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

KINETIKA KIMIA
Kinetika Reaksi Berantai

Drs. Iqmal Tahir, M.Si.

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

Tel : 0857 868 77886; Fax : 0274-545188
Email : iqmal@ugm.ac.id atau iqmal.tahir@yahoo.com

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

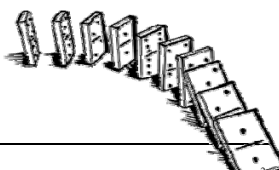
1


REAKSI BERANTAI

Reaksi pada fasa gas umumnya melalui beberapa tahapan yang melibatkan radikal bebas.
Radikal bebas adalah suatu spesies atom atau molekul yang memiliki jumlah elektron ganjil atau tidak berpasangan. Biasa ditandai dengan penggunaan tanda dot.
Radikal bebas bersifat reaktif dan dapat menyerang molekul lainnya untuk kemudian membentuk radikal baru. Konsekuensinya akan menghasilkan reaksi berantai.
Contoh :

$$\bullet\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \bullet\text{CH}_2\text{CH}_3$$

Radikal dapat menyerang spesies lain yang tersedia secara sporadis → menyebabkan reaksi berantai.



 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM


REAKSI BERANTAI

Satu set tahapan reaksi yang melibatkan intermediet radikal disebut sebagai **reaksi berantai**. Tahapan-tahapannya :

- Inisiasi
- Propagasi
- Inhibisi
- Terminasi

Tahapan Inisiasi

- Tahapan ini dicirikan melalui pembentukan radikal bebas oleh suatu agen pembentuk radikal (initiator).
- Reaksi diawali dengan pemecahan initiator yang dipicu :
 - peningkatan tenaga akibat tumbukan keras.
 - absorpsi foton ($h\nu$) misal dengan penyinaran sinar matahari, lampu UV atau radiasi gelombang mikro
 - kenaikan temperatur sehingga melampaui titik reaktif initiator.
- Initiator akan mengalami peruraian menjadi radikal melalui pembelahan homolitik atau heterolitik.

 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

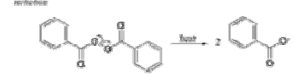
3

REAKSI BERANTAI

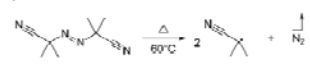
Tahapan Inisiasi
Initiator sangat reaktif dan harus diberikan dalam jumlah sangat sedikit.

Contoh initiator :

Benzoil klorida, benzoil peroksida




AIBN- azobisisobutyronitrile



Senyawa unsur halida murni (Cl_2 , I_2 , Br_2)

$$\text{Cl}-\text{Cl} + \text{energy} \rightarrow 2 \text{Cl}\bullet$$


 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

4

REAKSI BERANTAI

Tahapan propagasi dan inhibisi

- Tahapan penyerangan radikal pada molekul lain untuk menghasilkan radikal baru lainnya.
- Apabila jumlah reaktan dalam bentuk molekul netral masih tersedia cukup banyak, maka reaksi akan berlangsung semakin lama semakin cepat → **tahapan propagasi**.
- Seiring waktu, jumlah reaktan dalam bentuk molekul netral akan semakin terbatas maka laju reaksi akan berkurang dan radikal akan menyerang molekul produk → **tahapan inhibisi**.

 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

5

REAKSI BERANTAI

Tahapan terminasi
Reaksi berantai berhenti setelah satu atau kedua reaktan habis digunakan. Pada tahapan ini radikal-radikal akan saling bereaksi menghasilkan molekul baru yang relatif stabil dan disebut sebagai **tahapan terminasi**. Tahapan ini dapat terjadi melalui proses dimerisasi radikal.

Contoh :

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\bullet + \bullet\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$$

Tahapan terminasi dapat dimanipulasi dengan penambahan agen pendeaktivasi radikal → nitrogen dioksida (NO_2).


Contoh :

Reaksi pembentukan HCl dari gas hidrogen dan gas klorida maka dengan adanya cahaya akan terjadi reaksi :

$$\text{Cl}\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\bullet$$

$$\text{H}\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\bullet \text{ dan seterusnya}$$

Reaksi berhenti apabila radikal klorida menjadi tidak reaktif lagi (menjadi Cl_2). Atau jika ditambahkan gas NO_2 yang akan dapat menghentikan reaksi tersebut.

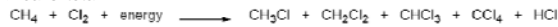
 **LABORATORIUM KIMIA FISIKA**
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

6

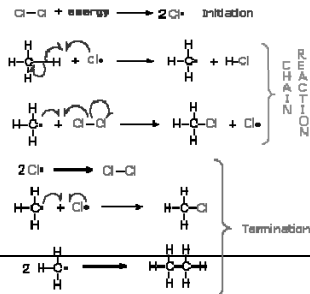
CONTOH REAKSI BERANTAI

Reaksi metana yang dicampurkan dengan klor dan terkena sinar matahari akan menyebabkan reaksi berantai berupa ledakan menghasilkan produk metana teroksidasi dan HCl.

