

BAB II

LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

1. Mekanisme reaksi hidrogen peroksida dengan iodida

a. Hidrogen peroksida

Hidrogen peroksida merupakan agen pengoksidasi yang kuat. Senyawa ini secara komersial tersedia dalam bentuk *aqueous solution*. Hidrogen bersifat sebagai asam lemah, tidak berwarna dan larut dalam air dalam segala perbandingan (*miscible*). Atom-atom yang ada berikatan secara kovalen non polar. Senyawa ini berasosiasi satu sama lain melalui pembentukan ikatan hidrogen yang lebih lemah daripada ikatan hidrogen yang terbentuk dalam molekul air.

Hidrogen peroksida dapat mengalami reaksi dekomposisi sesuai mekanisme:



Reaksi dekomposisi ini dapat dipelajari dengan dengan memanaskan larutan pada suhu tertentu, akan tetapi peruraian ini berjalan lambat. Senyawa H_2O_2 ini mudah terurai dikarenakan adanya ikatan RO-OR yang mudah terurai. Hal ini dapat dilihat dari MSDS (*Material Safety Data Sheet*) yang diberikan dimana H_2O_2 diketahui dapat bereaksi dengan beberapa pelarut organik seperti asam karboksilat, aseton dan alkohol. H_2O_2 juga diketahui dapat mengalami reaksi dekomposisi dalam asam nitrat dan asam klorida sehingga penggunaan asam-asam ini dalam penelitian ini dapat memberikan hasil yang kurang akurat.

(Frost-Pearson, 1965; Leidler, 1973; Othmer, 1995; Pudjatmaka, 1982 dan Skudaev *et al*, 2008).

Berdasarkan uraian diatas dapat diketahui bahwa H_2O_2 merupakan asam lemah yang sangat mudah bereaksi. Hal ini dapat dijadikan sebagai rujukan dalam memperkirakan mekanisme reaksi yang berlangsung. Selain sifat dari H_2O_2 , dirasa perlu juga untuk diketahui sifat dari iodida, iodin dan triiodida.

b. Iodida (I^-), iodin (I_2) dan triiodida (I_3^-)

Iodin dalam larutan yang mengandung iodida dapat membentuk suatu triiodida sesuai reaksi:



Triiodida (I_3^-) adalah senyawa yang berwarna kuning. Dengan menggunakan Spektrofotometer Uv-Vis, I_3^- teramati memiliki serapan maksimum pada panjang gelombang 352 nm. Sedangkan dalam larutan, suatu hidrogen halida (HI) dapat berkesetimbangan menjadi H^+ dan I^- dengan pKa sekitar 10,5.

(Achmad, 1992; Burgess dan Davidson, 2012; Day dan Underwood, 1999 serta Witri, 2003).

c. Reaksi hidrogen peroksida dengan iodida

Reaksi hidrogen peroksida diketahui bergantung pada konsentrasi H^+ dalam campuran. Pada suasana basa, hasil reaksi teramati berupa gas O_2 dengan reaksi yang berlangsung merupakan reaksi dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis oleh I^- . Sedangkan pada suasana mendekati netral, hasil reaksi teramati berupa I_3^- dan gas O_2 (Witri, 2003).

Reaksi hidrogen peroksida dengan iodida pada suasana asam:



Dinyatakan memiliki hukum laju berupa:

$$V = k_a[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] + k_b[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] \quad [1]$$

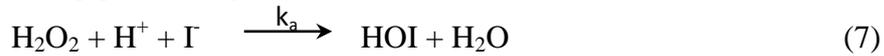
(Liebhafsky dan Mohammad, 1933).

Berdasarkan hukum laju [1] yang berupa penjumlahan, kemudian diusulkan bahwa reaksi berlangsung melalui 2 jalur dengan reaksi penentu laju yang berbeda.

d. Mekanisme reaksi Liebhafsky dan Mohammad (1933)

Liebhafsky dan Mohammad (1933) mengusulkan reaksi berlangsung melalui 2 mekanisme reaksi yang berbeda tahap penentu laju:

Tahap penentu laju mekanisme reaksi 1:



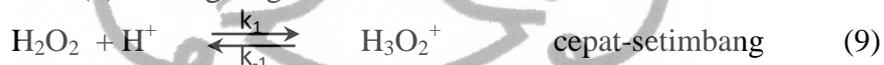
Tahap penentu laju mekanisme reaksi 2:



