



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

KINETIKA KIMIA Tinjauan Kinetika Reaksi Kompleks

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

Penggolongan reaksi kompleks

a. Reaksi bolak-balik

Jika produk suatu reaksi dapat saling berkombinasi satu sama menghasilkan reaktan seperti semula, maka laju yang berlawanan dari reaksi akan menurun sebagai produk reaksi yang terakumulasi. Terkadang tercapai keadaan keseimbangan dinamik pada kedua arah laju ke kanan dan ke kiri dengan kecepatan yang sama.

b. Reaksi konkuren

Jika produk suatu reaksi dapat saling berkombinasi satu sama lain dengan dua jalan yang berbeda atau lebih menghasilkan produk yang sama atau berbeda. Laju keseluruhan ditunjukkan dengan reaktan yang akan dijumpai tersusun atas langkah reaksi individual yang dimungkinkan.

c. Reaksi konsekutif

Seringkali dijumpai reaktan dalam sistem tidak berkombinasi secara langsung sehingga menghasilkan produk akhir tetapi lebih dahulu membentuk senyawa intermediet dan kemudian baru bereaksi lebih lanjut dengan reaktan atau bereaksi dengan sesama intermediet menghasilkan produk.



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Reaksi bolak-balik : order satu



harga k_1 dan k_2 adalah konstanta laju reaksi orde satu secara berturut-tan. Laju reaksi terhadap A :

$$\frac{dA}{dt} = -k_1A + k_2B \quad (2)$$

Diasumsikan reaksi dalam keadaan keseimbangan dinamik $A \rightleftharpoons B$ maka $B_0 - B = A_0 - A$ atau $B = B_0 + (A_0 - A)$ (3)

A dan B adalah konsentrasi senyawa A dan B setiap saat A_0 dan B_0 adalah harga konsentrasi awal A dan B pada $t = 0$.

Substitusi ke persamaan (2) diperoleh

$$\frac{dA}{dt} = -k_1A + k_2[B_0 + (A_0 - A)] \quad (4)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_2(A_0 + B_0) - (k_1 + k_2)A$$

hasil pengintegrasian persamaan (4) akan dihasilkan

$$\ln \frac{k_1A - k_2B}{k_1A_0 - k_2B_0} = -(k_1 + k_2)t \quad (5)$$



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Reaksi bolak-balik : order satu

Karena reaksi berada dalam keseimbangan maka

$$k_1A_{eq} = k_2B_{eq} \quad (6)$$

dengan A_{eq} dan B_{eq} menyatakan konsentrasi A dan B pada saat kesetimbangan.

Dari hubungan konstanta kesetimbangan :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{B_{eq}}{A_{eq}} \quad (7)$$

yang merupakan hubungan formal antara konstanta keseimbangan termodinamik dengan konstanta laju reaksi spesifik. Substitusi (7) ke (6) menghasilkan

$$\ln \frac{K A - B}{K A_0 - B_0} = -(k_1 + k_2)t \quad (8)$$

Konstanta laju reaksi secara individual dari :

- jumlahan k_2 dan k_1 dapat dihitung
- K dapat ditentukan dari eksperimen.

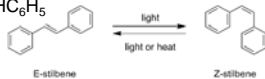
Untuk harga K yang besar atau kecil menunjukkan perbedaan cepat tidaknya laju reaksi ke arah produk atau sebaliknya. Pada beberapa kasus, reaksi yang lebih lambat dapat diabaikan secara relatif sehingga akan menjadi reaksi order satu.



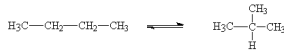
LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Contoh reaksi bolak-balik : order satu

- Reaksi interkonversi fase gas dari isomerisasi cis-trans isostilbene $C_6H_5CH=CHC_6H_5$

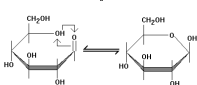


- interkonversi tertkatalisis dari n-butana dan isobutana dalam larutan



- rasemisasi dari α dan β -glukosa dan gula sejenis

butane isobutane
Formation of D-4-Glucose ringed form from linear D-Glucose



- interkonversi γ -hidroksi asam butirat menjadi lakton dalam air.



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Reaksi bolak-balik : order tinggi

a. kasus I

Reaksi bolak-balik berorder dua :



Untuk penyederhanaan dianggap bahwa kasus tersebut adalah dalam keadaan stokhiometri. Laju reaksinya adalah

$$\frac{dA}{dt} = -k_1AB + k_2CD \quad (2)$$

jika $A = A_0 - x$ maka

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_0 - x)(B_0 - x) - k_2(C_0 + x)(D_0 + x) \quad (3)$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1A_0B_0 - k_2C_0D_0) - (k_1A_0 + k_1B_0 + k_2C_0 + k_2D_0)x + (k_1 - k_2)x^2 \quad (4)$$

Penyelesaian persamaan diferensial linear tersebut bisa dibaca pada buku Benson.



