

KINETIKA KIMIA

Reaksi Elementer

TIRENA BAHNUR SIREGAR

USU Press

Art Design, Publishing & Printin

Gedung F,

Jl. Universitas No. 9, Kampus USU

Medan, Indonesia



Telp. 061-8213737; Fax 061-8213737

Kunjungi kami di:

<http://usupress.usu.ac.id>

Terbitan Pertama 2008

© USU Press 2008

Hak cipta dilindungi oleh undang-undang; dilarang memperbanyak, menyalin, merekam sebagian atau seluruh bagian buku ini dalam bahasa atau bentuk apapun tanpa izin tertulis dari penerbit.

ISBN 979 458 390 1

Perpustakaan Nasional: Katalog Dalam Terbitan (KDT)

Siregar, Tirena Bahnur

Kinetika kimia: reaksi elementer / Tirena Bahnur Siregar. – Medan: USU Press, 2008.

vi, 166 p. ; ilus. ; 24 cm

Bibliografi

ISBN: 979-458-390-1

1. Kinetika Kimia I. Judul
541.394 ddc22

Dicetak di Medan, Indonesia

Kata Pengantar

Buku ini berjudul Kinetika Kimia, Reaksi Elementer, disusun dari buku-buku, kimia fisika, kinetika kimia elementer dan beberapa karya ilmiah lainnya. Buku ini membahas topik – topik utama yang diperlukan untuk memahami seluruh aspek dasar kinetika kimia. Kinetika kimia merupakan bahagian ilmu kimia fisika yang mempelajari laju reaksi kimia, faktor-faktor yang mempengaruhinya serta penjelasan hubungannya terhadap mekanisme reaksi. Ilmu kinetika kimia mempelajari seluruh aspek fisika yang terlibat dalam seluruh cabang ilmu kimia, baik dalam kimia anorganik, kimia organik dan biokimia maupun dalam kimia polimer. Penekanan pada cara pengolahan data kinetik dan manipulasi nilai-nilai kinetika standar seperti laju reaksi, konstanta laju reaksi, entalpi, entropi dan volume aktivasi. Melalui model matematika dan cara-cara pengolahan data yang dilengkapi dengan contoh-contoh soal, pemahaman akan kinetika kimia diharapkan terpenuhi. Pembahasan dimulai dari teori dasar yang menyangkut dengan masalah termodinamika kimia, kinetika reaksi sederhana yang kemudian dilanjutkan dengan kinetika dalam larutan beserta kemungkinan pengolahan data kinetik menggunakan program komputer disajikan pula. Semoga buku ini bermanfaat, kritik serta saran diharapkan bagi penyempurnaan buku ajar ini.

Medan, November 2008

Penulis

Daftar Isi

Kata Pengantar	iii
Daftar Isi	iv
Daftar Simbol yang Digunakan.....	vi
BAB – 1	
Pengertian Dasar Kinetika Kimia.....	1
1.1. Kinetika dan Termodinamika.....	1
1.2. Langkah Reaksi dan Aktivasi.....	2
1.3. Reaksi Elementer dan Mekanisme Reaksi	4
1.4. Orde Reaksi	5
1.5. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Laju Reaksi	10
1.6. Penerapan Kinetika Kimia.....	12
1.7. Kesulitan.....	14
1.8. Persamaan Stokiometri, Reaksi Elementer, Mekanisme Reaksi, dan Molekularitas	15
1.9. Deteksi, Identifikasi, dan Estimasi Konsentrasi	16
Soal:	22
BAB – 2	
Teori Reaksi Kimia.....	23
2.1. Teori Tumbukan.....	23
2.2. Tumbukan Bimolekular terhadap Energi Kinetik Relatif	29
2.3. Teori Keadaan Transisi	33
2.4. Termodinamika Keadaan Transisi.....	34
Soal:	43
BAB – 3	
Kinetika Reaksi Sederhana	45
3.1. Analisa Kinetika dari Hasil Percobaan.....	45
3.2. Persamaan Laju Reaksi Sederhana.....	51
3.3. Penentuan Orde Reaksi dan Konstanta Laju Reaksi	72
Soal:	84

BAB – 4	
Analisa Data Kinetik	87
4.1. Metoda Konvensional pada Penentuan Laju Reaksi	87
4.2. Metoda Simulasi dan Pengembangan.....	103
4.3. Metoda Bila Tidak Diketahui Pembacaan Akhir.....	107
Soal:	111
BAB – 5	
Kinetika Reaksi dalam Larutan.....	115
5.1. Reaksi dalam Larutan	115
5.2. Kinetika Reaksi Larutan.....	121
5.3. Pengaruh Pelarut terhadap Reaksi Polar dan Ionik	125
5.4. Pengaruh Garam terhadap Reaksi Ion	127
5.5. Pengaruh Garam dan Isotop dalam Kinetika Kimia	135
Soal:	142
Daftar Pustaka	145
Lampiran.....	147
Indeks	164

DAFTAR SIMBOL YANG DIGUNAKAN

A , Faktor pre-eksponensial	q , faktor efisiensi
A_λ , absorbensi	R , konstanta universal, tahanan
a , koefisien aktivitas	R , jejari
b , parameter hantaman	t , waktu
c , konsentrasi	$t_{1/2}$, waktu paruh
d , diameter	T , suhu
D , koefisien difusi	V , volume
E_a , energi aktivasi	V_t , fraksi volume pd dilatometer
E_p , energi potensial	V_f , volume bebas
E_k , energi kinetik	x , fraksi reaksi
E_D , energi aktivasi difusi molar	Y , pembacaan instrumen
ε , absorpsi	λ , panjang gelombang
d , diameter, panjang lintasan	β , kompresibilitas
f , fugasitas	κ , faktor transmisi
f , konstanta penyetara	σ , luas penampang
G , energi bebas molar	θ , sudut
h , konstanta Planck	μ , massa tereduksi
I , intensitas, kuat ion	π , radial
J , fluksi	τ , waktu relaksasi.
k , konstanta laju reaksi	ξ , pertambahan reaksi
k_B , konstanta Boltzman	ΔG , perubahan energi bebas
K , konstanta kesetimbangan,	Gibb
derajat Kelvin	ΔV^\ddagger , volume aktivasi.
k_{dc} , laju difusi terkontrol	ΔS^\ddagger , entropi aktivasi standar
k_ψ , konstanta laju reaksi orde	ΔH^\ddagger , entalpi aktivasi standar.
satu semu	v , laju relatif
m , massa atom, orde reaksi	Z^1 , bilangan tumbukan
n , jumlah molekul, orde reaksi	Z , bilangan tumbukan persatuan
p , faktor sterik, fraksi yang	konsentrasi
bereaksi	
P , tekanan	
pH , $-\log C_H$	

BAB - 1

Pengertian Dasar Kinetika Kimia

1.1. Kinetika dan Termodinamika

Kinetika kimia adalah bahagian ilmu kimia fisika yang mempelajari laju reaksi kimia, faktor-faktor yang mempengaruhinya serta penjelasan hubungannya terhadap mekanisme reaksi. Kinetika kimia disebut juga dinamika kimia, karena adanya gerakan molekul, elemen atau ion dalam mekanisme reaksi dan laju reaksi sebagai fungsi waktu. Mekanisme reaksi dapat diramalkan dengan bantuan pengamatan dan pengukuran besaran termodinamika suatu reaksi, dengan mengamati arah jalannya reaktan maupun produk suatu sistem. Syarat untuk terjadinya suatu reaksi kimia bila terjadi penurunan energi bebas ($\Delta G < 0$). Dipertanyakan, berapa cepat reaksi berlangsung, dengan perkataan lain, berapa nilai laju reaksi itu. Hal ini berlawanan dari tinjauan termodinamika, dimana tidak dikenal parameter waktu karena hanya tergantung dari keadaan awal dan akhir sistem itu sendiri. Subyek yang sangat penting dalam termodinamika adalah keadaan kesetimbangan, maka termodinamika adalah metoda yang sangat penting untuk mejajaki keadaan kesetimbangat suatu reaksi kimia.

