

PENENTUAN PERSAMAAN KECEPATAN REAKSI BERDASARKAN MEKANISME REAKSI

Ir. LUBENA, M.T.

Mekanisme Reaksi

- Reaksi kimia tdk selalu berjalan pada satu langkah reaksi, pada kebanyakan kasus dapat terjadi melalui sejumlah tahap. Untuk suatu hukum laju reaksi sederhana, sangat mungkin terjadi dengan melibatkan sejumlah tahap reaksi yang hanya berkaitan dengan satu atau dua molekul saja.
- Tiap tahap reaksi ini disebut dengan **reaksi elementer**.

Sederetan reaksi elementer yang berkaitan dengan suatu reaksi keseluruhan inilah yang disebut dengan **mekanisme reaksi**.

Mekanisme Reaksi

- Ditinjau dari molekularitas, yaitu jumlah molekul pereaksi dalam tahap sederhana, maka tiap tahap mekanisme reaksi mungkin tergolong unimolekuler, bimolekuler, dan termolekuler tergantung pada apakah satu, dua, atau tiga molekul yang terlibat sebagai pereaksi.
- Untuk reaksi elementer, molekularitas (uni-, bi-, tri-) sama dengan order reaksi (satu, dua atau tiga), tetapi tidak sama artinya dalam hukum laju keseluruhan

Pengelompokkan mekanisme reaksi berdasarkan tipe reaksi :

Mekanisme Reaksi Elementer : tahap reaksi elementer yang dilalui reaktan untuk menjadi produk, mrpk reaksi bertahap satu dengan molekularitas 1 atau 2 (Banyaknya molekul reaktan yang terlibat dalam tiap tahap), sehingga untuk reaksi elementer molekularitas = orde = koef reaksi

Mekanisme reaksi dikelompokkan menjadi 2 jenis : terbuka dan tertutup.

- Tahapan reaksi terbuka**
Tiap-tiap zat intermediate reaktif hanya diproduksi dalam satu tahapan dan tidak tampak pada tahapan lain.

Pengelompokkan mekanisme reaksi berdasarkan tipe reaksi :

Mekanisme Non elementer :
urutan reaksi non elementer, dianggap terjadi reaksi elementer berurutan, tidak dapat diamati adanya intermediate (jumlah sangat kecil). hanya reaksi mula-mula dan hasil produk saja, atau reaksi tunggal saja

Mekanisme reaksi dikelompokkan menjadi 2 jenis : terbuka dan tertutup.

•**Tahapan reaksi tertutup**

Zat intermediate reaktif, pada awalnya diproduksi berikutnya dikonsumsi, pada serangkaian proses siklik. Reaksi katalitik merupakan jenis khusus mekanisme tertutup, dimana senyawa katalis menghasilkan reaksi pembentukan zat intermediate. Katalis yang dihasilkan setelah pembentukan produk akan ikut lagi dalam siklik selanjutnya.

Reaksi elementer

Untuk reaksi elementer, molekuleritas (uni-, bi-, tri-) sama dengan order reaksi (satu, dua atau tiga), tetapi tidak sama artinya dalam hukum laju keseluruhan.

unimolecular	$A \rightarrow$
bimolecular	$A + B \rightarrow$
termolecular	$A + B + C \rightarrow$

Reaksi bimolekuler :



Artinya satu atom H tertentu akan menyerang molekul Br_2 tertentu, menghasilkan molekul HBr dan Br .

Pada reaksi unimolekuler :

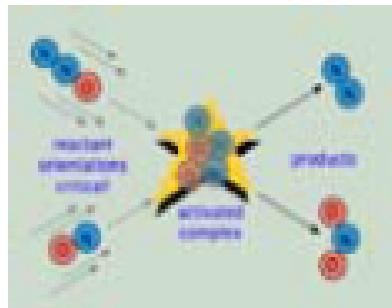
Molekul tunggal saling bertumbukan menjadi susunan molekul baru.

Contoh : isomerisasi siklopropana menjadi propena



Hukum dasar laju reaksi elementer

Supaya terjadi reaksi harus ada tumbukan.



Laju reaksi unimolekul order pertama terhadap reaktan :



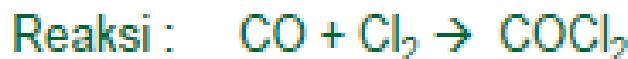
Laju reaksi bimolekul order kedua terhadap reaktan :



Laju reaksi tersebut dapat berupa yang kompleks karena hukum laju tersebut ternyata dapat berasal dari mekanisme reaksi yang rumit.

Pada dasarnya mekanisme reaksi harus menghasilkan hukum laju yang diamati dan harus sesuai dengan perubahan kimia yang terjadi.

