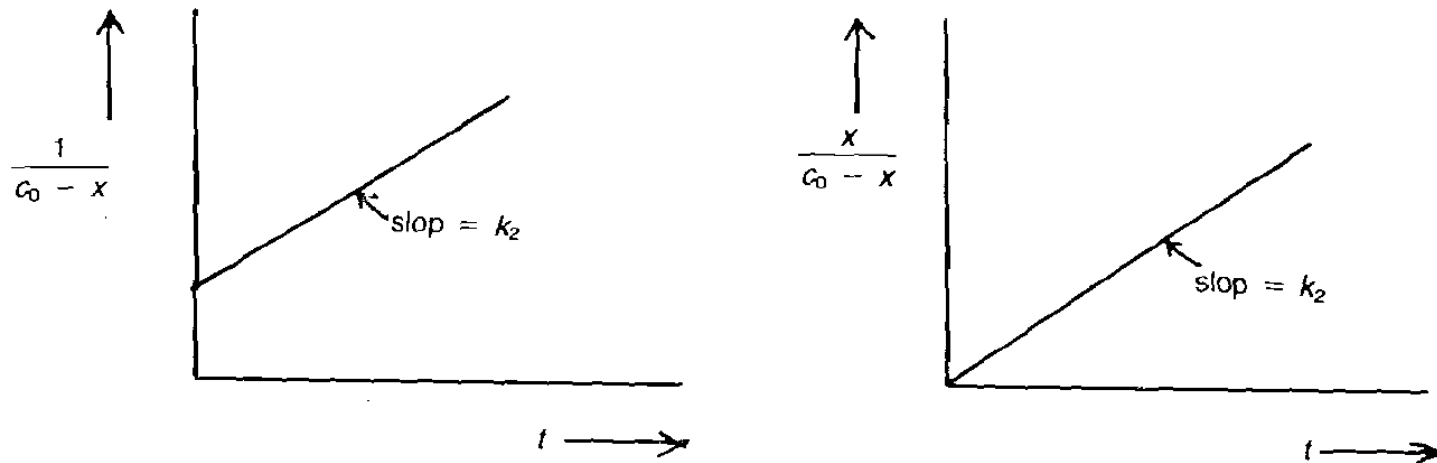
$$+ dx/dt = k_2 (c_0 - x)^2$$

$$1/(c_0 - x) - 1/c_0 = x/c_0 - x = k_2 t$$

REAKSI ORDE KEDUA

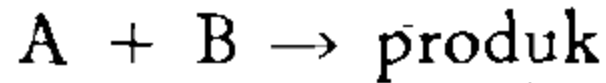


Gambar 12.5. Kurva reaksi ordo kedua berdasarkan persamaan $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t$.



Gambar 12.6. Kurva reaksi ordo kedua berdasarkan persamaan $\frac{x}{c_0 - x} = k_2 t$.

REAKSI ORDE KEDUA



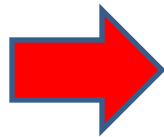
$$-d[A]/dt = -d[B]/dt = k_2 [A] [B]$$

$$+dx/dt = k_2(a - x)(b - x)$$

$$\int \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = \int k_2 dt$$

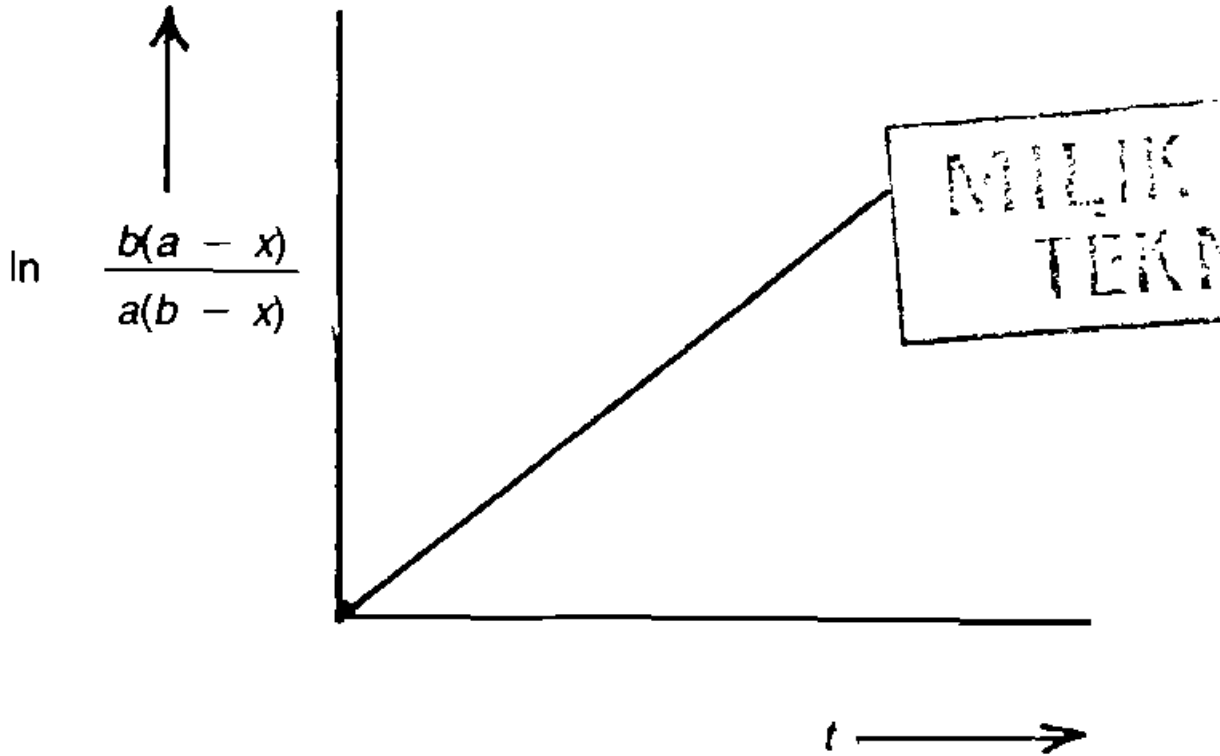
$$\frac{1}{(b - a)} \int \frac{dx}{(a - x)} + \frac{1}{(a - b)} \int \frac{dx}{(b - x)} = k_2 t + \text{konstanta}$$