Sebagai contoh adalah energi bebas reaksi-reaksi berikut:



Reaksi dapat berlangsung, berarti $\Delta G < 0$ dan termodinamika reaksi kesetimbangan pada suhu kamar benar-benar tergantung dari sisi produk reaksi. Ternyata reaksi berlangsung sangat lambat, dimana laju reaksi hampir tidak dapat terukur. Pada sisi yang lain, ada reaksi dimana termodinamika kesetimbangannya kuat pada sisi reaktan,

dalam keadaan ini kesetimbangan mempunyai laju reaksi yang tinggi. Contohnya pada reaksi disosiasi asam asetat dalam larutan berair.

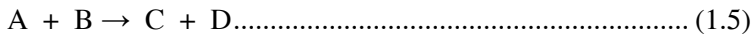


Dalam hal ini untuk mencapai saat kesetimbangan diperlukan waktu 10^{-6} detik, walaupun derajat disosiasi 1 Molar larutan ini hanya 0.5%. Sudah barang tentu untuk tujuan teknik diinginkan laju reaksi yang sangat tinggi dengan menggunakan konsentrasi reaktan yang kecil diperoleh *Yield* produk yang besar dengan biaya yang kecil.

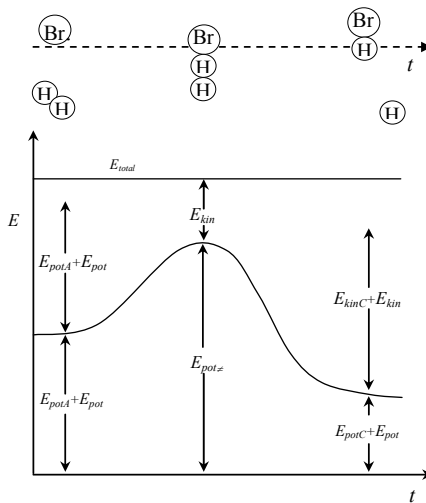
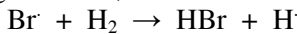
1.2. Langkah Reaksi dan Aktivasi

Mengapa suatu reaksi berlangsung sangat lambat dan bagaimana hubungan termodinamika reaksinya? Hal ini dapat terjadi bukan karena reaksi berlangsung pada energi bebas sangat kecil, melainkan karena adanya perubahan energi barrier berupa energi kinetik dan energi potensial komponen reaktan yang bertabrakan.

Pada berlangsungnya reaksi dua komponen A dan B membentuk produk komponen C dan D dituliskan:



Sebagai contoh,



Gambar 1.1. Perubahan Energi pada Tabrakan Molekul

Saat reaksi berlangsung, ikatan H–H terputus dan selanjutnya terbentuk ikatan baru H–Br. Untuk dapat terjadi reaksi ini, kedudukan kedua partikel harus sangat dekat, sehingga kemungkinan terjadinya perpindahan ikatan diperoleh (Gambar 1.1). Sewaktu partikel ini berdekatan, terjadi kenaikan energi potensial, dimana tenaga ini dipergunakan untuk bertumbukan, sehingga ikatan antara partikel H–H terputus, dengan perkataan lain jarak ikatan bertambah besar.

Pada saat yang sama mulai terbentuk suatu ikatan antara atom Br yang tertumbuk dengan atom H yang terputus, terikatnya ikatan baru ini dimenangkan oleh energi potensial yang lebih tinggi. Kedua keadaan ini, kenaikan energi potensial dan kemudian energi ini menurun membentuk kurva parabolik, dimana penurunan energi potensial ini diikuti dengan terbentuknya ikatan baru dari molekul produk. Kurva ini mempunyai harga energi potensial maksimum yang labil dari konfigurasi Br...H...H, keadaan ini disebut *kompleks tumbukan atau kompleks teraktivasi*. Baik keadaan transisi Br...H maupun H...H ada energi kosong, dimana kompleks teraktivasi terletak antara partikel reaktan atau diproduk akhir HBr dan H.

Perbedaan antara energi potensial kompleks teraktivasi dan energi potensial reaktan ialah energi barrier, energi untuk terbentuknya suatu reaksi disebut energi teraktivasi.

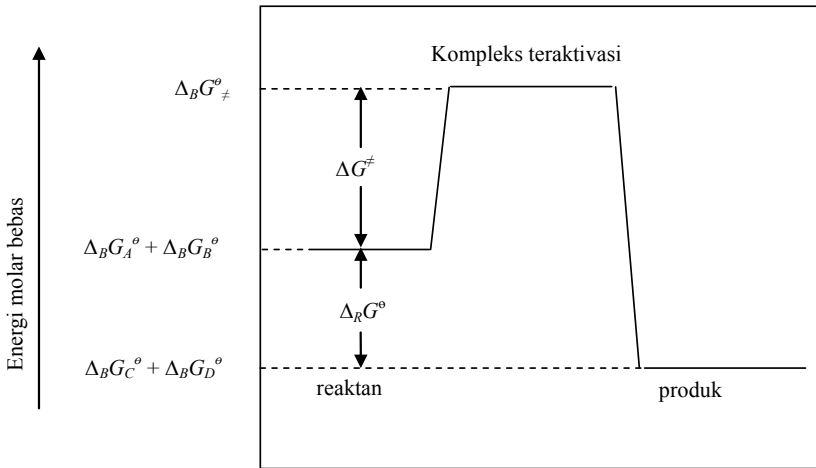
Jumlah energi kedua partikel, berasal dari energi kinetik (energi translasi) dan energi potensial (energi elektron, vibrasi, rotasi) nilainya konstan sepanjang terjadinya langkah-langkah reaksi. Untuk terjadinya suatu reaksi, jumlah energi itu harus lebih besar dari energi potensial teraktivasi.

Gambaran terjadinya reaksi dari tinjauan dimensi makroskopis yaitu dengan memandang suatu sistem terdiri dari sejumlah besar satuan partikel, dibiarkan terjadi reaksi antara reaktan membentuk produk akhir dan dengan syarat besaran termodinamika tertentu dari komponen kompleks teraktivasi, seperti energi bebas, entalpi dan entropi. Langkah reaksi terhadap energi bebas molar standarnya ditampilkan dalam Gambar 1.2.

Perbedaan antara energi bebas molar standar kompleks teraktivasi dan energi bebas molar standar reaktan disebut *energi bebas teraktivasi* ΔG^\ddagger . Demikian pula untuk perbedaan molar entalpi standar ikatan dan entalpi molar standar disebut entalpi teraktivasi, juga entropi molar

standar. Ketiga besaran termodinamika ini mempunyai hubungan sebagai berikut.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \dots\dots\dots (1.5)$$



Gambar 1.2. Perubahan Energi Bebas Molar pada Reaksi Elementer

Dalam hal laju reaksi; semakin kecil laju reaksi, semakin besar ΔG^* . Berdasarkan persamaan (1.6), maka semakin besar pula entalpi bebas aktivasinya atau semakin kecil entropi bebas aktivasinya.

