

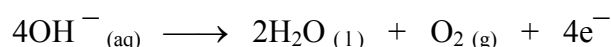
3. ELEKTROKIMIA

1. Elektrolisis

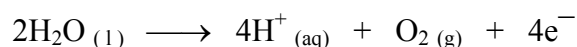
Elektrolisis adalah peristiwa penguraian elektrolit oleh arus listrik searah dengan menggunakan dua macam elektroda. Elektroda tersebut adalah katoda (elektroda yang dihubungkan dengan kutub negatif) dan anoda (elektroda yang dihubungkan dengan kutub positif).

Pada anoda terjadi reaksi oksidasi, yaitu anion (ion negatif) ditarik oleh anoda sehingga jumlah elektronnya berkurang atau bilangan oksidasinya bertambah.

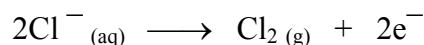
a. Ion OH^- dioksidasi menjadi H_2O dan O_2 . Reaksinya:



b. Ion sisa asam yang mengandung oksigen (misalnya NO_3^- , SO_4^{2-}) tidak dioksidasi, yang dioksidasi air. Reaksinya:

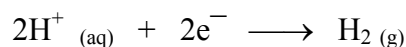


c. Ion sisa asam yang lain dioksidasi menjadi molekul. Contoh:

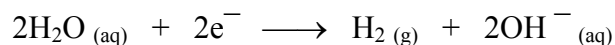


Pada katoda terjadi reaksi reduksi, yaitu kation (ion positif) ditarik oleh katoda dan menerima tambahan elektron, sehingga bilangan oksidasinya berkurang.

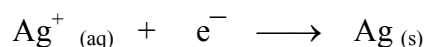
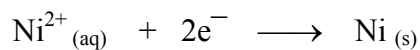
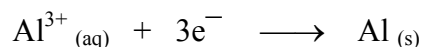
a. Ion H^+ direduksi menjadi H_2 . Reaksinya:



b. Ion logam alkali (IA) dan alkali tanah (IIA) tidak direduksi, yang direduksi air.

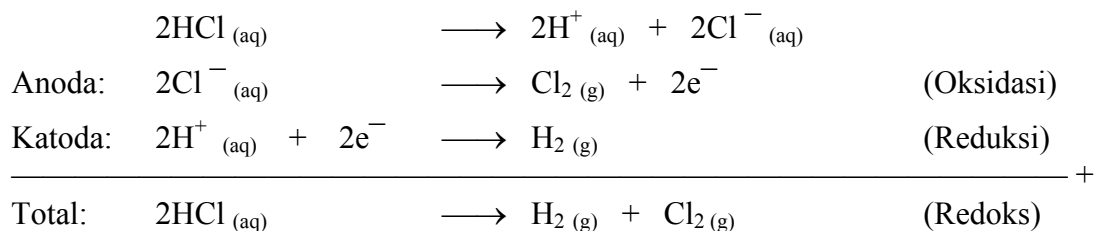


c. Ion logam lain (misalnya Al^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ dan lainnya) direduksi. Contoh:

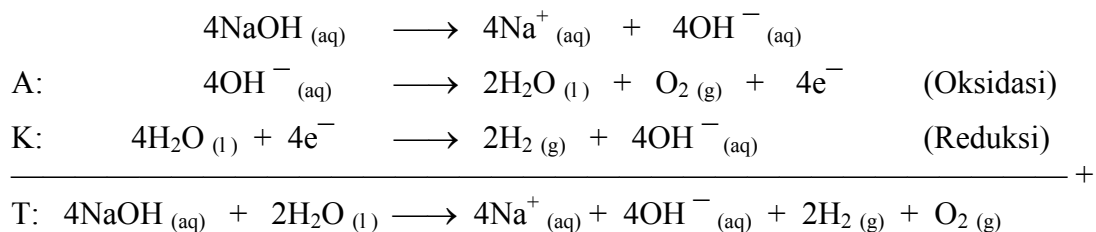


Contoh elektrolisis:

a. Elektrolisis larutan HCl dengan elektroda Pt, reaksinya:



b. Elektrolisis larutan NaOH dengan elektroda Pt, reaksinya:



Proses elektrolisis dalam industri misalnya:

- Penyepuhan (melapisi logam dengan logam lebih mulia misal Ni, Cr, atau Au).
- Pemurnian logam (misal Ag, Cu, Au).
- Pembuatan senyawa (misal NaOH) atau gas (misal O₂, H₂, Cl₂).

