**1II. DASAR-DASAR KINETIKA REAKSI**

**Kinetika kimia** adalah ilmu yang mempelajari **laju reaksi** secara kuantitatif termasuk di dalamnya mempelajari:

* pengukuran laju reaksi dan variabel-variabel pada laju reaksi yaitu konsentrasi, suhu, dan tekanan terutama untuk reaksi yang lambat, dimana waktu reaksi mempengaruhi besarnya konversi
* mekanisme/tahapan terjadinya reaksi.

**A.Pembagian reaksi**, didasarkan pada:

1. **Fase** reaktan dan produk Reaksi homogen: 1fase (gas atau cair)

 katalis Reaksi heterogen bila lebih dari 1 fase:

* Gas-padat
* Gas-cair
* Cair-cair (*immisible*)
* Cair-padat
* Padat-padat
1. Katalisator Reaksi non katalitis

Reaksi katalitis homogen
 heterogen

1. Tiper reaktor Reaktor homogen Reaktor Batch

 Reaktor Semi Batch Reaktor Alir:

* RATB (CSTR)
* RAP (PFR)

Reaktor heterogen Fixed Bed Reactor

 Fluidized Bed Reactor
 dll

1. Proses Isotermal Volume tetap
 Tekanan tetap

Non Isotermal Adiabatis

 Non-adiabatis

1. Mekanisme:
* Reaksi searah
* Reaksi dapat balik
* Reaksi seri
* Reaksi paralel
* Reaksi seri-paralel
* Reaksi rantai
* Reaksi polimerisasi
1. Molekularitas. Pembahasan suatu mekanisme reaksi biasanya dihubungkan dengan mekanisme dari tahap reaksi. **Molekul yang terlibat sebagai pereaksi dapat satu, dua dan tiga molekul, sehingga setiap reaksi tahap reaksi disebut unimolekuler, bimolekuler dan termolekuler**. Molekularitas adalah jumlah mol atau atom-atom yang terlibat di dalam reaksi elementer, sehingga molekularitas suatu reaksi elementer akan sama dengan orde total. Untuk reaksi elementer, molekularitas uni, bi, ter sama dengan orde satu, dua, tiga, tetapi tidak sama artinya dengan hukum laju keseluruhan**. Untuk reaksi elementer unimolekuler merupakan reaksi orde satu, tetapi untuk reaksi berorde satu tidak harus unimolekuler.**

1. **Tingkat reaksi** atau **orde reaksi** adalah **bilangan yang menyatakan derajat ketergatungan laju reaksi pada konsentrasi reaktan**. Orde reaksi belum tentu sama dengan koefisien stoikhiometri, kecuali reaksi elementer. Orde reaksi dapat sama dengan :
* Nol
* Bilangan bulat
* Bilangan pecahan

B.**Laju Reaksi (ri)**

 1**. Definisi**

 Definisi laju reaksi tergantung jenis dan klasifikasi reaksi yang terjadi.

a. **Reaksi homogen**:

 Mol i yang bereaksi/yg terbentuk

 ri=
 (volume fluida) (waktu)

b. **Reaksi heterogen**:

* + Atas dasar satuan massa zat padat untuk sistem padatan-fluida

 Mol i yang terbentuk

 ri’=
 (massa padatan) (waktu)

* + Atas dasar satuan luas permukaan untuk sistem dua fluida atau satuan permukaan padat untuk sistem padatan-fluida

 Mol i yang terbentuk

 ri”=
 (luas permukaan) (waktu)

* + Atas dasar satuan volume zat padat untuk sistem padatan-fluida

	 Mol i yang terbentuk

 ri”’=
 (volume padatan)(waktu)

* + Atas dasar satuan volume reaktor

	 Mol i yang terbentuk

 ri””=
 (volume reaktor)(waktu)

Bila laju reaksi menyatakan **banyaknya reaktan** yang bereaksi maka laju reaksi diberi tanda (-). Misal reaksi:

 aA + bB pP + qQ

* Laju reaksi A yang bereaksi = (-rA)
* Laju reaksi B yang bereaksi = (-rB)
* Laju reaksi P yang terbentuk = (+rP)
* Laju reaksi Q yang terbentuk = (+rQ)

2.**Variabel yang berpengaruh pada laju reaksi**

**a**. **Reaksi homogen**.
Laju reaksi dipengaruhi oleh **laju reaksi kimia** = f(komposisi material di dalam reaktor, suhu sistem, tekanan sistem).
 