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Reaksi bolak-balik : order tinggi

b. kasus II

Untuk kasus reaksi order campuran dinyatakan untuk hubungan reaksi :



laju reaksi dalam keadaan stokhiometrik adalah

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A + k_2 C D \quad (2)$$

jika $A = A_0 - x$ maka

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_0 - x) - k_2(B_0 + x)(C_0 + x) \quad (3)$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 A_0 - k_2 B_0 C_0) - (k_{11} + k_2 B_0 + k_2 C_0)x + k_2 x^2 \quad (4)$$

Reaksi konkuren

Kasus reaksi ini adalah :

- (1) $A \xrightarrow{k_1} \text{produk}$ reaksi order satu
 (2) $A + B \xrightarrow{k_2} \text{produk}$ reaksi order dua campuran
 (3) $A + A \xrightarrow{k_3} \text{produk}$ reaksi order dua

Contoh reaksi yang mengikuti mekanisme ini adalah reaksi reduksi dari hidrogen peroksida dengan ion iodida. Reaksi ini dapat digambarkan dengan skema sebagai berikut

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = k_1[H_2O_2][I^-] + k_2[H_2O_2][I^-][H^+]$$

Reaksi konkuren

Laju berkurangnya A adalah :

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2 AB + 2k_3 A^2 \quad (1)$$

Apabila $A = A_0 - x$ dan $B = B_0 - x$ maka disusun sebagai dx/dapat diperoleh

$$\frac{dx}{dt} = (A_0 - x) \{ (k_1 + k_2 B_0 + 2k_3 A_0) - (k_2 + 2k_3)x \} \quad (2)$$

Penyelesaian dilakukan dengan metoda fraksi parsial dan diintegrasikan diperoleh :

$$-\ln(A_0 - x) + \ln \{ (k_1 + k_2 B_0 + 2k_3 A_0) - (k_2 + 2k_3)x \} = \{ k_1 + k_2(B_0 - A_0) \} t + \theta_A \quad (3)$$

dengan mengganti hubungan $A = A_0 - x$ dan $B = B_0 - x$ dan eliminasi harga θ_A maka

$$\ln \frac{A_0 k_1 + k_2 B_0 + 2k_3 A_0}{A k_1 + k_2 B_0 + 2k_3 A_0} = [k_1 + k_2(B_0 - A_0)] t \quad (4)$$

Reaksi konkuren

Untuk kasus yang lain adalah dengan reaksi sebagai berikut

- (1) $A \xrightarrow{k_1} \text{produk}$ reaksi order satu
 (2) $A + A \xrightarrow{k_2} \text{produk}$ reaksi order dua
 maka penyelesaiannya diperoleh

$$\ln \frac{A_0 k_1 + 2k_2 A}{A k_1 + 2k_2 A_0} = k_1 t \quad (5)$$

Reaksi konsekutif

Reaksi dekomposisi A menjadi C dengan melewati intermedat B.



Laju dekomposisi A :

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (1)$$

Laju pembentukan intermedat B :

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B \quad (2)$$

Laju pembentukan produk C :

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B \quad (3)$$

Penyelesaian

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \longrightarrow A = A_0 e^{-k_1 t} \quad (4)$$

Disubstitusikan ke dalam reaksi B (pers (2)), sehingga

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B \longrightarrow \frac{dB}{dt} + k_2 B = k_1 A_0 e^{-k_1 t} \quad (5)$$

Reaksi konsekutif

Penyelesaian persamaan diferensial linear tersebut adalah dengan substitusi kombinasi linear dari penyelesaian umum untuk bentuk suku eksponensial berupa :

$$B = \alpha_1 e^{-k_2 t} + \alpha_2 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

dimana α_1 dan α_2 adalah konstanta. Nilai α_2 diperoleh

$$\alpha_2 = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \quad (2)$$

Substitusi α_2 ke persamaan (1) menjadi

$$B = \alpha_1 e^{-k_2 t} + \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \quad (3)$$

Pada kondisi awal $B = B_0$ saat $t = 0$ sehingga diperoleh

$$\alpha_1 = B_0 - \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \quad (4)$$

Reaksi konsekutif

substitusi persamaan (2) dan (4) ke dalam persamaan (1) menghasilkan

$$B = B_0 e^{-k_B t} + \frac{k_A / B_0}{k_B - k_A} (e^{-k_A t} - e^{-k_B t}) \quad (5)$$

Jika $B \neq 0$ maka diperoleh

$$\frac{B}{B_0} = e^{-k_B t} + \frac{A_0 / B_0}{1 - k_B / k_A} (e^{-k_B t} - e^{-k_A t}) \quad (6)$$

Untuk penyelesaian C akan lebih sederhana yaitu dengan menggunakan hubungan

$$A + B + C = \text{konstan} = A_0 + B_0 + C_0 \quad (7)$$

Sehingga

$$C = C_0 + A_0 (1 - e^{-k_A t}) + B_0 \left[1 - e^{-k_B t} + \frac{A_0 / B_0}{1 - k_B / k_A} (e^{-k_B t} - e^{-k_A t}) \right]$$