1.3. Reaksi Elementer dan Mekanisme Reaksi

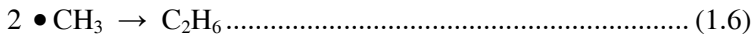
Mekanisme reaksi adalah kumpulan dari beberapa langkah reaksi membentuk reaksi keseluruhan. Kandungan setiap langkah dari mekanisme kesatuan reaksi disebut *reaksi elementer*, yang terdiri dari beberapa reaksi sederhana.

Suatu reaksi elementer menyajikan suatu proses pada tingkat molekul, dapat pula dinyatakan sebagai *molekularitas* reaksi. Terdiri dari sejumlah spesi terlibat dalam reaksi yang datang bersamaan membentuk keadaan kritis, *keadaan transisi*.

Umumnya, reaksi elementer adalah bermolekul satu atau bermolekul dua, tergantung pada keterlibatannya dalam reaksi, apakah berspesi satu atau dua. Kadang-kadang terjadi dari tiga molekul, terutama antara beberapa atom atau molekul kecil dalam fasa gas. Reaksi

larutan dapat terjadi, tetapi sebenarnya adalah reaksi antara dua molekul.

Laju reaksi elementer sebanding dengan konsentrasi spesi yang memulai reaksi itu sendiri. Contoh sederhana terlihat pada persamaan (1.6) yaitu gabungan antara dua radikal metil. Reaksi elementer ini terjadi pada laju reaksi sebanding dengan konsentrasi metil, diberikan dalam bentuk turunan differensialnya, persamaan (1.7.)

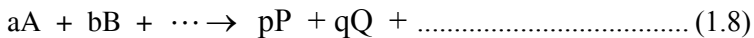


$$-\frac{d[\bullet\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\bullet\text{CH}_3]^2 \dots\dots\dots(1.7a)$$

Disini, nilai k_1 hanya menunjukkan pemilihan saja, sudah barang tentu laju reaksi dapat dituliskan dalam bentuk lain.

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2[\bullet\text{CH}_3]^2 \dots\dots\dots (1.7b)$$

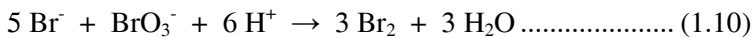
Kedua konstanta laju reaksi ini dihubungkan oleh faktor numerik yaitu $k_1 = 2k_2$. IUPAC mengajukan penulisan secara umum persamaan reaksi elementer dalam persamaan (1.8) dan hukum laju reaksi dalam persamaan(1.9) untuk menghapuskan sembarang keraguan dituliskan sebagai berikut:



$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k [A]^a [B]^b (1.9)$$

1.4. Orde Reaksi

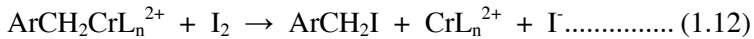
Orde reaksi adalah jumlah eksponen faktor konsentrasi yang terdapat dalam hukum laju reaksi itu. Dari persamaan reaksi dalam pers. (1.10) diberikan hukum laju reaksi dalam pers. (1.11).



$$r = - \frac{d[BrO_3^-]}{dt} = k [BrO_3^-] [Br^-] [H^+]^2 \dots\dots\dots (1.11)$$

Keseluruhannya, orde reaksi adalah empat yaitu orde satu terhadap $[BrO_3^-]$ dan $[Br^-]$, kemudian orde dua terhadap $[H^+]$.

Reaksi antara iodine dan benzilkromium kompleks, $ArCH_2CrL_n^{2+}$ (L = suatu ligan) diberikan dalam pers. (1.12) dengan hukum laju reaksi diberikan oleh pers. (1.13).



$$r = k [ArCH_2CrL_n^{2+}]^{3/2} [I_2]^{1/2} \dots\dots\dots (1.13)$$

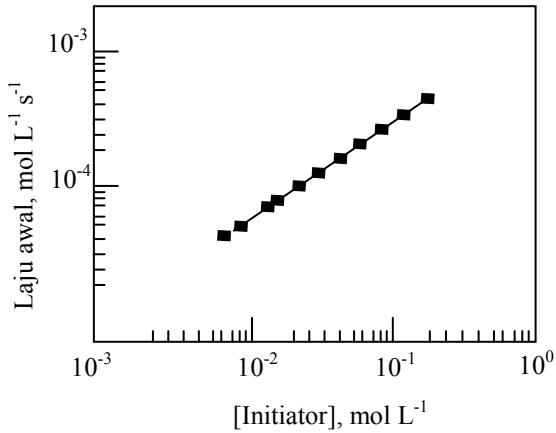
Menurut definisi diatas, maka orde reaksi ini adalah orde dua ($3/2 + 1/2$). Jelasnya, reaksi ini bukan reaksi bimolekuler, ilustrasi diatas menyatakan bahwa ada perbedaan antara orde reaksi dan molekularitas. Pernyataan sebelumnya menerangkan eksponen dalam persamaan kecepatan reaksi, sedangkan berikutnya menyatakan jumlah spesi terlarut dalam reaksi elementer. Orde reaksi ditentukan dari percobaan kinetik, yang akan dijelaskan dalam bab berikutnya. Term molekularitas berhubungan dengan langkah reaksi kimia dan tidak diikuti penyederhanaan dan tidak meragukan orde reaksi.

Definisi formal dari orde reaksi mematuhi konsentrasi substansi i. C_i adalah

$$\text{Orde spesi i} = \left(\frac{\partial \log r}{\partial \log C_i} \right)_{C_j} \dots\dots\dots (1.14)$$

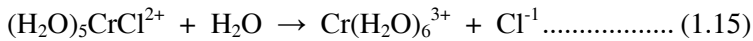
Dimana C_j adalah konsentrasi reagensia lainnya dan persamaan ini berlaku untuk kasus reaksi yang kompleks dan tidak berlaku untuk kasus reaksi sederhana seperti pers. (1.10) dan (1.12).

Sebagai contoh adalah reaksi polimerisasi metil metakrilat, diinisiasi oleh α, α' - azobisisobutironitril. Ketergantungan laju reaksi awal terhadap konsentrasi inisiator ditayangkan pada Gambar 1-3 yang ditampilkan dalam skala logaritma ganda.



