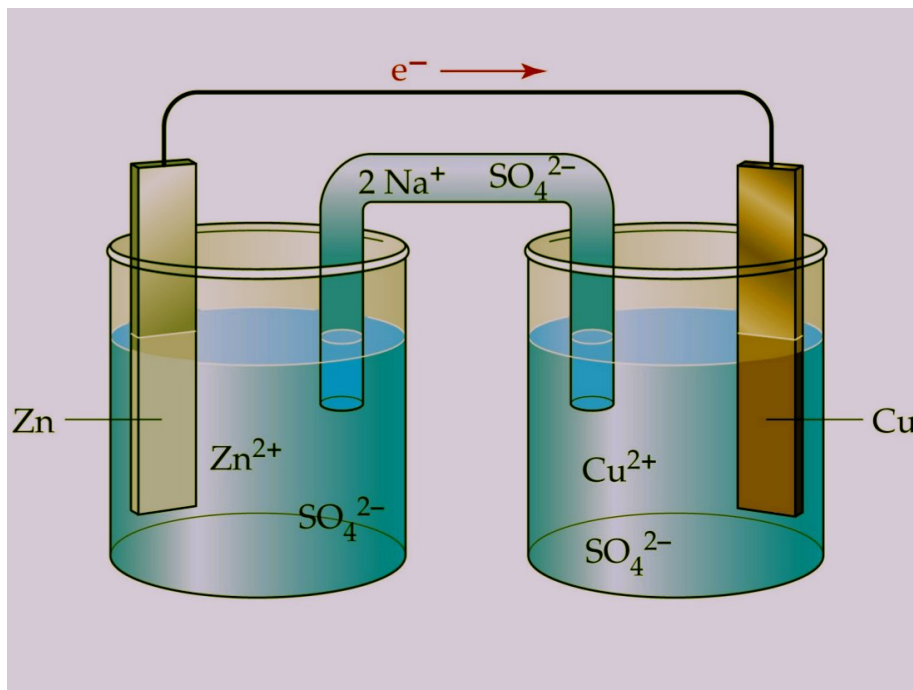


RAHMAT GUNAWAN

ELEKTROKIMIA



MULAWARMAN UNIVERSITY PRESS

Daftar Isi

1	<i>Area Elektrokimia</i>	1
1.1	<i>Sel Elektrokimia</i>	1
1.1.1	<i>Sel Volta</i>	2
1.1.2	<i>Sel elektrolisis</i>	2
1.2	<i>Potensial Elektroda Standar</i>	3
1.3	<i>Deret Sel Volta & Persamaan Nernst</i>	3
2	<i>Reaksi Kimia untuk Listrik</i>	5
2.1	<i>Sel Volta</i>	5
2.1.1	<i>Elektroda Zn dalam sel Volta</i>	6
2.1.2	<i>Elektroda Cu dalam sel Volta</i>	7
2.1.3	<i>Jembatan garam sel Volta</i>	7
3	<i>Fuel Cells</i>	9
3.1	<i>Potensial termodinamika fuel cells</i>	9
3.1.1	<i>Limbah fuel cells</i>	11
3.2	<i>Elektrolisis H₂O</i>	11
4	<i>Korosi</i>	13
4.1	<i>Penanganan Korosi</i>	13
4.1.1	<i>Anoda pada Korosi</i>	14
4.1.2	<i>Katoda pada Korosi</i>	14
4.1.3	<i>Embun pada Korosi</i>	14

Daftar Gambar

- 1.1 Area materi elektrokimia. 1
- 1.2 Model sel Volta dengan sel Zn-Cu. 2

- 2.1 John Frederic Daniell (Sumber: <https://fineartamerica.com/featured/john-frederic-daniell-granger.html?product=beach-towel>). 5
- 2.2 Bagian Kiri dari sel Volta Zn-Cu (Tampak pada Gambar 1.2) yaitu sel elektroda Zn. 6
- 2.3 Bagian Kanan dari sel Volta Zn-Cu (Tampak pada Gambar 1.2) yaitu sel elektroda Cu. 7
- 2.4 Bagian Tengah dari sel Volta Zn-Cu (Tampak pada Gambar 1.2) sebagai Jembatan Garam. 7

- 3.1 Konsep Sel Bahan Bakar atau *fuel cells*. 9
- 3.2 Perubahan entalpi yang dibutuhkan dalam proses *fuel cells*. 9
- 3.3 Perubahan entropi yang terbentuk menjadi panas dalam proses *fuel cells*. 10
- 3.4 Perubahan energi bebas Gibbs yang dihasilkan untuk menentukan aliran elektron dalam proses *fuel cells*. 10
- 3.5 Molekul H₂O sebagai limbah *fuel cells*. 11
- 3.6 Molekul H₂O sebagai limbah *fuel cells*. 11

