

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA
Universitas Gadjah Mada (UGM)

KINETIKA KIMIA

Pengukuran Fisik Untuk Analisis Kinetika

Drs. Iqmal Tahir, M.Si.

Laboratorium Kimia Fisika., Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 55281

Tel : 087 838 565 047; Fax : 0274-565188
Email :
iqmal@ugm.ac.id atau iqmal.tahir@yahoo.com

Website :
http://iqmal.staff.ugm.ac.id
http://iqmaltahir.wordpress.com

LAJU REAKSI

Laju reaksi dapat ditentukan dengan pengamatan perubahan konsentrasi spesies-spesiesnya baik dari sisi kuantitas reaktan atau produknya sebagai fungsi dari waktu.

$$\text{laju} = \frac{\text{konsentrasi}_{\text{akhir}} - \text{konsentrasi}_{\text{awal}}}{\text{waktu}_{\text{akhir}} - \text{waktu}_{\text{awal}}} = \frac{\Delta[\dots]}{\Delta t}$$

Kinetika reaksi dapat dipelajari dengan :

- Pengukuran kimia → konsentrasi kimia spesies reaktan/produk
- Pengukuran sifat fisik → ada hubungan dengan konsentrasi

Pengukuran Kimia

Dengan pengukuran kimia secara berturutan, konsentrasi spesies salah satu reaktan/produk reaksi dapat diketahui secara langsung.

Pada T konstan

Selang interval tertentu

Wadah reaksi

Analisis kimia secara cepat untuk komposisi kimia

- Preparasi terkendali untuk menghentikan atau memperlambat reaksi
- Pendinginan sampel
- Pengenceran campuran
- Penambahan bahan analisis
- Penghilangan katalis

Pengukuran Sifat Fisik

- Penentuan konsentrasi ternyata dapat dilakukan dengan pengukuran sifat fisik tertentu dari sistem dengan hasil cukup akurat dan lebih sederhana.
- Pengukuran sifat fisik sistem reaksi dilakukan sebagai fungsi waktu memungkinkan reaksi tetap berlangsung di dalam sistem.
- Terdapat hubungan yang linear antara sifat fisik terukur dengan konsentrasi :

Pada reaksi **fasa gas** :

Perubahan : tekanan gas, tekanan uap

Pada reaksi **fasa larutan** :

Perubahan volume : dilatometri, viskositas

Perubahan sifat optik : rotasi sinar terpolarisasi (polarografi), indeks bias (refraktometer)

Perubahan sifat listrik : konduktansi,

Kromatografi dan spektrometri : absorbansi (colourimetri, fluorimetri), spektrometri massa, NMR dan Electron Spin Resonance (ESR), FTIR dan gas partisi Chromatographi (G.C).

Experimental Techniques Data to Conclusions

Hardware "Instrumentation"	Software "Brainmentation"
optical rotation	reaction rates vs. time
absorption/emission	concentrations vs. time
dielectric constant	initial rates vs. time
refractive index	"lives" vs. time
dilatometric (Vol.)	guess type of order
pressure jump	computer fits
temperature jump	flooding/isolation
electric field	catalysts
conductivity	mechanisms

Hubungan sifat fisik dan konsentrasi

Variabel reaksi, x, merupakan fungsi linear dari konsentrasi.

Pada reaksi : $A + B + D \rightarrow Z$

Maka :

$$0 = \sum_B v_B B$$

Jika A adalah reaktan pembatas, maka :

$$-v_A A - v_B B - v_D D = v_Z Z$$

Sehingga

$$\begin{matrix} C_A = a + v_A x & C_D = d + v_D x \\ C_B = b + v_B x & C_Z = v_Z x \end{matrix} \quad (1)$$

- a, b, d adalah konsentrasi awal

- diasumsikan tidak ada produk sebelumnya.

Jika A telah habis bereaksi maka reaksi dianggap selesai, maka:

$$C_A = 0 = a + v_A x \longrightarrow x = \frac{-a}{v_A}$$

Hubungan sifat fisik dan konsentrasi

Jika λ adalah harga sifat kimia pada setiap saat t maka

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_C + \lambda_{DM} + \lambda_Z \quad (2)$$

λ_M adalah sifat fisik kontribusi dari medium.
 $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C,$ dan λ_Z adalah sifat fisik reaktan A, B, C dan produk D.


Sifat fisik ini menunjukkan hubungan dengan konsentrasi sebagai :

$$\lambda_A = k_A C_A \quad (3)$$

k_A = konstanta proporsional

Dari (1), (2) dan (3) :

$$\lambda = \lambda_M + k_A(a + v_A x) + k_B(b + v_B x) + k_D(d + v_D x) + k_Z v_Z x \quad (4)$$

 LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Hubungan sifat fisik dan konsentrasi

Pada $t = 0$ maka $x = 0$ memberikan

$$\lambda_0 = \lambda_M + k_A a + k_B b + k_D d \quad (5)$$

Gabungan (4) dan (5) menjadi :

$$\lambda - \lambda_0 = k_A v_A x + k_B v_B x + k_D v_D x + k_Z v_Z x$$

dan $t = \infty$ maka $x = -a/v_A$ akan menghasilkan bentuk :

$$\lambda_\infty = \lambda_M + k_B \left(b - \frac{v_B a}{v_A} \right) + k_D \left(d - \frac{v_D a}{v_A} \right) - \frac{k_Z v_Z a}{v_A} \quad (6)$$

sehingga :

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = -k_A a - \frac{k_B v_B a}{v_A} - \frac{k_D v_D a}{v_A} - \frac{k_Z v_Z a}{v_A} \quad (7)$$

Gabungan (4) dan (5) menjadi :

dan gabungan (6) dan (4) menjadi

$$\lambda - \lambda_0 = -k_A v_A x + k_B v_B \left(\frac{a}{v_A} + x \right) - k_D v_D \left(\frac{a}{v_A} + x \right) - k_Z v_Z \left(\frac{a}{v_A} + x \right)$$


Jika disusun : $\Delta k = k_B v_B + k_B v_B + k_D v_D + k_D v_D + k_Z v_Z$
 maka dapat ditulis :

$$\lambda - \lambda_0 = x \Delta k$$

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = - \left(\frac{a}{v_A} \right) \Delta k \quad (8)$$

dan

$$\lambda_\infty - \lambda = - \left(\frac{a}{v_A} + x \right) \Delta k \quad (9)$$

 LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Hubungan sifat fisik dan konsentrasi

Dari penjabaran ini maka secara kinetika:


$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \frac{x \Delta k}{-\left(\frac{a}{v_A}\right) \Delta k} = - \frac{v_A x}{a} \quad (10)$$

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda} = \frac{-\left(\frac{a}{v_A}\right) \Delta k}{-\left(\frac{a}{v_A} + x\right) \Delta k} = \frac{a}{a + v_A x} \quad (11)$$

Hal yang mungkin dituliskan $(b + v_B x)$ dan $(b + v_B x)$ dalam bentuk pengukuran sifat fisik. Hasil akhir akan berbentuk :

$$\frac{b}{b + v_B x} = \frac{(b/a)(\lambda_\infty - \lambda_0)}{(b/a)(\lambda_\infty - \lambda_0) - (v_B/v_A)(\lambda - \lambda_0)} \quad (12)$$

untuk menyederhanakan dapat dibuat konsentrasi sama dari reaktan maka $b/a = v_D/v_A$ dan selanjutnya .

 LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Contoh penentuan kinetika reaksi fas gas

Jika reaksi melibatkan paling sedikit satu komponen gas dan persamaan stoikiometrik untuk reaksi dapat diprediksi sebagai suatu perubahan jumlah mol gas, maka tekanan total sistem akan menjabarkan komposisi sistem setiap saat (diasumsikan gas-gas bersifat ideal).

