

DAFTAR ISI

Pendahuluan	2
Teori Kompleks Teraktivasi	8
Anggapan Dasar dalam Teori Kompleks Teraktivasi.....	8
Diagram Energi Permukaan.....	10
Hubungan antara Fungsi Partisi dan Tetapan Kesetimbangan	10
Penentuan Tetapan Laju Reaksi Absolut.....	12
Aspek Termodinamika Teori Keadaan Transisi	14
Penutup	16
Daftar Pustaka	16

TEORI - TEORI REAKSI KIMIA

Dr. Endang Widjajanti Laksono

Pendahuluan

Ada dua macam pendekatan yang dikenal untuk mengembangkan konsep- konsep dalam Kinetika Kimia, yaitu pendekatan empiris dan pendekatan teoritis. Pada pendekatan teoritis dikembangkan menggunakan model- model hipotetis dari perilaku kinetik partikel- partikel reaktan dalam interaksi dan gerakannya dengan partikel lain, dengan demikian secara teoritis akan didapat besaran kinetik. Menggunakan pendekatan teoritis tidak hanya dapat diramalkan besarnya laju reaksi, namun juga untuk menjelaskan alasan mengapa suatu reaksi mempunyai laju lebih cepat dari yang lain. Pendekatan teoritis yang akan dibahas adalah Teori Tumbukan dan Teori Kompleks Teraktivasi.

Teori Tumbukan

Laju reaksi bertambah dengan naiknya temperatur. Ketergantungan laju reaksi terhadap temperatur secara implisit tergambar melalui ketergantungan tetapan laju (k) terhadap temperatur (T). Hubungan antara k dan T dinyatakan melalui persamaan Arrhenius. Pengamatan empiris menemukan banyak reaksi mempunyai tetapan laju yang mentaati *persamaan Arrhenius*.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots (1)$$

k adalah tetapan laju, A adalah *faktor praeksponensial* atau faktor frekuensi yang berdimensi sama dengan k , R tetapan gas ideal dan T adalah temperatur dalam kelvin. Harga $e^{-E_a/RT}$ dikenal sebagai ungkapan Boltzmann yang mengekspresikan fraksi partikel yang memiliki energi cukup (E_a) untuk melangsungkan reaksi. Besarnya energi minimal yang dibutuhkan sistem untuk bereaksi disebut dengan *Energi Pengaktifan* (E_a). A dan E_a disebut juga sebagai parameter Arrhenius. Beberapa contoh parameter Arrhenius dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Parameter Arrhenius

1) Reaksi Orde pertama	A (s^{-1})	E_a (kJ/Mol)
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3,98 \cdot 10^{13}$	160
$2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$	$4,94 \cdot 10^{13}$	103,4
2) Reaksi Orde kedua	A ($M^{-1}s^{-1}$)	E_a (kJ/Mol)
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$8 \cdot 10^{10}$	42
$NaC_2H_5O + CH_3I$ dalam etanol	$2,42 \cdot 10^{11}$	81,6

Secara empirik harga A dan E_a suatu reaksi dapat ditentukan dari data k pada berbagai temperatur. Kurva persamaan (1) merupakan grafik ekponensial, namun dengan mengkonversikannya dengan logaritma alam, sehingga persamaan menjadi $\ln k = \ln A$

– E_a/RT , dengan mengalurkan hubungan antara $\ln k$ dengan $1/T$ maka didapat grafik berupa garis lurus. Harga E_a ditentukan dari slope atau kemiringan garis dan harga A merupakan intersep grafik yaitu perpotongan antara sumbu y (ordinat) dengan grafik.

Contoh

Reaksi penguraian $A \rightarrow$ hasil diamati sebagai fungsi suhu berikut:

T (K)	200	225	250	275	300
k	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$	$8,46 \cdot 10^{-1}$

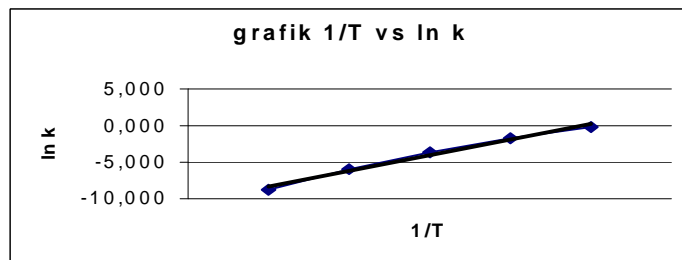
Bila ketergantungan k pada T dinyatakan sebagai $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, hitung besarnya energi aktivasi dan tetapan Arrhenius menggunakan data tersebut!

Solusi

Ketergantungan k pada T diungkapkan sebagai : $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

$\ln k = \ln A - E_a/RT$

T (K)	200	225	250	275	300
k	0,000153	0,00268	0,0266	0,175	0,846
1/T	0,005	0,00444	0,00400	0,00364	0,00333
$\ln k$	-8,785	-5,922	-3,627	-1,743	-0,167



$y = -2,1415 \cdot e3 x + 10,741$

Dari grafik didapat slope = $2,1415 \cdot 10^3$
 slope = E_a/R , maka $E_a = 2,1415 \cdot 10^3 \times 1,987$ kalori = 4255,16 kalori.

Persamaan (1) sering dinyatakan dalam bentuk lain yaitu persamaan (2)

$k \propto e^{-\Delta G^*/RT}$ atau $-RT \ln k \propto \Delta G^*$ (2)

ΔG^* disebut sebagai **fungsi Gibbs Pengaktifan**. Ketergantungan energi aktivasi pada temperatur dinyatakan sebagai persamaan (3)

$E_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right)_T$ (3)

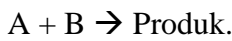
Secara teoritis harga faktor praeksponensial dan energi aktivasi juga dapat ditentukan, yaitu melalui pendekatan **teori tumbukan** dan **teori kompleks teraktivasi** (sering disebut dengan teori keadaan transisi atau teori laju reaksi absolut). Teori tumbukan dikembangkan berdasarkan teori kinetik gas, sedangkan teori kompleks teraktivasi merupakan modifikasi teori tumbukan yang dikembangkan berdasarkan mekanika statistik.