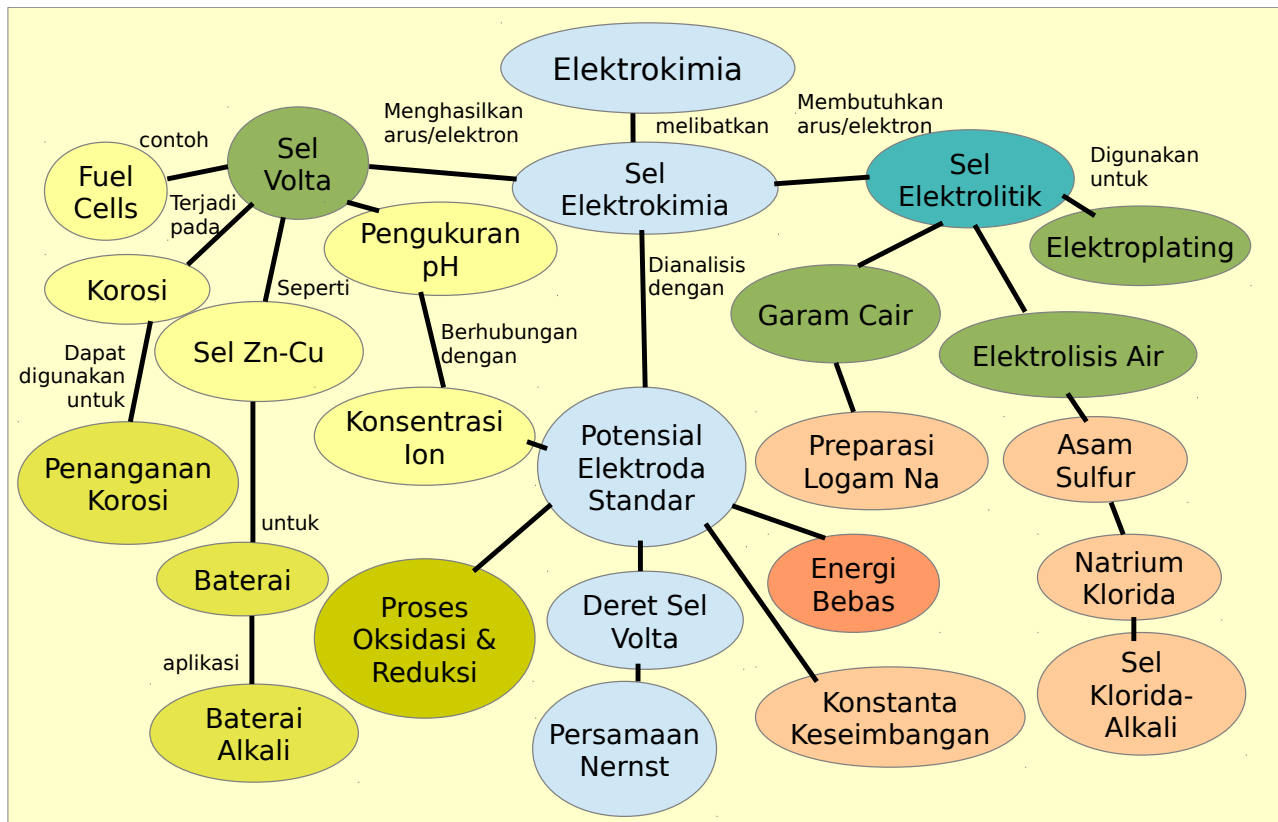
- 4.1 Skema proses elektrokimia sel Volta pada peristiwa korosi dengan senyawa serbuk korosi berupa Fe₂O₃ 13
- 4.2 Bagian anoda sistem korosi. 14
- 4.3 Bagian katoda sistem korosi. 14

Daftar Tabel

1

Area Elektrokimia

ELEKTROKIMIA adalah hal yang sangat penting dalam mempelajari proses reaksi oksidasi dan reduksi yang salah satunya dapat digunakan untuk menyediakan energi listrik atau elektron. Semua reaksi yang tergolong ke dalam reaksi elektronik melibatkan perpindahan elektron. Pada buku ini akan dipelajari beberapa aspek dari jenis reaksi redoks tersebut.



Gambar 1.1: Area materi elektrokimia.