PV=ntRT → nt/V=C → P = CRT

 C = P/RT

 Karena P dan C saling berkaitan, maka=

 
CA=nA/V V=(ntRT)/P



**b. Reaksi heterogen**.
Laju reaksi : f (laju reaksi kimia, laju perpindahan massa dari satu fase ke fase yang lain). Yang mengontrol laju reaksi adalah langkah yang paling lambat, tetapi apabila keduanya tidak jauh berbeda, maka semua menentukan.

Persamaan laju reaksi yang menyatakan hubungan antara (-rA) dengan C atau P umumnya dapat diperoleh dari:

a. Data eksperimental
b. Mekanisme reaksi→yang paling mendekati kebenaran

Untuk reaksi-reaksi tertentu persamaan laju reaksi dapat diperoleh dari *text book* dan journal, paten.

**Bentuk persamaan kinetika** yang sering dipakai menyatakan hubungan laju reaksi dengan besaran fisik T dan C adalah:



Dengan:
k= konstante laju reaksi, f (T)

 CA,CB= konsentrasi A dan B dalam larutan

 a,b= orde reaksi terhadap molekul A dan B

 n= a+b+...

**Reaksi Elementer dan Non-elementer**

1. **Reaksi elementer** adalah reaksi bertahap satu yang merupakan reaksi antara satu atom dengan satu atom lainnya. **Orde reaksi sama dengan koefisien stoikhiometri**. Misal:

aA + bB Produk

 maka persamaan kinetika reaksinya:



Persamaan didasarkan pada anggapan bahwa pengendali proses dan mekanisme reaksi adalah tumbukan antara molekul A dan B.

 Orde reaksi persamaan tersebut, adalah orde a terhadap A dan b terhadap B.

Orde keseluruhan: jumlah koefisien reaksi semua reaktan yang terlibat di dalam reaksi (sama dengan a+b=n)

1. **Reaksi non-elementer** adalah reaksi bila tidak ada hubungan antara orde reaksi dan koefisien stoikhiometri, misal:

H2 + Br2 2HBr

 Persamaan laju reaksi:



**Konstante Laju Reaksi, k**

 Konstante laju reaksi, k tergantung pada suhu, pelarut dan konsentrasi katalis dalam reaksi tetapi tidak dipengaruhi konsentrasi pereaksi dan hasil reaksi. Satuan k bervariasi, tergantung pada orde total dari reaksi. Jika reaksi untuk sistem homogen dituliskan:

 

Dengan a + b + c + ...... = n

Satuan k bervariasi, tergantung pada orde total dari reaksi, n. Jika persamaan laju reaksi di atas dituliskan secara sederhana;

 



 Misal: reaksi orde satu, maka satuan k=waktu-1

Bila persamaan laju dalam bentuk  maka satuan 

 Adakalanya laju reaksi dinyatakan sebagai fungsi tekanan P, maka:



satuan 

**Persamaan Pendekatan:**

Nilai k sebagai fungsi suhu T dapat didekati dengan:

1. **Teori Tumbukan**

Suatu reaksi kimia pada dasarnya merupakan penyusunan kembali ikatan antar atom dalam molekul yang bereaksi. Penyusunan ikatan diawali pemutusan ikatan kimia dan diakhiri dengan penyambungan kembali.

 Menurut teori tumbukan laju reaksi adalah hasil kali frekuensi tumbukan dan fraksi tumbukan yang mempunyai cukup energi unntuk bereaksi. Menurut percobaan teori ini hanya cocok untuk beberapa reaksi fase gas **bimolekuler.**

Ditinjau reaksi fase gas, bimolekuler:

 A + B C + D

 Secara matematis laju reaksi dapat dinyatakan:

 

 dengan:

 f = fraksi tumbukan

 z= jumlah tumbukan A dan B setiap saat, cm/dt

 Menurut teori kinetik gas, jumlah tumbukan

 