Asumsi dasar yang harus kita ambil dalam membahas teori laju reaksi adalah bahwa partikel pereaksi harus bertemu (berinteraksi) reaksi hanya akan terjadi jika pereaksi itu mempunyai energi minimum tertentu . Energi minimum tertentu sering disebut dengan **energi penghalang**. Jika partikel pereaksi yang bertumbukan tidak memiliki energi melebihi energi penghalang, maka setelah bertumbukan partikel akan

terpisah kembali. Tumbukan yang menghasilkan reaksi sering dikatakan sebagai tumbukan reaktif. Karena ada tumbukan, maka minimal harus ada 2 partikel. Dalam kegiatan belajar ini pembahasan dibatasi hanya pada sistem reaksi elementer, yaitu reaksi yang hanya melibatkan 2 partikel pereaksi saja

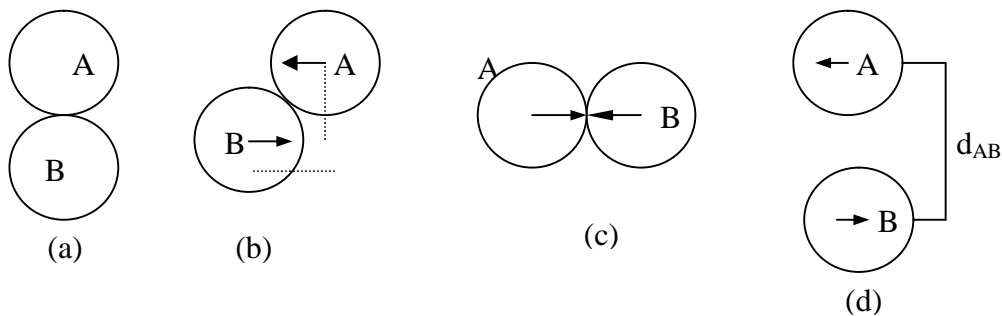
Secara prinsip laju reaksi akan sebanding dengan dengan jumlah tumbukan reaktif antara partikel- partikel pereaksi per satuan waktu per satuan volume. Menggunakan prinsip ini faktor praekponensial dapat didekati melalui perhitungan **frekuensi tumbukan**, yakni jumlah tumbukan persatuan waktu persatuan volume dalam suatu sistem reaksi.

Frekuensi tumbukan dalam reaksi bimolekuler didasarkan asumsi bahwa partikel- partikel pereaksi berbentuk bola pejal dan sistem reaksi sedemikian encer, sehingga yang diperhitungkan hanya tumbukan yang melibatkan 2 partikel. Untuk menghitung tumbukan maka diperlukan model tumbukan sederhana dari suatu reaksi sederhana



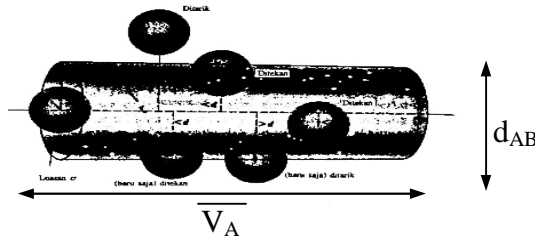
Molekul A mempunyai massa m_A dan molekul B bermassa m_B . Molekul tersebut mempunyai diameter d_A yang bergerak dengan kecepatan rata- rata v_A dan molekul B berdiameter d_B mula- mula dalam keadaan diam, $v_B = 0$. Jumlah molekul A dan B persatuan volume masing- masing adalah N_A dan N_B .

Syarat terjadinya tumbukan antara A dan B adalah bila kedua pusat molekul dipisahkan oleh jarak (r) sebesar d_{AB} , dimana d_{AB} berharga $\frac{1}{2} d_A$ dan $\frac{1}{2} d_B$ seperti pada gambar 1(a). Kemungkinan posisi lain ditunjukkan oleh gambar 1 (b) dan (c)



Gambar.1 (a) posisi minimal tumbukan, (b) salah satu posisi dalam tumbukan (c) posisi tumbukan paling sempurna (d) posisi tumbukan yang tidak menghasilkan reaksi

Adanya syarat terjadinya tumbukan, maka pada tiap molekul A seolah- olah terkait suatu daerah tumbukan, yaitu suatu daerah berbentuk lingkaran berjari- jari d_{AB} yang berpusat di pusat molekul A tersebut . Daerah ini memperlihatkan kebolehjadian mendapatkan tumbukan sempurna yang mempunyai luas πd_{AB}^2 . Luas ini disebut dengan penampang lintang tumbukan yang diberi simbol σ . Jika molekul tersebut berjalan dengan kecepatan rata-rata \bar{v}_A selama t , ternyata frekuensi molekul bertumbukan berada didaerah pipa yang bervolume $\sigma \cdot \bar{v}_A$ sehingga **frekuensi tumbukan** adalah $\sigma \cdot \bar{v}_A \cdot \Delta t$, seperti pada gambar 2 .