2. Hukum Faraday

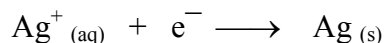
Akibat aliran arus listrik searah ke dalam larutan elektrolit akan terjadi perubahan kimia dalam larutan tersebut. Menurut *Michael Faraday* (1834) lewatnya arus 1 F mengakibatkan oksidasi 1 massa ekuivalen suatu zat pada suatu elektroda (anoda) dan reduksi 1 massa ekuivalen suatu zat pada elektroda yang lain (katoda).

Hukum *Faraday* I: Massa zat yang timbul pada elektroda karena elektrolisis berbanding lurus dengan jumlah listrik yang mengalir melalui larutan.

$W \sim Q$	w = berat zat yang diendapkan (g).
$W \sim I.t$	Q = jumlah arus listrik = muatan listrik (C)
$W = e.I.t$	e = tetapan = (gek : F)
$\text{gek}.I.t$	I = kuat arus listrik (A).
$= \frac{\quad}{F}$	t = waktu (dt).
$\text{Ar}.I.t$	gek = massa ekuivalen zat (gek).
$= \frac{\quad}{n.F}$	Ar = massa atom relatif.
	n = valensi ion.
	F = bilangan faraday = 96 500 C.

Massa ekuivalen = massa zat yang sebanding dengan 1 mol elektron = $6,02 \times 10^{23} e^-$
 $1 \text{ gek} \sim 1 \text{ mol } e^-$

Jika arus listrik 1 F dialirkan ke dalam larutan AgNO₃ maka akan diendapkan 1 gram ekuivalen Ag.

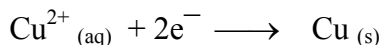


$1 \text{ mol } e^- \sim 1 \text{ mol Ag} \sim 1 \text{ gram ekuivalen Ag}$

Untuk mendapatkan 1 gram ekuivalen Ag diperlukan 1 mol e^-

$1 \text{ gram ekuivalen Ag} = 1 \text{ mol } e^- = 1 \text{ mol Ag} = 108 \text{ gram Ag}$

Jika listrik 1 F dialirkan ke dalam larutan CuSO_4 maka akan diendapkan 1 gek Cu.



$$2 \text{ mol } \text{e}^{-} \sim 1 \text{ mol Cu}$$

$$1 \text{ mol } \text{e}^{-} \sim \frac{1}{2} \text{ mol Cu}$$

$$1 \text{ gek Cu} = 1 \text{ mol } \text{e}^{-} = \frac{1}{2} \text{ mol Cu} = (\frac{1}{2} \times 64) \text{ gram Cu} = 32 \text{ gram Cu}$$

$Q =$ banyaknya arus listrik yang dialirkan (Coulomb) $= I \cdot t$ (Ampere.detik)

$$\text{Muatan } 1 \text{ e}^{-} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

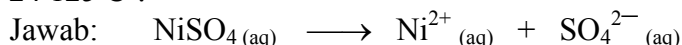
$$\text{Muatan } 1 \text{ mol } \text{e}^{-} = (6,02 \times 10^{23}) \times (1,6 \times 10^{-19}) \text{ C}$$

$$\approx 96\,500 \text{ C}$$

$$= 1 \text{ F}$$

Contoh soal:

1. Berapa gram Ni yang diendapkan pada elektrolisis larutan NiSO_4 dengan arus listrik 24 125 C ?



$$59 \text{ g/mol} \times 24\,125 \text{ C}$$

$$w = \frac{\quad}{2 \times 96\,500 \text{ C/mol}} = 7,375 \text{ g}$$

2. Bila arus 20 A dialirkan melalui leburan kriolit yang mengandung Al_2O_3 selama 50 menit, berapa gram Al yang terbentuk dan berapa liter gas O_2 yang timbul jika diukur pada keadaan standar (STP) ?