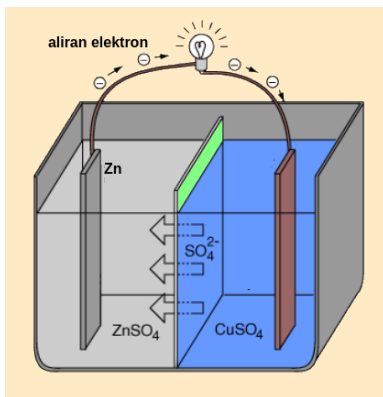
1.1 Sel Elektrokimia

Tempat terjadinya reaksi oksidasi reduksi yang digunakan sebagai sumber energi listrik. Secara umum sel elektrokimia dibagi 2:

1. *Voltaic Cells* atau sel Volta, dan
2. *Electrolytic Cells* atau sel elektrolisis .

1.1.1 Sel Volta

Sel Volta adalah sel oksidasi-reduksi yang bertujuan menghasilkan listrik. Sel Volta sendiri merupakan sel oksidasi (**Anoda**) untuk menghasilkan elektron yang dapat digunakan untuk keperluan atau kegiatan dan sel reduksi (**Katoda**) yang menampung elektron tersebut untuk menghasilkan sesuatu dan berlangsung terus menerus sehingga proses oksidasi-reduksi berakhir.



Gambar 1.2: Model sel Volta dengan sel Zn-Cu.

1. **Sel Zn-Cu.** Sel Zn yang merupakan proses oksidasi Zn menjadi ion Zn^{2+} sebagai sel anoda memberikan elektron kepada sel katoda yang merupakan proses reduksi ion Cu^{2+} menjadi Cu. Proses ini menjadi dasar terbentuknya model baterai dan juga baterai alkali.
2. **Fuel Cells.** *Fuel cells* juga merupakan peristiwa elektrokimia yang menghasilkan listrik/elektron, dimana sumber energinya berasal dari gas H_2 , dan O_2 dari udara. Gas H_2 masuk ke sel anoda untuk proses oksidasi menjadi H^+ dan e^- , elektron yang dihasilkan menjadi sumber listrik sedangkan H^+ akan menuju ke sel katoda yang mempertemukan dengan e^- dan O_2 menghasilkan gas H_2O . *Fuel cells* ini adalah proses untuk menghasilkan peristiwa *renewable energy*.
3. **Fenomena korosi.** Korosi adalah peristiwa elektrokimia yang menghasilkan karat, yang dimulai dari pertemuan antara logam besi (Fe) dengan permukaan air (H_2O). Pada peristiwa korosi ini muncul dengan sendirinya sel anoda yang menjadikan Fe menjadi Fe^{2+} dan elektron e^- , dengan sel katoda yang menjadikan pertemuan O_2 dan air H_2O menghasilkan OH^- , dari rekasi keduanya terbentuklah karat atau Fe_2O_3 . Korosi dan pencegahannya merupakan proses elektrokimia yang terjadi secara alamiah.
4. **Pengukuran pH.** Pengukuran pH dan yang berhubungan dengan penentuan konsentrasi suatu kation-anion.

1.1.2 Sel elektrolisis

1. Elektrolisis senyawa H_2O , asam sulfur, natrium klorida dan klorida alkali.
2. Elektroplating.
3. Garam cair: Preparasi Logam Na.

1.2 Potensial Elektroda Standar

1. Proses perubahan bilangan oksidasi melalui reduksi dan oksidasi.
2. Energi bebas.
3. Konstanta kesetimbangan.

1.3 Deret Sel Volta & Persamaan Nernst

2

Reaksi Kimia untuk Listrik

REAKSI KIMIA untuk Listrik atau elektrik merupakan kajian ilmu kimia yang mempelajari peristiwa reaksi kimia untuk menghasilkan listrik yang dapat digunakan untuk kehidupan sehari-hari dan untuk memenuhi kebutuhan energi yang bersifat *renewable energy*.

2.1 Sel Volta

Sel Volta atau *Voltaic cells* pertama kali ditemukan oleh ilmuwan kimia dari Inggris yaitu John Federick Daniell pada tahun 1836. Penemuan sel Volta ini sebagai jawaban atas berkembangnya secara pesat pertumbuhan industri yang terjadi di Eropa.