Gambar 2. Elemen Volume Tumbukan

Sehingga jumlah tumbukan antara 1 molekul A dengan 1 molekul B yang diam dalam waktu satu detik dapat dinyatakan sebagai Z_A yang harganya sama dengan jumlah molekul B yang berada dalam volume $\sigma \cdot \overline{V}_A$, karena jumlah molekul B adalah N_B , maka **rapatan tumbukan** Z_A persatuan volume (V) adalah

$$Z_A = \sigma \cdot \overline{V}_A \cdot N_B / V \dots \dots \dots (4)$$

Kenyataannya molekul B tidak diam, tetapi bergerak sehingga kita harus memperhitungkan kecepatan relatif rata-rata \overline{V}_{AB} yaitu

$$\overline{V}_{AB} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \dots \dots \dots (5)$$

μ = massa tereduksi, dan k adalah tetapan Boltzman yaitu = $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ sehingga jumlah tumbukan antara molekul A dan B persatuan volume akan menjadi

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A N_B V^{-2} \dots \dots \dots (6)$$

atau

$$Z_{AB} = d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} N_A N_B V^{-2}$$

seandainya B adalah molekul yang sama dengan A atau $A=B$, maka Z_{AB} akan berubah menjadi Z_{AA} yaitu jumlah tumbukan antara molekul- molekul A persatuan volume yang mempunyai nilai :

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} d_{AA}^2 \left(\frac{8\pi kT}{1/2 m_A} \right)^{1/2} N_A^2 V^{-2} \dots \dots \dots (7a)$$

faktor $\frac{1}{2}$ dimasukkan ke dalam ungkapan (7) untuk menghindari pengulangan dalam penghitungan jumlah tumbukan ;

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sqrt{2} d_{AA}^2 \left(\frac{8\pi kT}{m_A} \right)^{1/2} N_A^2 V^{-2} \dots \dots \dots (7b)$$

massa tereduksi akan berubah juga menjadi $\frac{1}{2} m_A$. pada ungkapan 7b N_A adalah jumlah molekul, jika dihubungkan konsentrasi molar A, yaitu jumlah molekul persatuan

volume, maka $N_A V^{-1} = [A]$. N_a ; N_a adalah bilangan Avogadro maka ungkapan 7b menjadi 7c berikut :

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sqrt{2} d_{AA}^2 \left(\frac{8\pi kT}{m_A} \right)^{1/2} N_a^2 [A] \dots \dots \dots (7c)$$

Latihan Soal

Hitung frekuensi tumbukan atom nitrogen per detik pada temperatur kamar (27 °C), dengan diameter tumbukan atom nitrogen adalah 280 pm, dan kecepatan rata-rata adalah 351 ms⁻¹ !

Solusi

Frekuensi tumbukan = $\sigma \cdot \bar{v}_A = \pi \cdot (280 \cdot 10^{-9})^2 m^2 \cdot 351 ms^{-1} = 8,6 \cdot 10^{-11} m^3 s^{-1}$

Untuk reaksi bimolekuler sederhana $A+B \rightarrow P$ dengan $r = k [A][B]$ menurut teori tumbukan laju perubahan jumlah molekul A per satuan volume per satuan waktu merupakan hasil kali rapatan tumbukan dengan peluang terjadinya tumbukan yang cukup berenergi.

$$\frac{dN_A}{dt} = -Z_{AB} \times f \dots \dots \dots (8)$$

f merupakan fraksi tumbukan yang terjadi dengan energi kinetik sepanjang garis pendekatan atom, melebihi suatu nilai ambang E_a . Fraksi ini disebut dengan distribusi Boltzman yang dinyatakan sebagai :

$$f = e^{-E_a/RT} \dots \dots \dots (9)$$

Laju perubahan jumlah partikel A persatuan volume sama dengan hasil kali rapatan tumbukan dengan fraksi f. Laju perubahan konsentrasi molar A adalah laju tersebut dibagi dengan konstanta Avogadro N_a . Jadi

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{-Z_{AB}}{N_a} e^{-E_a/RT} \dots \dots \dots (10)$$

Dari persamaan 5.10 dan persamaan 5.7c, didapat ungkapan

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{-E_a/RT} N_a [A][B] \dots \dots \dots (11)$$

dengan demikian maka $k = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_a e^{-E_a/RT} \dots \dots \dots (12)$

bentuk ungkapan 12 serupa dengan bentuk persamaan Arrhenius $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, maka faktor praeksponensial (A) dalam teori tumbukan identik dengan

$$A = \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_a \dots \dots \dots (13)$$

ini berarti faktor praeksponensial dapat diidentikan dengan jumlah tumbukan (Z) . Faktor A dan Z dengan mudah dapat dihitung bila data diameter tumbukan, massa partikel pereaksi diketahui. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa Z berkisar antara $4 \cdot 10^{13}$ sampai dengan $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ detik}^{-1}$ bergantung pada diameter partikel pereaksi, tabel 2 berikut memperlihatkan beberapa contoh hasil perhitungan harga k dan hasil eksperimen

Tabel 2 Parameter Arhenius untuk reaksi fasa gas

Reaksi	A ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) perhitungan	A ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) eksperimen	P (Pa)
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}$	$9,4 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^{10}$	0,16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \cdot 10^7$	$7,3 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	$1 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{11}$	4,8

Angka ini sesuai untuk reaksi gas dengan molekul sederhana ataupun reaksi dalam larutan yang melibatkan molekul sederhana. Namun untuk sejumlah reaksi terutama untuk yang kompleks perhitungan k tidak sesuai dengan k yang diperoleh secara eksperimen. Sebagai contoh reaksi yang melibatkan radikal- radikal bebas berlangsung dengan kecepatan yang lebih lambat daripada yang diharapkan (perkiraan dengan teori tumbukan). Kenyataan ini memperlihatkan bahwa jumlah tumbukan efektif lebih rendah dari yang diperkirakan oleh teori tumbukan. Satu faktor penting yang belum diperhatikan pada penurunan ungkapan jumlah tumbukan adalah faktor orientasi, yakni posisi molekul dalam bertumbukan agar dapat diperoleh tumbukan efektif. Dalam teori tumbukan yang kita bahas ini setiap molekul dianggap berbentuk bola, sehingga faktor orientasi diabaikan. Untuk molekul sederhana pengabaian ini tidak memberikan dampak pada penghitungan jumlah tumbukan efektif. Namun untuk molekul- molekul yang lebih kompleks pengandaian bahwa molekul mempunyai simetri bola kurang tepat, sehingga penghitungan jumlah tumbukan efektif menjadi tidak tepat.