$$\frac{1}{(a - b)} \ln \frac{(a - x)}{(b - x)} = k_2 t + \text{konstanta} \quad (12.14)$$



$$\frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = k_2 t$$

REAKSI ORDE KEDUA



PENETUAN ORDE REAKSI

Metode Integrasi → mencocokkan persamaan laju reaksi dengan data hasil percobaan

dengan metode integral ini adalah

1. Pada sistem konstan volume, persamaan kecepatan reaksi penghilangan reaktan A akan mengikuti bentuk :

$$-r = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C)$$

atau pada kasus yang lebih terbatas dapat dituliskan sebagai

$$-r = -\frac{dC_A}{dt} = k f(C)$$

2. Persamaan diatas disusun ulang menjadi $-\frac{dC_A}{f(C)} = k dt$

kemudian diintegrasikan menjadi $-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt$

PENETUAN ORDE REAKSI

3. Fungsi konsentrasi proporsional dengan waktu dan diplot sehingga menghasilkan garis lurus dengan slope k untuk persamaan kecepatan reaksi yang diuji.
4. Dari eksperimen tentukan nilai integrasi-nya dan plot.
5. Cek apakah data-data ini fit bagus dengan mekanisme yang diujikan. Bila tidak coba mekanisme lain.

CONTOH METODE INTEGRAL

Bila diketahui data kinetik sebagai berikut

Waktu (s)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Konsentrasi (M)	8,000	4,106	2,107	1,082	0,555	0,285	0,146

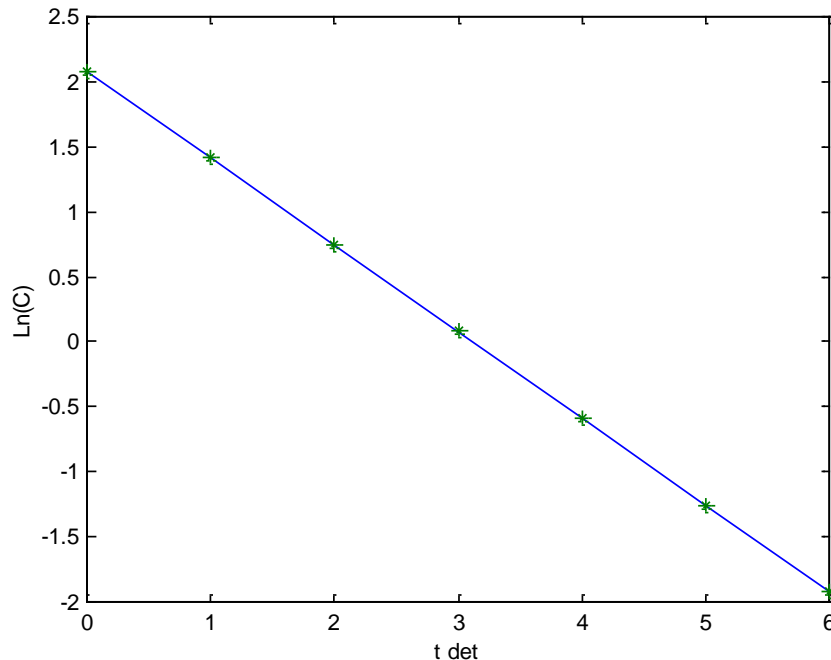
Uji apakah data waktu-konsentrasi tersebut memenuhi orde satu ! Bila ya berapa konstanta kecepatan reaksinya.

