

ELEKTROKIMIA¹⁾

Oleh
Endang Widjajanti²⁾

1. Pendahuluan

Elektrokimia mempelajari semua reaksi kimia yang disebabkan oleh energi listrik serta semua reaksi kimia yang menghasilkan listrik. Namun sel elektrokimia sering didefinisikan sebagai sel yang menghasilkan energi listrik akibat reaksi kimia dalam sel tersebut, seperti sel galvanik atau sel volta. Sedangkan sel yang menghasilkan reaksi kimia akibat energi listrik disebut dengan sel elektrolisis. Dalam *hand out* ini hanya akan dibahas sel elektrokimia.

Sel elektrokimia dapat didefinisikan sebagai suatu sistem yang terdiri dari dua elektroda yang terpisah minimal oleh satu macam fasa elektrolit, seperti yang digambarkan pada gambar 1. Umumnya diantara kedua elektroda dalam sel elektrokimia tersebut terdapat perbedaan potensial yang terukur. Contoh sel elektrokimia misalnya sel Galvani, sel Daniel, baterai. Penulisan notasi struktur suatu sel elektrokimia mengikuti beberapa kaidah berikut :

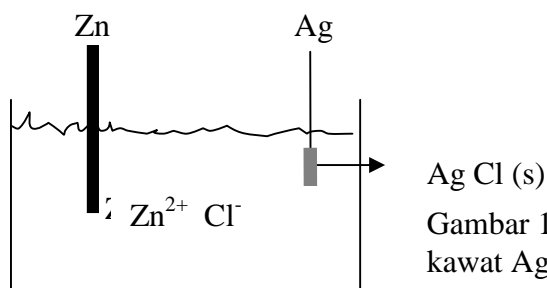
| : menunjukkan adanya perbedaan fasa

|| : dipisahkan oleh suatu jembatan garam

, : dua komponen yang berada dalam fasa yang sama

Fasa teroksidasi dituliskan terlebih dulu, baru diikuti fasa tereduksi dengan notasi :
elektrode | larutan | larutan | elektrode

Contoh penulisan suatu sel elektrokimia : $\text{Zn (s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}), \text{Cl}^{-}(\text{aq}) | \text{AgCl (s)} | \text{Ag (s)}$

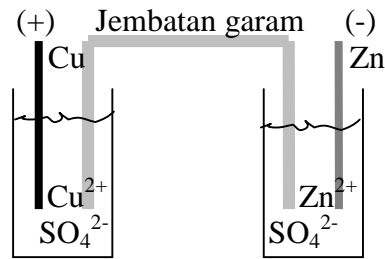


Gambar 1. Sel elektrokimia dengan elektroda logam Zn dan kawat Ag yang disalut AgCl dalam larutan ZnCl_2

Artinya Zn dan Zn^{2+} berada dalam fasa yang berbeda yaitu Zn (s) dan Zn^{2+} (aq) demikian pula untuk Cl^{-} (aq), AgCl(s) dan Ag (s). Sedangkan tanda koma (,) memperlihatkan bahwa kedua elektroda berada dalam satu elektrolit yang sama yaitu ZnCl_2 (aq).

1) Materi Kimia untuk Pembinaan Olimpiade Sains Tingkat Propinsi DIY, 23 Juni sd. 2 Juli 2005

2) Dosen Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY



Gambar 2. Sel elektrokimia dengan elektroda logam Zn dalam larutan elektrolit ZnSO_4 dan elektroda logam Cu dalam larutan CuSO_4 yang dihubungkan dengan jembatan garam

Notasinya dapat dituliskan sebagai : $\text{Zn}(s) \mid \text{Zn}^{2+}(aq) \parallel \text{Cu}^{2+}(aq) \mid \text{Cu}(s)$

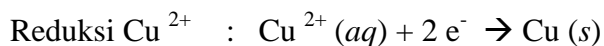
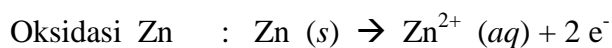
Artinya Zn dan Zn^{2+} berada dalam fasa yang berbeda yaitu Zn (s) dan Zn^{2+} (aq) demikian pula untuk Cu (s) dan Cu^{2+} (aq). Sedangkan tanda \parallel memperlihatkan bahwa kedua elektroda dipisahkan oleh jembatan garam.

2. Sel Galvani

Sel Galvani terdiri dari dua buah elektroda dan elektrolit. Elektroda ini dihubungkan oleh penghantar yang dapat mengangkut elektron ke dalam sel maupun ke luar sel. Elektroda ada yang terlibat langsung dalam reaksi sel, namun ada pula yang tidak berperan dalam reaksi sel yang disebut dengan elektroda inert. Reaksi kimia berlangsung di permukaan elektroda. *Anoda* adalah elektroda di mana terjadi reaksi oksidasi, sedangkan elektroda di mana terjadi reaksi reduksi adalah *Katoda*.