Contoh 1:



Laju reaksi eksperimental ternyata : $-(d[\text{CO}]/dt) = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{1/2}$

- Kesimpulan ? Reaksi tidak mengikuti keadaan seperti persamaan yang ditulis.
- Harus disusun suatu mekanisme reaksi yang terdiri dari beberapa reaksi elementer yang mampu menjelaskan persamaan laju reaksi tersebut :



(1) Reaksi peluruhan



(2) Reaksi tumbukan



(3) Reaksi tumbukan



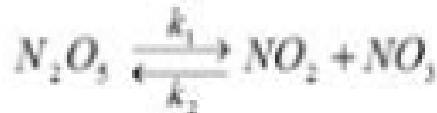
(4) Reaksi tumbukan

Contoh 2:

Reaksi penguraian nitrogen pentoksida (N_2O_5)



Memiliki mekanisme reaksi :



Penentuan Mekanisme Reaksi

- Harus melibatkan sejumlah gambaran empirik dan sejumlah teori yang terlibat di dalamnya.
- Penggunaan data kinetika mutlak untuk penentuan suatu mekanisme.
- Penggunaan isotop (*radiolabelling*) khususnya untuk menentukan jalan yang dilalui oleh berbagai atom selama reaksi



- Penggunaan teknik spektroskopi untuk menentukan intermediet.
- Pendekatan kimia komputasi dan pemodelan molekul untuk penyusunan hipotesis.

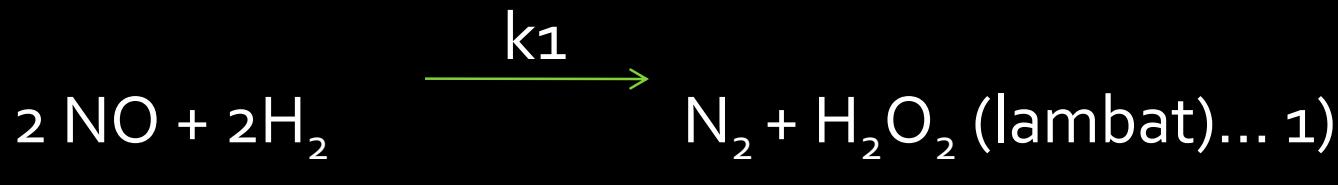
Menurunkan Persamaan Kinetika dari Mekanisme reaksi Elementer

- Pada penurunan persamaan kecepatan reaksi dari mekanisme reaksi yang terjadi dilakukan penyederhanaan dengan menggunakan satu atau lebih pendekatan di bawah ini :
 1. Menganggap bahwa reaksi yang dipelajari adalah reaksi **reversible**. Asumsi pengamatan dilakukan pada awal reaksi ($t=0$)
 2. Menganggap bahwa satu reaksi elementer berlangsung lebih **lambat** dari reaksi-reaksi elementer yang lain. Reaksi dikontrol oleh tahapan reaksi yang paling lambat dan laju reaksi total sama dengan laju reaksi pengendali tersebut (**rate controlling step atau rate determining atau rate limiting step**)
 3. Menganggap **konsentrasi senyawa intermediate tidak berubah dengan waktu**. Cara ini sangat baik digunakan pada reaksi yang melibatkan senyawa antara yang sangat reaktif. Pendekatan seperti disebut *metode pendekatan keadaan tunak / steady state*

Contoh 1 :



Mekanisme reaksi yang diusulkan :



Reaksi 1) lebih lambat dibandingkan dengan reaksi 2). Pendekatan yang digunakan di sini adalah pendekatan 1 dan 2 berarti setiap tahap reaksi adalah irreversible dan salah satui reaksi berlaku sebagai pengendali.

