

1. PRINSIP-PRINSIP DASAR ELEKTROKIMIA

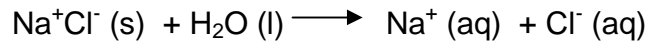
Pada bagian pertama dari topik tentang potensiometri ini akan dijelaskan tentang prinsip-prinsip dasar tentang elektrokimia yang akan memberikan pengetahuan dasar bagi anda untuk dapat lebih memahami topik ini. Namun karena bagian ini hanya diberikan cukup sederhana maka apabila anda belum pernah mempelajari tentang elektrokimia maka sebaiknya anda membaca dulu tentang topik dasar-dasar elektrokimia.

Pada bagian ini akan anda dapatkan topik tentang sifat-sifat ion dalam larutan, proses-proses pada elektroda dan ide-ide dasar tentang sel elektrokimia. Hal yang cukup penting dalam potensiometri adalah tentang aktivitas ion dan hubungannya dengan potensial sel sebagai dasar untuk analisis kuantitatif.

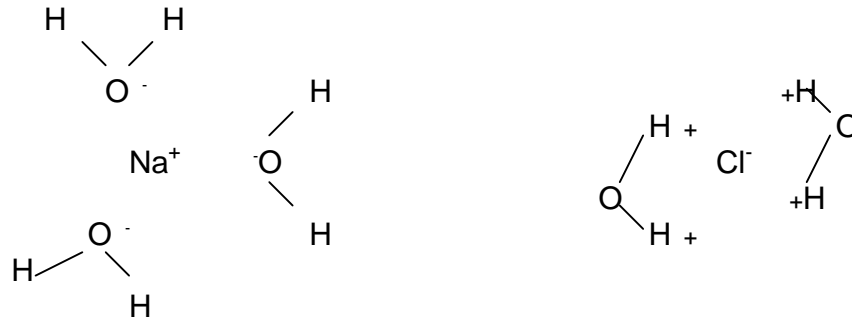
A. Sifat-sifat Ion dalam Larutan

Meskipun beberapa tehnik analisis secara elektrokimia dapat digunakan untuk memonitor suatu molekul yang tidak bermuatan, namun umumnya tehnik ini digunakan terhadap spesies-spesies yang mengalami perubahan muatan yang biasanya dengan penambahan atau pengurangan muatan dalam reaksi redoks. Pada sistem potensiometri biasanya selalu melibatkan spesies atau ion yang bermuatan. Larutan-larutan yang mengandung ion-ion akan menghantarkan listrik dan disebut larutan elektrolit yang dapat dibagi menjadi dua yaitu larutan elektrolit nyata (*true electrolyte*) dan larutan elektrolit potensial (*potential electrolyte*).

Larutan elektrolit nyata adalah suatu senyawa-senyawa ionik, seperti natrium klorida, apabila dilarutkan dalam air akan mengalami perubahan menjadi ion-ion yang terlarut sesuai reaksi berikut:

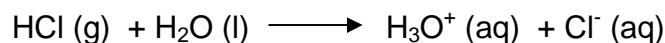


Yang mana (s) menunjukkan bahwa spesies dalam fase padat yang mengandung muatan positif dari natrium dan muatan negatif dari klorida yang tersusun menurut pola yang teratur dalam kristal. Setiap ion natrium akan dikelilingi oleh 6 ion klorida dan sebaliknya. Lambang (l) menunjukkan zat pada fase cairan (liquid) dan (aq) menunjukkan ion yang tersulfasi (aqueous). Pada fase aqueous berarti bahwa masing-masing ion dikelilingi oleh sejumlah molekul air yang secara efektif memisahkan dari ion-ion yang lain. Molekul air bersifat polar. Molekul-molekul polar tidak mempunyai muatan yang bersifat elektrostatik tetapi muatan yang ada disebabkan karena kecenderungan elektron berada pada atom tertentu. Dalam molekul air elektron lebih tertarik pada atom oksigen, sehingga pada atom oksigen seolah-olah bermuatan negatif (\ominus) dan pada atom hidrogen bermuatan positif (\oplus). Adanya muatan ini maka molekul air mampu mengelilingi muatan positif dan negatif dari senyawa elektronik dari molekul Na^+Cl^- . Struktur ion terhidrat yang terjadi dapat dilihat pada gambar 1.1.



Gambar 1.1. Anion dan kation yang tersulfasi dalam larutan aqueous

Larutan elektrolit potensial adalah suatu molekul-molekul kovalen yang bereaksi dengan air membentuk ion-ion. Sebagai contoh dari elektrolit ini adalah gas hidrogen klorida yang bereaksi dengan air sesuai reaksi berikut:



Yang mana lambang (g) dan (l) menunjukkan zat pada fase gas dan liquid dan (aq) sama seperti pada larutan elektrolit nyata yaitu ion-ion yang tersulfasi. Perlu

dicatat bahwa sifat-sifat ion yang tersulfasi bersifat independen yang tidak dipengaruhi dari ion asalnya. Sebagai contoh sifat ion Cl^- adalah sama, apakah ion tersebut berasal dari NaCl maupun HCl .

Pada larutan yang sangat encer, akan terjadi proses sulfasi yang sempurna karena jumlah molekul H_2O yang mengelilingi ion cukup banyak. Pada konsentrasi rendah, jarak antara ion yang satu dengan yang lain relatif besar. Sehingga ion-ion ini seolah-olah terpisah satu sama lainnya. Keadaan ini sering disebut sifat ideal dari larutan elektrolit.

Akan tetapi, pada kondisi ekstrem yang lain, yaitu pada konsentrasi larutan yang sangat pekat situasinya akan berubah. Pertama, jumlah molekul air tidak cukup mendukung proses sulfasi yang sempurna untuk masing-masing ion. Ini berarti ion satu dengan yang lain tidak memisah satu dengan yang lain. Kedua, ion-ion akan menjadi sangat saling tertutup satu dengan yang lain dan terjadi tenaga saling menarik untuk ion yang berlainan dan saling menolak antara ion yang sejenis. Sehingga ion yang satu terpengaruh oleh ion yang lain. Suatu ion yang bermuatan akan dikelilingi oleh atmosfer ion yang berlainan, namun kondisinya dapat mudah berubah. Hal ini yang membedakan antara larutan elektrolit dengan konfigurasi kristal padat zat elektrolit, yang mempunyai susunan yang permanen. Gerakan ion yang tersulfasi terjadi secara random dan komposisi ion atmosfer selalu berubah. Kebanyakan larutan mengalami sifat yang seperti ini dan kondisi ini maka larutan disebut sebagai larutan non-ideal.