CONTOH METODE INTEGRAL

Jawab :

Asumsi bahwa data tersebut mengikuti orde satu sehingga persamaan kecepatan reaksi mengikuti

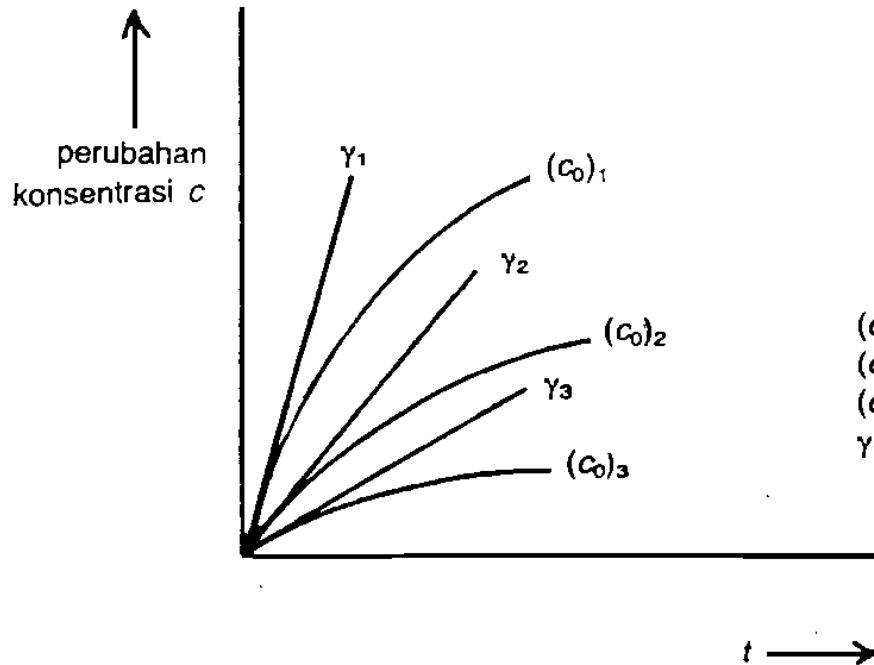
$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad \Rightarrow \quad -(\ln C_A - \ln C_{A0}) = kt \quad \Rightarrow \quad \ln C_A = -kt + \ln C_{A0}$$



Konstanta kecepatan reaksi sebesar 0.66715 det^{-1}

METODE LAJU REAKSI AWAL

laju suatu reaksi $\dot{c} = k a^x b^y c^z$,



$(c_0)_1$ = konsentrasi awal c pada percobaan 1
 $(c_0)_2$ = konsentrasi awal c pada percobaan 2
 $(c_0)_3$ = konsentrasi awal c pada percobaan 3
 γ_1 = gradien awal kurva $(c_0)_1$ dan seterusnya

METODE LAJU REAKSI AWAL

$$\gamma_1 = k'(c_0)_1^z$$

$$\gamma_2 = k'(c_0)_2^z$$

$$\gamma_3 = k'(c_0)_3^z$$

z = ordo reaksi terhadap c

(c_0) = konsentrasi awal c

k' = konstanta laju reaksi (termasuk di dalamnya $a^x b^y$)

$$\log \gamma = \log k' + z \log c_0$$

Metoda Waktu Paruh

Secara umum, untuk suatu reaksi yang berordo n , waktu paruh reaksi sebanding dengan $1/c_0^{n-1}$, di mana c_0 adalah konsentrasi awal reaktan. Jadi, data hasil percobaan dimasukkan ke dalam persamaan di atas, kemudian dibuat kurva yang berbentuk garis lurus dengan cara yang sama seperti pada metoda integrasi. Seperti halnya pada metoda integrasi, adanya reaksi samping mempengaruhi ketepatan metoda ini.

PENETUAN KONSTANTA REAKSI

Metoda laju reaksi awal dapat pula digunakan untuk menentukan konstanta laju reaksi. Pada sub bab yang lalu, telah diketahui bahwa laju reaksi bergantung pada konsentrasi reaktan menurut persamaan laju reaksi: $k a^x b^y c^z$.