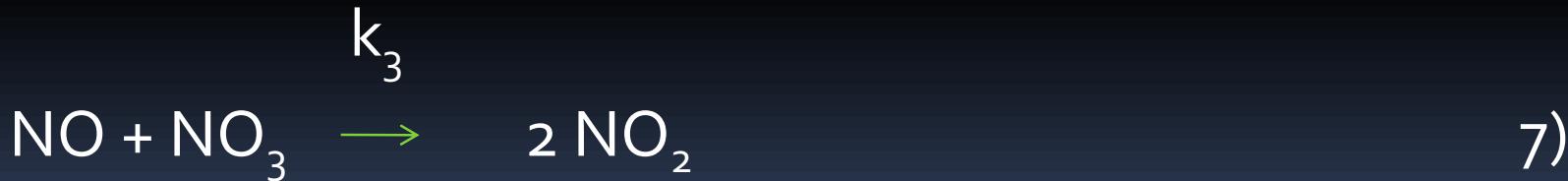
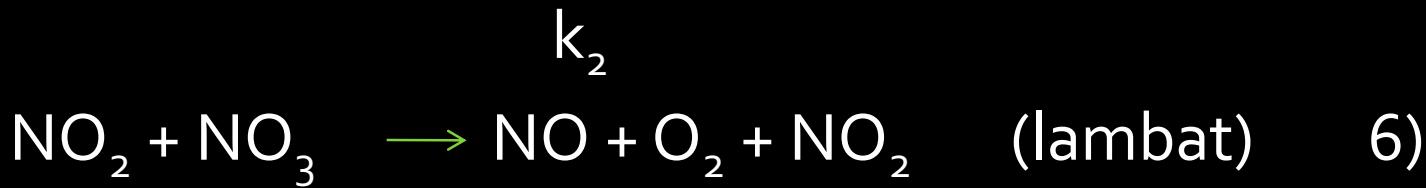
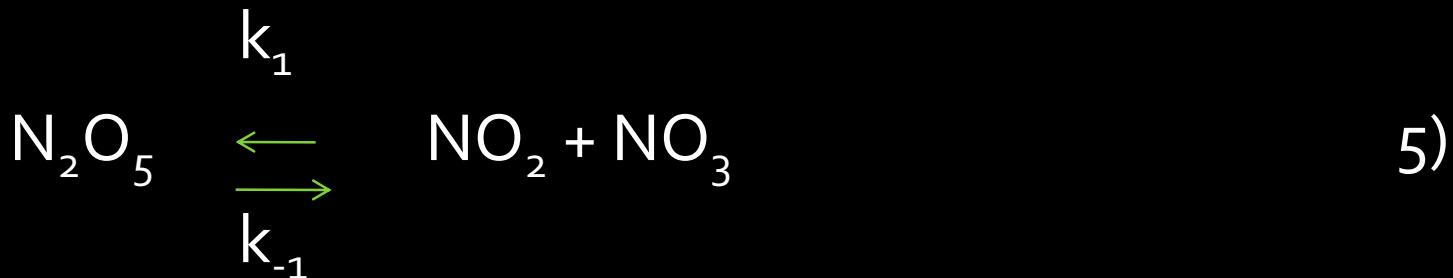
Berdasarkan pendekatan 2 laju reaksi pembentukan N_2 dapat dituliskan :

$$\frac{d\text{N}_2}{dt} = k_1 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2] \quad 3)$$

Contoh 2 :



Mekanisme yang diusulkan :



- Pendekatan Keadaan Tunak (*Steady State approximation*)

Laju reaksi 4) dapat dinyatakan sebagai Laju pengurangan N_2O_5 atau pembentukan O_2 dan NO_2 . Hubungan ketiga laju reaksi dinyatakan

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} \quad 8)$$

- Menurut mekanisme reaksi, dari tiga senyawa di atas (N_2O_5 , O_2 , dan NO_2), maka O_2 hanya terlibat dalam satu tahapan reaksi yaitu reaksi (6). Oleh karena itu lebih mudah bila dinyatakan dalam pembentukan O_2 .

- Pendekatan Keadaan Tunak (*Steady State approximation*)

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad 9)$$

- suatu reaksi seringkali konsentrasi senyawa antara tidak dapat diukur dengan baik. Oleh karena itu persamaan laju reaksi dinyatakan sebagai fungsi dari konsentrasi senyawa yang dapat diukur, dalam hal ini N_2O_5 dan atau O_2 dan atau NO_2 . Dengan pendekatan 3 : pada keadaan steady state laju pembentukan senyawa antara $= 0$, konsentrasi NO_2 dan NO_3 dapat dinyatakan sebagai fungsi konsentrasi senyawa yang diukur.

Pada keadaan tunak

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1} [\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2 [\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3 [\text{NO}][\text{NO}_3] \quad 10)$$

maka

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1} [\text{NO}_2] + k_2 [\text{NO}_2] + k_3 [\text{NO}]} \quad 11)$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0 = k_2 [\text{NO}_3][\text{NO}_3] - k_3 [\text{NO}][\text{NO}_3] \quad 12)$$

$$[\text{NO}] = k_2/k_3 [\text{NO}_2] \quad 13)$$

Substitusi persamaan 11) ke persamaan 9) didapatkan :

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1} + 2k_2} \quad \text{atau} \quad 14)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5] \quad 15)$$

$$\text{dengan nilai} \quad k = \frac{k_2 + k_1}{k_{-1} + 2k_2} \quad 16)$$

Pendekatan Metode Hipotesa Tahap Pengendali

Menurut mekanisme yang diusulkan :

- Reaksi 6) adalah tahap pengendali proses, artinya laju reaksi total sama dengan laju reaksi 6)
- Reaksi reversible 5) yang berlangsung lebih cepat dari reaksi 6) selalu berada dalam kesetimbangan

Dari a) dapat ditulis persamaan sebagai berikut :

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_3] [\text{NO}_2] \quad 17)$$

$$k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] = k_{-1} [\text{NO}_3] [\text{NO}_2] \quad 18) \text{ atau}$$

$$[\text{NO}_3] = [\text{NO}_2] \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]} \quad 19)$$

Pendekatan Metode Hipotesa Tahap Pengendali

Menurut mekanisme yang diusulkan :

Dengan harga $k_1 = k_1/k_{-1}$, k_1 adalah konstanta kesetimbangan reaksi (5). Substitusikan pers 19) ke pers 17). Diperoleh persamaan laju pembentuk O_2

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 k_2 [N_2O_5] \quad 20) \text{ atau}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k [N_2O_5] \quad 21)$$

dengan harga $k = k_1 k_2$ pendekatan 2 dan 3 dapat menghasilkan persamaan laju reaksi yang sama.

Menurunkan Persamaan Kinetika dari Mekanisme reaksi non elementer

Untuk menerangkan kinetika reaksi non elementer dianggap bahwa terjadi sederetan reaksi elementer tetapi hasil antara yang terbentuk tidak dapat diukur karena hanya berjumlah sangat kecil. Jadi yang teramatinya hanya zat pereaksi awal dan hasil akhir sehingga nampak seperti reaksi tunggal, misalnya kinetika suatu reaksi



Menunjukkan bahwa reaksinya “non elementer”. Untuk menerangkan kinetika persamaan 22) dianggap berupa rangkaian reaksi :



Menurunkan Persamaan Kinetika dari Mekanisme reaksi non elementer

“*” : hasil antara yang tidak teramati

Untuk memeriksa langkah di atas, dicek dengan hasil perc berdasarkan jenisnya. Hasil antara dapat dikelompokkan sebagai berikut :

a. Radikal Bebas

Atom bebas atau molekul yang mempunyai satu atau lebih electron bebas disebut radikal bebas. Radikal bebas tidak stabil dan sangat reaktif, seperti misalnya :



b. Ion-ion dan zat polar

Atom atau molekul bermuatan listrik disebut ion, misalnya N_3^- , Na^+ , CH^- , H_3O^+ , NH_4^+ , CH_3OH_2^+

c. Molekul

Tinjauan suatu reaksi : $\text{A} \longrightarrow \text{R} \longrightarrow \text{S}$

Bila hasil R sangat reaktif, konsentrasinya dalam campuran dapat menjadi sangat kecil. Pada keadaan ini R tidak dapat diamati dan dipandang sebagai hasil antara

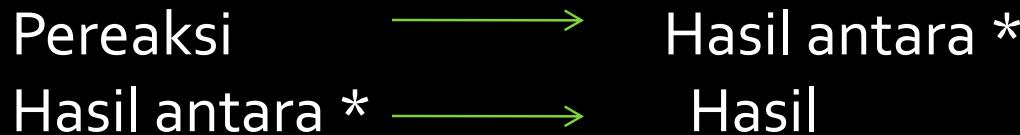
d. Kompleks Transisi

Tumbukan antar molekul zat pereaksi menyebabkan terjadinya distribusi energy diantara molekul-molekul itu sendiri, ini dapat menyebabkan pembentukan molekul yang tidak stabil, ikatan-ikatan atom yang tidak stabil atau gabungan molekul yang tidak stabil dapat membentuk hasil atau kembali ke keadaan molekul yang normal, setelah terjadi tumbukan selanjutnya. Bentuk tidak stabil ini disebut kompleks transisi

Dari ke 4 hasil antara ini dikelompokkan menjadi 2 tipe :

1. Reaksi berantai (Chain reaction)
2. Reaksi tidak berantai (unchain reaction)

Reaksi tidak berantai (non chain reaction)



Hasil antara terbentuk di awal reaksi akan hilang pada akhir reaksi

Reaksi berantai (chain reaction)



Pengujian Model Matematika

Dua hal yang menyebabkan penentuan mekanisme reaksi secara tepat menjadi sangat sulit adalah : Reaksi bisa mempunyai lebih dari satu mekanisme, misalnya radikal bebas dan ion

Pengujian didasarkan pada 2 kaidah :

1. Jika komponen 1 mengambil bagian lebih dari satu reaksi, kecepatan perubahan netto adalah jumlah total kecepatan perubahan komponen 1 untuk masing-masing reaksi elementer atau :

$$r_t = \sum r_i \text{ semua reaksi elementer}$$

2. Karena hasil antara berjumlah sangat kecil, kecepatan perubahan setelah waktu relative singkat tidak pernah besar, sehingga kecepatannya dapat dianggap nol, ini disebut pendekatan ajeg (steady state)

SELESAI