Reaksi total :



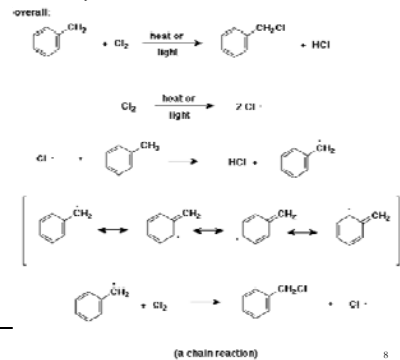
Mekanisme reaksi :



CONTOH REAKSI BERANTAI

Reaksi klorinasi toluena dengan inisiator benzil klorida menggunakan panas atau cahaya.

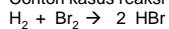
Mekanisme reaksi :



KINETIKA REAKSI BERANTAI

Kinetika reaksi berantai umumnya berlangsung rumit.

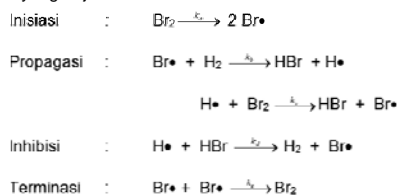
Contoh kasus reaksi gas hidrogen dan brom dengan reaksi :



Persamaan laju empiris :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k''\frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}]}}$$

Mekanisme reaksi yang terjadi



KINETIKA REAKSI BERANTAI

Laju reaksi ditentukan dengan penentuan laju pembentukan HBr sebagai intermedat.

HBr terbentuk pada reaksi (b) dan (c), tetapi hilang pada reaksi (c), maka laju pembentukan totalnya

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] \quad (6.2)$$

Penyelesaiannya harus dilakukan dengan mengetahui konsentrasi atom brom dan hidrogen, untuk disusun dalam persamaan lajunya dan dianggap dalam keadaan steady :

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_4[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_2[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] \approx 0$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2 k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}_2] \approx 0$$

KINETIKA REAKSI BERANTAI

Substitusi masing-masing persamaan ke (6.2) menghasilkan

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_1\left(\frac{k_2}{k_5}\right)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_2[\text{Br}_2]}} \quad (6.5)$$

Tetapan laju reaksi semu ditentukan sebagai :

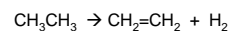
$$k' = 2k_1\left(\frac{k_2}{k_5}\right)^{1/2} \quad \text{dan} \quad k'' = \frac{k_4}{k_2}$$

Sehingga persamaan (6.5) menjadi

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]}{1 + k''\frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

KINETIKA REAKSI BERANTAI

Beberapa kasus reaksi berantai memiliki kinetika sederhana. Contoh reaksi dehidrogenasi etana menjadi etena :




Kinetika laju reaksinya secara empiris diketahui mengikuti order satu seperti kinetika reaksi sederhana.

$$\frac{d[\text{CH}_2=\text{CH}_2]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CH}_3]$$

REAKSI LEDAKAN

Reaksi ledakan adalah reaksi berantai yang berlangsung sangat cepat dan mengakibatkan efek pelepasan energi (panas, suara). Kenaikan temperatur selama reaksi berlangsung secara eksponensial dan apabila energi dari reaksi eksotermis tersebut tidak dapat dikeluarkan dari sistem maka energi tadi akan mempercepat reaksi. Sampai batas tertentu maka sistem akan tidak kuat lagi maka akan timbul ledakan.



Awal Mei 1937, balon udara *Hindenberg* meledak di New Jersey, AS. Kecelakaan terjadi dengan melibatkan ledakan 200.000 m³ gas hidrogen yang terbakar di udara.

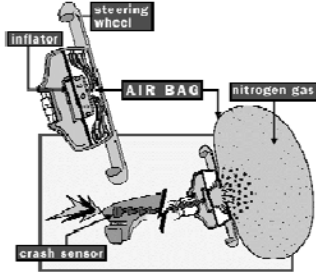
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OSO}_2 \\ | \\ \text{CH}-\text{OSO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OSO}_2 \\ \text{nitroglycerin} \end{array} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{HNO}_3$$

Dinamit merupakan alat peledak memanfaatkan reaksi berantai dari nitroglycerin atau trinitrotoluene.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Contoh aplikasi reaksi ledakan

Airbag pada mobil.