Gambar 1.3. Kecepatan Reaksi Awal terhadap Konsentrasi Inisiator dari Polimerisasi Metal Metakrilat dengan Azobisisobutironitril sebagai Inisiator

Titik-titik ordinat dihubungkan membentuk garis lurus dengan kemiringan sebesar 0.496; kurva ini menunjukkan bahwa reaksi itu adalah orde setengah terhadap konsentrasi inisiator. Definisi ini juga berlaku bila orde reaksi berubah terhadap konsentrasi; sebagai contoh adalah reaksi substitusi ligan, dimana orde reaksi tergantung daripada konsentrasi $[H^+]$.



$$-\frac{d[(H_2O)_5CrCl^{2+}]}{dt} = \left(k_1 + \frac{k_2}{[H^+]} \right) [(H_2O)_5CrCl^{2+}]. \quad (1.16)$$

Reaksi ini adalah orde satu terhadap konsentrasi $(H_2O)_5CrCl^{2+}$ tetapi orde terhadap $[H^+]$ tidak mempunyai besaran sederhana. Kiranya, orde sebenarnya terhadap $[H^+]$ bervariasi dengan konsentrasi $[H^+]$. Jadi, pada konsentrasi $[H^+]$ rendah, bila $k_2/[H^+] \gg k_1$, maka orde reaksi didominasi oleh suku kedua dari persamaan laju reaksinya. Batasan orde terhadap $[H^+]$ adalah inversi orde pertama. Bila ketidak setaraan dibalik, maka orde terhadap $[H^+]$ adalah nol.

$$[H^+] \ll k_2 / k_1 : \quad r \cong k_2 [(H_2O)_5CrCl^{2+}] [H^+]^{-1}$$

$$[H^+] \gg k_2 / k_1 : \quad r \cong k_1 [(H_2O)_5CrCl^{2+}]$$

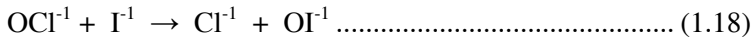
Persamaan (1.16) dapat dirangkaikan sehingga seluruh term yang mengandung $[(H_2O)_5CrCl^{2+}]$ tampil pada satu sisi saja.

$$\frac{-d[(H_2O)_5CrCl^{2+}]/dt}{[(H_2O)_5CrCl^{2+}]} = \frac{-d \ln[(H_2O)_5CrCl^{2+}]}{dt} = k_1 + \frac{k_2}{[H^+]} \dots\dots\dots (1.17)$$

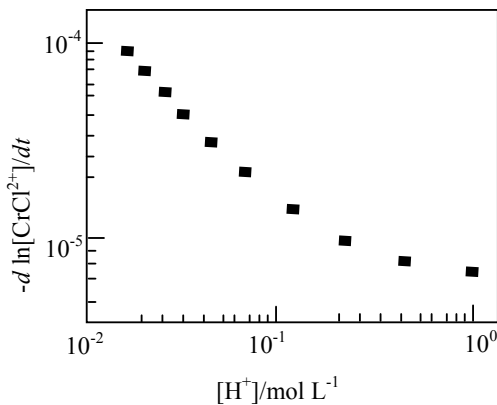
Kuantitas dari persamaan sebelah kiri dari persamaan (1-17) lebih mudah dievaluasi dari data percobaan dibandingkan bila dihitung dari pada r nya sendiri yang kemudian dieksplorasi.dalam penerapannya, normalisasi setiap besarnya r terhadap konsentrasi efektif dari senyawa kompleks khromium itu diikuti dengan merefleksikannya hanya terhadap $[H^+]$.

Persamaan diatas akan diuji secara grafik dengan memplotkannya pada kertas log-log. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 1.4. Visualisasi kurva ini bahwa ianya mengandung dua garis lurus yaitu garis dengan kemiringan -1 dalam batasan $[H^+]$ rendah dan 0 pada $[H^+]$ tinggi.

Reaksi antara OCl^{-1} dan I^{-1} dalam larutan alkali menunjukkan hukum laju reaksi sebagai berikut:



$$\frac{-d[OCl^{-1}]}{dt} = k \frac{[OCl^{-1}][I^{-1}]}{[OH^{-1}]} \dots\dots\dots (1.19)$$



Gambar 1.4. Pemplotan Absis terhadap Ordinat Menggambarkan Bahwa Orde terhadap $[H^+]$ Bervariasi dengan $[H^+]$ Selama Reaksi Subsitusi H_2O ke dalam Senyawa Kompleks $(H_2O)_5CrCl^{2+}$.

Ordinat Menunjukkan Normalisasi Laju Reaksi dari pers. (1.17) terhadap $[H^+]$

Menurut defenisi yang diberikan, bahwa reaksi ini berorde satu. Sekarang kalikan hukum laju reaksinya dengan suatu faktor yang besarnya adalah satu.

$$\frac{-d[OCI^{-1}]}{dt} = k \frac{[OCI^{-1}][I^{-1}]}{[OH^{-1}]} \times \frac{[H^+][OH^-]}{K_w} = \frac{k}{K_w} [OCI^{-1}][H^+]$$

..... (1.20)

Dari manipulasi matematik dengan mengalikan suatu faktor yang besarnya satu terlihat bahwa orde reaksi adalah tiga padahal sebenarnya orde dua. Ini berlaku hanya untuk kesetimbangan ionisasi suatu asam.

Telah dijelaskan gambaran tentang laju reaksi secara umum, sekarang bagaimana laju reaksi dapat diukur. Kurva yng ditayangkan sebagai konsentrasi reaktan atau produk terhadap waktu dapat dikontruksikan dan tangensial kurva itu mengandung arti aljabar yang sebenarnya adalah laju reaksi. Metoda ini sedikit digunakan. Pendekatan lain adalah *metoda kecepatan awal*, berdasarkan analisis akutarat produk yang terjadi dalam tingkatan reaksi mula-mula. Selang waktu tertentu, konsentrasi reaktan sedikit berkurang, dan kemiringan garis lurus dari hasil pemplotan konsentrasi produk terhadap waktu ditafsirkan sebagai kecepatan awal yang diberi notasi r_i .

Sekali lagi, r_i ditentukan dibawah satu set kondisi yang kemudian kegiatan ini diulangi dengan memvariasi konsentrasi reaktan, katalis, buffer dan sebagainya. Kemudian. hasil kumpulan r_i digunakan untuk memformulasi persamaan laju reaksinya.

Metoda lain untuk mendapatkan laju awal adalah berdasarkan penentuan data konsentrasi-waktu terhadap n-anggota seri berpangkat:

$$[A]_t = [A]_0 - \alpha t - \beta t^2 - \gamma t^3 - \dots$$

..... (1.21)

Koefisien α adalah laju awal, bila didifferensialkan diperoleh,

$$\frac{-d[A]}{dt} = \alpha + 2\beta t + 3\gamma t^2 + \dots$$

..... (1.22)

Dari pada menggunakan laju awal, yang lebih biasa digunakan dalam kinetika kimia adalah dengan mengukur konsentrasi untuk selang

waktu yang dilalui oleh suatu reaksi. Data konsentrasi-waktu sesuai untuk bentuk differensial dari suatu laju reaksi. Metoda ini merupakan pokok bahasan pada Bab 2, 3, dan 4.

Umumnya, untuk melakukan ini diduga hukum laju reaksinya atau mekanisme reaksinya dan kemudian uji data terhadap yang diprediksikan. Pengandaian mula-mula suatu mekanisme reaksi dapat dibuat berdasarkan kasus yang pernah terjadi dalam suatu literatur, kemudian hasilnya diterka dan kemudian dicoba atau timbul dari data mentah.

Desain percobaan berikutnya tergantung pada satu penemuan awal sekali, maka tumpukan perhatian dan kelanjutannya mesti dilatih diluar kumpulan. Dari hasil pertama dalam skala laboratorium, penyelidik memulai dengan memformulasi suatu model kinetiknya dan membuat rencana kerja untuk menguji kebenarannya.

1.5. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Laju Reaksi

Ada sejumlah variabel yang mempengaruhi laju reaksi, yang utamanya adalah sebagai berikut:

Konsentrasi. Paling sedikit ada satu reaktan dalam suatu reaksi. Untuk terbentuknya suatu produk akibat reaksi katalisis atau auto-katalisis. Adakala suatu produk boleh menghambat suatu reaksi, hal ini tidak diinginkan, karena reaksi tidak menyajikan hasil yang sempurna.