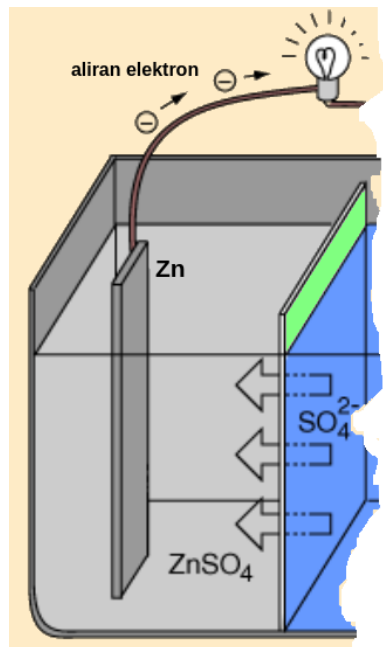
Sel Volta ini dikenal juga sebagai sel galvanik, dimana pada sel elektrokimia ini reaksi kimia yang terjadi digunakan sebagai sumber pembangkit listrik. Proses elektrokimia yang terjadi bersifat spontan secara termodinamika. Salah satu sel Volta ini berupa model baterai sederhana hingga baterai yang rumit.

Beberapa bagian sel Volta yang dikerjakan oleh Daniell, sebagai contoh sel Zn-Cu, yang meliputi:

1. Elektroda yang digunakan untuk kasus sel ini adalah Zn dan Cu, dimana terjadi kecenderungan melepaskan atau menerima elektronnya berbeda.
2. Sel elektroda dapat dibuat dari logam Cu dan Zn dengan larutan sulfatnya ($\text{CuSO}_4/\text{ZnSO}_4$), dimana biasanya elektron ditransfer dari Zn menuju Cu melalui penghantar listrik.
3. Sel elektroda logam Zn dan logam Cu digunakan sebagai sel elektroda yang berada dalam larutan sulfat tersebut.
4. Reaksi kimia yang terjadi digunakan sebagai sumber arus listrik yang bisa digunakan untuk keperluan tertentu.



Gambar 2.1: John Frederic Daniell (Sumber: <https://fineartamerica.com/featured/john-frederic-daniell-granger.html?product=beach-towel>).



Gambar 2.2: Bagian Kiri dari sel Volta Zn-Cu (Tampak pada Gambar 1.2) yaitu sel elektroda Zn.

Sel Volta sederhana dari model sel Zn-Cu seperti pada Gambar 1.2 ini adalah menjadi model elektrokimia untuk perkembangan banyak hal terkait aplikasi dan manfaat bagi kehidupan sehari-hari.

Pada sel Zn-Cu dapat dipelajari menjadi beberapa bagian penting yang meliputi:

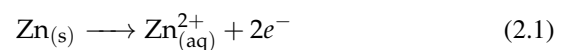
1. Elektroda Zn dalam sel Volta, tempat terjadinya proses oksidasi atau merupakan sel anoda.
2. Elektroda Cu dalam sel Volta, tempat terjadinya proses reduksi atau merupakan sel katoda.
3. Jembatan garam sel Volta, yang merupakan penghubung berlangsungnya proses perubahan bilangan oksidasi reduksi (redoks).
4. Energi elektrik/listrik sel Volta, yang merupakan aliran listrik atau elektron yang dihasilkan.

Selanjutnya akan dijabarkan bagian-bagian tersebut secara detail beserta peran reaksi kimianya, yaitu:

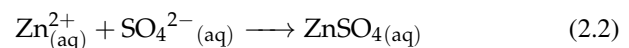
2.1.1 Elektroda Zn dalam sel Volta

Elektroda Zn dalam sel Volta ini merupakan proses elektrokimia setengah reaksi dengan penjelasan sebagai berikut:

1. Pada proses sel Volta Zn-Cu ini elektroda Zn lebih mudah kehilangan elektron dibandingkan dengan pada elektroda Cu.
2. Pada sisi ini atom Zn akan memberikan elektron dan menjadi ion positif Zn^{2+} masuk ke dalam larutan sulfatnya.
3. Terjadi penurunan masa dari logam Zn, dengan reaksi yang terjadi:



4. Elektron yang dihasilkan akan mengalir untuk keperluan energi dan elektron menuju ke sel katoda.
5. Dalam keadaan larutan ion sulfat, SO_4^{2-} , yang berasal dari sisi sel elektroda Cu melalui jembatan garam, dengan reaksi:



6. Pada terminal elektroda Zn mengalami oksidasi dan elektroda ini dikenal sebagai anoda.
7. Energi oksidasi Zn yang terjadi akan lebih besar dari pada energi yang dihasilkan pada elektroda Cu.
8. Pada baterai, terminal anoda merupakan terminal positif.