Setiap elektroda dan elektrolit dapat bereaksi membentuk *setengah sel*. Reaksi elektroda adalah *setengah reaksi* yang terjadi pada *setengah sel*. Yang termasuk *setengah reaksi* adalah reaksi yang memperlihatkan kehilangan elektron atau reaksi yang memperlihatkan perolehan elektron.

Contoh :



Kedua setengah sel bila dihubungkan akan membentuk sel elektrokimia lengkap. Reaksi kimia yang terjadi pada sel Galvani atau sel volta berlangsung secara spontan.

3. Pengukuran Daya Gerak Listrik (DGL) Sel

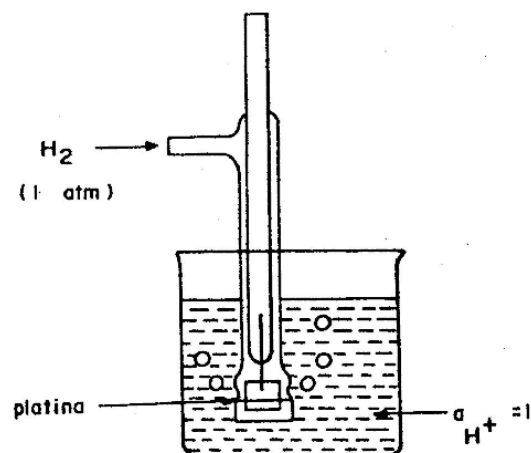
Besarnya daya gerak listrik antara dua elektroda dapat diukur dengan voltmeter atau multimeter. Namun cara ini tidak teliti karena akan ada arus dari sel yang melalui voltmeter dan akan menyebabkan perubahan DGL yang diukur. Salah satu alat yang dapat digunakan untuk mengukur DGL secara teliti adalah Potensiometer.

Menggunakan cara yang telah disebutkan di atas, yang dapat diukur adalah *beda potensial* antara dua buah elektroda. Tidak mungkin mengukur potensial suatu elektroda tunggal. Sehingga yang disebut dengan satu sistem sel pasti terdiri dari dua elektroda. Untuk mengukur potensial suatu elektroda tertentu maka diperlukan elektroda lain yang disebut sebagai *elektroda pembanding*. Dengan demikian beda potensial kedua elektroda dapat diukur, karena besarnya potensial elektroda pembanding sudah diketahui dengan pasti, maka besarnya potensial elektroda yang ingin diketahui dapat dihitung.

Sebagai elektroda pembanding dipilih *elektroda hidrogen standar* yang berdasarkan perjanjian potensialnya berharga nol volt (0 Volt). Suatu elektroda yang dicelupkan ke dalam larutan yang mengandung ionnya dengan keaktifan berharga satu ($a = 1$) dan diukur dengan elektroda pembanding *elektroda hidrogen standar* pada suhu $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ disebut *potensial elektroda standar*.

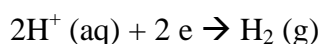
Elektroda hidrogen standar

Elektroda ini terdiri atas logam platina yang dicelupkan ke dalam suatu larutan asam (yang mengandung ion H^+) dengan konsentrasi 1,0 M (dan koefisien keaktifan $a = 1$) dan dialiri gas hidrogen pada tekanan 1 atm seperti pada gambar 3.



Gambar 3. Elektroda Hidrogen standar

Reaksi yang terjadi pada elektroda platina adalah reduksi ion H^+ menjadi gas hidrogen:

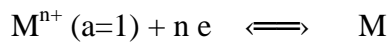


Elektroda platina digunakan hanya bila sistem setengah sel bukan logam. Fungsi elektroda platina adalah sebagai penghubung logam inert dengan sistem H_2/H^+ , dan sebagai tempat gas H_2 teradsorpsi di permukaan.

4. Potensial Elektroda Standar (E^{\ominus})

Potensial elektroda standar dari suatu elektroda didefinisikan sebagai DGL (daya gerak listrik) suatu sel yang terdiri dari elektroda yang dicelupkan ke dalam suatu larutan yang

mengandung ionnya dengan keaktifan berharga satu ($a = 1$) dan elektroda hidrogen standar sebagai pembanding, pada tekanan hidrogen 1 atm dan suhu kamar. Sistem elektroda dalam sel tersebut harus reversibel secara termodinamika yaitu :

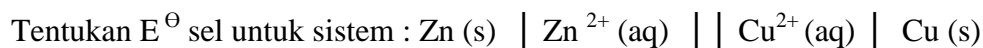


Sebenarnya yang diukur bukanlah potensial elektroda, tetapi lebih tepat bila dikatakan sebagai beda potensial (terhadap hidrogen = 0 v). Yang umum dikenal adalah potensial reduksi standar.