Suatu katalis dapat mempengaruhi laju reaksi. Salah satunya membuat semua usaha untuk mengetahui apakah suatu katalis penting adanya. Pengaruh pengotoran tidak dapat diperhitungkan tanpa pengontrolan percobaan.

Kondisi Fisika. Suhu dan tekanan mempengaruhi laju reaksi. Keduanya biasanya dijaga konstan. Pengaruh pada variabel ini akan dibicarakan pada bab 2.

Intensitas Radiasi. Sinar matahari atau sinar lampu juga dapat mempengaruhi laju reaksi. Umumnya pengaruh ini sedikit diperhatikan hanya untuk mempelajari pengaruh fotokimia. Kekuatan sinar di dalam spektrofotometri yang menggunakan sinar monokromatik tidak diharapkan. Tetapi jika berkas sinar putih jatuh

lurus ke atas sampel seperti didalam dioda spektrofotometer perlu diperhatikan.

Sifat-Sifat Pelarut.

Laju reaksi tergantung dari kepolaran pelarut, viskositas, jumlah donor elektron, dan sebagainya. Penambahan suatu elektrolit dapat memperkecil atau menaikkan suatu laju reaksi (pengaruh garam), dan demikian pula adanya buffer.

Setiap dari variabel-variabel ini akan dibahas dalam buku ini. Dimulai dengan konsentrasi, karena penentuan bentuk hukum laju reaksi dalam besaran konsentrasi dan variabel yang lain dijaga konstan. Kemungkinan ketergantungan konsentrasi dalam langkah suatu reaksi berhubungan dengan perjalanan langkah reaksi elementer menuju senyawa antara. Beberapa pengarang, terutama ahli biokimia, menyatakan kinetika mekanisma reaksi sebagai mekanisma kimia. Selanjutnya, mekanisma reaksi dapat pula menggambarkan stereokimia beserta aliran elektronnya.

Hukum laju reaksi meliputi pembahasan jumlah keadaan transisi atau kompleks teraktivasi. Keadaan transisi menerangkan atom-atom pada keadaan kritis dan konfigurasi pada energi potensial barier tertinggi yang memisahkan antara reaktan dan produk. Dari beberapa keadaan transisi ada langkah-langkah reaksi tetapi hanya keadaan transisi yang mempunyai energi bebas tertinggi yang signifikan. Karakteristik ini mengikuti aturan keadaan transisi, menunjukkan bahwa setiap langkah tunggal didalam mekanisme reaksi dinamakan sebagai langkah pengontrolan laju reaksi, yang akan dibahas pada bab 4. Penggunaan lain adalah pembatasan laju reaksi walaupun sedikit dikenal tapi ada, dan IUPAC merekomendasikan standarisasi dari pengontrolan laju reaksi.

Hukum laju reaksi membahas komposisi keadaan transisi dari pengontrolan langkah laju reaksi, yaitu spesies berupa atom yang terkandung dan terjadi perubahan muatan ion, jika ada. Sebagai tambahan, dapat memberitahukan apakah ada pengulangan kesetimbangan yang mendahului langkah-langkah pengontrolan laju reaksi. Kadang-kadang, salah satu pengontrolan ini dapat dipelajari, termasuk senyawa antara dalam kasus mengidentifikasi keadaan optimum.

Walaupun kondisi isothermal diatur dalam kumpulan percobaan yang diberikan, variasi suhu dalam keberhasilan dari pengukuran yang

disajikan yang selanjutnya memberikan informasi. Data ini menghasilkan besaran untuk parameter aktivasi, yaitu berupa entropi aktivasi (ΔS^\ddagger), entalpi aktivasi (ΔH^\ddagger) dan energi aktivasi (E_a). Sepertinya laju reaksi berubah sempurna bila digunakan dalam tekanan tinggi. Data ini menghasilkan volume aktivasi (ΔV^\ddagger).

Besarnya laju reaksi dan mekanisme reaksi dapat ditentukan. Meliputi laju reaksi dibawah kondisi tertentu, konstanta laju reaksi dan energi aktivasi. Yang lainnya disimpulkan berdasarkan kelangsungan data percobaan, seperti komposisi keadaan transisi dan langkah pengontrolan laju reaksi sebenarnya. Masih ada yang lain, yaitu kepolaran, pengaturan stereokimia atom-atom dan perluasan putusny ikatan dan penggabungan ikatan kembali.

Reaksi elementer banyak berlangsung dalam larutan, terutama pada reaksi homogen. Kinetika reaksi dalam larutan dipengaruhi oleh sifat kimia dan fisika pelarut, seperti pengaruh adanya garam, kepolaran, kuat ion, struktur, isotop dan viskositas. Hal ini dibicarakan pada Bab 5.

1.6. Penerapan Kinetika Kimia

Buku ini juga menjelaskan aspek praktis yang berhubungan dengan pengukuran kinetika kimia. Beberapa permulaan kerja laboratorium untuk menjajaki informasi yang belum diketahui. Mula-mula, dicari jangka waktu reaksi hingga tercapai reaksi yang sempurna, misalnya 10 detik, 10 menit atau 10 jam. Kemudian penggunaan teknis analisa kuantitatif untuk memonitor kelanjutan reaksi. Kadang-kadang diperlukan sampel tunggal, apakah berupa cuplikan atau ampul. Sering dilakukan analisa non destruksi, kelanjutan dari reaksi dimonitor secara kontiniu atau diselang-seling dengan teknik tertentu seperti spektrofotometri UV-Sinar tampak atau Resonansi Magnetik Inti. Ternyata bahwa reaktan dan produk dapat berkontribusi pada pembacaan instrumen diterangkan pada bab berikut.

Pemilihan metoda ditentukan menurut kesesuaian spesi yang diberikan, reaktan atau produk dengan menggunakan instrumen yang sesuai dan oleh pengalaman dan pengenalan penyelidik terhadap metode yang berbeda. Sebutlah, selang waktu reaksi dengan metoda analisis yang sesuai dan responnya, ketepatan dan sensitivitasnya meski tajam terhadap konsentrasi. Umumnya adalah terbaik untuk

memilih metoda yang menghasilkan konsentrasi untuk ketelitiannya sekurang-kurangnya 1-2%.

Pertimbangan lain, penggunaan reagensia encer meminimalkan pengaruh dari ketidak idealan. Sebagai pengganti konsentrasi dapat digunakan aktivitas. Sudah tentu perhitungan waktu, sensitivitas metoda analisis pada konsentrasi yang berbeda dan penggunaan komponen reaksi yang lain memperkenalkan dengan pertimbangan tambahan. Hal ini erat dengan pemilihan pelarut. Laju reaksi boleh dipengaruhi oleh parameter peubah seperti polaritas, konstanta dielektrik, kemampuan berikatan dengan hidrogen, kapasitas donor elektron dan viskositas. Suatu perubahan didalam pelarut dapat mengubah tidak saja laju reaksi tetapi juga mengubah meknanisma dan kemungkinan produk yang terjadi. Dengan pengasumsian bahwa reaksi netto adalah sama, maka rasio stokiometri ditentukan dibawah kondisi reaksi dan identifikasi produk memerlukan kerja yang hati-hati pula.