 

dengan: τAB= diameter effektif molekul A dan B, Ao = 
 T= suhu absulut
 R=tetapan gas = kB.No
 kB= tetapan Boltzman= 1,38.10-16 erg/K=1,38x10-23 J/mol.K
 NO= bilangan Avogadro= 6,023.1023, molekul/mol
 M= berat molekul
 E= energi aktivasi = energi minimum yang dibutuhkan agar
 tumbukan menghasilkan reaksi

Jadi persamaan laju reaksi:

 

dengan harga konstante laju reaksi,k :

 

dengan A=faktor frekuensi tumbukan= 

1. **Teori Pembentukan Zat Antara yang Aktif (Eyring)**

Eyring dalam memformulasikan laju reaksi dengan menggunakan beberapa hipotesa berikut:

* Reaksi berawal dari tumbukan antara molekul-molekul pereaksi
* Tumbukan tersebut terlebih dahulu menghasilkan molekul-molekul teraktifkan atau molekul transisi sebelum membentuk produk
* Walaupun secara keseluruhan reaksi bukan reversibel tetapi antara pereaksi dan molekul teraktifkan terjadi keseimbangan
* Pengedali reaksi adalah reaksi dekomposisi molekul teraktifkan menjadi hasil

Reaksi:

 A + B AB\* C

Menurut termodinamika, pada keadaan seimbang antara pereaksi dan kompleks aktif:



Sehingga: 

 

dengan h= konstante Planck= 6,62.10-27 erg.det/menit
 perubahan tenaga bebas
 perubahan entropi kompleks yang teraktifkan
  perubahan entalpi kompleks yang teraktifkan
 =  → fase gas
 =  → fase cair

1. **Persamaan Arrhenius (1889)**

Bila kisaran suhu tidak terlalu besar, pengaruh suhu terhadap tetapan laju reaksi dapat dinyatakan dengan persamaan empirik yang dinyatakan oleh Arrhenius.

****

Dengan A= faktor frekuensi tumbukan

 E= tenaga aktivasi

 R= tetapan gas umum

 T= suhu absolut

 Persamaan dapat dinyatakan dalam bentuk: , sehingga bisa digambarkan dalam grafik hubungan ln k dan 1/T akan diperoleh garis lurus dengan tangen arah –E/R.

 



SOAL:

1. Faktor frekuensi pada dissosiasi dimer siklopentadien dalam fase gas adalah 1,3x1013 det-1 dengan tenaga aktivasi 35.000 kal/gmol. Hitung:

a. Entropi aktivasi

b. Konstante laju reaksi pada suhu 100oC

c. Laju reaksi pada suhu 100oC dan tekanan 2 atm

**Penyelesaian:**

1. D → 2M maka ∆δ= 2-1=1

**=**



**=**





b.Konstante laju reaksi pada suhu 100oC

****

c. Laju reaksi pada suhu 100oC dan tekanan 2 atm

Dari satuan nilai k,maka laju reaksi mengikuti orde 1, sehingga persamaan laju reaksi didekati dengan r=k.CD.

Gas dianggap mengikuti hukum gas ideal→ PV=ntRT sehingga:



1. Hasil percobaan di laboratorium diketahui konstante laju reaksi untuk reaksi fase gas C2H4 + H2 → C2H6 sebagai berikut:

Pada T=500 K ; k= 6,98 x 10-9 L/(gmol.det)

 T=600 K ; k= 4,16 x 10-6 L/(gmol.det)

1. Tenaga aktivasi dan faktor frekwensi





1. Perubahan entalpi dan entropi pada waktu pembentukan komplek aktif pada suhu 600 K
2. Peruraian nittrogen oksid mengikuti reaksi tingkat dua. Data hubungan antara konstante laju reaksi dengan suhu sbb:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T,K | 592 | 603 | 627 | 651,5 | 656 |
| k, cc/(gmol.s) | 522 | 755 | 1700 | 4020 | 5030 |

Hitung: Tenaga aktivasi

**C. Hubungan Laju Reaksi dan Keseimbangan**

Tinjau reaksi reversibel elementer:

 k1

 A + B R + S

 k2

Laju pembentukan R = rR = k1 CA CB= -rALaju penghilangan R = - rR = k2 CR CS= rAKonstante keseimbangan = K

**Pada keadaan seimbang**:

laju reaksi kekanan = laju reaksi kekiri → rnetto= 0
Laju pembentukan = laju penghilangan
 k1 CA CB = k2 CR CS