Reaksi tahap penentu laju 1 memberikan hukum laju order 3 sedangkan tahap penentu laju 2 memberikan hukum laju order 2 (Liebhafsky dan Mohammad, 1933). Reaksi (7) mekanisme reaksi Liebhafsky (1933) kemudian dijabarkan oleh Copper-Koubek (1998) dan Levine (2009) menjadi 2 reaksi bimolekuler yang berbeda.

e. Mekanisme reaksi Copper dan Koubek (1998)

Copper dan Koubek (1933) mengusulkan pembentukan zat antara HOI pada reaksi (7) berlangsung melalui 2 reaksi berikut:



Setelah zat antara HOI terbentuk, reaksi berlangsung mengikuti mekanisme reaksi:



(Copper-Koubek, 1998).

Pendekatan tahap penentu laju mekanisme reaksi ini didapatkan sesuai dengan hukum laju Liebhafsky dan Mohammad (1933):

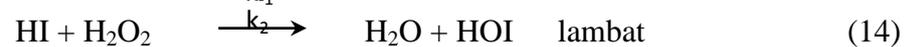
$$V = k_a[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] \quad [2]$$

Dengan menggunakan pendekatan keadaan mantap, hukum laju yang didapatkan berupa:

$$V = \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{I}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{I}^-]} \quad [3]$$

f. Mekanisme reaksi Levine (2009)

Levine (2009) mengusulkan pembentukan zat antara HOI terbentuk melalui pembentukan HI sebagai berikut:



(Levine, 2009).

Setelah HOI terbentuk, reaksi pembentukan I_3^- melalui mekanisme reaksi yang sama dengan Copper dan Koubek (1998).

Pendekatan tahap penentu laju mekanisme reaksi Levine (2009) akan didapatkan hukum lajunya sesuai dengan hasil percobaan Liebhafsky dan Mohammad (1933) dan Copper dan Koubek (1998) yaitu:

$$V = k_a[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] \quad [2]$$

Pendekatan keadaan mantap mekanisme reaksi ini akan didapatkan hukum laju berupa:

$$V = \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{I}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad [4]$$

Berdasarkan hukum laju [4] apabila reaksi dilakukan pada konsentrasi H_2O_2 cukup besar, maka hukum lajunya dapat teramati berorder 0 terhadap H_2O_2 sebagai:

$$V = k_1[\text{H}^+][\text{I}^-] \quad [5]$$

Yaitu bila $k_2[\text{H}_2\text{O}_2]$ lebih besar dari k_{-1} . Sedangkan bila percobaan dilakukan pada konsentrasi H_2O_2 yang cukup kecil hingga k_{-1} lebih besar dari $k_2[\text{H}_2\text{O}_2]$ hukum lajunya dapat teramati sebagai:

$$V = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{I}^-] \quad [6]$$

Perbedaan dari mekanisme reaksi Levine (2009) dengan Copper dan Koubek (1998) adalah pada tahap pembentukan HOI. Copper dan Koubek mengusulkan H^+ bereaksi terlebih dahulu dengan H_2O_2 membentuk H_3O_2^+ . Adapun Levine (2009) mengusulkan H^+ bereaksi terlebih dahulu dengan I^- membentuk HI. H^+ merupakan suatu asam sehingga akan lebih cenderung bereaksi dengan suatu basa. H_2O_2 merupakan asam lemah sedangkan I^- adalah basa sehingga H^+ akan cenderung lebih bereaksi dengan I^- membentuk HI

dibandingkan dengan H_2O_2 . Berdasarkan hal ini, reaksi diperkirakan akan cenderung berlangsung melalui mekanisme reaksi Levine (2009). Namun kebenaran dari suatu mekanisme reaksi haruslah dibuktikan melalui percobaan. Dalam penelitian ini desain percobaan yang digunakan adalah metode isolasi.

g. Metode isolasi

Metode isolasi merupakan metode untuk mengamati laju reaksi dengan cara membuat salah satu pereaksi sebagai pembatas reaksi sedangkan pereaksi lain dibuat berlebih terhadap pembatas reaksi. Laju yang teramati merupakan pengurangan dari pembatas reaksi. Adapun terhadap pereaksi yang dibuat berlebih, pengurangannya dapat diabaikan sehingga dapat dianggap nilainya konstan.

