

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

---

## KINETIKA KIMIA

### Mekanisme Reaksi

---

**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 : 0274-545188  
Email :  
iqmal@ugm.ac.id                      atau                      iqmal.tahir@yahoo.com

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

## Mekanisme Reaksi

Reaksi kimia tidak 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 tahapan reaksi yang hanya berkaitan dengan satu atau dua molekul saja.

Tiap tahapan reaksi ini disebut dengan **reaksi elementer**. Sederetan reaksi elementer yang berkaitan dengan suatu reaksi keseluruhan inilah yang disebut dengan **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.

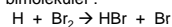


## Reaksi elementer

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

<b>unimolecular</b>	A →
<b>bimolecular</b>	A + B →
<b>termolecular</b>	A + B + C →

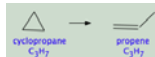
Reaksi bimolekuler :



Artinya satu atom H tertentu akan menyerang molekul Br<sub>2</sub> tertentu, menghasilkan molekul HBr dan Br.

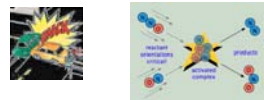
Pada reaksi unimolekuler :

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 :

$$\text{A} \rightarrow \text{P} \quad \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}]$$

Laju reaksi bimolekul order kedua terhadap reaktan :

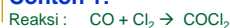
$$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P} \quad \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}][\text{B}]$$

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.

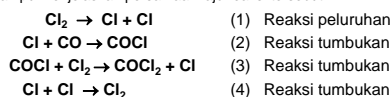


### Contoh 1:



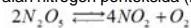
Laju reaksi eksperimental ternyata :  $-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{1/2}$

- 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 :

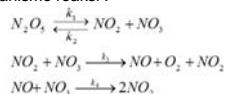


### Contoh 2:

Reaksi penguraian nitrogen pentoksida (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

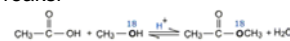


Memiliki mekanisme reaksi :



## 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

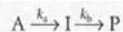


- Penggunaan teknik spektroskopi untuk menentukan intermediet.
- Pendekatan kimia komputasi dan pemodelan molekul untuk penyusunan hipotesis.



### Mekanisme reaksi elementer berturutan

Reaksi dekomposisi A menjadi C dengan melewati intermediat B.



Laju dekomposisi A :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \quad (1)$$

Laju pembentukan intermediat I :

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \quad (2)$$

Laju pembentukan produk P :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \quad (3)$$

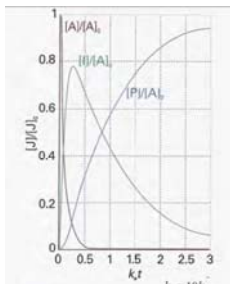


Fig. 22.13 The concentrations of A, I, and P in the consecutive reaction scheme  $A \rightarrow I \rightarrow P$ .

### Mekanisme reaksi elementer berturutan

Penyelesaian pers (1)

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t} \quad (4)$$

Disubstitusikan ke pers (2), sehingga

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t} \quad (5)$$

Jika diatur  $[I]_0 = 0$ , maka penyelesaiannya adalah :

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \quad (6)$$

Pada setiap saat :

$$[A] + [I] + [P] = [A]_0 \quad (7)$$

Maka

$$[P] = \left[ 1 + \frac{k_a e^{-k_a t} - k_b e^{-k_b t}}{k_b - k_a} \right] [A]_0 \quad (8)$$

### Analisis reaksi berturutan

Andaikan dalam suatu proses industri dengan sistem batch, zat A menghasilkan produk intermediat I yang diinginkan yang kemudian meluruh menjadi produk C yang merupakan bahan tidak berguna. Setiap tahapnya merupakan reaksi order pertama. Kapankah produk I terdapat dalam konsentrasi maksimum ?