Secara nyata, bahwa larutan ideal hanya terjadi jika konsentrasi zat sangat kecil (*small infinitely*). Jika konsentrasi dinaikkan/diperbesar maka larutan akan menjadi bersifat non-ideal. Sebagai ion yang dikelilingi oleh ion lain yang bermuatan, beberapa parameter digunakan untuk pengukuran secara elektrokimia dan ukuran konsentrasi dari ion menjadi jarang dipakai. Kondisi ini akan mendorong untuk menggunakan besaran lain yang lebih mewakili adanya ion, yaitu fungsi yang disebut aktivitas (a) yang pada dasarnya merupakan suatu besaran termodinamik atau juga disebut konsentrasi efektif. Ion atmosfer secara efektif akan mengurangi nilai konsentrasi ion utama dengan besaran yang

disebut koefisien aktivitas (γ). Jika konsentrasi zat dilambangkan sebagai, c , maka hubungan dengan aktivitas dirumuskan secara matematis sebagai:

$$a = \gamma \cdot c$$

Jika koefisien aktivitas adalah sempurna yaitu sama dengan satu, maka $a = c$ dan larutan akan bersifat ideal. Apabila derajat ke-non-ideal-an larutan bertambah maka koefisien aktivitas akan menjadi lebih kecil.

Debye dan Hckel telah berusaha menyusun teori tentang larutan ionik untuk memprediksi nilai koefisien aktivitas dan sekaligus aktivitas ion. Mereka mengidentifikasi adanya dua faktor yang mempengaruhi nilai koefisien aktivitas yaitu:

1. Gangguan masing-masing ion pada ion tetangga yang sejenis, jika dihubungkan dengan konsentrasi. Hal ini karena tenaga saling menolak antara partikel yang muatannya berlawanan, menyebabkan gangguan pada hukum pangkat (*square law*).
2. Besarnya muatan ion. Gaya tolak antara ion yang bermuatan dua (seperti Cu^{2+} dan SO_4^{2-}) akan lebih besar dari ion bermuatan tunggal (satu) seperti Na^+ dan Cl^- .

Untuk mengetahui seberapa jauh pengaruh faktor-faktor tersebut, maka didefinisikan variabel lain yaitu kekuatan ion total (*total ionic strength*) yang dilambangkan, I , yang secara matematis dirumuskan sebagai:

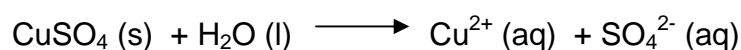
$$I = 0,5 \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

yang mana, c_i dan z_i konsentrasi dan muatan ion yang dilambangkan dengan indeks ion i . Simbul Σ (*sigma Greek*), menunjukkan jumlah dari matrik $c_i \cdot z_i^2$. Kekuatan ion total suatu larutan adalah dihitung dengan mengalikan konsentrasi masing-masing ion dengan pangkat dari muatan ionnya kemudian ditambahkan untuk nilai-nilai ion yang lain baru dibagi dua.

Contoh 1: Hitung kekuatan ion total larutan tembaga (II) sulfat 0,10 mol/liter.

Penyelesaian:

Tembaga (II) sulfat dalam air akan mengalami reaksi sulfasi sebagai berikut:



Setiap mol CuSO_4 menghasilkan 1 mol ion Cu^{2+} (aq) dan 1 mol ion SO_4^{2-} , sehingga:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ mol/L} \quad \text{dan} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ mol/L}$$

Sehingga kekuatan ion total jika dihitung adalah:

$$\begin{aligned} I &= 0,5 ([\text{Cu}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2) \\ &= 0,5 ([0,10] \cdot 4 + [0,10] \cdot 4) \\ &= 0,40 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Perhatikan bagaimana konsentrasi masing-masing ion dikalikan dengan pangkat dari muatannya sebelum ditambahkan dan dibagi dua.

Contoh diatas menunjukkan bagaimana suatu larutan yang mengandung zat yang terdiri dari dua ion yang berbeda. Seperti telah dijelaskan di depan bahwa ion mempunyai sifat yang independen, maka untuk suatu larutan yang mengandung beberapa jenis zat maka adanya ion-ion yang sejenis akan mewakili masing-masing ion. Bagaimana pengaruh ion-ion lain dari zat lain dalam sistem ini akan dilihat pada contoh berikut.

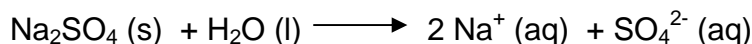
Contoh 2: Hitung kekuatan ion total larutan yang dibuat dengan melarutkan 0,1 mol natrium klorida dan 0,2 mol natrium sulfat dalam 1 liter air

Penyelesaian:

Natrium klorida dilarutkan dalam air sesuai reaksi:



Dan natrium sulfat sesuai reaksi:



Konsentrasi total natrium harus dihitung dari kedua sumber ion tersebut, yaitu:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= 0,10 + (2 \times 0,20) \text{ mol/L} \\ &= 0,50 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Sedangkan konsentrasi kedua anionnya adalah:

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= 0,10 \text{ mol/L} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,20 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Kekuatan ion total dihitung dengan melibatkan tiga jenis ion :

$$I = 0,5 ([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2)$$

$$= 0,5 ([0,50] \cdot 1 + [0,10] \cdot 1 + [0,20] \cdot 4)$$

$$= 0,70 \text{ mol/L}$$

Proses-proses tersebut dapat dikembangkan untuk memperoleh nilai kekuatan ion total dari suatu larutan tertentu dengan berbagai komponen. Kekuatan ion total mewakili dari sifat larutan dan bukan mewakili sifat dari ion. Dalam praktek, kita lebih memperhatikan sifat ion daripada sifat larutan. Akan tetapi kekuatan ion total memberikan peranan yang cukup besar dalam penentuan keberadaan ion dengan melalui parameter konsentrasi dan muatannya. Debye dan H ckel berusaha untuk menjelaskan melalui energi elektrostatik dalam larutan yang mana koefisien aktivitas dihubungkan dengan kekuatan ion total melalui persamaan;

$$\text{Log } \gamma_i = - 0,5091 z_i^2 \cdot I^{1/2}$$

dalam larutan air dan pada temperatur 298 K. Rumus ini untuk melihat koefisien aktivitas, dengan konsekwensi, bahwa koefisien aktivitas dihitung untuk konsentrasi larutan di bawah 10^{-3} M untuk elektrolit dengan perbandingan 1 : 1 dan dibawah 10^{-4} M untuk elektrolit dengan perbandingan 1 : 2. Nilai limit ini akan menunjukkan akan hukum limit Debye dan H ckel.

Contoh 3: Hitung aktivitas ion klorida pada masing-masing larutan berikut:

1. natrium klorida 0,10 mol/L
2. larutan yang dibuat dengan melarutkan 0,10 mol natrium klorida dan 0,2 mol natrium sulfat dalam 1 liter air

Penyelesaian:

Untuk larutan pertama:

$$I = 0,5 ([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2)$$

$$= 0,5 ([0,10] \cdot 1 + [0,10] \cdot 1)$$

$$= 0,10 \text{ mol/L}$$

Koefisien aktivitas dihitung sebagai berikut:

$$\text{Log } \gamma(\text{Cl}^-) = - 0,5091 (1)^2 \cdot (0,10)^{1/2}$$

$$= - 0,161$$

$$\begin{aligned}(\text{Cl}^-) &= \text{antilog}(-0,161) \\ &= 0,690\end{aligned}$$

Aktivitas ion klorida adalah:

$$\begin{aligned}a(\text{Cl}^-) &= 0,690 \times 0,10 \\ &= 0,0690 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Untuk larutan kedua, dihitung dengan cara yang sama seperti pada larutan pertama. Kekuatan ion total akan diperoleh sebesar 0,70 mol/L. Koefisien aktivitas dihitung sebagai berikut :

$$\begin{aligned}\text{Log } (\text{Cl}^-) &= -0,5091 (1)^2 \cdot (0,70)^{1/2} \\ &= -0,426 \\ (\text{Cl}^-) &= \text{antilog}(-0,426) \\ &= 0,375\end{aligned}$$

Aktivitas ion klorida adalah:

$$\begin{aligned}a(\text{Cl}^-) &= 0,375 \times 0,10 \\ &= 0,0375 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Dengan contoh tersebut dapat dilihat dengan jelas bahwa aktivitas ion klorida pada larutan kedua lebih kecil dari larutan pertama. Hal ini terjadi karena penambahan ion lain dari senyawa natrium sulfat.

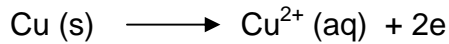
B. Reaksi-Reaksi Elektroda

Pada bagian ini kami akan menjelaskan reaksi-reaksi redoks yang terjadi pada elektroda. Selanjutnya akan dijelaskan bagaimana reaksi redoks suatu sel Galvani dan hubungan antara aktivitas ion dalam larutan dengan pengukuran emf. Hal ini merupakan dasar dari teknik analisis secara potensiometri. Topik-topik tersebut secara khusus akan diulas dalam sub-sub bab berikut.

1. Reaksi Redoks pada Elektroda

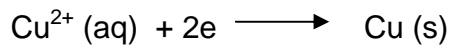
Reaksi-reaksi elektroda melibatkan transfer muatan dari elektroda ke spesies yang terlarut atau sebaliknya. Reaksi-reaksi yang melibatkan transfer muatan dari satu spesies ke yang lain sering disebut reaksi redoks. Nama redoks terdiri dari **RED**uksi dan **OKS**idasi.

Reaksi oksidasi adalah suatu reaksi dimana suatu spesies melepaskan elektron (muatan negatif). Sebagai contoh tembaga dapat melepaskan dua buah elektron menjadi ion tembaga (II), sesuai reaksi berikut:

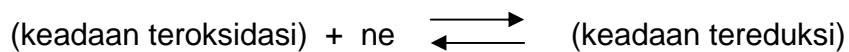


Dalam hal ini tembaga dioksidasi.

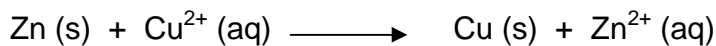
Reaksi reduksi adalah suatu reaksi dimana suatu spesies menangkap elektron (muatan negatif). Proses ini merupakan kebalikan dari proses pada reaksi oksidasi. Sebagai contoh ion tembaga (II) dapat direduksi menjadi tembaga, sesuai reaksi berikut:



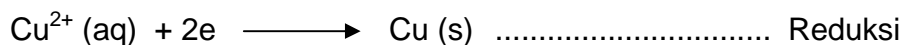
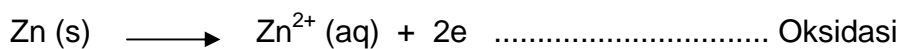
Seri reaksi oksidasi dan reduksi dapat digabung dalam sistem reaksi berikut:



Reaksi tersebut merupakan persamaan umum untuk semua reaksi pada elektroda. Dalam praktek reaksi oksidasi tidak pernah terjadi tanpa adanya reaksi reduksi dan sebaliknya. Sebagai contoh, jika logam seng dicelupkan dalam larutan ion tembaga (II), suatu endapan coklat kemerahan dari tembaga akan timbul pada permukaan logam seng. Reaksi yang terjadi adalah:

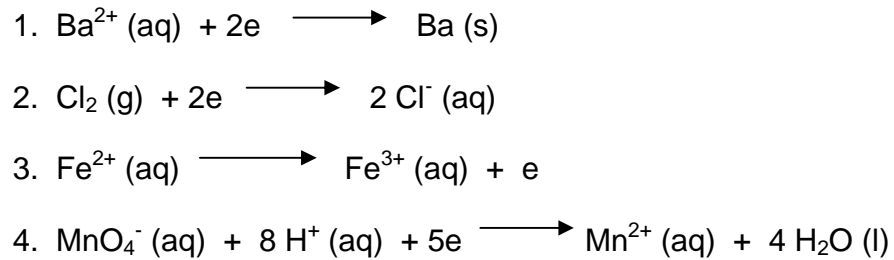


Reaksi tersebut dapat dibagi menjadi dua yaitu reaksi oksidasi dan reduksi berikut:



Dua persamaan ionik tersebut masing-masing seringkali disebut sebagai persamaan setengah reaksi. Sebagai catatan bahwa elektron yang dilepaskan oleh seng sebanding dengan jumlah elektron yang ditangkap oleh ion tembaga.

Contoh 4: Klasifikasikan reaksi-reaksi berikut dalam reaksi oksidasi atau reduksi:

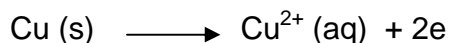


Penyelesaian:

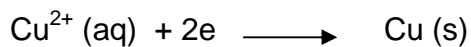
1. Reaksi 1 merupakan reaksi reduksi karena terjadi penangkapan elektron
2. Reaksi 2 merupakan reaksi reduksi karena terjadi penangkapan elektron
3. Reaksi 3 merupakan reaksi oksidasi karena terjadi pelepasan elektron
4. Reaksi 4 merupakan reaksi reduksi karena terjadi penangkapan elektron

2. Sel Galvani

Proses dalam elektroda yaitu reaksi redoks yang terjadi pada antarmuka (*interface*) suatu logam atau padatan penghantar lain (elektroda) dengan larutan. Elektrodanya itu sendiri mungkin atau mungkin juga tidak terlibat secara langsung dalam reaksi redoks tersebut. Sebagai contoh bila logam tembaga dicelupkan dalam larutan ion tembaga (II), maka akan ada dua kemungkinan proses yang terjadi. Pertama, tembaga mungkin teroksidasi dan terlarut dalam larutan sebagai ion tembaga (II).



Alternatif lain adalah ion tembaga mungkin direduksi dan tertempelkan pada elektroda sebagai logam tembaga.



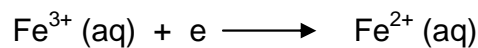
Pada masing-masing dari kedua proses tersebut, elektroda terlibat secara kimia dalam reaksi redoks. Perubahan total elektron diakomodasi oleh elektroda dengan ikatan logam. Jika terjadi reaksi oksidasi, muatan positif dari ion tembaga dalam larutan terjadi akibat lepasnya elektron dan terdelokal menuju lattice logam. Dengan cara ini larutan menjadi bermuatan positif dibandingkan pada elektroda. Pada proses sebaliknya, ion tembaga dalam larutan akan menangkap elektron dari elektroda sebelum terbentuk deposit

pada permukaannya. Elektroda menjadi kekurangan elektron dan akan menjadi bermuatan positif dibandingkan larutannya.

Sebagai contoh sebuah reaksi elektroda yang mana elektrodanya dari bahan secara kimia tidak bermuatan yang terdiri dari logam platina yang dicelupkan dalam campuran larutan yang mengandung ion besi (II) dan besi (III). Jika besi (II) dioksidasi sesuai reaksi :

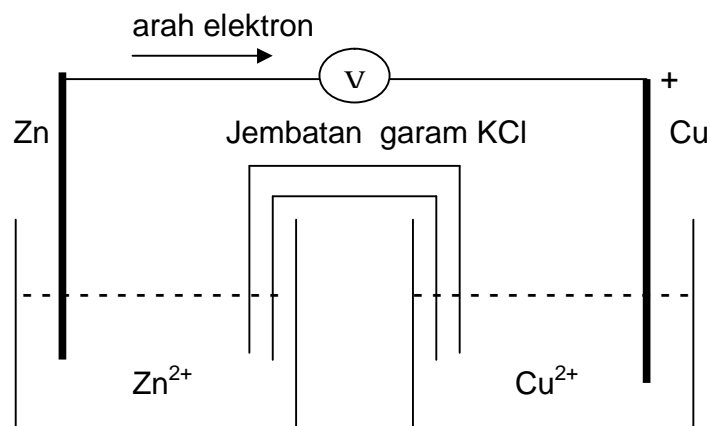


Elektron yang dilepaskan ditangkap elektroda dan terdelokal pada lattice logam platina. Elektroda kemudian lebih bermuatan negatif dibandingkan larutannya. Jika disisi lain besi (III) direduksi sesuai reaksi:



Maka elektron akan meninggalkan lattice logam platina dengan proses oksidasi, sehingga elektroda lebih bermuatan positif dibandingkan dengan larutannya.

Pada masing-masing dari kedua proses tersebut selalu terjadi kecenderungan timbulnya perbedaan muatan antara elektroda dan larutannya. Hal ini digambarkan dalam sel Daniel yang digambarkan pada gambar 1.2.

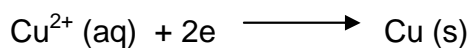


Gambar 1.2. Diagram sel Daniel

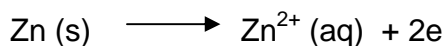
Sel Daniel terdiri dari elektroda tembaga yang dicelupkan ke dalam larutan ion tembaga (II) dan sebuah elektroda seng yang dicelupkan ke dalam larutan ion seng (II). Hubungan listrik diantara kedua larutan

dihantarkan dengan tabung yang mengandung larutan garam KCl (jembatan garam). Elektroda tembaga dan seng kemudian dihubungkan dengan sirkuit yang mengandung voltmeter impedansi tinggi atau alat pengukur potensial yang lain.

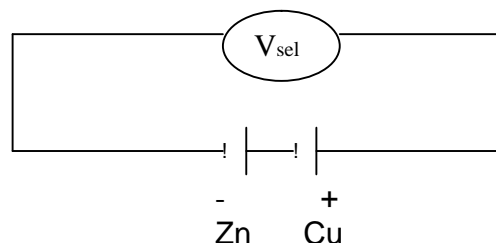
Sel Daniel, terdiri dari dua bagian setengah sel, yang mana setiap setengah sel merupakan kombinasi antara elektroda dan larutannya. Setengah sel yang satu yang terdiri dari Cu^{2+}/Cu , cenderung mengalami reaksi reduksi dengan reaksi sebagai berikut:



Pada elektroda tembaga, terjadi muatan yang lebih positif dibandingkan dengan larutannya. Pada sisi lain, setengah sel lain dari elektroda seng, akan terjadi reaksi yang berlawanan yaitu reaksi oksidasi.



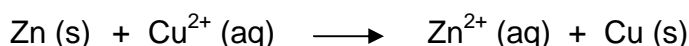
Pada elektroda seng, terjadi muatan yang lebih negatif dibandingkan dengan larutannya. Jika diasumsikan bahwa jembatan garam hanya menghantarkan listrik, maka setiap sel akan dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 1.3. Skema pengukuran potensial sel

Voltmeter akan mengukur beda potensial diantara dua buah elektroda yang masing masing dianggap seperti dua buah baterai yang dipasang seri.

Pada masing-masing elektroda (setengah sel) yang terjadi reaksi reduksi dan oksidasi. Apabila kedua proses tersebut digabung menjadi reaksi redoks sebagai berikut:



Ketika sel digunakan/dihubungkan elektroda seng akan terlarut, sedangkan elektroda tembaga akan bertambah dengan adanya endapan tembaga.

Konsep tentang gabungan dua buah setengah sel yang berbeda untuk menghasilkan listrik dapat dikembangkan dalam berbagai sistem baru. Nama umum dari sel jenis ini adalah sel Galvani dan untuk memudahkan penulisannya dibuatlah notasi sel atau tata nama sel. Cara ini menjadi sangat sederhana untuk menggambarkan sebuah sel. Untuk jelasnya dapat dilihat pada contoh dari sel Daniel, yang dengan metode penamaan/penulisan notasi sel yang dibuat IUPAC, maka sel tersebut dituliskan sebagai berikut:

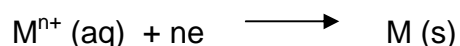


Notasi ini diawali dengan elektroda di sebelah kiri dan menuju ke kanan melalui larutannya menuju elektroda di sebelah kanan. Tanda bar tunggal vertikal menunjukkan daerah phase boundari (*interphase*) dan tanda bar ganda vertikal sebagai jembatan garam. Perjanjian penulisan tersebut dapat dikembangkan untuk mengetahui adanya aktivitas dari masing-masing ion. Sehingga notasi sel sering dituliskan lebih lengkap sebagai berikut:



3. Potensial Elektroda

Telah diungkapkan bahwa perbedaan potensial telah secara mantap terjadi antara elektroda dengan larutannya. Kemudian kita akan melihat lebih jauh untuk sistem ini, terutama untuk mengetahui seberapa besar potensial yang terjadi (kuantitatif) dan arah dari potensialnya. Perbedaan potensial antara elektroda dan larutan pada sistem setengah sel seringkali disebut sebagai potensial elektroda dan untuk membandingkan nilai untuk semua potensial elektroda suatu sistem sel dipakai dengan menggunakan proses reaksi reduksi dari logamnya, M dan ionnya M^{n+} , jika dituliskan reaksi umumnya adalah:



Potensial elektroda selalu berdasarkan nilai pada potensial reduksi. Pada sel Galvani, setengah sel mengalami proses reaksi reduksi dan setengah sel

yang lain mengalami proses oksidasi. Dari perjanjian penulisan sel, bahwa proses oksidasi terjadi pada elektroda sebelah kiri, yang melepaskan elektron ke luar sirkuit. Elektroda ini sering disebut sebagai anoda, yaitu suatu elektroda dimana terjadi reaksi oksidasi. Reaksi reduksi selalu terjadi pada elektroda sebelah kanan yang sering disebut sebagai katoda. Perlu dicatat bahwa reaksi reduksi selalu terjadi pada katoda.

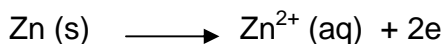
Perhitungan potensial sel adalah sama caranya menghitung potensial dua baterai yang dipasang seri. Apabila setengah sel di sebelah kiri untuk reaksi oksidasi, nilai potensial elektrodanya harus digunakan untuk mengurangi nilai potensial setengah sel di sebelah kanan. Nilai emf sel dinyatakan sebagai berikut:

$$E(\text{sel}) = E(\text{kanan}) - E(\text{kiri})$$

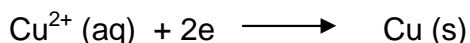
Dimana $E(\text{sel})$ adalah emf sel galvanik, $E(\text{kanan})$ dan $E(\text{kiri})$ adalah potensial elektroda setengah sel di sebelah kanan dan kiri. Perlu diingat bahwa tanda negatif untuk menggambarkan bahwa reaksi elektroda terjadi untuk reaksi kebalikannya. Untuk sel Daniel, emf sel dinyatakan sebagai:

$$E(\text{sel}) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

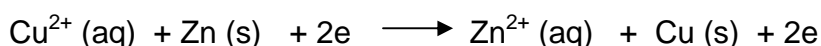
Dengan cara ini penulisan persamaan kimia untuk reaksi redoks yang terjadi pada sel harus selalu konsisten sesuai dengan perjanjian. Jika reaksi oksidasi terjadi pada elektroda di sebelah kiri, persamaan ditulis sedemikian elektron dilepaskan. Untuk sel Daniel pada gambar 1.2, reaksi pada setengah sel adalah:



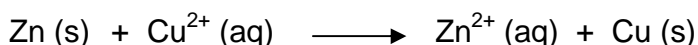
Sebaliknya, setengah sel di sebelah kanan reaksinya ditulis sebagai reaksi reduksi dan untuk sel Daniel reaksinya adalah:



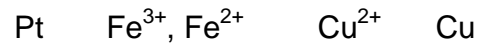
Penjumlahan kedua reaksi tersebut akan dihasilkan persamaan reaksi:



Jika elektronnya dihilangkan maka persamaannya menjadi:

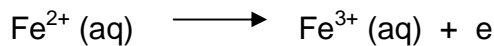


Contoh 5: Tuliskan persamaan reaksi sel total untuk sel Galvani yang dituliskan sebagai berikut:

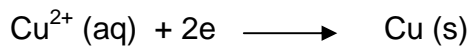


Penyelesaian:

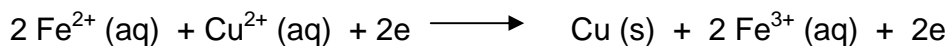
Reaksi oksidasi terjadi pada elektroda di sebelah kiri, yang mana ion besi (II) akan dioksidasi. Persamaan reaksinya adalah:



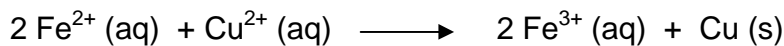
Reaksi reduksi terjadi pada elektroda di sebelah kanan, yang mana terjadi penangkapan elektron dari luar sirkuit. Persamaan reaksinya adalah:



Untuk menuliskan persamaan total sel maka jumlah elektron harus seimbang (sama) di sebelah kiri dan kanan persamaan reaksi. Untuk itu dalam reaksi di atas maka pada reaksi oksidasi besi harus dikalikan dua supaya jumlah elektronnya sama dengan reaksi reduksi tembaga.



Dengan mencoret elektronnya maka persamaan reaksinya menjadi:



Dengan perjanjian penulisan ini maka akan sangat mungkin untuk menyusun sel untuk eksperimen dengan nilai potensial tertentu.

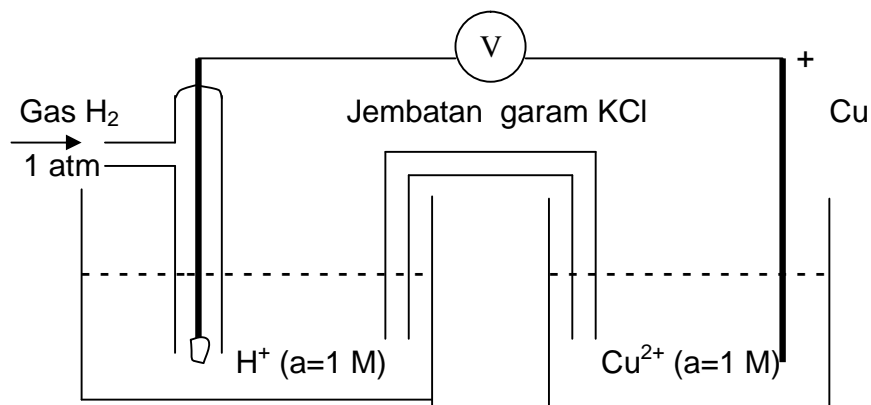
4. Potensial Elektroda Standar

Dalam pengukuran potensial suatu sel elektrokimia, maka sejumlah kondisi harus dipenuhi yaitu:

- semua pengukuran dilakukan pada temperatur 298 K
- keberadaan analit dalam kapasitas sebagai aktivitas (misalnya 1 mol/L)
- semua pengukuran potensial sel dibandingkan dengan potensial standar sel dengan menggunakan elektroda standar hidrogen.

Potensial elektroda diukur dengan memperhatikan potensial elektroda standar, yang dilambangkan E° . Cara yang cukup baik untuk menentukan

potensial standar suatu sel adalah dengan membandingkan dengan elektroda standar hidrogen. Pada kesempatan ini hanya akan disinggung secara singkat bagaimana cara memperoleh nilai potensial standar. Pada gambar berikut akan diukur potensial setengah sel dari elektroda tembaga dalam larutan tembaga (II). Untuk itu akan dibandingkan dengan elektroda hidrogen, yang gambar selengkapnya dapat dilihat pada gambar 1.4.