5. Menghitung DGL sel menggunakan data potensial elektroda

DGL standar suatu sel besarnya adalah selisih kedua potensial elektroda atau sama dengan potensial sel elektroda standar dari katoda dikurangi potensial standar anoda.

Contoh :



Jawab:

Yang mengalami oksidasi adalah Zn berarti Zn merupakan anoda, sedangkan yang mengalami reduksi adalah Cu, atau Cu sebagai katoda, maka :

$$E^\ominus \text{ sel} = E^\ominus Cu^{2+} \mid Cu - E^\ominus Zn^{2+} \mid Zn \dots\dots\dots(1)$$

$$= E^\ominus \text{ katoda} - E^\ominus \text{ anoda} \dots\dots\dots(2)$$

$$= 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,1 \text{ Volt}$$

6. Hubungan antara Potensial sel (E) dan Energi Bebas Gibbs (ΔG)

Hubungan antara energi bebas Gibbs dan Potensial sel arus nol (E) dapat diturunkan dengan memperhatikan perubahan G pada saat reaksi sel bertambah dengan kuantitas yang sangat kecil $d\xi$ pada beberapa komposisi. Maka G pada P,T tetap dan komposisi tertentu akan berubah sebesar

$$\Delta G^\ominus = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \dots\dots\dots(3)$$

Karena kerja maksimum yang dapat dilakukan reaksi itu ketika reaksi berlangsung sebesar $d\xi$ pada temperatur dan tekanan tetap adalah

$$d w_e = \Delta G^\ominus \cdot d \xi \dots\dots\dots(4)$$

yang harganya sangat kecil dan komposisi sistem sebenarnya adalah tetap ketika reaksi ini berlangsung. Sehingga kerja yang dilakukan untuk muatan yang sangat kecil $-zF \cdot d\xi$ yang bergerak dari anoda ke katoda dengan beda potensial tertentu akan berharga

$$d w_e = - n F d\xi \cdot E \dots\dots\dots(5)$$

jika kita samakan persamaan (5) dan (6), maka didapat

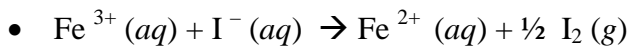
$$- nF E^\ominus = \Delta G^\ominus \dots\dots\dots(6)$$

atau $E^\ominus = - \frac{\Delta G^\ominus}{nF}$, n adalah jumlah elektron yang terlibat dalam setengah reaksi

Berdasarkan harga energi bebas gibbs ΔG , dapat diramalkan berlangsung tidaknya suatu sel elektrokimia. Suatu reaksi sel akan berlangsung spontan bila $\Delta G < 0$ atau harga $E > 0$.

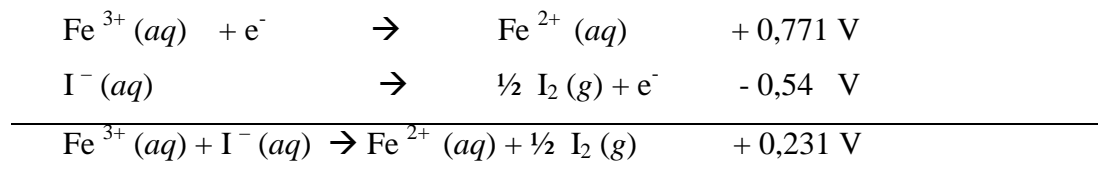
Contoh :

Menggunakan tabel 1, tentukan apakah reaksi berikut berlangsung atau tidak



Jawab :

Dalam tabel 1. tertulis reaksi $I_2 (g) \rightarrow 2 I^- (aq)$ $E^\ominus = 0,54$ V, namun untuk reaksi sel yang dibutuhkan dalam soal adalah reaksi oksidasi, sehingga reaksinya dibalik dan potensialnya menjadi $- 0,54$ V.



Karena harga $E^\ominus > 0$, maka reaksi akan berlangsung spontan

7. Persamaan Nerst

Hubungan antara potensial arus dengan aktivitas zat yang ikut serta dalam reaksi sel.