Adanya penyimpangan terhadap nilai k yang dihitung secara teoritis dengan teori tumbukan (k_t) dan tetapan laju reaksi k yang diperoleh secara eksperimen (k_e) dapat dituliskan sebagai hubungan (14)

$$k_e = P \cdot k_t$$

$$= P \cdot Z \cdot e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(14)$$

P disebut sebagai faktor probabilitas atau faktor sterik yang berupa bilangan cacah ≤ 1 .

Harga P untuk beragam reaksi elementer dapat diperkirakan dengan teori keadaan transisi yang akan dibahas dalam kegiatan belajar 2. Harga P juga dapat diperkirakan dengan cara membandingkan penampang lintang tumbukan yang diperoleh secara empiris (σ_{obs}) dan harga penampang lintang tumbukan yang dihitung berdasarkan teori tumbukan (σ_t).

$$P = \frac{\sigma_{obs}}{\sigma_t} \dots\dots\dots(15)$$

Contoh soal

Hitung faktor praeksponensial untuk reaksi $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ pada 628 K, jika massa gas $\text{H}_2 = 2,016 \text{ gmol}^{-1}$; massa gas $\text{C}_2\text{H}_4 = 28,05 \text{ gmol}^{-1}$ dan luas penampang H_2 adalah $0,27 \text{ nm}^2$ dan $\text{C}_2\text{H}_4 = 0,046 \text{ nm}^2$.

Solusi

Massa tereduksi $\mu = \{(2,016 \times 28,05) / (2,016 + 28,05)\} \times 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 3,12 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

$$\left[\frac{8kT}{\pi\mu} \right]^{1/2} = \{8 \times (1,31 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (628 \text{ K}) / \pi \times 3,12 \cdot 10^{-27} \text{ kg}\}^{1/2} = 2,661 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$$

$$A = \frac{1}{2} (0,27 + 0,046) \cdot 10^{-18} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 2,661 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$A = 7,37 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Teori Kompleks Teraktivasi

Teori tumbukan yang telah dibahas dalam kegiatan belajar terdahulu dapat digunakan untuk menghitung tetapan laju reaksi secara teoritis, namun teori ini mempunyai kelemahan terutama untuk molekul yang kompleks, karena hasil perhitungan teoritis menyimpang dari hasil pengamatan. Oleh sebab itu dikembangkan teori baru yaitu teori kompleks teraktivasi untuk memodifikasi kekurangan teori tumbukan tersebut. Dalam kegiatan belajar ini akan dibahas asumsi-asumsi yang digunakan dalam teori kompleks teraktivasi, diagram energi permukaan, landasan mekanika statistik, penentuan laju reaksi absolut, serta formulasi termodinamika bagi tetapan laju.

Anggapan Dasar dalam Teori Kompleks Teraktivasi

Suatu teori dapat digunakan pada suatu sistem, bila sistem tersebut memenuhi anggapan dasar yang diambil pada waktu teori tersebut dirumuskan. Anggapan yang paling mendasar dari teori ini adalah bahwa dalam suatu reaksi sebelum pereaksi berubah menjadi produk pereaksi akan melalui tahap suatu keadaan transisi dimana keadaan transisi ini bukan merupakan hasil antara. Keadaan transisi ini dicapai setelah pereaksi memiliki sejumlah energi tertentu yang disebut sebagai energi aktivasi. Pada keadaan transisi, pereaksi akan berada sebagai kompleks teraktivasi, yang kemudian akan berubah menjadi produk. Perubahan pereaksi menjadi produk hanya tergantung pada dapat tidaknya pereaksi mencapai keadaan transisi. Jadi dapat dikatakan bahwa keadaan transisi tergantung pada keberhasilan pereaksi melampaui energi penghalang reaksi yang besarnya sama dengan besar energi aktivasi.

Asumsi berikutnya yang berlaku dalam Teori Kompleks Teraktivasi adalah terjadinya kesetimbangan antara pereaksi dengan kompleks teraktivasi. Secara skematis kedua asumsi ini dapat dituliskan seperti reaksi 16.

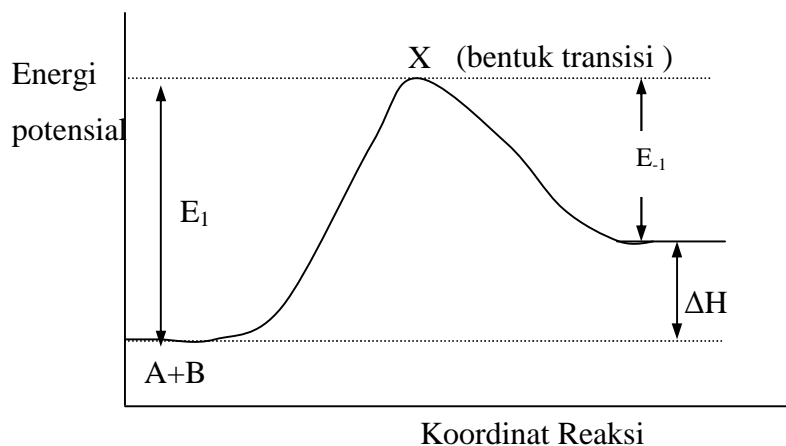


X adalah kompleks teraktivasi. Secara matematis dapat dituliskan sebagai

$$K = \frac{[\text{X}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad \text{atau} \quad K = N_X / N_A \cdot N_B \quad (17)$$

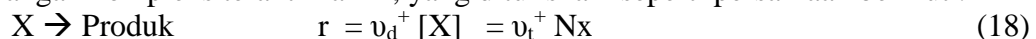
N_x adalah konsentrasi kompleks teraktivasi, N_A dan N_B adalah konsentrasi pereaksi

Secara skematis perubahan energi potensial suatu reaksi hingga menjadi produk dapat digambarkan seperti gambar 3. Sumbu horisontal mempresentasikan jalannya peristiwa tumbukan bimolekul dalam reaksi fase gas, yang disebut sebagai koordinat reaksi. Pada awalnya hanya terdapat pereaksi A dan B, saat dimulai A dan B saling mendekat dan akhirnya bersentuhan, maka energi potensial naik sampai maksimum, kumpulan atom yang berada pada daerah maksimum (X) disebut sebagai kompleks teraktifkan. Kemudian energi potensial akan menurun pada saat atom tersusun ulang, yaitu membentuk produk. Pada saat pereaksi A dan B dalam keadaan yang sangat dekat disebut sebagai keadaan transisi. Energi pengaktifan E_1 merupakan energi perubahan $A+B \rightarrow$ produk, sedangkan E_{-1} merupakan energi pengaktifan untuk reaksi sebaliknya. Selisih energi antara E_1 dan E_{-1} merupakan entalpi reaksi antara A dan B menjadi produk.



