

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

KINETIKA KIMIA - Suplemen ANALISIS KINETIKA REAKSI DENGAN SPEKTROMETRI UV/VIS

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

KISARAN WAKTU REAKSI

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

TEKNIK PENGUKURAN KINETIKA UNTUK REAKSI CEPAT

Technique	Range of time-scales/s
Femtochemistry	$>10^{-15}$
Flash photolysis	$>10^{-12}$
Fluorescence decay	10^{-10} – 10^{-6}
Ultrasonic absorption	10^{-10} – 10^{-4}
EPR*	10^{-9} – 10^{-4}
Electric field jump	10^{-7} –1
Temperature jump	10^{-6} –1
Phosphorescence	10^{-6} –10
NMR*	10^{-5} –1
Pressure jump	$>10^{-5}$
Stopped flow	$>10^{-3}$

* EPR is electron paramagnetic resonance (or electron spin resonance); NMR is nuclear magnetic resonance; see Chapter 21.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

KINETIKA KIMIA SECARA EMPIRIS

Untuk tujuan menentukan laju dan mekanisme suatu reaksi maka dilakukan :

- Penentuan reaksi stokiometri total (rxn) dan setiap langkah reaksinya (rxns)
- Penentuan konsentrasi dari reaktan atau produk yang mengalami perubahan setiap waktu reaksi.
 - Spektrofotometri, konduktivitas, pH, GC/MS, NMR, polarimetri, dll

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

KONSEP SPEKTROFOTOMETRI

I_0 = radiasi awal
 I = radiasi yang diteruskan (ditransmisikan)
 l = panjang lintasan
 ϵ = koefisien molar absorpsi
 $[J]$ = konsentrasi molar spesies J

Hukum Lambert-Beer

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon [J] l$$

Modifikasi

$$I = I_0 10^{-\epsilon [J] l}$$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

Koefisien Ekstinsi Molar (ϵ) (koefisien absorpsi molar)

Nilai ϵ secara umum dirujuk pada absorbansi senyawa pada suatu ukuran konsentrasi molar dengan panjang 1,0 cm pada suatu panjang gelombang tertentu.

Jadi nilainya adalah $\epsilon = A / [J] \cdot l$

Pada kondisi pelarut, pH dan temperatur yang telah ditentukan, nilai ϵ untuk suatu senyawa adalah tetap (konstan) pada pengukuran panjang gelombang tertentu.

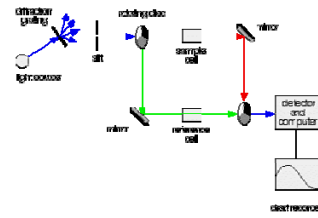
Analisis Spektrofotometri

- Hukum Beer: $[J] = \frac{A}{\epsilon l}$

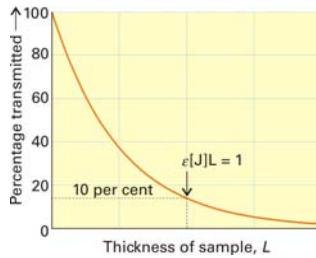
→ Jadi absorbansi adalah sebanding dengan konsentrasi molar.

- Absorbansi tidak berdimensi.
- Absorbansi sering juga dikenal sebagai kerapatan optik (*optical density*)
- Pengukuran harus dilakukan pada suatu kondisi λ_{\max}

Aspek praktis spektrofotometri

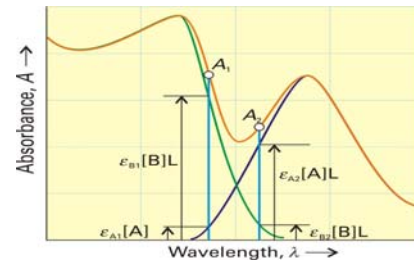


Analisis Spektrofotometri



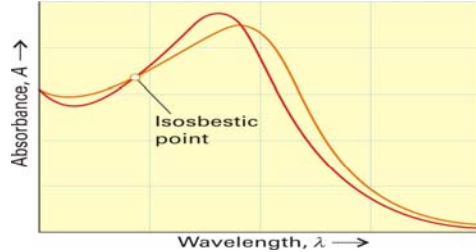
Intensitas radiasi yang terabsorpsi meningkat secara eksponensial terhadap panjang lintasan.

Analisis Spektrofotometri



Dua konsentrasi dari dua macam spesies senyawa dapat ditentukan dari A pada dua panjang gelombang daerah penyerapan masing-masing.

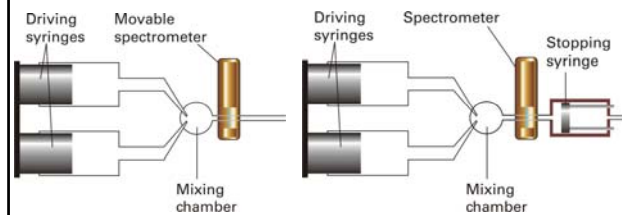
Analisis Spektrofotometri



- Titik isosbestik terbentuk jika terdapat dua senyawa yang menyerap radiasi pada suatu reaksi rxn.
- Kurva menunjukkan beberapa posisi reaksi rxn.

Aplikasi spektrofotometri

Spektrofotometer dapat digunakan untuk mengikuti jalannya reaksi secara langsung ("real time")



Teknik aliran
(Flow technique)

Teknik aliran terputus
(Stopped-flow technique)

Aplikasi spektrofotometri

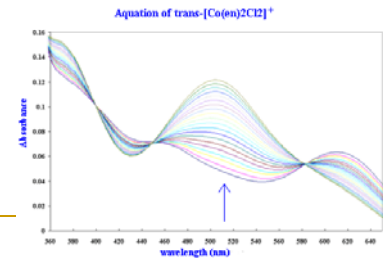
- Reaksi fotolisis cepat (*Flash photolysis*)
- Pengamatan dengan sampling (metoda *Quenching*)
 - Pendinginan harus cepat
 - Penambahan sejumlah besar volume pelarut
 - Netralisasi harus cepat
 - Dapat dilakukan untuk suatu reaksi yang berlangsung relatif lambat.

Contoh

- Website : http://wwwchem.uwimona.edu.jm/lab_manuals/c21jexpt.html
- Reaksi kinetika hidrolisis kompleks trans-[CoCl₂(en)₂]Cl dengan katalis asam → Reaksi order satu.

$$\ln((A_{inf} - A_t) / (A_{inf} - A_0)) = kt$$

- Parameter: (a) Konsentrasi kompleks (3 mM - 15 mM), (b) Konsentrasi ion hidrogen (0.1 M - 0.5 M), (c) kekuatan ion (0.1 - 0.5 M), (d) Temperatur (25 to 45°C).



Contoh

- Website
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707000742>
- Reaksi kinetika sintesis PUC-AN dari 9-chloromethylantracene dengan suatu amina tersier → Reaksi order satu.

$$\ln((A_{inf} - A_t) / (A_{inf} - A_0)) = kt$$