Contoh :
 $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$
 Reaksi berlangsung dengan penggunaan suatu katalis. Jika p^t menyatakan tekanan parsial setiap saat dan p^0 merupakan tekanan parsial awal maka :


$$P_{total}^t = p_{N_2}^t + p_{H_2}^t + p_{NH_3}^t$$

dan

$$P_{total}^0 = p_{N_2}^0 + p_{H_2}^0 + p_{NH_3}^0$$

akan tetapi hubungan untuk tiap gas adalah mengikuti :

$$p_{N_2}^t - p_{N_2}^0 = \frac{1}{3} (p_{H_2}^t - p_{H_2}^0) = -\frac{1}{2} (p_{NH_3}^t - p_{NH_3}^0)$$

 LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Contoh penentuan kinetika reaksi fas gas


Dari persamaan tersebut dapat diturunkan persamaan parsial untuk tiap-tiap gas setiap saat sebagai fungsi tekanan total dan tekanan awal yaitu :

$$p_{H_2}^t = p_{H_2}^0 + \frac{3}{2} (P_{total}^t - P_{total}^0) = p_{H_2}^0 + \frac{3}{2} \Delta P_{total}$$

$$p_{NH_3}^t = p_{NH_3}^0 + (P_{total}^t - P_{total}^0) = p_{NH_3}^0 + \Delta P_{total}$$

$$p_{N_2}^t = p_{N_2}^0 + \frac{1}{2} (P_{total}^t - P_{total}^0) = p_{N_2}^0 + \frac{1}{2} \Delta P_{total}$$

Perhitungan dilanjutkan dengan pengamatan reaksi pada suatu wadah dengan sejumlah reaktan yang diketahui pasti (atau campuran reaktan dengan komposisi yang diketahui).

 LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Penentuan kinetika reaksi fas larutan - Konduktometri


Contoh pengukuran konduktivitas untuk mempelajari kinetika reaksi saponifikasi ester :

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

- Pada awal reaksi daya hantar akan tinggi mengingat terdapat ion hidroksida yang bersifat basa kuat.
- Dengan bertambahnya waktu maka reaksi akan berjalan dan menghasilkan produk berupa ion asetat dan jumlah ion hidroksida berkurang, akibatnya akan terjadi penurunan harga daya hantar yang terukur.

Reaksi saponifikasi tersebut adalah berorder dua sehingga mengikuti persamaan :

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

 LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Penentuan kinetika reaksi fas larutan - Konduktometri

Harga-harga konsentrasi dikonversikan dengan pengukuran daya hantar larutan yaitu :

λ_0 , λ_t , dan λ_∞ adalah daya hantar larutan pada awal pengukuran, waktu t dan pada akhir reaksi diperkirakan berlangsung sempurna.

Dengan demikian persamaan menjadi

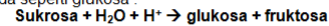
$$\frac{1}{\lambda_t - \lambda_\infty} - \frac{1}{\lambda_0 - \lambda_\infty} = kt$$

sehingga apabila dibuat grafik $\frac{1}{\lambda_t - \lambda_\infty}$ versus t

maka diperoleh slope = k .

Penentuan kinetika reaksi fas larutan - Polarimeter

Metoda polarimeter, yaitu untuk reaksi inversi pada berbagai disakarida seperti glukosa :



Asumsi mekanisme reaksi :

- larutan asam sebagai katalis
- konsentrasi air dianggap konstan terhadap konsentrasi sukrosa maka laju reaksi adalah mengikuti persamaan order satu.

Sukrosa memiliki kemampuan sifat optik aktif dengan dengan sifat dekstrorotatori (kanan) sedangkan campuran glukosa dan fruktosa adalah lebih bersifat levorotatori (kiri) karena levorotatori fruktosa jauh lebih besar dari dekstrorotatori glukosa.

Persamaan laju reaksinya :

$$-\frac{dC_{\text{sukrosa}}}{dt} = k \cdot C_{\text{sukrosa}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}^+}$$

$$-\frac{dC_{\text{sukrosa}}}{dt} = k \cdot C_{\text{sukrosa}}$$

Penentuan kinetika reaksi fas larutan - Polarimeter

sehingga penyelesaian persamaan laju reaksi akan diperoleh :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{\text{sukrosa}0}}{C_{\text{sukrosa}t}}$$

dengan pengukuran sudut putar larutan (α) setiap saat maka persamaan (4.31) akan menjadi :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

Grafik $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ versus t akan menghasilkan slope = $-k$.