Gambar 3. Diagram profil Energi Reaksi $A+B \rightleftharpoons X \rightarrow$ Produk

Anggapan dasar lain yang diambil yaitu laju pembentukan sebanding dengan pengurangan kompleks teraktifkan X, yang dituliskan seperti persamaan berikut :



v_t^+ adalah kebolehjadian kompleks tersebut untuk menghasilkan reaksi atau dapat dinyatakan sebagai frekuensi gerak normal (vibrasi) molekul X yang menghasilkan reaksi yaitu menjadi produk. Sedangkan N_x adalah konsentrasi kompleks teraktivasi. Bila konsentrasi kompleks teraktifkan sebanding dengan konsentrasi pereaksi maka

$$[X] = K^+ [A][B]$$

K^+ adalah tetapan kesebandingan (dimensinya = 1/ konsentrasi), dengan demikian maka :

$$r = k_2 [A][B] \quad \text{dengan} \quad k_2 = v_t^+ K^+ \quad (19)$$

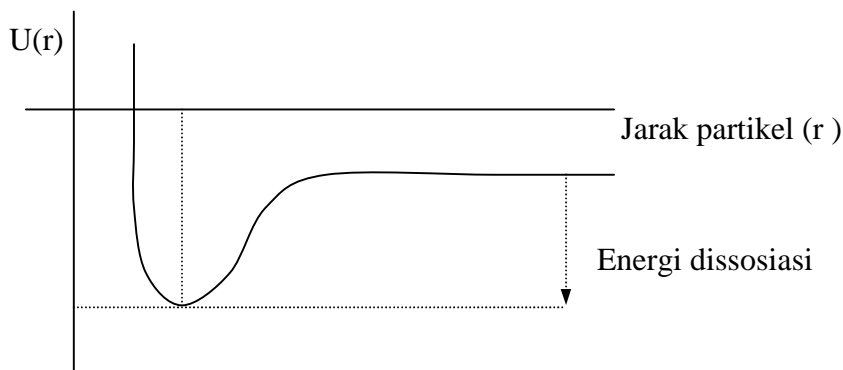
Harga k_2 dapat dihitung dengan menghitung fungsi partisi kompleks dengan asumsi bahwa dengan vibrasi X, kompleks akan melewati keadaan transisi, yang dinyatakan sebagai persamaan Eyring :

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \times \overline{K} \quad (20)$$

K adalah fungsi partisi A, B dan X ; k merupakan tetapan gas boltzman, T adalah temperatur dalam kelvin sedangkan h adalah tetapan planck dan $\kappa =$ koefisien transisi yang dalam banyak kasus κ mendekati 1.

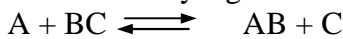
Diagram Energi Permukaan

Metode yang paling tepat untuk mempelajari keadaan transisi pereaksi adalah menggunakan diagram Energi Permukaan . Dalam diagram ini energi potensial dialurkan sebagai fungsi jarak antar partikel – partikel reaktan, mulai dari awal sampai akhir reaksi. Reaksi antar 2 atom bimolekuler hanya mempunyai 1 jarak yang menentukan energi potensial sistem, yaitu jarak antara kedua inti atom, sehingga diagram energi permukaannya berupa diagram 2 dimensi dengan absis jarak antar atom dan ordinatnya berupa energi potensial ($U(r)$) (gambar 4)

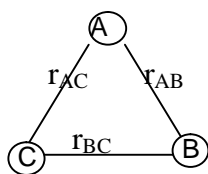


Gambar 4. Hubungan antara jarak dan energi potensial untuk 2 partikel

Untuk reaksi yang melibatkan 3 atom, misalnya reaksi berikut :



maka ada 3 parameter jarak dan dapat digambarkan seperti gambar 5



Energi potensial merupakan fungsi jarak :

$$U(r_{AB}, r_{BC}, r_{AC}) \text{ atau}$$

$$U(r_{AB}, r_{BC}, \text{sudut } ABC)$$

Gambar 5. Kemungkinan posisi 3 atom dengan energi minimal untuk dapat bereaksi

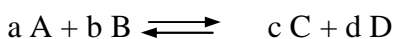
Ini berarti dibutuhkan diagram 4 dimensi, namun bila kompleks yang terbentuk pada keadaan transisi dianggap berupa kompleks linear seperti reaksi berikut



maka parameter sistem direduksi menjadi hanya jarak AB dan BC, dan X adalah bentuk peralihan pereaksi menjadi produk.

Hubungan antara Fungsi Partisi dan Tetapan Kesetimbangan

Menggunakan dasar mekanika statistik, maka tetapan kesetimbangan bagi reaksi



adalah :

$$K_C = \frac{F_C^c F_D^d}{F_A^a F_B^b} e^{-E_0/RT} \quad (21)$$

bila konsentrasi masing- masing spesies dinyatakan sebagai jumlah molekul per mL. Simbol F melambangkan fungsi partisi per satuan volume, dan E₀ adalah perubahan energi yang terjadi bila a mol A bereaksi dengan b mol B membentuk c mol C dan d mol D pada 0 K dengan semua spesies berada pada keadaan standar.