Jawab :

Ketergantungan produk I pada waktu dinyatakan dengan :

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \quad \longrightarrow \quad \frac{d[I]}{dt} = \frac{k_a [A]_0 (k_b e^{-k_a t} - k_a e^{-k_b t})}{k_b - k_a}$$

Nilai [I] maksimum jika turunannya adalah sama dengan nol, jika :

$$k_b e^{-k_a t} = k_a e^{-k_b t}$$

Dengan demikian, waktu saat I maksimum adalah :

$$t_{\max} = \frac{1}{k_a - k_b} \ln \frac{k_a}{k_b}$$

### Tahap penentu reaksi

Contoh pada kasus, andaikan  $k_b \gg k_a$ , maka setiap molekul I yang terbentuk, molekul itu akan segera meluruh menjadi P. karena :

$$e^{-k_b t} \ll e^{-k_a t} \quad \text{dan} \quad k_b - k_a \approx k_b$$

Maka persamaan (8) disederhanakan menjadi :

$$[P] = (1 - e^{-k_a t}) [A]_0$$

Hal ini berarti bahwa pembentukan P hanya bergantung pada konstanta laju yang lebih kecil. Jadi laju pembentukan P hanya bergantung pada laju pembentukan I, tidak pada laju perubahan I menjadi P. Dengan demikian, tahap  $A \rightarrow I$  ini disebut tahap penentu dari laju reaksi tersebut.

Secara umum tahap penentu laju adalah tahap dengan konstanta laju reaksi yang terkecil.

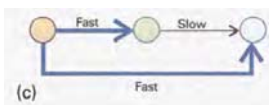
### Tahap penentu reaksi



Tahap kedua merupakan langkah penentu reaksi.



Tahap pertama merupakan langkah penentu reaksi.



Mengingat reaksi relatif sudah berlangsung cukup cepat, sehingga tahapan reaksi yang kedua meskipun lebih lambat dikatakan bukan sebagai langkah penentu reaksi

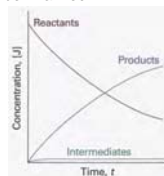
### Pendekatan Steady State

Untuk kinetika reaksi yang terkait dengan suatu mekanisme yang terdiri dari beberapa tahapan, maka penyelesaian analisisnya semakin rumit.

Untuk membantu penyelesaian maka diperlukan pendekatan yang disebut sebagai keadaan *steady state* (keadaan tunak) :

*Kondisi sewaktu sifat-sifat suatu sistem tak berubah dengan berjalannya waktu atau dengan kata lain, konstan.*

Secara kinetik, hal ini diasumsikan bahwa selama bagian terbesar reaksi, konsentrasi dan laju perubahan semua zat antara (intermediat) adalah konstan dan bernilai kecil.



Konsentrasi zat antara (intermediat) selama reaksi relatif konstan dan bernilai kecil.

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$

## Pendekatan Steady State

Untuk kasus reaksi konsekutif, pers (2) akan menjadi :

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \longrightarrow k_a[A] - k_b[I] = 0$$

Sehingga :  $[I] = (k_a/k_b)[A]$

Jika  $k_a/k_b \ll 1$  maka substitusi ke nilai [I] diperoleh :

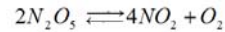
$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] = k_a[A]$$

P terbentuk dari reaksi peluruhan A order satu dengan konstanta laju  $k_a$  dan merupakan langkah penentu reaksi. Penyelesaiannya adalah :

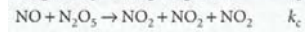
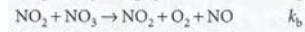
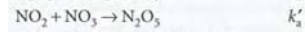
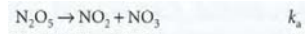
$$[P] = k_a[A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = (1 - e^{-k_a t})[A]_0$$

## Pendekatan Steady State

Reaksi penguraian nitrogen pentoksida ( $N_2O_5$ )



Memiliki mekanisme reaksi :



Persamaan laju untuk zat antara (intermediet)  $NO_3$  dan  $NO$  adalah :

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_a[N_2O_5] - k'_a[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] = 0$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_c[NO_2][NO_3] - k'_c[NO][NO_2] - k_b[NO_2][NO_3] = 0$$

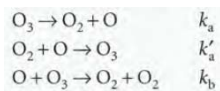
Persamaan laju netto untuk  $N_2O_5$  menjadi :

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k'_a[NO_2][NO_3] - k_c[NO][NO_2] \longrightarrow \frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_a k_b [N_2O_5]}{k'_a + k_b}$$

Dengan  $k = \frac{2k_a k_b}{k'_a + k_b}$  maka  $\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k [N_2O_5]$

## Soal:

Turunkanlah hukum laju untuk dekomposisi ozon dalam reaksi order 2 untuk :  $2 O_3 (g) \rightarrow 3 O_2 (g)$  berdasarkan mekansimen berikut :



Kunci :  $[d[O_3]/dt = -k_a k_b [O_3]^2 / (k'_a [O_2] + k_b [O_3])]$