Jawab:

$$\text{massa Al} = \frac{27 \text{ g/mol} \times 20 \text{ A} \times 50 \text{ menit} \times 60 \text{ dt/menit}}{3 \times 96\,500 \text{ C/mol}} = 5,60 \text{ g}$$

$$\text{massa O} = \frac{16 \text{ g/mol} \times 20 \text{ A} \times 50 \text{ menit} \times 60 \text{ dt/menit}}{2 \times 96\,500 \text{ C/mol}} = 4,97 \text{ g}$$

Volume gas pada keadaan STP = 22,4 L/mol

$$\text{Volume O}_2 = \frac{4,97 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} \times 22,4 \text{ L/mol} = 3,48 \text{ L}$$

Hukum *Faraday* II: Massa dari bermacam-macam zat yang timbul pada elektrolisis dengan jumlah listrik sama, berbanding lurus dengan massa ekivalennya.

Contoh:

Jika arus 1 F dialirkan ke dalam tiga larutan, yaitu CuSO_4 , AuCl_3 dan AgNO_3 , maka perbandingan massa Cu : Au : Ag sesuai dengan perbandingan massa ekivalennya, yaitu:

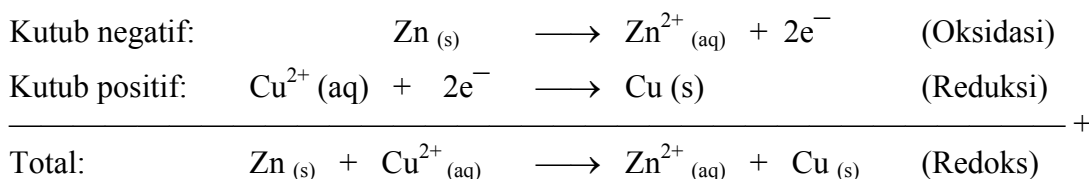
$$W_{\text{Cu}} : W_{\text{Au}} : W_{\text{Ag}} = \frac{A_r_{\text{Cu}}}{n_{\text{Cu}}} : \frac{A_r_{\text{Au}}}{n_{\text{Au}}} : \frac{A_r_{\text{Ag}}}{n_{\text{Ag}}} \\ = \frac{64}{2} : \frac{197}{3} : \frac{108}{1} = 96 : 197 : 324$$

3. Sel *Galvani*

Pada elektrolisis, energi listrik diubah menjadi energi kimia. Pada sel galvani terjadi sebaliknya, yaitu energi kimia diubah menjadi energi listrik. Sel *Galvani* disebut juga sel kimia. Sel *Galvani* dipakai sebagai sumber listrik untuk penerangan, pemanasan, menjalankan motor, dan sebagainya. Sel *Galvani* atau sel kimia dapat dibedakan menjadi sel kimia dengan *transference* dan sel kimia tanpa *transference*.

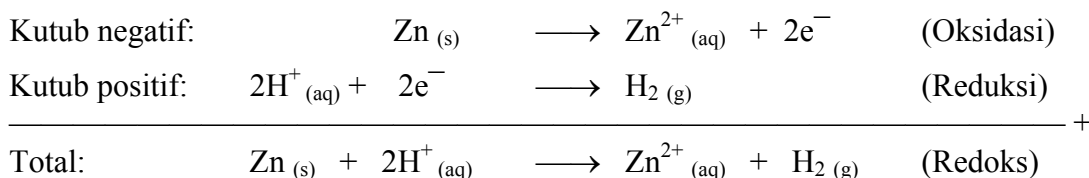
a. Sel kimia dengan *transference*

Sel kimia dengan *transference* contohnya sel *Daniell*. Sel *Daniell* terdiri atas batang Zn dalam larutan ZnSO₄, dan batang Cu dalam larutan CuSO₄ pekat. Di antara kedua larutan yang terpisah tersebut terdapat penghubung atau *transference* yang berupa *liquid junction* atau jembatan garam (*salt bridge*). Jika elektroda Zn dan Cu dihubungkan, maka terjadi arus listrik akibat reaksi oksidasi Zn dan reduksi ion Cu²⁺ dalam larutan. Potensial listrik atau voltage (E) yang dihasilkan ± 1,1 volt. Reaksinya:

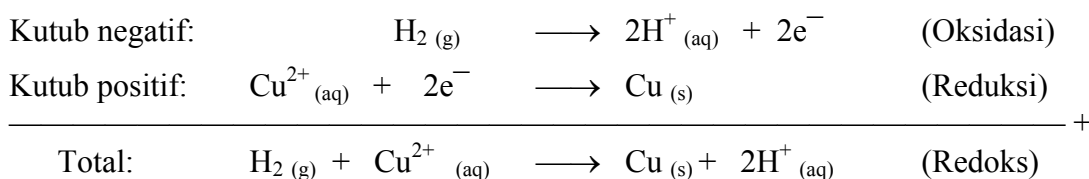


Jika logam Zn dimasukkan langsung ke dalam larutan CuSO₄ maka terjadi reaksi transfer elektron langsung, dalam hal ini tidak menghasilkan energi listrik.

Suatu elektroda dalam sel *Galvani* dapat merupakan kutub positif atau negatif, tergantung elektroda lainnya. Misalnya elektroda hidrogen dalam larutan dengan aktivitas H⁺ = 1 merupakan kutub positif bila dihubungkan dengan elektroda Zn dalam larutan Zn²⁺ dengan aktivitas Zn²⁺ = 1, Reaksinya adalah:



Elektroda hidrogen dalam larutan dengan aktivitas H⁺ = 1 merupakan kutub negatif bila dihubungkan dengan elektroda Cu dalam larutan Cu²⁺ dengan aktivitas Cu²⁺ = 1.



Harga potensial oksidasi-reduksi biasanya dinyatakan sebagai potensial reduksi standar, yaitu potensial reduksi bila pereaksi dan hasil reaksi mempunyai aktivitas satu ($a = 1$) dan reaksinya reduksi. Jika potensial reduksi positif berarti mudah tereduksi, tetapi jika negatif berarti sukar tereduksi (artinya mudah teroksidasi). Beberapa harga potensial reduksi standar dengan aktivitas satu pada suhu $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ di antaranya seperti pada tabel 1.

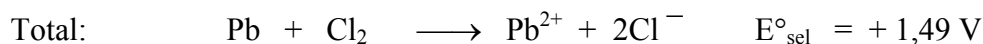
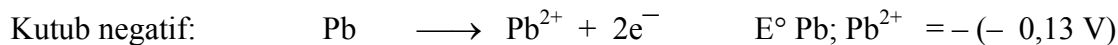
Kopel (setengah sel)	Reaksi reduksi	E°_{red} (volt)
K^+/K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$	-2,92
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$	-2,71
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0,76
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0,44
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0,13
H^+/H_2	$\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,00
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0,80
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}$	+1,50

Tabel 1. Beberapa harga potensial reduksi standar dengan aktivitas satu pada suhu 25°C

Misalnya sel kimia yang terdiri dari elektroda Pb dan Cl_2 . Besarnya $E^{\circ} \text{Pb}/\text{Pb}^{2+} = +0,13$ volt dan $E^{\circ} \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = +1,36$ volt. Potensial sel adalah positif, sehingga elektrode Pb sebagai kutub negatif. Sel kimia ini dapat dituliskan:



Aktivitas (a) dalam hal ini dinyatakan dalam molalitas (m), garis // menyatakan bahwa kedua elektrolit dihubungkan dengan *liquid junction* atau jembatan garam (*salt bridge*). Dengan aktivitas = 1 (konsentrasi 1 m), adanya jembatan garam tidak menimbulkan beda potensial khusus (*liquid junction potential* = 0). Reaksi sel dan beda potensial sel dapat dicari seperti berikut:



$$\begin{aligned} \text{Jadi besarnya } E^{\circ}_{\text{sel}} &= E^{\circ}_{\text{oksidasi}} + E^{\circ}_{\text{reduksi}} \\ &= -E^{\circ}_{\text{reduksi}} \text{ kutub negatif} + E^{\circ}_{\text{reduksi}} \text{ kutub positif} \\ &= E^{\circ}_{\text{reduksi}} \text{ kutub positif} - E^{\circ}_{\text{reduksi}} \text{ kutub negatif} \end{aligned}$$

Contoh soal:

Hitunglah E°_{sel} untuk reaksi: $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (a = 1) // \text{Pb}^{2+} (a = 1) / \text{Pb}$

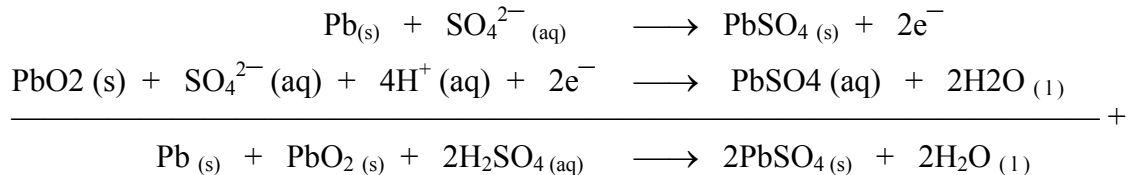
$$\begin{aligned} \text{Jawab:} \quad E^{\circ}_{\text{sel}} &= E^{\circ} \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} + E^{\circ} \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \\ &= -(-0,76 \text{ V}) + (-0,13 \text{ V}) = +0,63 \text{ V} \end{aligned}$$

b. Sel kimia tanpa *transference*

Sel kimia tanpa *transference* contohnya sel *accu*, sel *Leclanche*, dan sel bahan bakar.

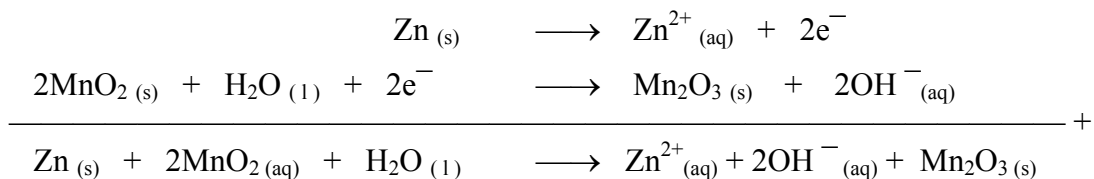
1). Sel *Accu*

Pada sel *accu*, sebagai kutub negatif adalah logam Pb, kutub positif adalah logam Pb dilapis PbO_2 dan elektrolitnya adalah larutan H_2SO_4 . Setiap pasang sel menghasilkan *voltage* (E) sebesar ± 2 volt.

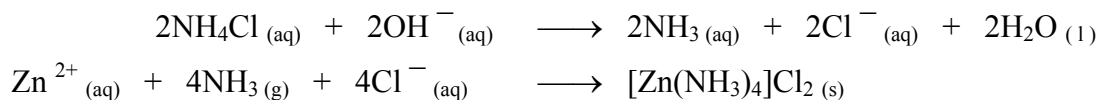


2). Sel *Leclanche* (sel kering)