 

Menurut termodinamika: 

Sehingga pada keadaan seimbang:




Dari termodinamika:



**D. Kinetika Beberapa Reaksi Homogen → Hukum pangkat**

Reaksi kimia dapat dibagi menjadi 2 katagori:

1. Reaksi-reaksi sederhana yaitu reaksi yang hanya mempunyai satu jalur reaksi. Misalnya:

aA pP (reaksi *irreversible)*

 aA pP (reaksi *reversible*)

 **Reaksi *irreversible***

1. Orde nol. Laju reaksi tidak dipengaruhi oleh konsentrasi reaktan.



Reaksi ini biasanya terjadi pada kisaran konsentrasi tertentu saja yaitu pada kisaran konsentrasi yang relatif tinggi.

1. Orde satu. Laju reaksi sebanding dengan konsentrasi pangkat satu



Contoh reaksi berorder 1:

* Dekomposisi N2O5: N2O5 → 2 NO2 + ½ O2



* 4 PH3 → P4 + 6H2



1. Orde dua. Persamaan reaksi orde dua pada umumnya mempunyai bentuk:

2A Produk ; 

A + B Produk ; 

Contoh reaksi berorder 2:

* Dekomposisi asetaldehid

CH3CHO → CH4 + CO

* Penyabunan ester dengan alkali:

CH3COOC2H5 + NaOH→ CH3COONa + C2H5OH

1. Orde n (n>2). Reaksi dengan orde > 2 umumnya jarang ditemui



 dengan a+b+c+...=n (orde total)

**Reaksi *reversible***

1. **Orde satu**. Persamaan reaksi:

 k1

 A B

 k2

dengan k1: konstante laju reaksi A menjadi B
 k2: konstante laju reaksi B menjadi A

Persamaan laju reaksi: 

Contoh reaksi berorder 1:

k1

 NH4NCS ( NH2)2CS

 k2

b. Orde dua.
 Persamaan reaksi:

 k1

 A + B C + D

 k2

 Persamaan laju reaksi: 

 Contoh reaksi berorder 2:

Hidrolisis metil asetat:



1. **Reaksi komplex (*multiple reactions*).**
Yaitu reaksi yang mempunyai persamaan stoichiometri lebih dari satu, dikelompokan:
2. **Reaksi paralel.** Reaksi paralel terjadi bila pereaksi dapat menghasilkan 2 atau lebih produk, dapat searah atau bolak-balik atau reaktannya bereaksi melalui lebih dari 1 persamaan misal:

 k1 B + C aA  k1  bB + cC

A atau a’A k2 dD + eE

 k2 D + E

Kalau orde reaksi masing-masing reaksi adalah orde satu, maka:

 ; 

  ; 

Untuk reaksi elementer, dengan a=a’=b=c=d=1, maka persamaan pembentukan B dan D:

 ; 

 Laju A yang bereaksi:

 

 Perbandingan laju pembentukan B dan D:



 Contoh reaksi paralel:



1. Reaksi seri /konsekutif

Bila produk yang dihasilkan akan bereaksi lagi membentuk produk lain. Contoh reaksi konsekutif orde 1:

 k1  k2

 A B C

Laju A yang bereaksi: 

Laju B yang terbentuk: 

Laju C yang terbentuk: 

Contoh reaksi seri:

1. Reaksi seri-paralel

Beberapa jenis reaksi komplex biasanya merupakan kombinasi reaksi seri-paralel. Contoh:

 k1

 A + B C

 k2

 C + B D

 Ditinjau terhadap reaktan A → reaksi seri:

 +B +B

 A C D

Ditinjau terhadap reaktan B→ reaksi paralel:

 +A

 B C

 +C

 B D

 Persamaan laju reaksi:

 

 

 

 

**Contoh reaksi:**

* Hidrolisa ester asam hidroksi dalam suasana asam:

CH2OHCH2COOC2H5 + H2O → CH2OHCH2COOH +C2H5OH

 CH2CH2CO +H2O

 O

* Klorinasi hidrokarbon:

 Cl2 Cl2  Cl2

C6H6 C6H5Cl C6H4Cl2 ....... C6Cl6

 + HCl + HCl + HCl