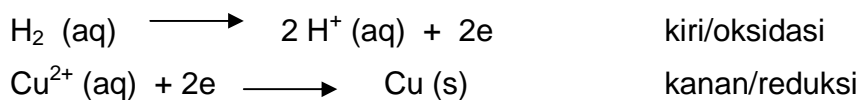


Gambar 1.4. Cara pengukuran potensial standar

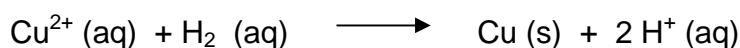
Potensial elektroda standar diukur berdasarkan reaksi reduksinya. Untuk mengukur nilai potensial reduksi ion tembaga (II) menjadi tembaga, dengan cara membandingkan dengan elektroda hidrogen standar, yang disingkat ehs (lihat gambar 1.3). Elektroda hidrogen standar ditempatkan di sebelah kiri dan elektroda tembaga di sebelah kanan sel elektrokimia. Sistem sel elektrokimia tersebut jika dituliskan notasi selnya adalah sebagai berikut:



Persamaan setengah selnya adalah:



Kombinasi dua persamaan tersebut menjadi reaksi total sebagai berikut:



Besarnya emf sel dituliskan sebagai:

$$E (\text{sel}) = E (\text{kanan}) - E (\text{kiri})$$

Atau untuk kondisi/keadaan standar besarnya E sell:

$$E^{\circ}(\text{sel}) = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{ehs})$$

Telah dibuat perjanjian bahwa nilai potensial elektroda standar untuk elektroda standar hidrogen adalah nol, maka pada sistem pengukuran diatas emf yang terukur merupakan nilai potensial reduksi standar elektroda tembaga untuk proses reaksi reduksi tembaga (II) menjadi tembaga. Atau secara matematis:

$$E^{\circ}(\text{ehs}) = 0 \text{ volt, maka}$$

$$E^{\circ}(\text{sel}) = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

Pengukuran nilai potensial elektroda standar suatu sistem reaksi reduksi yang lain menggunakan cara yang sama seperti contoh diatas. Dengan cara tersebut diperoleh nilai potensial reduksi standar dari berbagai reaksi yang selengkapnya dapat dilihat pada tabel 1.1.

Tabel 1.1 Nilai Potensial Reduksi Standar (E°) zat

Elektroda	Reaksi Elektroda	E° (volt)
Pt F ₂ F ⁻	F ₂ + 2e ⇌ 2 F ⁻	+2,87
Pt H ₂ O ₂ H ⁺	H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ + 2e ⇌ 2 H ₂ O	+1,77
Pt MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⇌ Mn ²⁺ + 4 H ₂ O	+1,51
Pt Cl ₂ Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⇌ 2 Cl ⁻	+1,3595
Pt Tl ³⁺ , Tl ⁺	Tl ³⁺ + 2e ⇌ Tl ⁺	+1,25
Pt Br ₂ Br ⁻	Br ₂ + 2e ⇌ 2 Br ⁻	+1,065
Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ + e ⇌ Ag	+0,7991
Pt Fe ³⁺ , Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⇌ Fe ²⁺	+0,771
Pt O ₂ H ₂ O ₂	O ₂ + 2 H ⁺ + 2e ⇌ H ₂ O ₂	+0,682
Pt I ₂ I ⁻	I ₂ + 2e ⇌ 2 I ⁻	+0,536
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	+0,337
Pt Hg ₂ Cl ₂ Hg Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⇌ 2Hg + 2 Cl ⁻	+0,2676
AgCl Ag Cl ⁻	AgCl + e ⇌ Ag + Cl ⁻	+0,2225
Pt Cu ²⁺ , Cu ⁺	Cu ²⁺ + e ⇌ Cu ⁺	+0,153

CuCl ₂ Cu Cl ⁻	CuCl ₂ + e ⇌ Cu + Cl ⁻	+0,137
AgBr Ag Br ⁻	AgBr + e ⇌ Ag + Br ⁻	+0,0713
Pt H ⁺ H ₂	2 H ⁺ + 2e ⇌ H ₂	0,000
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0,126
AgI Ag I ⁻	AgI + e ⇌ Ag + I ⁻	-0,1518
CuI Cu I ⁻	CuI + e ⇌ Cu + I ⁻	-0,1852
PbSO ₄ Pb SO ₄ ²⁻	PbSO ₄ + 2e ⇌ Pb + SO ₄ ²⁻	-0,3588
Pt Ti ³⁺ , Ti ²⁺	Ti ³⁺ + e ⇌ Ti ²⁺	-0,369
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e ⇌ Cd	-0,403
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	-0,4402
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ + 2e ⇌ Cr	-0,744
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	-0,7628
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ + 2e ⇌ Mn	-1,180
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e ⇌ Al	-1,662
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e ⇌ Mg	-2,363
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e ⇌ Na	-2,7142
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e ⇌ Ca	-2,866
Ba ²⁺ Ba	Ba ²⁺ + 2e ⇌ Ba	-2,906
K ⁺ K	K ⁺ + e ⇌ K	-2,9252
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e ⇌ Li	-3,045

Nilai-nilai potensial reduksi standar pada tabel 1.1 di atas dapat digunakan untuk menghitung nilai potensial sel (emf) dari sel Galvani.

Contoh 6: Hitunglah besarnya emf sel Daniel yang dituliskan sebagai berikut:

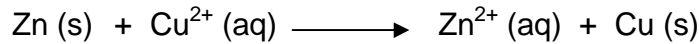


Penyelesaian:

$$\begin{aligned} E(\text{sel}) &= E(\text{kanan}) - E(\text{kiri}) \\ &= E^\circ(\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}) \\ &= 0,337 - (-0,7628) \end{aligned}$$

$$= 1,100 \text{ volt}$$

Nilai emf yang dihitung tersebut untuk suatu proses reaksi sel dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Nilai ini akan sangat berbeda untuk jenis sel Daniel dengan arah reaksi yang berbeda, seperti pada contoh berikut.

Contoh 7: Hitunglah besarnya emf sel Daniel yang dituliskan sebagai berikut:

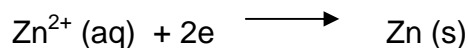


Penyelesaian:

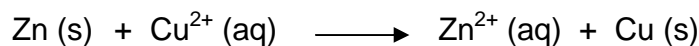
Pada sel tersebut pada sebelah kiri elektroda terjadi reaksi:



Sebaliknya, di sebelah kanan reaksinya adalah:



Reaksi keseluruhan sesuai persamaan reaksi:



Besarnya E (sel) dihitung dengan cara sebagai berikut:

$$\begin{aligned} E \text{ (sel)} &= E \text{ (kanan)} - E \text{ (kiri)} \\ &= E^\circ \text{ (Zn}^{2+}/\text{Zn)} - E^\circ \text{ (Cu}^{2+}/\text{Cu)} \\ &= -0,7628 - (0,337) \\ &= -1,100 \text{ volt} \end{aligned}$$

Dari hasil contoh nomor 7, dapat dilihat dengan jelas bahwa besarnya emf untuk sel yang reaksinya merupakan kebalikan sel elektrokimia yang lain maka emf adalah sama hanya dengan nilai yang berlawanan tanda (negatif/positif).

Tanda pada nilai emf sel merupakan nilai yang sangat penting untuk mendeteksi proses reaksi yang terjadi. Berdasarkan eksperimen dan dari contoh nomor 7 tersebut reaksi dapat diketahui bahwa tembaga tidak bereaksi secara spontan dengan ion seng, ternyata nilai E selnya negatif. Sedangkan untuk reaksi seng dengan tembaga (II) yang bereaksi secara spontan ternyata nilai E selnya positif. Dengan demikian nilai E sel dapat

dipakai sebagai besaran untuk proses reaksi yang terjadi. Hal ini dapat dimengerti, sesuai dengan hubungan dari persamaan Gibbs pada termodinamika energi bebas Gibbs. Dari persamaan Gibbs:

$$\Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ}$$

Dari persamaan tersebut, jika E° positif maka G° negatif, sehingga reaksi berjalan spontan.

5. Pengaruh Aktivitas Terhadap Nilai emf Sel

Kondisi standar yang telah digambarkan sebelumnya merupakan kondisi dari sistem reaksi sel elektrokimia yang mana besarnya aktivitas ion-ionnya sebesar 1 M. Jika besarnya nilai aktivitas ion-ion dalam larutan tidak 1 M, maka besarnya potensial sel juga akan berubah dari nilai potensial standar. Untuk melihat hubungan ini persamaan Nernst sebagai berikut yang menjelaskan hubungan aktivitas ion dengan besarnya potensial sel.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{a \text{ (bentuk tereduksi)}}{a \text{ (bentuk teroksidasi)}}$$

yang mana E menunjukkan besarnya nilai potensial setengah sel.

Besaran "ln" seringkali lebih populer dengan besaran log, karena lebih fleksibel maka rumus diatas diganti dengan mengubah parameter ln dengan log sebagai berikut:

$$E = E^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{nF} \times \log \frac{a \text{ (bentuk tereduksi)}}{a \text{ (bentuk teroksidasi)}}$$

Untuk sistem sel tembaga (II) / tembaga, bentuk teroksidasi adalah Cu^{2+} dan bentuk tereduksi adalah Cu. Jumlah elektron yang terlibat dalam persamaan adalah 2 buah. Persamaannya Nernst dapat dituliskan sebagai berikut:

$$E = E^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log \frac{a \text{ (Cu)}}{a \text{ (Cu}^{2+}\text{)}}$$

Aktivitas padatan padatan dianggap sama dengan aktivitas ion pada keadaan standar yaitu sama dengan satu, sehingga persamaan di atas menjadi:

$$E = E^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

Sebagaimana dalam persamaan matematis bahwa $\log(1/x) = -\log x$, maka persamaan di atas menjadi:

$$E = E^{\circ} + 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log a(\text{Cu}^{2+})$$

Sebagaimana dalam keadaan standar bahwa secara keseluruhan besarnya emf sel sama dengan pengurangan E (bukan E°) setengah sel kanan dikurangi setengah sel kiri.

Contoh 8: Hitunglah besarnya potensial elektroda setengah sel tembaga (II) / tembaga jika aktivitas ion tembaga 0,1 M pada temperatur 298 K. Jika diketahui $E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ adalah 0,337 volt

Penyelesaian:

Sesuai dengan persamaan Nernst untuk sistem tersebut:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} + 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log a(\text{Cu}^{2+}) \\ &= 0,337 + 2,303 \frac{0,082 \times 298}{2 \times 96500} \times \log 0,1 \\ &= 0,337 + 0,0296 \times \log 0,1 \\ &= 0,337 + 0,0296 \times -1 \\ &= 0,307 \text{ volt} \end{aligned}$$

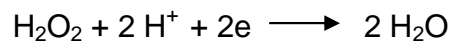
Dari contoh 8 di atas tampak bahwa, potensial elektroda setengah sel yang mengandung ion tembaga dengan aktivitas 0,1 M sebesar 0,307 volt. Nilai ini jika dibandingkan dengan potensial elektroda standar (contoh 6) sebesar 0,337 volt ada penurunan 0,03 volt. Dengan demikian ternyata adanya perubahan aktivitas ion tembaga membawa perubahan nilai potensial elektrodanya, yang pada akhirnya akan mengubah pula besarnya emf sel elektrokimianya. Hal inilah yang menjadi dasar teknik analisis secara

potensiometri, yang dapat digunakan untuk mengukur aktivitas ion, yang pada hakekatnya merupakan konsentrasi spesi/zat dalam larutan.

Seringkali dalam setengah sel terdapat lebih dari satu spesies. Untuk kasus seperti ini maka persamaan Nernst tetap digunakan dengan cara mengalikan aktivitas ion-ion dalam keadaan reduksi dibagi dengan ion-ion dalam keadaan oksidasi. Sebagai contoh untuk setengah sel berikut:



Persamaan reaksi sel tersebut adalah:



Pengalihan 2 pada koefisien H^+ dan H_2O , menunjukkan bahwa jumlah elektron yang terlibat dalam sistem ini adalah dua buah. Kemudian aktivitas ion tersebut harus dipangkatkan dalam persamaan Nernst ($a \times a = a^2$). Sehingga untuk persamaan di atas besarnya potensial selnya adalah:

$$E = E^\circ - 2,303 \frac{RT}{2F} \times \log \frac{a^2 (\text{H}_2\text{O})}{a (\text{H}_2\text{O}_2) \cdot a^2 (\text{H}^+)}$$

Dalam banyak hal keadaan ini jarang dipakai, tetapi hanya dipakai untuk jenis-jenis reaksi yang kompleks.

C. Potensial Cairan Penghubung

Pada bagian ini akan dilihat besarnya nilai potensial (emf) yang terjadi diantara dua larutan yang berbeda konsentrasinya. Potensial ini akan dengan sistem sel emf dan pengaruhnya terhadap ketepatan dalam analisis. Selain itu juga akan dicari cara-cara untuk mengurangi kesalahan-kesalahan analisisnya.