Bila $ka^x b^y$ dibuat tetap dengan jalan menambahkan a dan b dalam jumlah yang besar sehingga selama reaksi berlangsung konsentrasinya dapat dianggap tetap, maka persamaan laju reaksi dapat ditulis sebagai:

$$\text{Laju reaksi} = k' c^z$$

Dengan meng-log-kan kedua ruas persamaan 12.16, akan diperoleh:

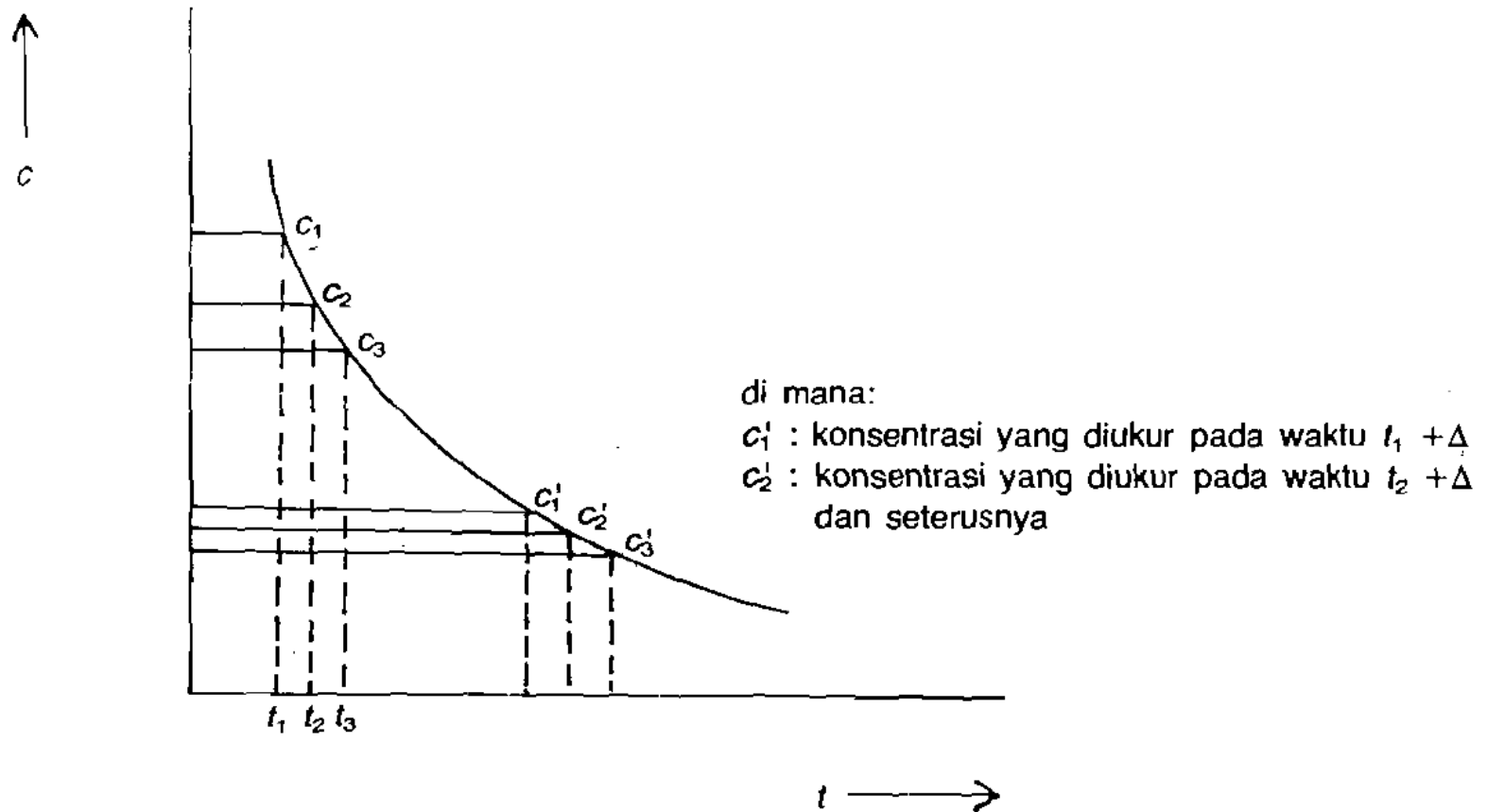
$$\log \gamma = \log k' + z \log c_0 \quad (12.17)$$

Gambar 12.10 memperlihatkan kurva $\log \gamma$ sebagai fungsi c_0 yang diharapkan akan diperoleh. Tetapi di sini yang ditentukan bukan slop z yang merupakan ordo reaksi terhadap c , tetapi yang ditentukan adalah $\log k'$, $\log k'$ merupakan perpotongan kurva dengan sumbu $\log \gamma$. Dengan diketahuinya $\log k'$, k' dapat ditentukan dan k dapat dihitung dengan persamaan:

$$k = \frac{k'}{a^x b^y} \quad (12.18)$$

Jadi apabila x dan y telah diketahui, konstanta laju reaksi k akan dapat ditentukan

METODE GUGGENHEIM UNTUK ORDE 1



Gambar 12.11. Metoda Guggenheims untuk menentukan konstanta laju reaksi.