Suhu harus dikontrol tepat di setiap percobaan. Sebagai contoh, pengontrolan suhu memiliki tenggang $\pm 0,2\%$, diperlukan untuk mendapatkan data dengan ketelitian yang tinggi mendekati suhu yang diberikan (katakanlah -20 s/d 80°C). Laju reaksi bervariasi secara eksponensial terhadap suhu seperti dalam persamaan Arrhenius:

$$k = Ae^{-Ea/RT} \dots\dots\dots (1.23)$$

Dimana faktor pre-eksponensial A dan energi aktivasi Ea merupakan parameter yang diatur. Besaran ini dievaluasi bila data ditetapkan pada persamaan diatas. Dari persamaan ini dapat ditentukan besarnya kesalahan dalam k dengan variabel ketidakpastiannya dalam T diberikan oleh persamaan.

$$\frac{\delta k}{k} = \frac{Ea}{RT} \times \frac{\delta T}{T} \dots\dots\dots (1.24)$$

Sebagai contoh, pada suatu reaksi berlangsung sekitar suhu kamar (300 K) dengan energi aktivasi 50 kJ mol^{-1} (setiap kenaikan suhu 10 derajat akan menaikkan laju reaksi dua kali lipat). Kesalahan dalam k , jika $\delta T = \pm 0,2\text{ K}$, adalah:

$$\frac{dk}{k} \times 100 = \frac{50000 \text{ J mol}^{-1}}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}} \times \frac{0,2}{300} \times 100 = 1,4\%$$

..... (1.25)

Reaksi cepat biasanya membutuhkan ketepatan pengontrolan suhu yang rendah, karena selalu tidak dapat divariasikan dan mempunyai energi aktivasi rendah. Dapat pula terjadi pada keadaan sebaliknya adalah benar bila reaksi berlangsung sangat lambat.

1.7. Kesulitan

Banyak kesulitan dihadapi karena ketidakhati-hatian. Disini ada langkah singkat, disusun dari penjelasan mendetail oleh Bunnett. Pertama harus disiapkan identifikasi reaktan. Rintangan yang diakibatkan oleh pengaruh media reaksi dapat diukur dengan metode spektroskopi. Identitas produk tidak dapat diasumsikan dan kedua identifikasi kualitatif dan kuantitatif dilakukan pula. Material murni adalah materi berupa reagensia, garam, buffer dan pelarut haruslah berkualitas tinggi. Pemurnian dengan hati-hati harus selalu dilakukan dalam waktu tepat dan banyaknya pengulangan menyebabkan banyaknya kehilangan materi. Menghilangkan pengotoran yang sedikit tidak selalu mudah. Bila data tidak dapat diproduksi kembali, kebolehjadian ini mesti dipertimbangkan. Reaksi yang dijalankan tanpa adanya oksigen (udara) mesti dilaksanakan, walaupun reaktan dan produk stabil dalam udara. Perlakuan percobaan harus diduplikasi, menggunakan sisa larutan dari percobaan pertama sebagai medium reaksi, apakah produk mempengaruhi laju reaksi atau sedikit ketidakmurnian reaktan mempengaruhi laju reaksi.

Sekarang mari asumsikan bahwa materi ini telah disajikan sebelumnya. Pada tahap ini, diasumsikan bahwa orde reaksi adalah benar diidentifikasi dan diikuti oleh prosedur matematik yang benar. Selama berlangsungnya kerja ini, penyelidik kadang-kadang harus menghitung cepat untuk menunjukkan apakah besaran yang diinginkan itu benar atau pemilihan model laju reaksi telah tepat. Deviasi terhadap signal hukum laju reaksi atau terjadi suatu komplikasi seperti adanya reaksi sekunder. Sekarang ini dapat dipergunakan program komputer untuk memfitkan data dan memperkecil jumlah data kinetik diperoleh dengan metoda simulasi.

1.8. Persamaan Stokiometri, Reaksi Elementer, Mekanisme Reaksi, dan Molekularitas

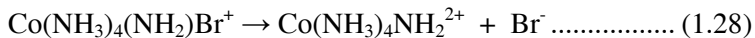
Kembali kita membicarakan molekularitas dan orde reaksi yang telah disebut sebelumnya karena penjelasannya lebih lanjut berdasarkan terminologi yang telah diperkenalkan.

Pada reaksi hidrolisa basa dari ion penta amina(bromo)kobalt(2+), pers.(1.26), dimana laju reaksi langsung sebanding dengan konsentrasi ion hidroksida, pers. (1.27).



$$r = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}][\text{OH}^-] \dots\dots\dots (1.27)$$

Reaksi ini tidak menggambarkan langkah reaksi bimolekuler, seperti reaksi S_N^2 , dimana ion hidroksil nukliofilik melekat pada ion pusat kobalt. Lebih tepat, ion hidroksida melekat pada saat belum terjadi kesetimbangan dan reaksi pengontrol laju reaksi dipercayakan pada penyingkiran satu molekul dari gugus yang ditinggalkan dari spesi yang mengandung ion amida (NH_2^-) terkoordinat.



Dengan perkataan lain, hukum laju reaksi untuk reaksi yang dikatalisis oleh ion merkuri(2+) dari senyawa kompleks yang sama adalah

$$r = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}][\text{Hg}^{2+}] \dots\dots\dots (1.29)$$

Walaupun ion merkuri(2+) tidak tampil dalam persamaan stokiometrinya, yaitu:



Contoh akhir substitusi nukliofilik menurut ekspresi berikut dengan $\text{Nuc}^- = \text{Cl}^-, \text{N}_3^-, \text{dsb.}$



Laju reaksi tidak tergantung dari konsentrasi nukliofilik.

$$r = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}] \dots\dots\dots (1.32)$$

Ternyata, pers.(1-32) sama sekali bukan konversi langsung. Mula-mula ion kompleks bromida terkonversi menjadi ion kompleks yang mengandung satu molekul air. Produk akan terbentuk bila ion $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ dalam zat antara dalam sistim ini, bereaksi dengan ion nukleofil.

Terlihat bahwa ketiga contoh reaksi adalah orde dua, tetapi bukan bimolekuler. Selain itu laju reaksinya bervariasi langsung dengan spesi yang tidak terlibat dalam persamaan stokiometri proses, dan ketiga, dimana laju reaksi tidak tergantung dari konsentrasi satu reaktan. Tidak satupun dari penemuan ini dapat diprediksi dari persamaan stokiometrinya, maupun hukum laju reaksi atau mekanisme reaksinya.

1.9. Deteksi, Identifikasi, dan Estimasi Konsentrasi

Teknik modern umumnya menggunakan tiga teknik utama yaitu kromatografi, spektrometri massa dan spektroskopi untuk mendeteksi, mengidentifikasi dan menentukan konsentrasi dalam pengambilan data kinetik, walaupun ada serangkaian teknik yang lain dapat digunakan.

Teknik kromatografi sangat baik untuk menganalisis reaksi campuran terutama untuk mempelajari reaksi gas yang kompleks. Keunggulan utama dari teknik kromatografi adalah kebolehan, ketepatan dan cepat menganalisis dan dapat menangani campuran yang kompleks dan memisahkan campuran komponen dengan tepat. Hanya memerlukan sedikit cuplikan saja $\leq 10^{-10}$ mol. Waktu yang diperlukan untuk menganalisis cuplikan cairan hanya beberapa detik dan untuk gas jauh lebih singkat. Walaupun demikian terlalu singkat $< 10^{-3}$ detik pemisahan tidak sempurna. Untuk identifikasi campuran cairan perlu dilanjutkan dengan teknik spektroskopi dan untuk campuran gas dengan teknik spektrometri massa.