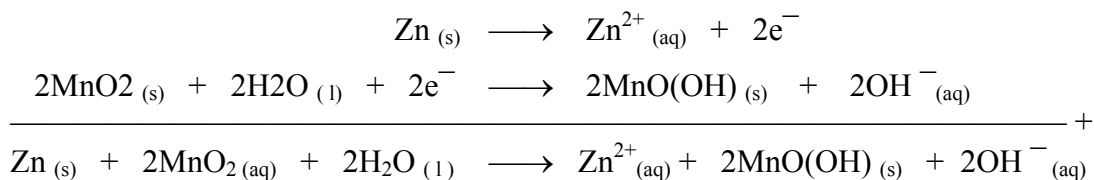
Sel *Leclanche* contohnya batu baterai. Pada batu baterai biasa, sebagai kutub negatif adalah logam Zn, kutub positif adalah batang grafit (C) dibungkus MnO_2 dan elektrolitnya adalah pasta NH_4Cl dan ZnCl_2 . Potensial listrik (*Voltage*) yang dihasilkan $\pm 1,5$ volt. Reaksi oksidasi dan reduksi yang terjadi adalah:



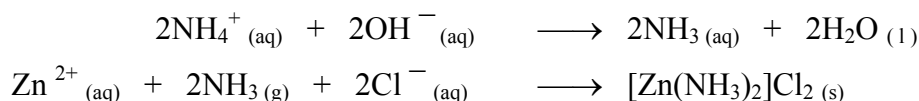
Terjadi juga reaksi lain, yaitu OH^- yang terbentuk bereaksi dengan NH_4Cl menghasilkan NH_3 , selanjutnya NH_3 yang terjadi diikat Zn^{2+}



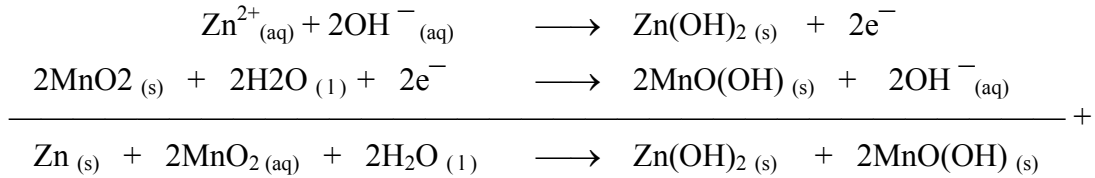
Pada batu baterai biasa yang menggunakan anoda logam Zn, katoda batang C, dan elektrolitnya pasta berair dari campuran NH_4Cl , MnO_2 , dan serbuk C, reaksi oksidasi dan reduksi yang terjadi adalah:



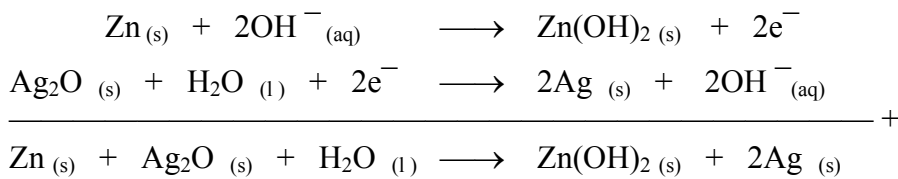
Reaksi lainnya yaitu OH^- yang terbentuk bereaksi dengan NH_4^+ menghasilkan NH_3 , selanjutnya NH_3 yang terjadi diikat Zn^{2+}



Pada batu baterai alkaline, sebagai anoda digunakan Zn, sebagai katoda MnO_2 , dan sebagai elektrolitnya KOH. Potensial listrik yang dihasilkan $\pm 1,5$ volt. Reaksi oksidasi reduksi yang terjadi adalah:



Pada baterai perak oksida - zink seperti yang biasa digunakan pada arloji, sebagai anoda digunakan Zn, sebagai katoda digunakan Ag_2O , dan sebagai elektrolitnya KOH. Potensial listrik yang dihasilkan $\pm 1,5$ volt. Reaksi oksidasi dan reduksi yang terjadi adalah:

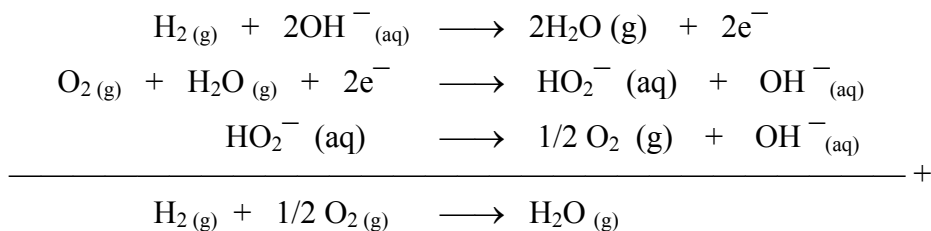


Pada baterai nikel - kadmium yang dapat dicas ulang, potensial listrik yang dihasilkan $\pm 1,35$ volt. Reaksinya dapat berlangsung bolak-balik, yaitu:



3). Sel bahan bakar (*fuel cell*)

Sel bahan bakar biasanya menggunakan oksigen pada katoda dan suatu gas yang dapat dioksidasi pada anoda, biasanya gas hidrogen. Reaksinya adalah:



Sel bahan bakar sudah banyak dikembangkan sebagai sumber penghasil listrik yang sangat bersih, ramah lingkungan, aman dan mempunyai resiko yang sangat kecil. Penggunaannya antara lain untuk keperluan di rumah sakit, rumah perawatan, hotel, perkantoran, sekolah, bandar udara, dan penyedia tenaga listrik, misalnya pembangkit tenaga listrik dalam pesawat ruang angkasa. Di Amerika, Eropa, dan Jepang sudah dikembangkan mobil bebas polusi yang menggunakan sel bahan bakar. Sebagai bahan bakar utamanya adalah gas hidrogen yang disimpan dalam tangki bahan bakar dan diberi tekanan yang tinggi sehingga mencair. Gas hidrogen dialirkan ke anoda dan pada katoda dialirkan gas oksigen yang diperoleh dari udara.

Soal latihan:

1. Larutan ZnSO_4 dielektrolisis menggunakan arus listrik 2 A selama 1 jam.
 - a). Tuliskan reaksi yang terjadi !
 - b). Berapa gram Zn yang diendapkan pada katoda? (Ar Zn = 65)
2. Berapa gram Ni yang diendapkan pada elektrolisis larutan NiSO_4 jika digunakan arus listrik 20 000 C ?
3. Berapa waktu yang diperlukan untuk elektrolisis larutan AgNO_3 menggunakan arus listrik 1,5 A agar diperoleh 0,1 gram endapan Ag ?
4. Berapa waktu yang diperlukan untuk elektrolisis 10 mL larutan AgNO_3 0,001 M menggunakan arus listrik 1,5 A sampai elektrolisis terhenti karena semua perak telah mengendap ?
5. Jika campuran larutan CuSO_4 dan NiSO_4 dielektrolisis sehingga dihasilkan 1 gram endapan, maka berapa gram Cu dan berapa gram Ni yang telah diendapkan dari larutan tersebut ?
6. Larutan CuSO_4 , AuCl_3 , dan AgNO_3 yang terpisah masing-masing dielektrolisis dengan arus listrik 1 A dalam waktu yang sama. Jika Cu yang diendapkan sebanyak 0,1 gram, maka masing-masing berapa gram Au dan Ag yang diendapkan ?
7. Masing-masing pasangan reaksi berikut aktivitasnya satu ($a = 1$). Masing-masing tentukan reaksi (i) atau (ii) yang dapat berlangsung, kemudian hitunglah potensial sel yang dihasilkan !
 - a. (i). $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^+/\text{Ag}$ atau (ii). $\text{Ag}/\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$
 - b. (i). $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ atau (ii). $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$
 - c. (i). $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}/\text{Ag}^+/\text{Ag}$ atau (ii). $\text{Ag}/\text{Ag}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$
 - d. (i). $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Ag}^+/\text{Ag}$ atau (ii). $\text{Ag}/\text{Ag}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
8. Sel elektrokimia dengan jembatan garam K_2SO_4 menggunakan elektroda Fe dalam larutan FeSO_4 dan elektroda Zn dalam larutan ZnSO_4 .
 - a. Tentukan manakah elektroda positif dan negatifnya?
 - b. Tuliskan reaksi yang terjadi!
 - c. Berapakah potensial sel yang dihasilkan?