METODE GUGGENHEIM UNTUK ORDE 1

Dari reaksi ordo pertama diketahui bahwa:

$$c_1 = c_0 e^{-k_1 t_1} \quad (12.19)$$

$$\text{dan } c'_1 = c_0 e^{-k_1 (t_1 + \Delta)} \quad (12.20)$$

c_0 = konsentrasi awal

c_1 = konsentrasi reaktan setelah t_1

c'_1 = konsentrasi reaktan setelah $(t_1 + \Delta)$

Dengan jalan mengurangi persamaan 12.19 dengan persamaan 12.20 akan diperoleh:

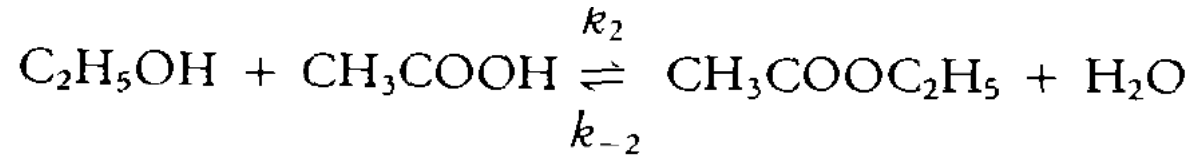
$$c_1 - c'_1 = c_0 (1 - e^{-k_1 \Delta}) e^{-k_1 t_1} \quad (12.21)$$

Apabila persamaan 12.21 di-ln-kan akan diperoleh:

$$\ln (c_1 - c'_1) = \ln c_0 (1 - e^{-k_1 \Delta}) - k_1 t_1 \quad (12.22)$$

$\ln c_0 (1 - e^{-k_1 \Delta})$ merupakan suatu konstanta (sehingga persamaan di atas merupakan persamaan garis lurus $y = mx + c$ di mana m = gradien dan c = perpotongan). Persamaan yang serupa juga akan diperoleh untuk t_2 dan $t_2 + \Delta$, serta t_3 dan $t_3 + \Delta$. Plot $\ln (c_1 - c'_1)$ sebagai fungsi t akan menghasilkan garis lurus dengan slop = $-k_1$. Jadi nilai konstanta laju reaksi k_1 dapat diperoleh.

REAKSI REVERSIBEL

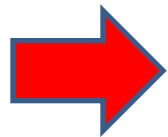


konsentrasi awal:	a mol/liter	a mol/liter	—	—
konsentrasi setelah waktu t :	$(a - x)$	$(a - x)$	x	x

Reaksi diatas adalah reaksi reversibel orde ke-2

Laju reaksi:

$$+ \frac{dx}{dt} = \text{laju yang teramati} = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{\text{reaksi ke kanan}} - \left(\frac{dx}{dt} \right)_{\text{reaksi ke kiri (reaksi kebalikan)}}$$



$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2 - k_{-2} x^2$$

REAKSI REVERSIBEL

Pada keadaan **seimbang** → Reaksi ke kiri = reaksi ke kanan

$$0 = k_2 (a - x_e)^2 - k_{-2} x_e^2$$

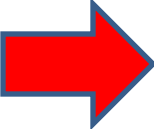
$$K = k_2/k_{-2} = x_e^2/(a - x_e)^2$$

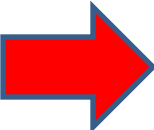
K = konstanta keseimbangan

x_e = konsentrasi keseimbangan x

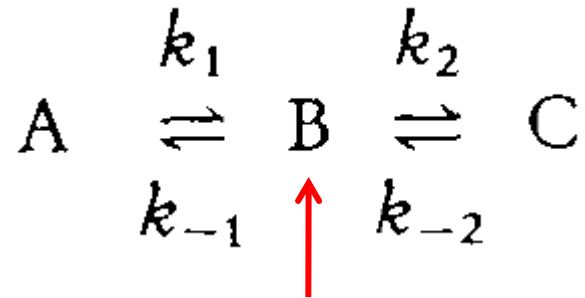
k_2 = konstanta laju reaksi untuk reaksi ke kanan

k_{-2} = konstanta laju reaksi untuk reaksi ke kiri

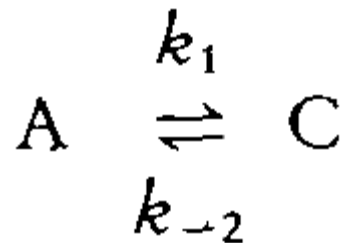
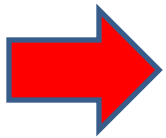

$$\begin{aligned} dx/dt &= k_2 (a - x)^2 - k_{-2} (a - x_e/x_e)^2 x^2 \\ &= k_2 (a - x)^2 - k_2 x^2 / K \end{aligned}$$


$$k_2 t = \frac{x_e}{2a(a - x_e)} \ln \frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{a(x_e - x)}$$

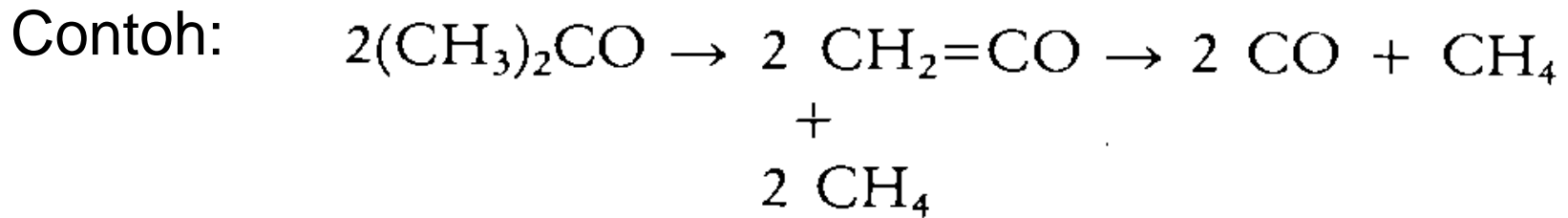
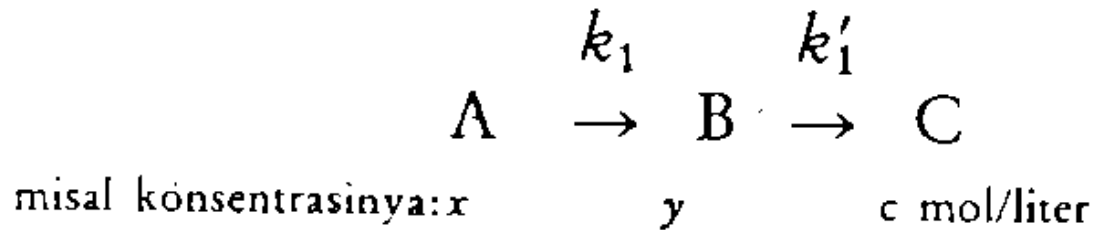
REAKSI REVERSIBEL



Intermediate \rightarrow Tidak Terdeteksi



REAKSI BERURUTAN



Laju terurainya A: $- dx/dt = k_1 x$

Laju pembentukan B: $+ dy/dt = k_1 x - k'_1 y$

Laju pembentukan C: $+ dz/dt = k'_1 y$

REAKSI BERURUTAN

Bentuk hasil integrasi persamaan 12.32 adalah:

$$x = x_0 e^{-k_1 t}, \text{ di mana } x_0 = \text{konsentrasi A awal}$$

Bentuk hasil integrasi persamaan 12.33 adalah:

$$dy/dt = k_1 x_0 e^{-k_1 t} - k'_1 y \text{ (x diganti dengan } x_0 e^{-k_1 t} \text{)}$$

jadi:

$$y = \frac{k_1 x_0}{(k'_1 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k'_1 t})$$

Sedangkan untuk hasil integrasi persamaan 12.34 adalah:

$$\text{diketahui bahwa } x + y + z = x_0$$

$$\text{jadi } z = x_0 - x - y$$

$$z = x_0 [1 + (1/k_1 - k'_1) (k'_1 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k'_1 t})]$$

REAKSI BERURUTAN

Intermediet B konsentrasinya dianggap tetap:

$$dy/dt = 0 = k_1x - k'_1y$$

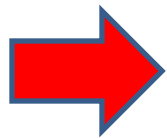
jadi $y = (k_1/k'_1)x$

Tetapi, karena $x = x_0 e^{-k_1 t}$, maka akan diperoleh:

$$y = (k_1/k'_1) x_0 e^{-k_1 t}$$

Dari persamaan 12.34, diperoleh:

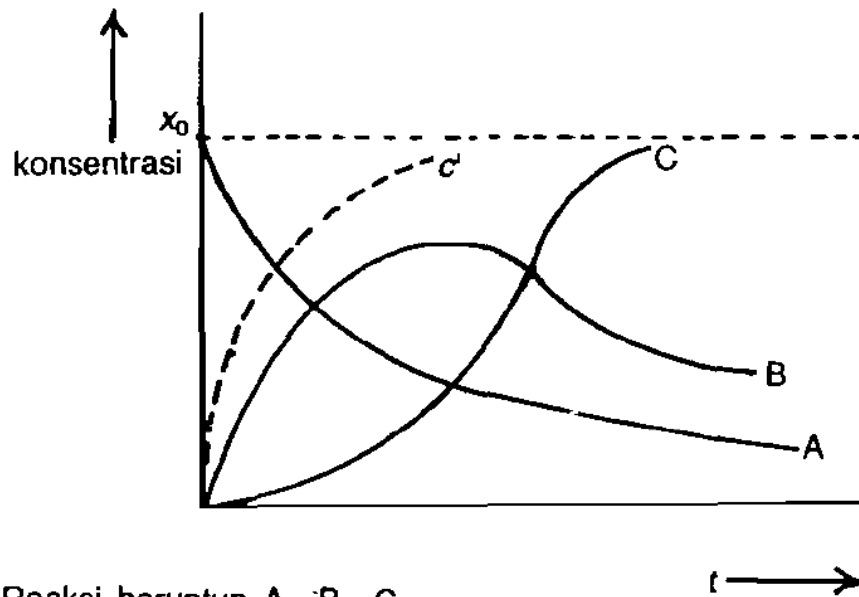
$$dz/y = k'_1 dt$$



$$1/x_0 \int_0^z dz = (k_1/k'_1) k'_1 \int_0^t e^{-k_1 t} dt$$

$$z = x_0(1 - e^{-k_1 t})$$

REAKSI BERURUTAN



c' = kurva bila intermediat B tidak ada

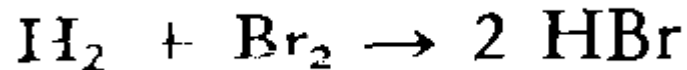
Gambar 12.12. Reaksi beruntun $A \rightarrow B \rightarrow C$.

REAKSI BERANTAI

Ada dua jenis reaksi berantai:

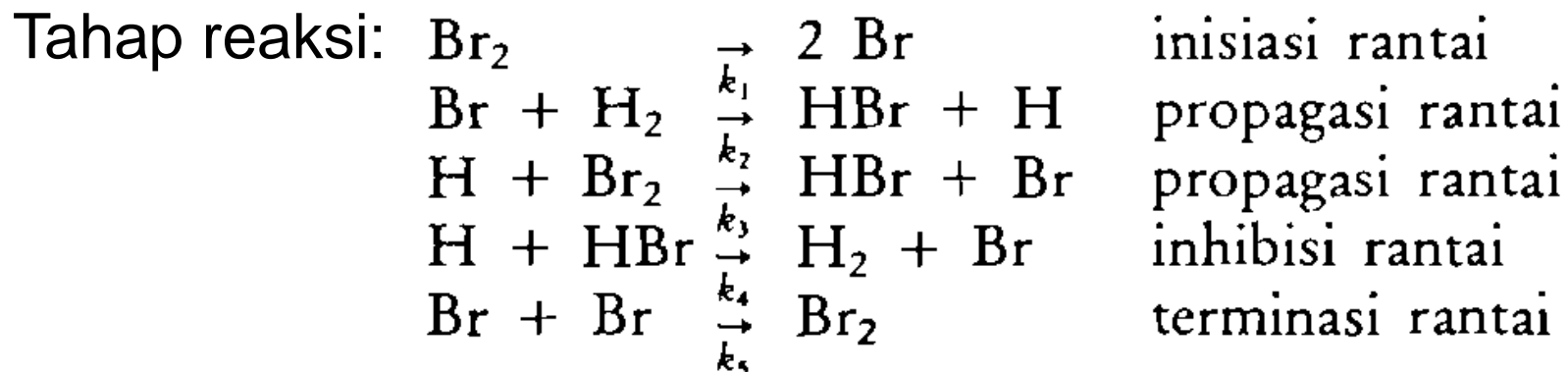
- (a) Rantai lurus — dalam hal ini pendekatan keadaan tetap dapat diterapkan
- (b) Rantai bercabang — reaksinya cukup rumit sehingga pendekatan keadaan tetap tidak dapat digunakan. \rightarrow Reaksi eksplosif

Contoh reaksi rantai lurus:



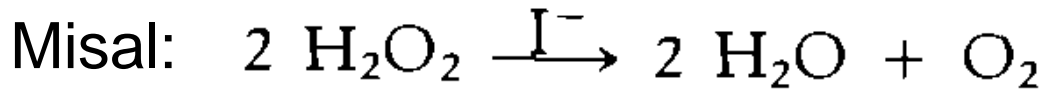
Laju reaksi:
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{\alpha [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \beta [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

α dan β = konstanta

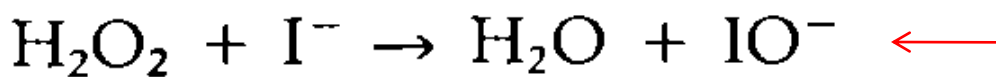


MEKANISME REAKSI

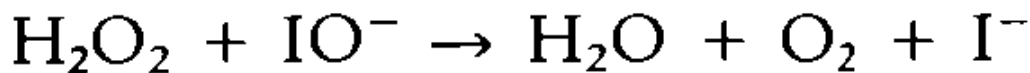
→ Mempelajari jenis dan tahap reaksi



$$\begin{aligned} \text{Laju reaksi: } -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &\propto [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-] \\ &= k_2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-] \end{aligned}$$



Tahap penentu laju reaksi



SUHU DAN LAJU REAKSI

Persamaan Arrhenius (1889):

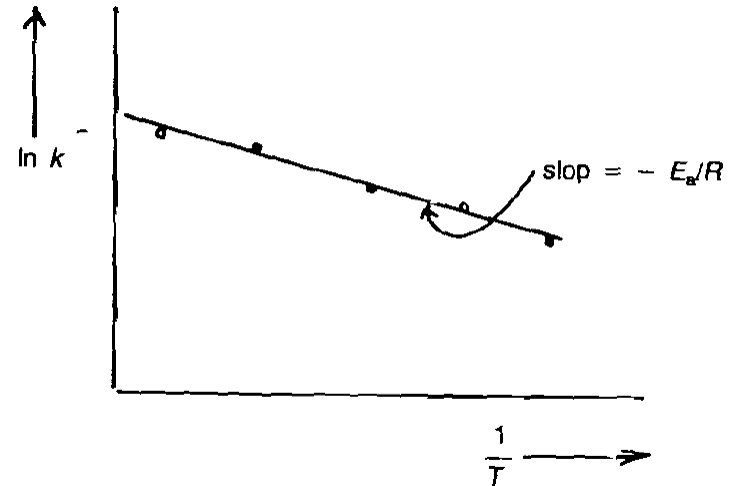
$$k = Ae^{E_a/RT} \quad (12.46)$$

k = Konstanta laju reaksi, untuk reaksi ordo pertama bersatuan det^{-1}

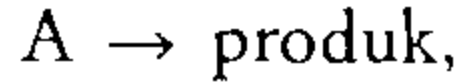
A = Faktor frekuensi, dinamakan demikian karena satuannya sama dengan satuan konstanta laju reaksi

E_a = Energi aktivasi

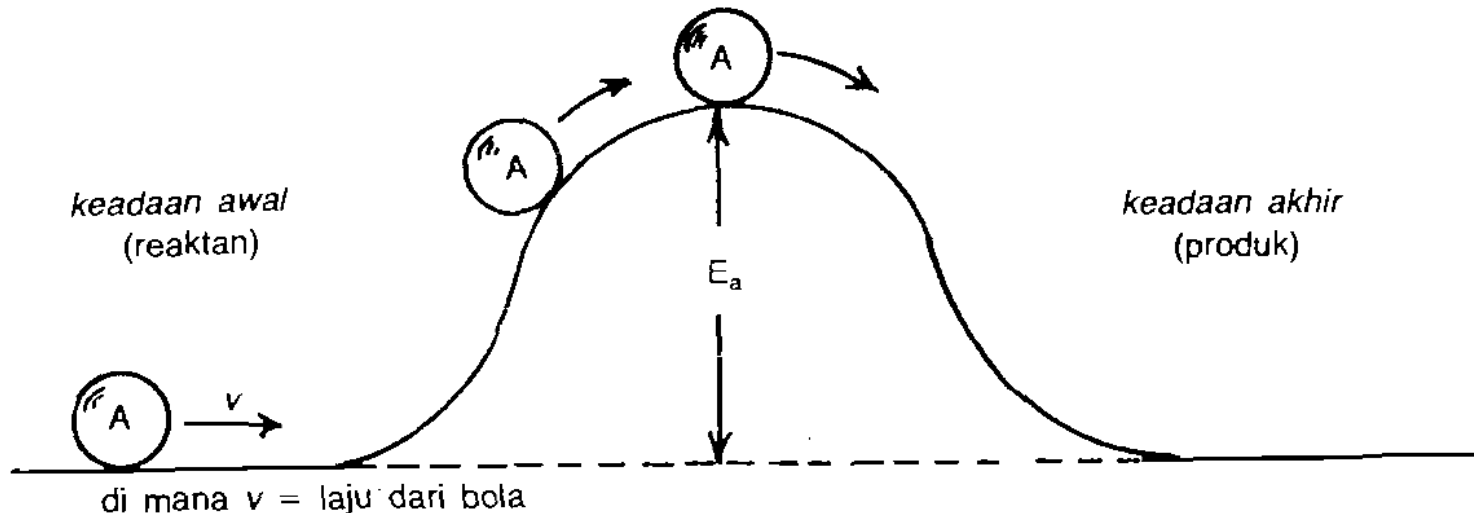
➔
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



ENERGI AKTIVASI



Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan agar A dapat menghasilkan produk



ENERGI AKTIVASI