Untuk reaksi yang memiliki hukum laju:

$$V = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} \dots \dots [G]^{\tau} \dots \dots [7]$$

Metode isolasi dapat dilakukan dengan membuat konsentrasi awal salah satu pereaksi jauh lebih kecil daripada konsentrasi pereaksi lainnya: $[B]_0 \gg [A]_0$, $[C]_0 \gg [A]_0$, dan seterusnya. Sebagai contoh, $[A]_0 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ dan konsentrasi pereaksi lainnya dibuat jauh lebih besar yaitu 0.1 mol/dm^3 . Kemudian semua pereaksi kecuali A dapat diasumsikan akan konstan terhadap waktu.

Hukum lajunya menjadi:

$$r = k[A]^{\alpha} [B]_0^{\beta} \dots [L]_0^{\lambda} = j[A]^{\alpha} ; \text{dimana } j = k[B]_0^{\beta} \dots [L]_0^{\lambda} \dots \dots [8]$$

Dari persamaan [8] pada dasarnya j adalah konstan. Reaksi di atas mempunyai order semu α . Sedangkan β dapat dicari dengan membuat kondisi reaksi $[B]_0 \ll [A]_0$, $[B]_0 \ll [C]_0$, dan seterusnya. Atau cara alternatifnya, $[A]_0$ yang konsentrasinya jauh lebih kecil dari konsentrasi pereaksi lainnya tersebut dibuat tetap tetapi mengganti $[B]_0$ dengan konsentrasi yang lain $[B]_0'$. Dengan hanya dirubahnya $[B]_0$, akan didapatkan j' , dan $j/j' = ([B]_0/[B]_0')^{\beta}$, maka β dapat diperoleh dari j dan j' (Levine, 2009).

Penggunaan pereaksi yang berlebih pada metode isolasi disebutkan Espenson (1995) adalah lebih besar atau sama dengan 10 kali dari konsentrasi

pereaksi yang dibuat sebagai pembatas reaksi. Berdasarkan hal ini, konsentrasi H^+ dan I^- yang digunakan dibuat lebih besar dari atau sama dengan 10 kali konsentrasi H_2O_2 . Perhitungan data hasil metode isolasi adalah menggunakan metode integral.

h. Pengolahan data metode integral

Metode integral adalah suatu prosedur untuk mengukur konsentrasi pereaksi pada interval waktu yang bervariasi dari suatu reaksi dan untuk mensubstitusi data ke dalam persamaan integral. Persamaan yang memberikan harga tetapan laju yang paling konstan pada interval waktu tertentu adalah yang paling mendekati tingkat reaksi yang sesungguhnya (Chang, 1981: 355).

- 1) Jika reaksi hanya melibatkan satu pereaksi, maka tingkat reaksi dapat diperoleh dari persamaan pada Tabel 1.

Tabel 1. Rangkuman Persamaan Laju Untuk $aA \rightarrow \text{Produk}$ (Chang, 1981).

Order Reaksi	Bentuk Differensial	Bentuk Integral	Waktu Paruh	Satuan Tetapan Laju
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A]_0 - [A] = kt$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$M s^{-1}$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\frac{\ln 2}{k}$	s^{-1}
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$\frac{1}{[A]_0 k}$	$M^{-1} s^{-1}$

Untuk tingkat reaksi ke-n hanya akan dibicarakan yang mempunyai ungkapan laju.

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_a [A]^n \quad [9]$$

Untuk $n \neq 1$, persamaannya adalah

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = [n-1]k_A t \quad [10]$$

Untuk menentukan tingkat reaksi yang tepat, data harus diterapkan pada semua persamaan pada tingkat reaksi yang mungkin, kemudian dipilih yang memberikan koefisien regresi yang mendekati 1 atau -1, sehingga tingkat reaksi dan tetapan laju yang didapatkan mempunyai harga yang pasti, tetapi tentu saja tidak praktis.

2) Jika reaksi melibatkan lebih dari satu pereaksi, maka mempunyai hukum laju umum:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} \dots\dots\dots[G]^{\epsilon}$$

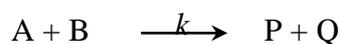
Dalam metode isolasi apabila A, B dan C dibuat berlebih terhadap G , maka nilai konstanta laju teramati yang didapatkan dari Persamaan Integral tabel 1 merupakan hasil kali dari $k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$. Adapun order reaksi teramati yang didapatkan merupakan order reaksi dari G .