Pada temperatur yang tidak terlampau tinggi, jenis energi kinetik yang dapat dimiliki oleh molekul adalah energi translasi, vibrasi dan rotasi. Tiap jenis energi memiliki tingkatan tertentu, pada suhu rendah molekul akan terdistribusi di tingkat energi rendah. Maka kebolehjadian molekul dengan energi (P_i) adalah

$$P_i = \alpha e^{-\epsilon_i/k_B T} \dots\dots\dots(22)$$

Pada T tertentu, makin tinggi ε_i maka makin kecil kebolehjadian menemukan molekul di tingkat tersebut. Faktor kesebandingan pada (23) dapat dicari dengan jalan menjumlahkan kebolehjadian : Σ P_i = 1

$$\alpha \sum e^{\epsilon_i/k_B T} = 1$$

$$\alpha = 1 / \sum e^{\epsilon_i/k_B T}$$

$$\text{jadi } P_i = \frac{e^{-\epsilon_i/k_B T}}{\sum e^{\epsilon_i/k_B T}} \quad (23)$$

ungkapan Σ e^{ε_i /k_B T} menyatakan jumlah molekul yang menempati semua tingkatan energi yang ada dan disebut fungsi partisi.

Fungsi partisi F merupakan hasil kali fungsi partisi ketiga jenis gerak, dimana ketiga jenis gerak yaitu gerak translasi, gerak rotasi dan vibrasi masing- masing tidak tergantung satu sama lain.

$$F = f_t \times f_r \times f_v \quad (24)$$

f_t adalah fungsi partisi translasi, f_r fungsi rotasi dan f_v adalah fungsi vibrasi.

Fungsi partisi persatuan volume (1 cm³) bagi gerak translasi suatu molekul bermassa m untuk tiap satu derajat kebebasan translasi adalah

$$f_t = \frac{(2\pi mk_B T)^{1/2}}{h} \quad (25)$$

orde fungsi partisi berkisar antara 10²⁴ hingga 10²⁵

Sedangkan untuk gerak rotasi fungsi partisi molekul linier yang berorde antara 10 hingga 10² untuk tiap derajat kebebasan dinyatakan sebagai

$$f_r = \frac{(8\pi^2 I k_B T)^{1/2}}{h} \quad (26)$$

I adalah momen enersia. Bagi molekul homonuklir fungsi masih harus dibagi 2, sedangkan untuk molekul non linier, fungsi rotasi (f_r) tiap satu derajat kebebasan adalah

$$f'_r = \frac{2\pi^2 I^3 (8\pi^3 ABC)^{1/6} (k_B T)^{1/2}}{h} \quad (27)$$

A,B,C adalah momen enersia pada ketiga sumbu rotasi, dan ordenya antara 10^2 - 10^3

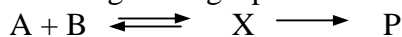
Sedangkan fungsi vibrasi yang berorde antara 1 hingga 10 untuk tiap derajat kebebasan diungkapkan sebagai

$$f_v = \frac{1}{1 - e^{-hv/k_B T}} \quad (28)$$

Jumlah total derajat kebebasan suatu molekul adalah $3N$, dengan N adalah jumlah atom penyusun molekul tersebut. Tiga diantara $3N$ merupakan derajat kebebasan translasi. Jadi untuk molekul monoatomik hanya memiliki derajat kebebasan translasi. Sedangkan untuk molekul poliatomik linier selain memiliki 3 derajat kebebasan translasi, juga mempunyai 2 derajat kebebasan rotasi, dan sisanya $3N - 5$ derajat kebebasan adalah untuk gerak vibrasi, maka untuk 3 atom linier ada 3 fungsi partisi translasi, ada 2 fungsi partisi rotasi linear dan 4 fungsi partisi vibrasi. Untuk molekul nonlinier terdiri atas 3 derajat kebebasan translasi, 3 derajat kebebasan rotasi dan sisanya $3N - 6$ derajat kebebasan vibrasi, untuk 3 atom non linear ada 3 fungsi partisi translasi, 2 fungsi partisi rotasi dan 3 fungsi partisi vibrasi.

Penentuan Tetapan Laju Reaksi Absolut

Menggunakan teori kompleks teraktivasi dapat ditentukan tetapan laju reaksi yang disebut sebagai **laju reaksi absolut**. Tetapan laju reaksi ini dalam perhitungannya melibatkan fungsi- fungsi partisi molekul



A dan B adalah pereaksi, X merupakan kompleks teraktivasi dan P adalah produk. Setelah terbentuk X, ada dua kemungkinan yang dapat terjadi yaitu berubah menjadi produk P atau kembali menjadi pereaksi A dan B. Jika kecepatan penguraian kembali kompleks teraktivasi menjadi pereaksi lebih cepat daripada peruraian X menjadi produk dan menggunakan pendekatan kesetimbangan maka akan didapat ungkapan laju reaksi akan sebanding dengan konsentrasi X

$$r = v_1 [X] \quad (29)$$

v_1 adalah frekuensi vibrasi yang dibutuhkan oleh X untuk bertransformasi menjadi produk. Besarnya harga frekuensi vibrasi sama dengan $k_B \cdot T / \hbar$, sehingga harga laju reaksi menjadi

$$r = k_B \cdot T / h [X] \quad (30)$$

Menggunakan anggapan kesetimbangan, harga $K = [X] / [A] [B]$, sehingga persamaan (30) dapat dituliskan sebagai

$$r = (k_B \cdot T / h) K \cdot [A] [B]$$

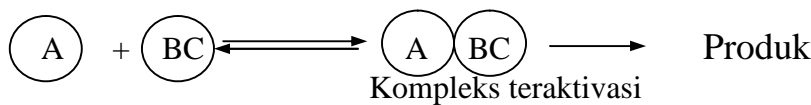
harga tetapan kesetimbangan K dapat dinyatakan seperti bentuk persamaan (31) sedangkan laju reaksi dinyatakan juga sebagai $r = k [A][B]$ sehingga $k = (k_B \cdot T / h) K$ dapat diungkapkan juga dalam bentuk

$$k = \frac{k_B \cdot T \cdot F_x}{h \cdot F_A \cdot F_B} e^{-E_0/RT} \quad (31)$$

F_x merupakan fungsi X tanpa vibrasi khusus. Harga k tersebut dapat ditentukan bila fungsi- fungsi partisi X, A, B dan E_0 diketahui. Namun untuk menentukan harga F_x diperlukan gambaran tentang bagaimana kompleks teraktivasi terbentuk.