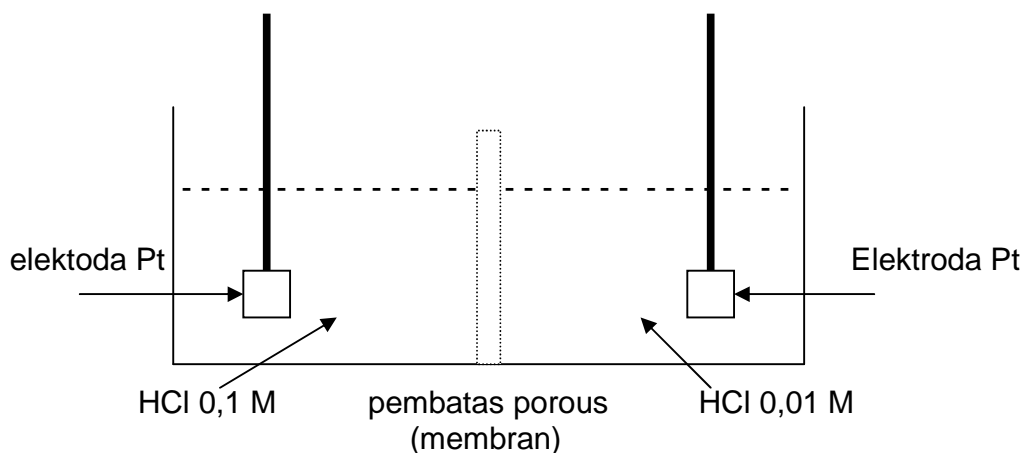
Pada sel Galvani yang telah dibahas sebelumnya, yaitu dua buah setengah sel yang dihubungkan dengan jembatan garam KCl. Suatu metode alternatif lain akan dipakai untuk menghubungkan dua buah larutan secara terpisah dengan dipisahkan zat yang porous, seperti kaca sinter (*sinter glass*). Suatu cairan penghubung (*liquid junction*), adalah suatu nama yang disarankan, yaitu suatu titik dimana terjadi kontak antara dua cairan diantara membran yang menghubungkan kontak listrik, tetapi tanpa terjadi adanya pengadukan. Akan

tetapi hal ini sangat tidak mungkin untuk menghilangkan pengadukan sama sekali dan menghilangkan migrasi ion pada fase boundari. Potensial yang terjadi hanya karena perbedaan aktivitas ion inilah yang disebut potensial cairan penghubung.

Perhatikan contoh cairan penghubung pada sel Galvani berikut:



Yang mana hanya ada sebuah cairan penghubung. Sel yang terjadi dapat digambarkan sebagai berikut (gambar 1.5.).



Gambar 1.5. Sel elektrokimia (sel Galvani) dengan cairan penghubung

Kedua ion baik ion hidrogen maupun ion klorida akan bermigrasi menyeberangi fase bondari dari kedua arah, tetapi total migrasi akan dari fase yang konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah. Mobilitas ion hidrogen akan lebih tinggi dari pada ion klorida jika diberikan medan listrik. Dengan demikian kemampuan migrasi kedua ion menyeberangi fase boundari akan tidak sama, ion hidrogen akan lebih cepat, dan proporsi yang menyeberang juga akan lebih banyak. Sehingga akan menghasilkan suatu muatan yang lebih positif pada larutan yang lebih encer dengan meninggalkan muatan negatif dari klorida pada konsentrasi yang lebih pekat. Inilah yang disebut pemisahan muatan antara dua buah larutan yang konsentrasinya berbeda yang akan menghasilkan perbedaan potensial. Perbedaan potensial ini harus diperhitungkan dalam pengukuran emf sel

elektrokimia. Pengaruh nilai potensial cairan penghubung (E_j) dapat dirumuskan secara matematis berikut:

$$E(\text{sel}) = [E(\text{kanan}) - E(\text{kiri})] + E_j$$

Dengan E_j adalah potensial cairan penghubung yang dapat mempunyai nilai positif atau negatif. Pada contoh diatas $E_j = + 40 \text{ mV}$, suatu nilai yang cukup signifikan.

Jika potensial cairan penghubung antara larutan KCl 0,1 M dan 0,01 M, telah dikemukakan yaitu $E_j = -1,0 \text{ mV}$. Nilai yang sangat kecil ini karena kemampuan migrasi ion K^+ dan Cl^- , relatif sama kecepatannya. Dengan demikian ion positif dan ion negatif akan sama cepatnya dan menyebabkan tidak adanya perbedaan muatan antara larutan yang pekat dan yang encer.

Jika terdapat perbedaan spesies pada sisi fase bondari yang lain, dengan kecenderungan untuk spesies yang lebih pekat akan mendominasi. Pada fase boundari antara larutan H_2SO_4 0,05 M dan KCl 3,5 M. Besarnya potensial cairan penghubung adalah hanya +4,0 mV, meskipun migrasi ion hidrogen lebih cepat dari ion sulfat. Hal ini mungkin potensial cairan penghubung diperkecil dengan adanya konsentrasi KCl yang jauh lebih besar pada sisi lain.

Dari hal diatas tampak bahwa KCl cukup baik digunakan untuk mengatur potensial cairan penghubung. Dalam banyak hal selalu diusahakan untuk mengurangi nilai cairan potensial penghubung ini, hal ini karena adanya ion K^+ dan Cl^- sering kali dapat mengganggu dalam analisis ion-ion yang sejenis.

D. Soal-soal Latihan

1. Hitung kekuatan ion total larutan natrium sulfat, Na_2SO_4 0,1 mol/L

2. Hitung aktivitas ion tembaga dalam larutan tembaga (II) klorida 0,250 mol/L.
3. Tuliskan persamaan setengah reaksi reduksi dan oksidasi dari keseluruhan reaksi-reaksi berikut:
 - a. $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{4+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$
 - b. $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
 - c. $\text{Fe}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \longrightarrow \text{FeS}(\text{s})$
4. Gambarkan sel Galvani yang notasi selnya sebagai berikut:
 $\text{Pt} \quad \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \quad \text{Cu}^{2+} \quad \text{Cu}$
5. Tuliskan reaksi keseluruhan dalam sel elektrokimia berikut ini:
 $\text{Pt} \quad \text{Fe}^{3+}(\text{a}=1 \text{ M}), \text{Fe}^{2+}(\text{a}=1 \text{ M}) \quad \text{Zn}^{2+}(\text{a}=1 \text{ M}) \quad \text{Zn}$
Berapa besarnya nilai emf standar dari sel tersebut dan bagaimana arah reaksinya ?
6. Suatu sel Galvani terdiri dari sel elektroda hidrogen standar (sebagai elektroda sebelah kiri) dan sebuah batang seng yang dicelupkan dalam larutan yang mengandung ion seng (II) pada temperatur 298 K memberikan nilai emf sebesar $-0,789$ volt. Berapa aktivitas ion seng dalam larutan pada sel tersebut ?
7. Nyatakan dua faktor yang mempengaruhi ion atmosfer suatu ion tertentu !
8. bentuk satuan apa yang dipakai untuk merefleksikan konsentrasi efektif suatu ion ?
9. Mengapa potensial cairan penghubung terjadi jika 2 larutan HCl yang berbeda konsentrasi ?
10. Mengapa larutan kalium klorida biasanya digunakan untuk mengurangi potensial cairan penghubung ?