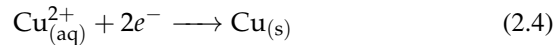
2.1.2 Elektroda Cu dalam sel Volta

Elektroda Cu dalam sel Volta ini merupakan proses elektrokimia setengah reaksi dengan penjelasan sebagai berikut:

1. Pada proses sel Volta Zn-Cu ini elektroda Cu lebih sukar kehilangan elektron dibandingkan dengan pada elektroda Zn.
2. Akibat berlangsungnya aliran elektron maka pada larutan tembaga sulfat akan berlangsung reaksi kimia:



3. Elektron tersebut akan bereaksi dan merubah ion positif Cu^{2+} menjadi atom Cu, dan terjadi peningkatan masa dari logam Cu, dengan reaksi:

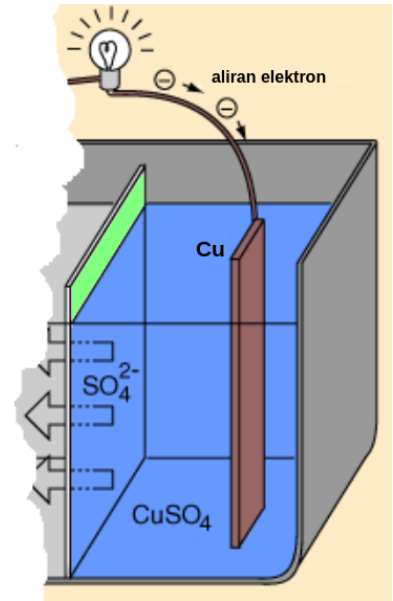


Akibat reaksi di atas maka ion $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ yang ada dalam larutan $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ akan berkurang sehingga ion $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ akan mengalir melalui jembatan garam menuju ke sisi Anoda.

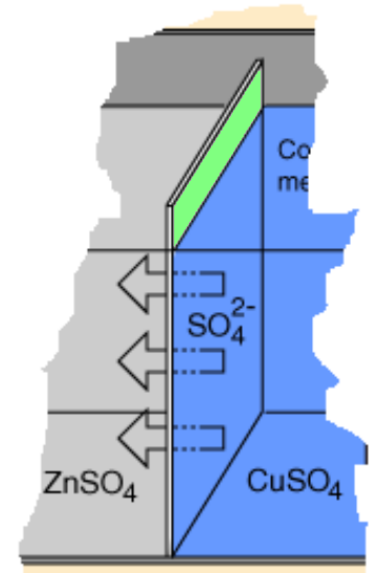
4. Pada terminal elektroda Cu mengalami reduksi dan elektroda ini dikenal sebagai katoda.
5. Energi oksidasi Cu yang terjadi akan lebih kecil dari pada energi yang dihasilkan pada elektroda Zn.
6. Pada baterai, terminal katoda merupakan terminal negatif.

2.1.3 Jembatan garam sel Volta

1. Jembatan garam dalam kasus ini merupakan bahan yang mengandung $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.
2. Fungsi dari jembatan garam sel ini adalah hanya memindahkan $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ dari sisi Katoda ke sisi Anoda.
3. Sebagai penyeimbang aliran arus listrik/elektron dalam sistem elektrokimia.
4. Mempunyai kemampuan untuk mencegah masuknya ion Cu^{2+} atau Zn^{2+} .
5. Biasanya memiliki membran porous yang selektif terhadap kation-kation tersebut.



Gambar 2.3: Bagian Kanan dari sel Volta Zn-Cu (Tampak pada Gambar 1.2) yaitu sel elektroda Cu.



Gambar 2.4: Bagian Tengah dari sel Volta Zn-Cu (Tampak pada Gambar 1.2) sebagai Jembatan Garam.

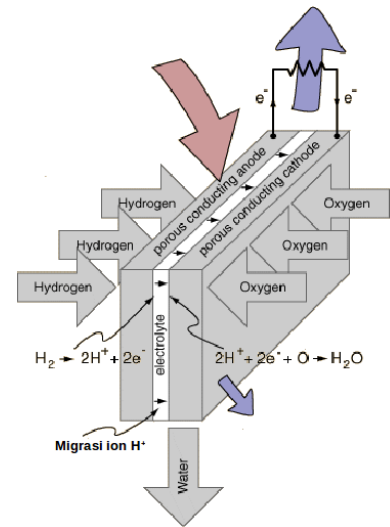
3

Fuel Cells

Salah satu contoh penggunaan dari sel Volta adalah konsep Sel Bahan Bakar atau *Fuel Cells*, dimana dalam prosesnya oksigen (O_2) dan hidrogen (H_2) yang masuk terkombinasi dalam fuel cell menghasilkan energi listrik dari hasil reaksi kimia redoks. Prinsipnya hampir sama dengan baterai, berbeda pada fuel cell secara kontinu disuplai oleh H_2 dan O_2 . Analisis potensial termodinamika digunakan dalam proses kerja *fuel cell*

Keunggulan fuel cell dapat menghasilkan energi listrik pada efisiensi yang tinggi dibandingkan dengan alat pembakaran H_2 untuk menghasilkan energi panas suatu generator. Keunggulan lain fuel cell hanya menghasilkan H_2O sehingga bebas polusi. Keistimewaan fuel cell yang lain adalah secara periodik memperoleh potensial yang besar sebagai sumber energi yang sangat efisien.