Sistem melibatkan reaksi sodium azide (NaN₃) dengan potassium nitrate (KNO₃) menghasilkan gas nitrogen. Ledakan reaksi menyebabkan gas nitrogen mengembang membuat balon membesar.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Percabangan reaksi ledakan

Reaksi :

$$\text{O}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet$$

Sistem percabangan dua

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 8 \rightarrow 16 \rightarrow 32 \rightarrow 64 \rightarrow 128 \rightarrow 256 \rightarrow 512 \text{ dst}$$

Jika ada 50 tahap maka terjadi $2^{50} \approx 10^{15}$

Catatan :

Kalau dimiliki uang sebanyak 10¹⁵ IDR dan dibagi untuk 250 juta penduduk Indonesia masing-masing akan mendapat 4 juta rupiah.

Jadi reaksi yang melibatkan percabangan seperti ini sangat khas dan akan melibatkan pelepasan energi sangat besar / timbul ledakan.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

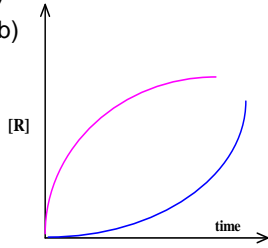
Reaksi berantai dan reaksi ledakan

M → R inisiasi (i)
R + M → R + P propagasi (p)
R → P terminasi (t)
R + M → R + R branching (b)

$$\frac{d[R]}{dt} = v_i + k_b[R] - k_t[R]$$

Jika t > b
[R] ∝ {1 - exp[-(k_t - k_b)t]}

Jika t < b
[R] ∝ {exp[-(k_b - k_t)t] - 1}



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Percabangan reaksi berantai

Reaksi :

$$\text{O}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet$$

Sistem percabangan dua

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 8 \rightarrow 16 \rightarrow 32 \rightarrow 64 \rightarrow 128 \rightarrow 256 \rightarrow 512 \text{ dst}$$

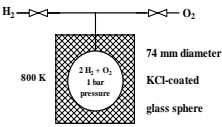
Jika ada 50 tahap maka terjadi $2^{50} \approx 10^{15}$

Catatan :

Kalau dimiliki uang sebanyak 10¹⁵ IDR dan dibagi untuk 250 juta penduduk Indonesia masing-masing akan mendapat 4 juta rupiah.

Jadi reaksi yang melibatkan percabangan seperti ini sangat khas dan akan melibatkan pelepasan energi sangat besar / timbul ledakan.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

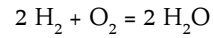
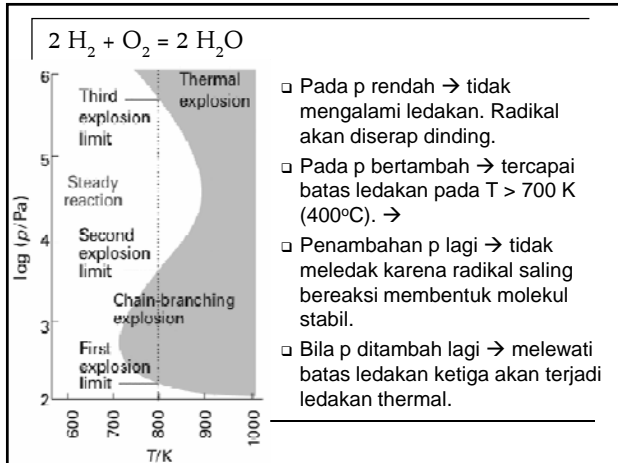
$$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$$


Mekanisme reaksi

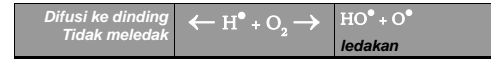
- $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^\bullet$ i
- $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^\bullet$ p
- $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$ p
- $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{O}^\bullet$ b
- $\text{H}^\bullet \Rightarrow \text{terdifusi ke dinding}$ t

Proses peledakan sangat tergantung pada keadaan temperatur dan tekanan sistem.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM



- **Batas pertama** (sensitif pada permukaan, bentuk wadah dan gas inert yang ditambahkan)
 - Terjadi kompetisi antara percabangan dan difusi ke dinding H^\bullet



- **Batas kedua** (tidak meledak)

Terjadi kompetisi:

 - $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$ **tidak ada ledakan, order tiga**
 - $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{O}^\bullet$ **ledakan, order dua**
 - Radikal hidroperoksil HO_2^\bullet kurang reaktif dibandingkan $\text{H}^\bullet, \text{HO}^\bullet$
- **Batas ketiga** (sensitif terhadap bentuk wadah dan ukuran)
 - Laju berlangsung sangat cepat, menghasilkan pelepasan panas, jauh lebih cepat daripada yang dikonduksikan keluar \Rightarrow **ledakan thermal**



LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM