

PERAN KIMIA KOMPUTASI DALAM MEMPELAJARI MEKANISME REAKSI PROSES ELEKTROLISIS NaCl MENJADI NaClO₄

Bayu Prianto

Peneliti Bidang Material Dirgantara, LAPAN

RINGKASAN

Salah satu pemanfaatan teknik komputasi kimia adalah untuk mempelajari dan menjelajahi mekanisme reaksi, contoh pada makalah ini adalah mekanisme reaksi proses elektrolisis NaCl menjadi NaClO₄. Pada metode eksperimen, mekanisme perlu dibuktikan keberadaan semua senyawa yang terbentuk berdasarkan pengamatan laboratorium. Sedangkan, dengan metode komputasi pembuktian mekanisme dilakukan hanya berdasarkan perhitungan energi reaksinya, semakin rendah energinya semakin besar kemungkinannya untuk terjadi pada keadaan nyata. Mekanisme reaksi kini menjadi mudah dipelajari dengan metode komputasi kimia karena waktu komputasi yang lebih singkat dan biaya komputasi lebih murah seiring dengan peningkatan kinerja komputer dan murahnya harga komputer.

1 PENDAHULUAN

Seiring dengan peningkatan kemampuan komputer dan semakin murahnya harga komputer, kimia komputasi pun menjadi salah satu bidang dengan perkembangan tercepat dalam teknik kimia. Kini penerapan teknik-tekniknya oleh kimiawan percobaan semakin meningkat. Para kimiawan percobaan memanfaatkan teknik-teknik pada kimia komputasi untuk pemodelan kimia (Martoprawiro, et al., 1998; Foresman, J. B., Frisch, A.E., 1993; Leach, Andrew R., 2001; Prianto, B. 2007), yang meliputi: (1) Mendesain awal proses reaksi sintesis yang diinginkan, (2) Mempelajari dan menjelajahi mekanisme reaksi yang mungkin terjadi dari desain yang telah dibuat, (3) Melakukan simulasi reaksi dalam komputer, (4) Menentukan sifat-sifat dari molekul pereaksi maupun produk yang dihasilkan.

Sebelum lahirnya kimia komputasi, para kimiawan mencoba mempelajari suatu mekanisme reaksi berdasarkan pada pengamatan percobaan. Namun, kini mekanisme reaksi menjadi lebih mudah dipelajari dengan menggunakan teknik kimia komputasi.

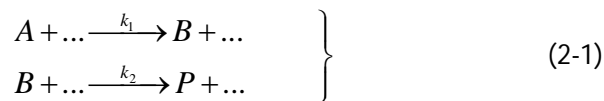
2 PENGERTIAN MEKANISME REAKSI

Mekanisme reaksi adalah penyusunan rangkaian tahapan beberapa reaksi sederhana menjadi satu sistem reaksi rumit yang berdasarkan pada pengamatan laju reaksi (Rahayu, Susanto Imam, 1995). Reaksi sederhana dapat didefinisikan sebagai reaksi yang sebenarnya terjadi pada skala atomic (Rahayu, Susanto Imam, 1995), (tidak dapat terlihat secara kasat mata). Sedangkan reaksi rumit dapat didefinisikan sebagai reaksi yang terjadi pada skala makroskopik (Rahayu, Susanto Imam, 1995), (reaksi yang terlihat secara kasat mata), reaksi rumit merupakan kumpulan dari beberapa reaksi sederhana.

Mekanisme suatu reaksi rumit dapat tersusun dari dua atau lebih reaksi sederhana. Terdapat dua cara penggabungan dua reaksi sederhana, yaitu: 1) reaksi sederhana disusun secara paralel (sejajar); 2) reaksi sederhana disusun secara seri (berurutan). Susunan reaksi dikatakan paralel jika terdapat dua reaksi sederhana atau lebih memiliki pereaksi yang sama atau memiliki produk yang sama. Susunan reaksi dikatakan seri (berurutan) jika salah satu

produk dari reaksi sederhana menjadi pereaksi bagi reaksi sederhana lainnya.

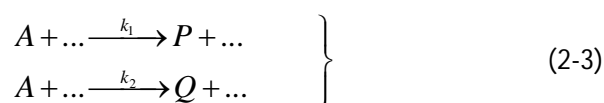
Contoh dari reaksi yang tersusun seri (berurutan) adalah sebagai berikut :



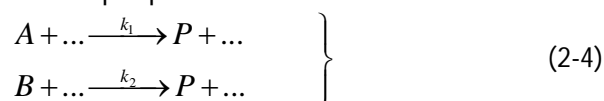
atau dapat pula



Sedangkan contoh dari reaksi yang tersusun paralel adalah sebagai berikut :



atau dapat pula

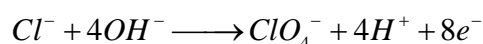


Dengan mempelajari mekanisme reaksi, para kimiawan dapat mengetahui tahapan-tahapan reaksi dari suatu proses kimia, serta mengetahui halangan-halangan yang mungkin terjadi. Sehingga para kimiawan dapat menentukan kinetika reaksinya, dan merancang teknik optimalisasi proses.

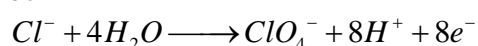
3 STUDI MEKANISME REAKSI DENGAN METODE EKSPERIMEN

Suatu mekanisme reaksi dapat dipelajari berdasarkan pengamatan terhadap proses kimia di laboratorium (Rahayu, Susanto Imam, 1995). Contoh pada tulisan ini adalah proses elektrolisis NaCl menjadi NaClO₄. Tahapan yang harus dilakukan untuk mempelajari mekanisme reaksinya berdasarkan pengamatan, adalah sebagai berikut :

- Membuat prediksi beberapa kemungkinan reaksi rumit untuk proses tersebut. Pada proses elektrolisis NaCl menjadi NaClO₄, terdapat dua kemungkinan reaksi rumit yang akan terjadi, yaitu :



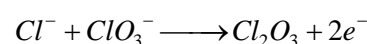
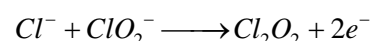
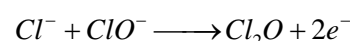
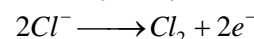
dan



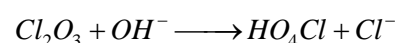
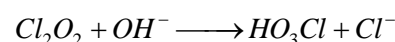
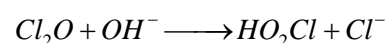
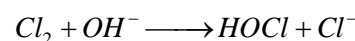
- Membuat prediksi kemungkinan tahapan-tahapan reaksi sederhana untuk masing-masing reaksi rumit yang telah diprediksikan sebelumnya.

Misal untuk reaksi rumit $Cl^- + 4OH^- \longrightarrow ClO_4^- + 4H^+ + 8e^-$ diprediksikan memiliki tahapan-tahapan reaksi sederhana sebagai berikut :

Reaksi pada permukaan elektroda

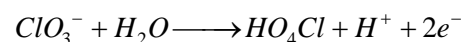
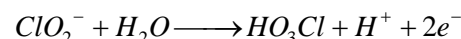
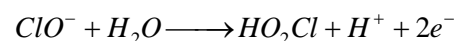
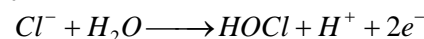


Reaksi dalam larutan elektrolit



Sedangkan, untuk reaksi rumit $Cl^- + 4H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 8H^+ + 8e^-$ diprediksikan memiliki tahapan-tahapan reaksi sederhana sebagai berikut :

Semua reaksi sederhana berlangsung pada permukaan elektroda:



- Pembuktian berdasarkan eksperimen/pengamatan di laboratorium, mekanisme reaksi mana yang sebenarnya terjadi. Apakah mekanisme untuk reaksi rumit $Cl^- + 4OH^- \longrightarrow ClO_4^- + 4H^+ + 8e^-$ ataukah mekanisme untuk reaksi rumit $Cl^- + 4H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 8H^+ + 8e^-$ yang sebenarnya terjadi.

Pembuktiannya dengan cara memastikan bahwa semua senyawa yang terlibat pada suatu mekanisme reaksi rumit benar-benar terbentuk

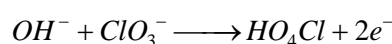
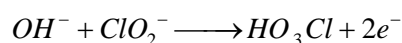
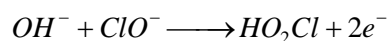
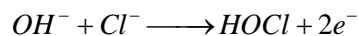
selama proses berlangsung. Misalnya saja untuk membuktikan kebenaran mekanisme reaksi $Cl^- + 4OH^- \longrightarrow ClO_4^- + 4H^+ + 8e^-$, dengan senyawa-senyawa yang terlibat antara lain Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , OH^- , Cl_2 , Cl_2O , Cl_2O_2 , Cl_2O_3 , $HOCl$, HO_2Cl , HO_3Cl , dan HO_4Cl . Berarti harus dibuktikan bahwa semua senyawa tersebut terbentuk berdasarkan pengamatan (eksperimen). Namun, tidaklah mudah untuk membuktikannya secara eksperimen. Seperti senyawa ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- atau $HOCl$, HO_2Cl , HO_3Cl , sangat sulit dibuktikan keberadaannya jika semua senyawa tersebut berada dalam satu sistem. Diperlukan teknik khusus serta peralatan khusus (seperti alat instrumen kromatografi anion dengan kolom khusus) untuk membuktikannya. Begitu pula dengan senyawa Cl_2O , Cl_2O_2 , Cl_2O_3 yang berbentuk gas, karena ketiga gas tersebut tidak berwarna (tidak seperti gas Cl_2 yang berwarna kuning). Sehingga diperlukan teknik khusus pula untuk membuktikan keberadaan gas tersebut. Diperlukannya teknik dan peralatan yang khusus untuk membuktikan keberadaan semua senyawa tersebut, menyebabkan metode eksperimen ini menjadi mahal untuk dilakukan.

4 STUDI MEKANISME REAKSI DENGAN METODE KOMPUTASI KIMIA

Tahapan yang harus dilakukan untuk mempelajari mekanisme reaksi berdasarkan metode komputasi kimia, adalah sebagai berikut (Prianto, B., 2007):

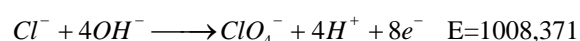
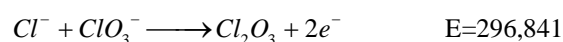
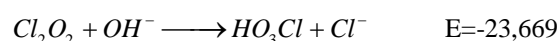
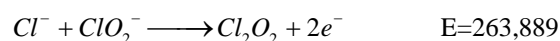
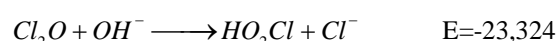
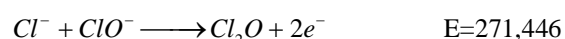
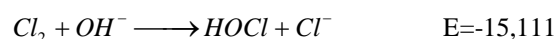
- Tahap pertama sama seperti pada metode eksperimen, yaitu membuat prediksi reaksi rumit untuk proses elektrolisis NaCl menjadi $NaClO_4$.
- Tahap kedua hampir sama seperti pada metode eksperimen, hanya saja semua kemungkinan reaksi sederhana dimasukkan dalam sistem reaksi rumit. Sehingga dalam satu reaksi rumit bisa terdapat lebih dari dua sistem kumpulan reaksi sederhana. Misal untuk reaksi rumit $Cl^- + 4OH^- \rightarrow ClO_4^- + 4H^+ + 8e^-$, selain memiliki sistem

kumpulan reaksi sederhana seperti pada metode eksperimen, juga memiliki sistem kumpulan reaksi lain, yaitu :



- Tahap ketiga ini sangat berbeda dengan metode eksperimen. Jika pada metode eksperimen semua kemungkinan senyawa yang terbentuk harus dibuktikan berdasarkan pengamatan, pada metode komputasi kimia hanya menentukan reaksi-reaksi sederhana mana saja yang mungkin terjadi pada proses. Untuk menentukan reaksi-reaksi sederhana yang paling mungkin terjadi adalah berdasarkan energi reaksinya. Semakin kecil energi reaksinya semakin besar kemungkinan terjadi pada keadaan sebenarnya. Energi reaksi dari reaksi-reaksi sederhana tersebut dihitung secara teoritis dengan bantuan komputasi.

Dengan menggunakan metode komputasi kimia diperoleh mekanisme reaksi beserta nilai energi reaksinya (Prianto, B., 2007) (dalam satuan kkal/mol.K) sebagai berikut :



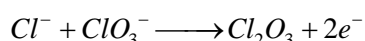
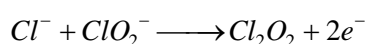
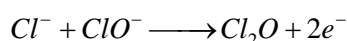
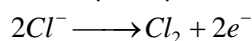
Akurasi (ketepatan) perhitungan komputasi kimia sangat bergantung pada tingkat teori hampiran (pendekatan) yang digunakan untuk menggambarkan sistem sebenarnya. Semakin tinggi tingkat teori hampiran yang digunakan semakin tinggi pula akurasi yang diperoleh. Namun, jika tingkat

teori yang dipergunakan semakin tinggi akan menyebabkan waktu perhitungan komputasi menjadi lebih lama. Oleh karena itu, pemilihan tingkat teori hampiran yang baik adalah dihasilkannya nilai perhitungan yang optimum, dengan waktu komputasi yang tidak terlalu lama dalam menghasilkan akurasi yang cukup baik (Prianto, B., 2007; Prianto, B. 2005). Walaupun demikian, seiring dengan semakin berkembangnya kinerja dari komputer dan semakin murah harga komputer, masalah waktu komputasi kini dapat diminimalisasi.

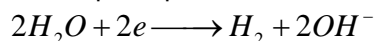
5 KESIMPULAN

Metode komputasi kimia kini lebih diminati para kimiawan dibandingkan dengan metode eksperimen (pengamatan) untuk mempelajari mekanisme suatu reaksi. Berdasarkan komputasi kimia mekanisme reaksi yang terjadi pada proses elektrolisis (Prianto, B., 2007) adalah :

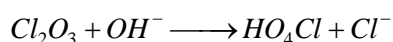
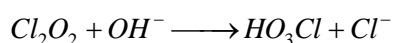
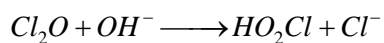
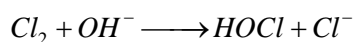
Reaksi pada permukaan anoda :



Reaksi pada permukaan katoda :



Reaksi dalam larutan elektrolit :



Berdasarkan mekanisme tersebut, pada keadaan nyata proses elektrolisis akan ditemui halangan berupa gas-gas Cl_2 , Cl_2O , Cl_2O_2 dan Cl_2O_3 harus tetap terlarut dalam larutan elektrolit, agar diperoleh hasil yang optimal. Walaupun demikian, halangan tersebut dapat diminimalisasi dengan cara menyeimbangkan antara arus listrik yang digunakan, volume larutan elektrolit yang digunakan dan homogenisasi larutan selama proses berlangsung.

DAFTAR RUJUKAN

- Foresman, J. B., Frisch, Æ. 1993, *Exploring Chemistry with Elektronik Structure Method*. 2nd edition. Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 3-7, 61-69, 97-99.
- Leach, Andrew R., 2001. *Molecular Modelling : Principles and Applications*. 2nd edition. Pearson Education Limited.
- Martoprawiro, Muhammad A.; Grant & Richards, 1998. *Kimia Komputasi*. Penerbit ITB, Bandung.
- Prianto, B., 2005. *Irradiasi Sitosin: Studi Dehidrogenasi Dengan Kehadiran Radikal OH Menggunakan Program "Car-Parrinello Molecular Dynamics" (CPMD)*. Skripsi. FMIPA Institut Teknologi Bandung, Bandung: 15 – 16.
- Prianto, B., 2007. *Kajian Awal Mekanisme Reaksi Elektrolisis NaCl Menjadi NaClO₄ Untuk Menentukan Tahapan Reaksi Yang Efektif Dari Proses Elektrolisis NaCl*. Jurnal Teknologi Dirgantara Vol. 5 (No.2) : 95 – 102.
- Prianto, B., 2007. *Pemodelan Kimia Komputasi*. Berita Dirgantara Vol.8 (No.1) : 6 – 9.
- Rahayu, Susanto Imam, 1995. *Kinetika Kimia*. Penerbit ITB, Bandung: 19 - 28.