Secara tidak langsung, harga k juga dapat dihitung melalui perhitungan faktor sterik (P), yaitu dengan cara membandingkan fungsi- fungsi partisi yang terlibat. Untuk itu diperlukan suatu pengandaian tertentu, yakni partikel- partikel pereaksi berbentuk bola, seperti asumsi yang digunakan pada teori tumbukan, namun untuk selanjutnya bentuk nyata dari partikel pereaksi ikut dipertimbangkan. Harga tetapan laju untuk asumsi partikel seperti bola dinyatakan sebagai k_C , dan harga k adalah tetapan laju reaksi setelah mempertimbangkan bentuk nyatanya.

Untuk reaksi antara 3 molekul A dan B yang bereaksi membentuk produk melalui reaksi



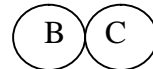
F_A , F_{BC} dan F_x masing- masing dapat diuraikan dan $F_A = F_{BC} = f_t^3$

$F_x = f_t^3 \cdot f_r^2$ (1 derajat kebebasan vibrasi digunakan vibrasi khusus), sehingga k_C yang diperoleh dengan asumsi tersebut adalah

$$k_C = \frac{k_B T f_t^3 \times f_r^2}{h (f_t^3)^2} e^{-E_0/RT} \quad (32)$$

$$k_C = \frac{k_B T \times f_r^2}{h f_t^3} e^{-E_0/RT} \quad (33)$$

kenyataannya molekul BC tidak bersimetri bola melainkan berbentuk



sehingga $F_A = f_t^3$ $F_{BC} = f_t^3 f_r^2 f_v^1$ dan $F_x = f_t^3 f_r^2 f_v^3$

dengan demikian maka k' (tetapan laju) dari model ini akan menjadi

$$k' = \frac{k_B T f_v^2}{h f_t^3} e^{-E_0/RT} \quad (34)$$

perbandingan antara k' dan k_C disebut sebagai faktor sterik P yang berharga $(f_v/f_r)^2$

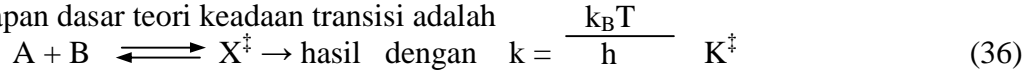
Kombinasi faktor eksponensial yang diturunkan dari teori tumbukan dengan faktor sterik yang diperoleh menggunakan teori kompleks teraktivasi, kita dapat memiliki perkiraan harga faktor eksponensial yang lebih cermat, mendekati harga eksperimen. Bentuk umum dari faktor eksponensial menjadi

$$k = a \cdot T^n \cdot e^{-E_0/RT} \quad (35)$$

untuk teori tumbukan $n = 1/2$ sedangkan untuk teori kompleks teraktivasi harga n untuk kompleks teraktivasi bergantung pada fungsi partisi yang terlibat. Kenyataan menunjukkan bahwa aluran kurva $\ln k$ terhadap $1/T$ merupakan garis lurus, ini disebabkan kebergantungan faktor eksponensial pada suhu jauh lebih dominan dibandingkan dengan faktor sterik.

Aspek Termodinamika Teori Keadaan Transisi

Teori Keadaan Transisi dapat juga ditinjau secara termodinamik demikian pula tetapan laju reaksi dapat diungkapkan dengan menggunakan fungsi termodinamika. Penggunaan fungsi termodinamika dalam mengungkapkan tetapan laju reaksi akan lebih sesuai dibandingkan menggunakan fungsi partisi, terutama untuk reaksi dalam bentuk larutan. Fungsi partisi spesies yang terlibat dalam larutan sangat sulit untuk dievaluasi. Anggapan dasar teori keadaan transisi adalah



K^\ddagger adalah tetapan kesetimbangan khusus, yaitu bila 1 fungsi partisi dikeluarkan (tidak diperhitungkan). Ungkapan (36) dapat ditulis juga dalam bentuk

$$d \ln k / dT = 1/T + d \ln K^\ddagger / dT \quad (37)$$

Ketergantungan tetapan kesetimbangan pada suhu dapat juga dinyatakan sebagai fungsi energi dalam pengaktifan (ΔU^\ddagger)

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2}$$

maka
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2}$$

$$E_a = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \right) \quad (38)$$

ΔU^\ddagger adalah energi dalam pengaktifan yang berhubungan dengan K_C^\ddagger , sedangkan K_P^\ddagger berkaitan dengan ΔH^\ddagger

$$\frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

bila $\Delta G = -RT \ln K$ dan $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$ juga $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ maka

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (39)$$

untuk gas ideal $\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger + \Delta n RT$ maka

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta n^\ddagger} e^{-\Delta U^\ddagger / RT}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta n^\ddagger} e^{-E_a / RT} \quad (40)$$

harga k pada persamaan arhenius adalah $k = A e^{-E_a / RT}$, maka faktor praeksponensial A

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta n^\ddagger} \quad (41)$$

untuk reaksi bimolekuler harga $\Delta n = -1$.

Untuk reaksi dalam fasa gas, dengan berasumsi gas yang terlibat ideal, maka

$$P \Delta V^\ddagger = \Delta n^\ddagger RT$$

$$\begin{aligned} \text{sehingga } E_a &= \Delta H^\ddagger - \Delta nRT + RT \\ \text{atau } \Delta H^\ddagger &= E_a + (\Delta n - 1)RT \end{aligned} \quad (42)$$

Latihan

1. Tentukan dan uraikan derajat kebebasan bagi molekul N_2 dan molekul SO_2 !
2. Bagaimana ungkapan fungsi partisi kedua molekul tersebut
3. Gunakan teori keadaan transisi yang disederhanakan untuk memperkirakan faktor koreksi sterik bagi reaksi $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$
4. Faktor frekuensi dari reaksi antara etiliodida dengan trietilamin dalam berbagai pelarut pada $100^\circ C$ berkisar antara $2 \cdot 10^3$ sampai $1 \cdot 10^5 M^{-1}s^{-1}$. Tentukan harga entropi pengaktifannya

Solusi

1. Molekul N_2 adalah linier, jadi derajat kebebasannya ada $3N$ yaitu = 6 yang terdiri dari 3 untuk translasi, 2 untuk rotasi dan 1 untuk vibrasi. Sedangkan untuk molekul SO_2 non linier mempunyai derajat kebebasan 3 translasi, 3 rotasi dan $3N-6$ vibrasi yaitu 3 vibrasi.

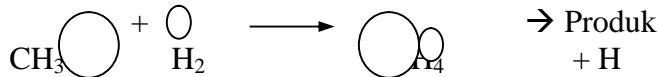
2. Fungsi partisi kedua molekul tersebut :

$$F_{N_2} = f_t^3 \cdot f_r^2 \cdot f_v^1$$

$$F_{SO_2} = f_t^3 \cdot f_r^3 \cdot f_v^3$$

3. Reaksi $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$

Teori tumbukan :



$$\text{Untuk } CH_3 \quad f_t = 3$$

$$\text{Untuk } H_2 \quad f_t = 3$$

$$\text{Untuk } CH_4 \quad f_t = 3, f_r = 2, f_v = 0$$

$$\text{Maka } k_c = \frac{k_B T}{h} \frac{f_t^3 f_r^2}{f_t^3 f_t^3} e^{-E_0/RT} = \frac{k_B T}{h} \frac{f_r^2}{f_t^3} e^{-E_0/RT}$$

Teori keadaan transisi, maka $CH_3 + H_2 \rightarrow H_3C \cdots H-H$

$$\text{Untuk } CH_3 \quad f_t=3, f_r = 3, f_v = 6$$

$$\text{Untuk } H_2 \quad f_t = 3, f_r = 2, f_v = 1$$

$$\text{Untuk } H_3C \cdots H-H \quad f_t = 3, f_r = 3, f_v = 11$$

$$k' = \frac{k_B T}{h} \frac{f_t^3 \cdot f_r^3 \cdot f_v^{11}}{f_t^3 \cdot f_r^3 \cdot f_v^6 \cdot f_t^3 \cdot f_r^2 \cdot f_v^1} e^{-E_0/RT}$$

$$k' = \frac{k_B T}{h} \frac{f_v^4}{f_t^3 \cdot f_r^2} e^{-E_0/RT}$$

$$k' = P k_c$$

$$P = \frac{f_v^4}{f_t^3 \cdot f_r^2}$$

Dengan mengambil harga $f_v = 1$ dan $f_r = 10$, maka faktor sterik $P = 10^{-4}$ Hubungan antara faktor frekuensi A dengan entropi pengaktifan ΔS diungkapkan sebagai :

$$A = (k_B \cdot T) \cdot e^{\Delta S/R} / h$$

$$\Delta S = R (\ln A - \ln k_B - \ln T + \ln h - \ln e)$$

$$\text{Untuk } A \text{ berharga } 2 \cdot 10^3 M^{-1}s^{-1}$$

$$\Delta S = -249,33 JK^{-1}mol^{-1}$$

$$\text{Dan untuk } A = 1 \cdot 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$$

$$\Delta S = -216 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Jadi rentangan entropi adalah dari $-249,33 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ sampai $-216 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Penutup

Teori tumbukan berasumsi bahwa laju reaksi sebanding dengan frekuensi tumbukan, yang identik dengan faktor praeksponensial, energi minimal yang dibutuhkan oleh molekul untuk bereaksi disebut energi pengaktifan. Sedangkan teori kompleks teraktivasi merupakan bentuk koreksi kelemahan pada teori tumbukan, sehingga perhitungan tetapan laju reaksi secara teoritis lebih mendekati pada kenyataan atau harga yang diperoleh dari eksperimen. Pada teori tumbukan molekul- molekul pereaksi dianggap bersimetri bola, sehingga semua tumbukan dengan energi cukup dianggap sebagai tumbukan efektif, yaitu tumbukan yang menghasilkan reaksi, tetapi mengabaikan faktor orientasi dalam tumbukan. Teori kompleks teraktivasi dikembangkan berlandaskan pada mekanika statistik. Ada dua anggapan dasar yang diambil pada teori ini yaitu pereaksi berubah menjadi suatu produk dalam keadaan transisi yang dikenal sebagai bentuk kompleks teraktivasi. Sebagai anggapan dasar kedua adalah keadaan transisi dan produk berada dalam keadaan kesetimbangan.

Daftar Pustaka

- Atkins, PW. 1994, *Physical Chemistry*, 5th.ed. Oxford : Oxford University Press
- Arthur A. Frost dan RG. Pearson, 1961. *Kinetics and Mechanism*, 2nd ed. New York : John Willey and Sons Inc
- Laidler, KJ. 1980. *Chemical Kinetics*, 2nd ed. New Delhi : Tata Mc. Graw-Hill Pub. Co
- M. Fogiel, 1992, *The Essentials of Physical Chemistry II*, Nex Jersey : Research and Education Association

MATERI
BIDANG KIMIA FISIKA

TEORI - TEORI REAKSI KIMIA

Oleh

Dr. Endang Widjajanti LFX
Jurdik Kimia FMIPA UNY

Disajikan dalam rangka Sosialisasi olimpiade Kimia SMU/MA
Yang diselenggarakan oleh Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY
Bekerjasama dengan Direktorat DIKMENUM
Tanggal 22 Agustus sampai dengan 10 September 2003

2003