Dalam spektrometri massa, cuplikan diuapkan dan kemudian dibombardir dengan elektron, sehingga molekul itu terionisasi. Detektor mengukur perbandingan massa / muatan, dimana berat molekul ditentukan dan diidentifikasi. Selalu radikal memberikan fragmen yang sama dengan molekul induknya, tetapi mereka dapat dibedakan karena radikal membutuhkan energi rendah. Cuplikan yang diperlukan untuk dianalisis hanya sedikit yaitu 10^{-12} mol saja dan waktu analisis juga sangat singkat yaitu sekitar 10^{-5} detik, sehingga spesi benar-benar reaktif dapat dipelajari. Untuk campuran sangat kompleks

perlu sebelumnya dipisahkan dan spektrometri massa dihubungkan ke kromatograf gas.

Banyak reaksi dapat dipelajari dengan menggunakan alat spektrometer massa, seperti fotolisis kilat, tabung kejutan, pembakaran, ledakan, penghilangan muatan listrik dan reaksi gas kompleks. Spektrometri massa sangat ideal untuk reaksi ion-ion dan ion-molekul, analisis isotop dan mempelajari pengaruh isotop dalam kinetika kimia.

Identifikasi spesi sewaktu berlangsungnya reaksi dapat dilakukan dengan analisis spektra gelombang mikro, infra merah, Raman, sinar tampak dan Ultra-Violet. Dalam fasa gas menampilkan garis yang tajam sehingga mudah diidentifikasi. Dalam larutan, kekompleksan spektra memberikan gambaran yang memadai untuk mengenal kespesifikan molekul-molekul dalam larutan itu.

Laser spektroskopi menangani selang spektra dari gelombang mikro melalui infra merah dan sinar tampak ke Ultra-Violet. Sifat-sifat sinar laser sangat penting dalam mempelajari kinetika kimia reaksi cepat atau reaksi kilat, sehingga dapat mendeteksi zat antara atau senyawa teraktivasi yang mempunyai waktu hidup yang singkat. Konsentrasi senyawa teraktivasi ini konstan terhadap waktu, keadaan ini disebut *konsentrasi pada keadaan tunak*. Dengan percobaan kinetik konvensional konsentrasi zat antara tidak dapat ditentukan. Fotolisis kilat sinar laser berintensitas tinggi, menghasilkan radikal dengan konsentrasi tinggi pula dibawah konsentrasi keadaan tunak rendah dan mempunyai selang waktu lebih lama, sehingga senyawa teraktivasi dan reaksi sangat cepat dapat dideteksi (selang waktu pulsa laser dari 10^{-9} hingga 10^{-15} detik).

Absorpsi spektrometer fluoresensi 10^4 kali lebih sensitif dari absorpsi infra merah, sinar tampak atau Ultra – Violet. Dalam spektrometer fluoresensi menggunakan laser dengan frekwensi yang sesuai, fluoresensi dapat dimodifikasi ke daerah infra merah dan gelombang mikro. Cabang teknologi laser meliputi fluoresensi resonansi dapat mendeteksi atom dan magnetik resonansi laser mendeteksi radikal.

Metoda resonansi spin, baik magnetik resonansi inti, NMR maupun resonansi spin elektron, ESR sangat tepat digunakan untuk mempelajari kinetika reaksi kompleks. NMR spektroskopi dapat mendeteksi produk dan zat antara dalam campuran reaksi. ESR spektroskopi dapat mendeteksi radikal bebas dan molekul yang mempunyai elektron tidak berpasangan dalam reaksi gas yang

kompleks. Juga dapat digunakan untuk mempelajari kinetika ion paramagnetik seperti logam-logam transisi.

Teknik kromatografi sering digunakan untuk memisahkan radikal bebas yang terbentuk dalam reaksi gas yang kompleks, dan ESR digunakan mendeteksinya. Selain itu ESR dapat mendeteksi spesi lain dengan konsentrasi sangat sangat rendah, 10^{-11} hingga 10^{-12} mol. Jadi alat ini sangat ideal untuk mendeteksi radikal dan zat antara bentuk triplet dengan konsentrasi sangat rendah dalam reaksi kimia.

Ada dua teknik spektroskopi yang lebih modern yaitu fotoelektron spektroskopi dan sinar-X fotoelektron spektroskopi untuk mendeteksi, identifikasi dan menentukan konsentrasi. Teknik ini penting untuk mengukur berapa besar energi yang dibutuhkan untuk menggerakkan sebuah elektron dari beberapa orbital dalam suatu molekul, dan fotoelektron spektrum menunjukkan suatu seri pita spektrum yang masing-masing berhubungan dengan energi ionisasi utama. Bila sinar-X digunakan menggantikan radiasi UV dalam keadaan vakum, maka elektron akan diemisikan dari orbital paling dalam dan akan dihasilkan spektrum kusus yang bersifat spesifik.

Estimasi konsentrasi dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan Lambert-Beer dari *perubahan intensitas radiasi* yang dilewatkan melalui suatu cuplikan.

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} c d \dots\dots\dots (1.33)$$

atau,

$$c = \frac{A_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda} d} \dots\dots\dots (1.34)$$

dimana A_{λ} adalah absorbensi pada panjang gelombang, λ dan ε_{λ} adalah koefisien absorpsi, besaran ini tergantung pada panjang gelombang dan identitas molekul, d adalah panjang lintasan dan c adalah konsentrasi spesi yang terabsorpsi. Persamaan diatas adalah linier, bila ε_{λ} dan d diketahui maka c dapat dihitung, Spektra gelombang mikro, infra-merah, sinar tampak dan UV menggunakan persamaan ini. Dari persamaan (1.34) terlihat bahwa konsentrasi \propto dengan absorbensi dan bila dilogarimakan diperoleh persamaan (1.35).

$$\log c = \log A - \log \varepsilon_{\lambda} d \dots\dots\dots (1.35)$$

Sementara $\varepsilon_{\lambda} d$ adalah konstan dalam sembarang percobaan, maka $\log \varepsilon_{\lambda} d$ adalah juga konstan, sehingga memberikan:

$$\log A = \log c + \text{konstanta} \dots\dots\dots (1.36)$$

Pada Bab 4 dibicarakan mengenai pengolahan data kinetika kimia secara fisika yaitu dari absorbenisi dan waktu. Jika reaksi diamati adalah orde satu, laju reaksi \propto [reaktan], atau dapat dipelajari dibawah kondisi orde reaksi orde satu semu. Maka Plot log A terhadap waktu juga memberikan garis lurus.

Fluoresensi adalah tipe kusus dari emisi radiasi, intensitas fluoresensi umumnya sebanding dengan [reaktan].

$$\text{intensitas} = f [\text{reaktan}] \dots\dots\dots (1.37)$$

dimana f adalah konstanta penyetara. Bila dilogkan diperoleh:

$$\log \text{intensitas} = \log f + \log [\text{reaktan}] \dots\dots\dots (1.38)$$

Persamaan ini identik dengan persamaan (1.35) maka $\log f$ juga merupakan suatu konstanta, sehingga kemiringan dari plot log intensitas terhadap waktu sama dengan kemiringan plot log [reaktan]. Dasar inilah maka fluoresensi laser terinduksi dapat digunakan untuk memantau konsentrasi.