Kelemahan teknologi Fuel cells ini adalah teknologi fuel cell masih sangat mahal, dan salah satu aplikasinya, misal pada mobil yang menggunakan energi fuel cell, adalah masih *prototype*

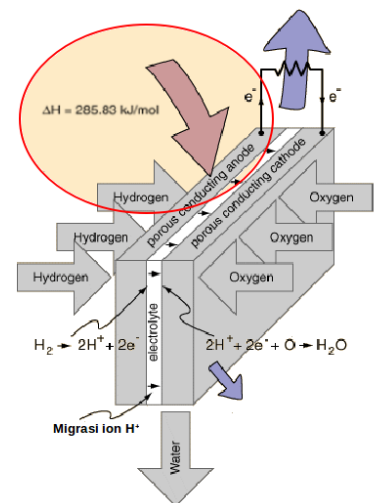
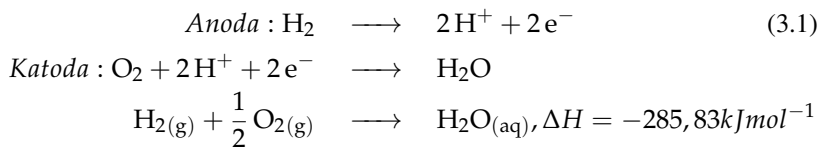


Gambar 3.1: Konsep Sel Bahan Bakar atau *fuel cells*.

3.1 Potensial termodinamika fuel cells

Potensial termodinamika untuk sistem elektrokimia sel bahan bakar dinyatakan dalam berbagai fungsi keadaan termodinamika, yaitu:

1. **Perubahan Entalpi, ΔH** , dimana proses total reaksi elektrokimia sistem fuel cell diperkirakan terjadi pada 298 K dan 1 atm, yaitu melalui reaksi berikut:



Gambar 3.2: Perubahan entalpi yang dibutuhkan dalam proses *fuel cells*.

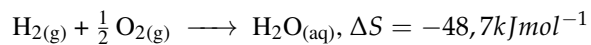
Perubahan energi entalpi yang dibutuhkan sebesar $\Delta H = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$

2. **Kerja yang dihasilkan, W** , dimana kerja dari aliran elektron yang dihasilkan, W , sebanding dengan tekanan dan perubahan volume sistem sel bahan bakar, dengan kata lain energi didapat adalah dari kombinasi reaksi di atas dengan adanya penurunan volume gas, yaitu:

$$W = P\Delta V \tag{3.2}$$

$$= -3,71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. **Perubahan Entropi, ΔS** , dimana perubahan energi entropi yang dikeluarkan berupa panas yaitu sebesar $T\Delta S = -48,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, dan jika energi entropi yang dikeluarkan tidak lagi menurun akibat reaksi elektrokimia tersebut maka kelebihan entropi akan dibuang ke lingkungan sebagai panas.



4. **Energi Dalam, ΔU** , dimana dalam proses elektrokimia ini menghasilkan energi dalam yang merupakan pengurangan harga entalpi, ΔH , terhadap harga usahanya, W , dengan ungkapan:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \tag{3.3}$$

$$= -285,83 \text{ kJ mol}^{-1} - (-3,71 \text{ kJ mol}^{-1})$$

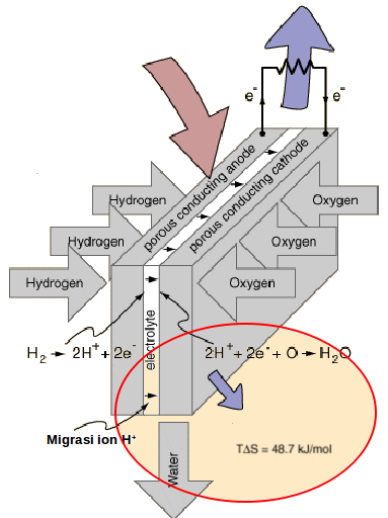
$$= -282,12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. **Energi Bebas Gibbs, ΔG** , dimana jumlah energi per mol dari gas H_2 yang dihasilkan untuk digunakan sebagai energi listrik adalah dianggap sebagai perubahan energi bebas Gibbs, ΔG . Dalam hal ini Perubahan energi bebas Gibbs adalah pengurangan harga perubahan entalpi, ΔH , terhadap perubahan harga entropi, $T\Delta S$, yang terjadi, dengan ungkapan:

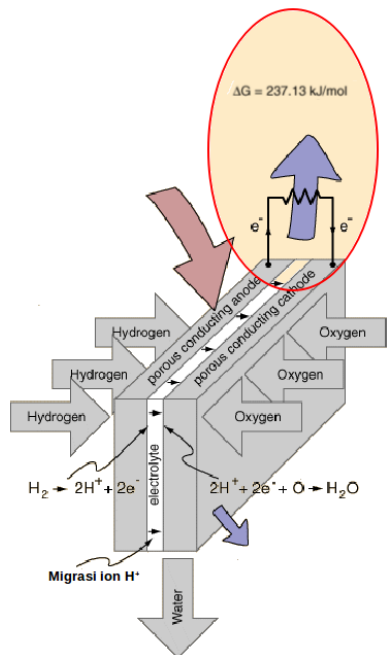
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{3.4}$$

$$= -285,83 \text{ kJ mol}^{-1} - (-3,71 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= -282,12 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Gambar 3.3: Perubahan entropi yang terbentuk menjadi panas dalam proses *fuel cells*.



Gambar 3.4: Perubahan energi bebas Gibbs yang dihasilkan untuk menentukan aliran elektron dalam proses *fuel cells*.

6. **Efisiensi Energi, ϵ** , dimana efisiensi ideal fuel cell adalah lebih besar dari efisiensi generator pembakaran H_2 itu sendiri, yang diungkapkan dengan:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \frac{\Delta G}{\Delta H} \times 100\% \\
 &= \frac{-237,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{-285,83 \text{ kJ mol}^{-1}} \times 100\% \\
 &= 83\%
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

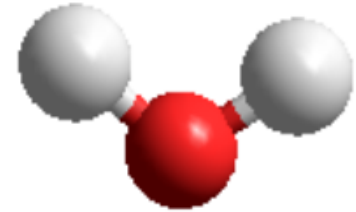
3.1.1 Limbah fuel cells

Limbah buangan proses elektrokimia dari sistem *fuel cell* hanya air, H₂O dan dan panas yang bebas polusi atau dikenal sebagai *green chemistry*.

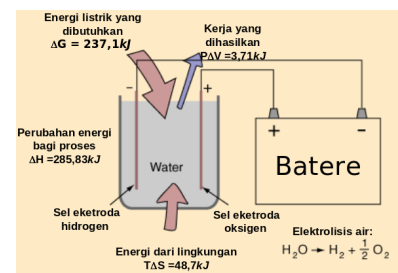
3.2 Elektrolisis H₂O

Kebalikan konsep fuel cells adalah konsep elektrolisis H₂O, yaitu:

1. Prinsip reaksi redoks: adalah kebalikan dari fuel cells, dan elektrolisis air menghasilkan Oksigen dan hidrogen
2. Prinsipnya membutuhkan energi batere, contoh aki motor
3. Analisis potensial termodinamika digunakan dalam proses kerja elektrolisis air



Gambar 3.5: Molekul H₂O sebagai limbah *fuel cells*.

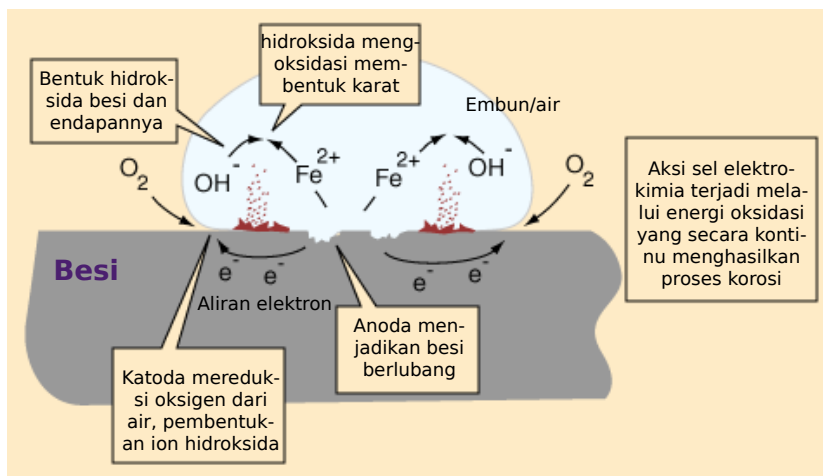


Gambar 3.6: Molekul H₂O sebagai limbah *fuel cells*.