Pada desain percobaan metode isolasi dengan H_2O_2 bertindak sebagai pembatas reaksi, order reaksi hasil perhitungan menggunakan Persamaan Integral adalah order reaksi dari H_2O_2 . Sedangkan nilai konstanta laju teramati (k_{obs}) yang didapatkan memuat nilai konstanta laju, order reaksi dari H^+ dan I^- pada keadaan tersebut. Order reaksi dari H^+ dan I^- dapat dilakukan dengan membandingkan nilai k_{obs} bila konsentrasi H^+ atau I^- diubah sedangkan pereaksi lain dibuat tetap.

2. Peran H^+ dalam reaksi hidrogen peroksida dengan iodida

a. Katalis

Katalis adalah suatu zat yang meningkatkan kecepatan suatu reaksi kimia tanpa dirinya mengalami perubahan kimia secara permanen. Katalis berperan aktif dalam reaksi, ia merupakan bagian dari reaksi tetapi tidak merubah stokiometri reaksi. Jika katalis dilambangkan dengan k , maka dalam reaksi dituliskan sebagai:



Yang berarti bahwa:

- 1) Katalis dapat diperoleh kembali tanpa mengalami perubahan kimia pada akhir reaksi.
- 2) Suatu katalis tidak akan mengubah posisi kesetimbangan suatu reaksi.

Karena pada kesetimbangan laju reaksi maju sama dengan laju reaksi balik, maka katalis mempercepat baik reaksi maju maupun reaksi balik sama besar atau dengan kata lain hanya mempercepat tercapainya keadaan kesetimbangan (Patiha dan Siswowyoto, 2000). Berdasarkan persamaan stokiometrinya yaitu persamaan (6), H^+ pada reaksi hidrogen peroksida dengan iodida adalah ikut terkonsumsi dan tidak terbentuk kembali sehingga lebih tepat bila dikatakan sebagai pereaksi.

b. Katalis pada reaksi hidrogen peroksida dengan iodida pada suasana asam

Berdasarkan hukum laju reaksi hidrogen peroksida dengan iodida yang dinyatakan berupa penjumlahan [1] oleh Liebhafsky dan Mohammad (1933), Copper dan Koubek (1998) menyatakan H^+ berlangsung sebagai katalis reaksi dengan 2 reaksi penentu laju yang diusulkan merupakan reaksi terkatalisis H^+ dan reaksi tidak terkatalisis H^+ . Reaksi yang lajunya dipengaruhi oleh H^+ dinyatakan sebagai reaksi terkatalisis H^+ dengan reaksi penentu laju:



Sedangkan reaksi yang lajunya tidak dipengaruhi H^+ sebagai reaksi tidak terkatalisis H^+ dengan reaksi penentu laju:



Sehingga dari hukum laju [1] akan didapatkan k_a sebagai konstanta laju reaksi terkatalisis H^+ dan k_b sebagai konstanta laju reaksi tidak terkatalisis H^+ .

Apabila dicermati reaksi tidak terkatalisis H^+ yang diusulkan Copper dan Koubek (1998), reaksi tersebut mengisyaratkan reaksi tidak bergantung pada konsentrasi H^+ . Hal ini sekilas menyatakan dalam keadaan basa pun akan tetap didapatkan hasil yang sama yaitu I_3^- . Berdasarkan hal ini, tinjauan terhadap usulan ini dapat didekati dari reaksi hidrogen peroksida dengan iodida pada suasana basa.

c. Reaksi hidrogen peroksida dengan iodida pada suasana basa

Hasil percobaan Witri (2003) menunjukkan bahwa reaksi hidrogen peroksida dengan iodida sangat bergantung pada suasana campuran. Pada suasana mendekati netral, produk reaksi teramati merupakan gas O_2 dan I_3^- . Produk reaksi ini terus berlanjut hingga suasana yang sedikit lebih asam.

Sedangkan pada suasana cukup basa, produk reaksi teramati hanya berupa gas O_2 , adapun I_3^- tidak teramati. Reaksi pada suasana basa ini kemudian diketahui sebagai reaksi dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis oleh I^- . Berdasarkan hasil ini, maka pengusulan Copper dan Koubek (1998) bahwa reaksi yang lajunya tidak dipengaruhi H^+ sebagai reaksi tidak terkatalisis H^+ adalah kurang tepat bila produk reaksi tetap dinyatakan I_3^- karena reaksi tanpa H^+ terbukti tidak menghasilkan I_3^- .