Dalam kasus lebih dari satu spesi teradsorbsi pada panjang gelombang yang sama, pengukuran konvensional mesti dilakukan pada dua atau lebih panjang gelombang, akibatnya diperlukan perhitungan tambahan.

Misalnya ada dua spesi A, konsentrasi c_A dengan koefisien absorpsi molar $\varepsilon_{A\lambda(1)}$ pada panjang gelombang $\lambda(1)$, dan B, c_B konsentrasi dengan koefisien absorpsi molar $\varepsilon_{B\lambda(1)}$ pada panjang gelombang $\lambda(1)$.

$$A_{\lambda(1)} = \varepsilon_{A\lambda(1)} c_A d + \varepsilon_{B\lambda(1)} c_B d \dots\dots\dots (1.39)$$

Ada dua nilai yang tidak diketahui, c_A dan c_B , maka untuk mengatasi hal ini perlu dilakukan pengukuran pada panjang gelombang yang lain, $\lambda(2)$ untuk kedua spesi.

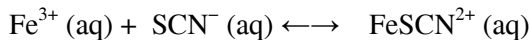
$$A_{\lambda(2)} = \varepsilon_{A\lambda(2)} c_A d + \varepsilon_{B\lambda(2)} c_B d \dots\dots\dots (1.40)$$

Sekarang dari kedua persamaan diatas dapat diperoleh c_A dan c_B .

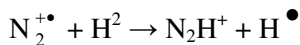
Untuk lebih jelas pembahasan di atas dapat dipelajari dalam contoh soal dan jawaban di bawah ini.

Sarankan cara mendeteksi dan mengukur konsentrasi dari spesi berikut ini:

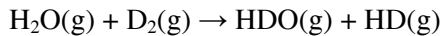
1. Spesi dalam reaksi fasa gas. $\text{Br}\bullet + \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} + \text{Cl}\bullet$
2. Terbentuk banyak spesi radikal dalam pirolisa senyawa organik hidrokarbon
3. Terbentuk pasangan ion larutan merah darah FeSCN^{2+} dari reaksi



4. Spesi katalitik yang terkandung dalam hidrolisa suatu ester dalam larutan berair oleh katalis basa.
5. Spesi bermuatan dalam reaksi fasa gas.



6. Spesi yang berkonsentrasi $5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.
7. Spesi yang terkandung dalam reaksi



Jawab dari contoh soal di atas adalah sebagai berikut:

1. $\text{Br}\bullet$ dan $\text{Cl}\bullet$ adalah radikal: Deteksi dan tentukan konsentrasinya oleh ESR. HCl dan HBr adalah gas: deteksi dengan spektroskopi infra-merah dan estimasi.
1. Pisahkan dengan kromatografi, deteksi dan analisis secara spektroskopi atau spektrometri massa.
2. Pasanga ion berwarna: spektrometri untuk deteksi dan estimasi.
3. Katalis adalah $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$: estimasi oleh titrasi dengan $\text{OH}^-(\text{aq})$.
4. $\text{N}_2^{+\bullet}$ dan N_2H^+ adalah ion dalam fasa gas: deteksi dengan spektrometri massa dan estimasi.

5. Ini adalah spesi konsentrasi yang sangat rendah: deteksi dan estimasi dengan fluoresensi laser terinduksi.
6. Tiga dari spesi mengandung deuterium: spektrometri massa adalah ideal untuk deteksi dan estimasi, demikian pula untuk H_2O .

Soal:

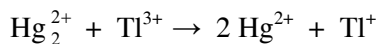
- 1.1. Reaksi antara ion vanadium (3+) dan kromium (2+) dalam larutan berair adalah $V^{3+} + Cr^{2+} \rightarrow V^{2+} + Cr^{3+}$ Memberikan persamaan laju reaksi

$$-\frac{d[V^{3+}]}{dt} = k[V^{3+}][Cr^{2+}]$$
 pada $[H^+]$ tetap. Dalam serangkaian percobaan dengan $[H^+]$ bervariasi, diperoleh ketergantungan berikut:

$$k = \frac{q}{r + [H^+]}$$

Dimana q dan r dievaluasi secara numerik. Jelaskan, apakah orde reaksi terhadap $[H^+]$ adalah dalam batasan $[H^+]$ sangat tinggi dan sangat rendah. Gambarkan profil $\log k$ terhadap $\log[H^+]$ dan bandingkan dengan gambar (1.2).

- 1.2. Apa satuan k_1 dan k_2 pada persamaan (1.17), q dan r pada soal 1.1?
- 1.3. Anggaphlah bahwa seseorang ingin mendemonstrasikan penyokong data kinetik untuk kedua persamaan pada soal 1.2. Salah satu dengan memplotkan suatu persamaan garis lurus, $y = mx + n$. Tunjukkan, apa yang perlu diplotkan pada setiap kasus diatas! Bagaimana cara menghitung k_1 , k_2 , q dan r ?
- 1.4. Oksidasi ion merkuro dengan ion tallium(III) dalam larutan berair, reaksi dan hukum laju reaksinya hadala sebagai berikut:



$$-\frac{d[Hg_2^{2+}]}{dt} = k \frac{[Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]}{[Hg^{2+}]}$$

Hitung orde reaksi terhadap masing-masing spesi! Berapa orde reaksi keseluruhan Apa satuan dari k ?

- 1.5. Temukan hukum laju reaksi oksidasi hidrogen peroksida oleh kalium permanganat.
 $k = A \text{ eks}(-E_a/RT)$

DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, R. A. and Daniels, F., 1980, *Physical Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Benson, S. W., 1960, *The Foundation of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York.
- Castellan, G. W., *Physical Chemistry*, Second Edition, McGraw-Hill, New York
- Chalmer, B. J., 1987, *Understanding Statistics*, Marcel Dekker, New York.
- Connor, K. A., 1990, *Chemical Kinetics*, The Study of Reaction in Solution, Wiley-VCH, New York.
- Ebish, R. Fanghänel, E. Habicher, W-D. Hahn, R. und Unverferth, 1979, *Chemische Kinetics, Arbeitsbuch*, Verlag Chemie, Weinheim
- Espension, J. H., 1995, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*, Second Edition, McGraw-Hill, New York.
- Finney, R. and Thomas, G. B. Jr., 1994, *Calculus*, Second Edition, Addison-Wesley, New York
- Frost, A.A. and Pearson, R. A., 1984, *Kinetics and Mechanism, Third Edition*, John Wiley & Sons, New York.
- Glasstone, S., 1946, *Textbook of Physical Chemistry*, Second Edition, Van Nostrand Company, New York.
- Hammett, L. P., 1970, *Physical Organic Chemistry*, Reactions Rate, Equilibria, and Mechanism, Second Edition, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo.
- Laidler, K. J. and Meiser, J. H., 1999, *Physical Chemistry*, Third Edition, Houghton Mifflin, New York.
- Laidler, K. J., 1987, *Chemical Kinetics*, Third Edition, Harper and Row, New York.

- Moore, J. W. and Pearson, R. A., 1980, *Kinetics and Mechanism, Third Edition*, John Wiley & Sons, New York.
- Schwetlick, H. Dunken, G. Pretzsch, G. Scherzer, K. Und Tiller, H. J., 1972, *Chemische Kinetics, Lehrbuch*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Sykes Peter, 1972, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, Fünfte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim.
- Wilkinson, F., 1980, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*, Von Nostrand Reinhold, New York.
- Wright, M. R., 2004, *An Introduction to Chemical Kinetics*, John Wiley & Sons, New York.