4

Korosi

Korosi adalah proses elektrokimia yang dapat terjadi pada suatu metal, misal pada unsur Fe, dimana proses korosi adalah proses yang setara dengan proses elektrokimia sel volta.



Gambar 4.1: Skema proses elektrokimia sel Volta pada peristiwa korosi dengan senyawa serbuk korosi berupa Fe_2O_3

Korosi pada logam bermakna terjadi proses pengoksidasian logam dan korosi pada logam juga adalah proses elektrokimia yang tidak dapat dielakkan akibat bertemunya logam-udara-air. Namun proses elektrokimia juga yang akan menjadi pencegah terjadinya korosi, secara efektif.

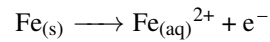
4.1 Penanganan Korosi

Potongan besi yang tertimbun oleh embun/air akan cepat mengalami karat, dan pengkaratan ini akan lebih cepat bila embun/air tersebut adalah dalam bentuk air garam. Kecepatan korosi di atas adalah proses elektrokimia (proses sel

voltaic) akibat kontak langsung antara embun dengan permukaan besi.

4.1.1 Anoda pada Korosi

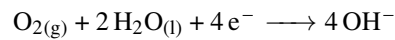
Proses korosi akan mudah terbentuk bila terbentuk embun air, dimana pada proses ini mengakibatkan proses oksidasi Fe. Elektron hasil proses oksidasi tersebut akan digunakan untuk mereduksi O_2 dari H_2O pada permukaan Fe yang tertimbun oleh embun, yang menghasilkan reaksi:



Lubang berkarat pada Fe adalah efek dari reaksi oksidasi dan dikenal sebagai anoda.

4.1.2 Katoda pada Korosi

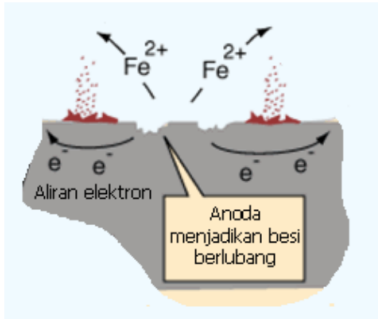
Elektron dari proses oksidasi Fe akan digunakan untuk mereduksi O_2 dari H_2O . Permukaan Fe yang tertimbun oleh embun yang berhubungan langsung dengan lapisan O_2 , akan menghasilkan reaksi:



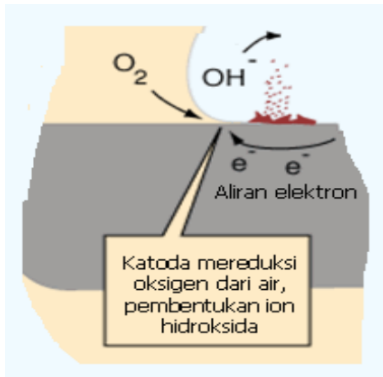
Titik pertemuan antara embun dengan Fe dan terkait langsung dengan proses reduksi O_2 serta menghasilkan ion OH^{-} adalah dikenal sebagai katoda.

4.1.3 Embun pada Korosi

Di dalam embun terjadi reaksi kimia secara stoikiometri, dimana ion OH^{-} akan segera bereaksi dengan ion Fe^{2+} di daerah dekat anoda. Reaksi yang terjadi menghasilkan endapan $Fe(OH)_2$, yaitu:



Gambar 4.2: Bagian anoda sistem korosi.



Gambar 4.3: Bagian katoda sistem korosi.

Riwayat Akademik Penulis

<https://fmipa.unmul.ac.id/dosen/RahmatGunawan>

Penulis lahir pada tanggal 3 Desember 1971 di Cirebon, Jawa Barat, menempuh pendidikan di SMAN 1 Cirebon, Jawa Barat, dan melanjutkan pendidikan Sarjana di Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, tahun 1990. Tahun 1999 penulis mendapat beasiswa DUE-Karya Siswa (*Development Undergraduate Education*) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan program Magister pada Jurusan Kimia Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat. Penulis mendapat beasiswa BPPs (Beasiswa Program Pascasarjana) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan pendidikan Program Studi Doktor Kimia Sekolah Pascasarjana Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat, Tahun 2005. Dan untuk menyelesaikan riset doktor, pada tahun 2008, penulis menjadi *Researcher Visitor Sandwich Program* dan menyelesaikan perhitungan Kimia Komputasi di Fasilitas Super Komputer Muscat dan Sakura System pada Kasai Laboratory, Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan. Pada tahun 2010, penulis kembali bertugas sebagai Staf Dosen Kimia Bidang Kimia Fisika (Kimia Kuantum dan Kimia Komputasi) di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Mulawarman.