Sebuah pendekatan yang cukup baik adalah bila reaksi ini dianggap sebagai reaksi dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis oleh iodida. Reaksi ini dipercaya mengikuti mekanisme:



(Witri, 2003).

Dengan hukum laju dari reaksi dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis oleh I^- akan didapatkan berupa:

$$v = k_{\text{dek}}[H_2O_2][I^-] \quad [11]$$

Konstanta laju pada 25°C dari reaksi ini disebutkan Liebafsky dan Mohammad (1933) adalah sekitar $0,71 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Pendekatan ini cukup bagus apabila melihat kesamaan hukum laju yang diberikan. Namun bila menilik pada hasil reaksi Witri (2003), reaksi pada suasana asam tidak didapati adanya gas O_2 . Hal ini menggugurkan anggapan ini. Pendekatan lain yang dirasa cukup bagus adalah apabila reaksi yang lajunya tidak dipengaruhi H^+ ini merupakan reaksi pembentukan I_3^- namun memiliki jalur yang berbeda dengan H^+ tetap terkonsumsi selama reaksi.

Merujuk pada tahap penentu laju mekanisme reaksi yang diusulkan yaitu reaksi (8), reaksi ini diperkirakan dapat terjadi. Hal ini terbukti dengan terjadinya reaksi antara hidrogen peroksida dengan iodida pada keadaan tanpa H^+ sebagaimana reaksi pada suasana basa terjadi. Hanya saja setelah reaksi ini berlangsung, zat antara yang terbentuk diperkirakan tidak berlangsung melalui jalur pembentukan gas O_2 , melainkan melalui jalur pembentukan I_3^- dengan

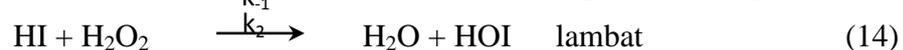
cara mengonsumsi H^+ . Atas dasar hal ini, diperkirakan H^+ bukanlah sebagai katalis reaksi. Adapun pembuktian bahwa reaksi ini bukan sebagai reaksi dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis I^- dapat ditinjau dari nilai konstanta laju (k_b) yang didapatkan.

B. Kerangka Pemikiran

1. Mekanisme reaksi hidrogen peroksida dengan iodida

Reaksi hidrogen peroksida dengan iodida pada suasana asam telah diketahui berorder 1 terhadap masing-masing pereaksi pada keadaan tertentu. Mekanisme reaksi yang diusulkan berlangsung melalui reaksi penentu laju termolekuler. Pengusulan reaksi termolekuler sebagai reaksi penentu laju cukup tepat mengingat reaksi ini relatif lebih sukar terjadi apabila dibandingkan dengan reaksi bimolekuler. Namun dalam pengajuan mekanisme reaksi diatas, didapati selain reaksi berlangsung termolekuler, reaksi penentu laju mengisyaratkan terjadinya transfer 2 elektron dalam satu tahap reaksi. Adanya 2 hal yang menyebabkan reaksi sukar terjadi dalam 1 tahap reaksi ini menimbulkan pertanyaan apakah reaksi ini dapat berlangsung. Pengusulan reaksi yang lebih baik adalah reaksi termolekuler ini berlangsung melalui 2 reaksi bimolekuler sebagaimana diusulkan Copper dan Koubek (1998) dan Levine (2009). Hanya saja mekanisme reaksi Levine (2009) lebih mungkin untuk terjadi dibandingkan dengan mekanisme reaksi Copper dan Koubek (1998) sehingga diperkirakan reaksi pada suasana asam berlangsung mengikuti mekanisme reaksi Levine (2009).

Berdasarkan uraian diatas, maka reaksi hidrogen peroksida dengan iodida pada suasana asam diperkirakan akan mengikuti mekanisme berikut:



Dengan menggunakan pendekatan keadaan mantap, hukum lajunya akan didapatkan berupa:

$$V = \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{I}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad [4]$$

Pada percobaan konsentrasi H^+ dan I^- berlebih terhadap H_2O_2 dengan konsentrasi H_2O_2 cukup besar, H_2O_2 akan teramati berorder 0. Sedangkan pada percobaan konsentrasi H_2O_2 cukup kecil, H_2O_2 akan teramati berorder 1 terhadap H_2O_2 . Pada kondisi percobaan dimana $k_2[\text{H}_2\text{O}_2]$ sedikit lebih besar dari k_{-1} , perubahan order reaksi dari H_2O_2 dari 0 menjadi 1 dapat teramati selama pengamatan. Sehingga pembuktian mekanisme reaksi ini dapat dilakukan dengan mengamati order reaksi H_2O_2 ketika konsentrasinya divariasikan.

2. Peran H^+ dalam reaksi hidrogen peroksida dengan iodida

Copper-Koubek (1998) menyatakan dalam reaksi hidrogen peroksida dengan iodida, H^+ bertindak sebagai katalis reaksi. Dasar penyebutan H^+ sebagai katalis reaksi adalah didapatkannya hukum laju reaksi yang berupa penjumlahan dengan salah satu reaksi hukum lajunya dipengaruhi oleh H^+ sedangkan yang lain tidak. Katalis merupakan zat yang mempercepat reaksi dengan dirinya tidak ikut dikonsumsi. Apabila menilik pada mekanisme reaksi dan persamaan stokiometri yang diberikan, H^+ bukanlah sebagai katalis reaksi melainkan sebagai pereaksi karena tidak dihasilkan kembali.

Hasil percobaan Witri (2003) membuktikan apabila hidrogen peroksida direaksikan dengan iodida pada suasana tanpa adanya H^+ yaitu suasana basa, reaksi yang terjadi bukanlah pembentukan I_3^- melainkan reaksi dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis oleh I^- dengan produk reaksi gas O_2 . Namun pada suasana asam, reaksi tidak teramati tidak menghasilkan gas O_2 . Berdasarkan hasil ini hukum laju yang didapatkan berupa penjumlahan diperkirakan bukan berasal dari peristiwa katalisis sebagaimana disebutkan Copper dan Koubek (1998) dan bukan pula gabungan dari reaksi pembentukan I_3^- dengan reaksi dekomposisi H_2O_2 yang

dikatalisis oleh I^- . Kedua reaksi diperkirakan merupakan reaksi pembentukan I_3^- yang berlangsung melalui mekanisme reaksi yang berbeda.

Pembuktian terhadap peran H^+ bukan sebagai katalis dapat dilakukan dengan melalui beberapa tahap percobaan. Pertama, membuktikan apakah hukum laju berupa penjumlahan atau bukan. Pembuktian dapat dilakukan dengan membandingkan nilai koefisien regresi yang didapatkan dari hasil perhitungan hukum laju penjumlahan Liebhafsky dan Mohammad (1933) dengan hukum laju bukan penjumlahan. Percobaan pembuktian hukum laju ini dapat dilakukan dengan memvariasi konsentrasi H^+ pada daerah H_2O_2 teramati berorder 1. Pada percobaan ini hukum laju penjumlahan Liebhafsky dan Mohammad (1933):

$$V = k_a[H^+][H_2O_2][I^-] + k_b[H_2O_2][I^-] \quad [1]$$

Memiliki k_{obs} yang bernilai:

$$k_{obs} = k_a[H^+][I^-] + k_b[I^-] \quad [12]$$

Nilai k_a dan k_b dapat dihitung dengan memplotkan grafik hubungan $k_{obs}/[I^-]$ vs $[H^+]$. *Intercept* persamaan [12] merupakan nilai k_b sedangkan dari *slope* persamaan [12] didapatkan nilai k_a . Apabila hukum laju reaksi bukan merupakan penjumlahan, maka hukum lajunya dapat dinyatakan sebagai:

$$V = k[H^+]^n[H_2O_2]^1[I^-]^m \quad [13]$$

Dengan k_{obs} :

$$k_{obs} = k[H^+]^n[I^-]^m \quad [14]$$

Logaritma dan penyusunan ulang persamaan [14] didapatkan:

$$\log \frac{k_{obs}}{[I^-]^m} = n \log[H^+] + \log k \quad [15]$$

Nilai *slope* yang didapatkan dari plot $\log k_{obs}/[I^-]^m$ merupakan order reaksi dari H_2O_2 sedangkan *intercept* merupakan logaritma dari konstanta laju. Persamaan yang memberikan koefisien regresi mendekati 1 adalah lebih sesuai terhadap data hasil percobaan.

Pembuktian kedua adalah apabila hukum laju terbukti berupa penjumlahan. Nilai k_b yang didapatkan dari persamaan [12] kemudian dibandingkan dengan nilai konstanta laju dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis oleh I^- literatur. Reaksi kedua dari hukum laju [1] yang tidak dipengaruhi H^+ akan benar bukan sebagai

reaksi dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis I^- apabila nilai k_b berbeda cukup jauh dengan nilai konstanta laju dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis oleh I^- .

Pembuktian ketiga adalah konsumsi terhadap H^+ . Pengamatan terhadap konsentrasi H^+ selama reaksi dapat diwakili dari perubahan pH. Apabila H^+ benar sebagai katalis reaksi, maka pH campuran pada waktu reaksi yang cukup lama akan didapatkan cenderung konstan.

3. Mekanisme reaksi Levine dan hukum laju penjumlahan

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, hukum laju penjumlahan didapatkan dari 2 reaksi yang berlangsung bersamaan. Reaksi yang hukum lajunya dipengaruhi oleh H^+ diperkirakan merupakan reaksi pembentukan I_3^- yang mengikuti mekanisme reaksi Levine (2009). Sedangkan reaksi yang lajunya tidak dipengaruhi H^+ diperkirakan jalur mekanisme reaksi yang lain. Hukum laju keseluruhan diperkirakan akan didapatkan sebagai:

$$V = \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{I}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{H}_2\text{O}_2]} + k_b [\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] \quad [16]$$

Hukum laju [16] mengisyaratkan pada percobaan metode isolasi dengan H_2O_2 sebagai pembatas reaksi, hukum laju teramati dapat bergantung pada konsentrasi H_2O_2 . Ketika konsentrasi $[\text{H}^+]$ dan $k_2[\text{H}_2\text{O}_2]$ cukup besar dibandingkan dengan k_{-1} , maka hukum laju dapat teramati sebagai:

$$V = k_1 [\text{H}^+][\text{I}^-] + k_b [\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] \quad [17]$$

Perubahan $k_b[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$ tiap waktu diperkirakan cukup kecil dibandingkan $k_1[\text{H}^+][\text{I}^-]$, sehingga reaksi teramati berorder 0 terhadap H_2O_2 . Persamaan [17] akan dapat dibuktikan apabila konsentrasi H_2O_2 divariasikan pada daerah H_2O_2 teramati berorder 0 dengan pereaksi lain dibuat tetap dan berlebih, nilai k_{obs} yang didapatkan bergantung pada konsentrasi H_2O_2 dengan persamaan hubungan k_{obs} vs H_2O_2 adalah sebagai berikut:

$$\frac{k_{\text{obs}}}{[\text{I}^-]} = k_1 [\text{H}^+] + k_b [\text{H}_2\text{O}_2] \quad [18]$$

Pembuktian selanjutnya adalah dengan merujuk pada nilai k_b hasil perhitungan. Nilai k_b dari desain percobaan ini dapat dihitung dari plot grafik $k_{\text{obs}}/[\text{I}^-]$ vs H_2O_2 , *slope* yang didapatkan merupakan nilai k_b sedangkan *intercept* akan bernilai $k_1[\text{H}^+]$. Hukum laju [16] akan dapat dikatakan terbukti apabila nilai

k_b yang didapatkan sebelumnya dari plot grafik persamaan [12] cukup dekat dengan nilai k_b yang didapatkan dari plot grafik persamaan [18]. Apabila laju reaksi mengikuti [16], maka hukum laju dari mekanisme reaksi Levine (2009) akan didapatkan kurang sesuai dengan hasil percobaan.

C. Hipotesis

Berdasarkan kerangka pemikiran diatas dan sejalan dengan rumusan masalah, maka dapat diajukan hipotesis sebagai berikut:

1. Hukum laju mekanisme reaksi Levine (2009) tidak sesuai dengan hukum laju percobaan.
2. H^+ berperan sebagai pereaksi dengan hukum laju keseluruhan berupa penjumlahan namun reaksi yang lajunya tidak dipengaruhi H^+ bukanlah reaksi dekomposisi H_2O_2 yang dikatalisis oleh I^- .