Kaitan energi bebas gibbs dengan komposisi dapat dinyatakan sebagai :

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q \dots\dots\dots(7)$$

bila semua suku dalam persamaan (7) dibagi dengan n F, maka

$$\frac{\Delta G}{nF} = \frac{\Delta G^\ominus}{nF} + \frac{1}{nF} RT \ln Q \dots\dots\dots(8)$$

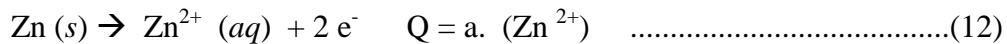
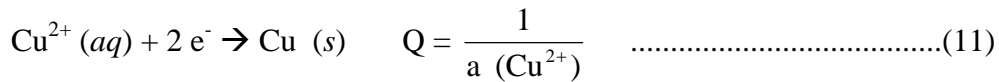
dan $\Delta G^\ominus = - n F E^\ominus$ atau $E^\ominus = - \frac{\Delta G^\ominus}{nF} \dots\dots\dots(9)$

maka persamaan (9) dapat dinyatakan sebagai persamaan (10) yang dikenal sebagai persamaan Nerst

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q \dots\dots\dots(10)$$

E^\ominus adalah potensial reduksi standar, R tetapan gas ideal, n jumlah elektron yang terlibat, F adalah bilangan Faraday dan Q adalah kuosien reaksi

Untuk komposisi sebuah komportemen elektroda di dalam kuosien reaksi Q dengan harga keaktifan = a, untuk setengah reaksi dapat dinyatakan sebagai :



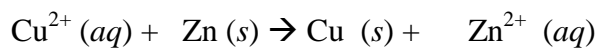
Harga keaktifan (a) merupakan fungsi dari koefisien keaktifan (γ) dan konsentrasi larutan / ion.

$$a = \gamma \cdot [\text{ion/ larutan}]$$

untuk larutan/ ion yang mempunyai harga $\gamma = 1$, maka keaktifan akan berharga = konsentrasi larutan / ion.

Harga potensial standar (E°) hanya berlaku untuk keaktifan = 1, untuk harga keaktifan tidak sama dengan satu, potensial standar harus dikoreksi, yaitu sebesar Q

Pada Reaksi redoks berikut :



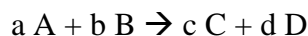
serta menggunakan persamaan (11) dan (12) maka persamaan (10) dapat dinyatakan sebagai

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a.(\text{Zn}^{2+})}{a.(\text{Cu}^{2+})} \dots\dots\dots(13)$$

Untuk harga $\gamma = 1$, maka persamaan (13) dapat diubah menjadi persamaan (14) berikut :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \dots\dots\dots(14)$$

Dengan cara yang sama, maka harga E sel untuk reaksi redoks dengan persamaan :



dapat ditentukan menggunakan persamaan (15), yaitu :

$$E \text{ sel} = E^{\circ} \text{ sel} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \dots\dots\dots(15)$$

Persamaan (14) dapat digunakan untuk menghitung E sel suatu sel elektrokimia yang keaktifan larutan elektrolitnya tidak berharga 1 (atau konsentrasinya $\neq 1\text{M}$)

Contoh :

Suatu sel elektrokimia dengan reaksi $\text{Co} (s) + \text{Ni}^{2+} (aq) \rightarrow \text{Co}^{2+} (aq) + \text{Ni} (s)$ dalam larutan konsentrasi Co^{2+} adalah 0,01 M, tentukan harga E sel nya

Jawab :

Bila konsentrasi semua ion adalah 1 M, maka E° sel adalah

$$\begin{aligned} E^{\circ} \text{ sel} &= E^{\circ} \text{ katoda} - E^{\circ} \text{ anoda} \\ &= E^{\circ} \text{ Ni}^{2+}/\text{Ni} - E^{\circ} \text{ Co}^{2+}/\text{Co} \\ &= -0,25 \text{ V} - (- 0,277 \text{ V}) = 0,03 \text{ Volt} \end{aligned}$$

Untuk konsentrasi $[\text{Co}]^{2+} = 0,01 \text{ M}$

$$\begin{aligned}
E_{\text{sel}} &= E^{\circ}_{\text{sel}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} \\
&= 0,03 \text{ volt} - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,01}{1} \text{ volt} \\
&= 0,03 \text{ volt} + 0,059 \text{ volt} \\
&= 0,08 \text{ volt}
\end{aligned}$$

Jadi untuk reaksi sel elektrokimia tersebut menghasilkan beda potensial sebesar 0,08 volt

8. Sel pada Kesetimbangan

Pada saat reaksi dalam keadaan setimbang, maka harga $Q = K$, K adalah konstanta kesetimbangan reaksi sel. Pada kesetimbangan reaksi kimia tidak melakukan kerja sehingga besarnya beda potensial antara kedua elektroda adalah nol sehingga

$$\begin{aligned}
0 &= E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K \\
\ln K &= \frac{nFE^{\circ}}{RT} \dots\dots\dots(16)
\end{aligned}$$

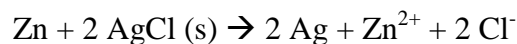
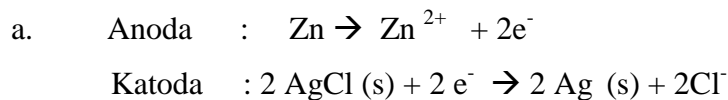
contoh soal

Besar beda potensial (DGL) untuk sel $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 (0,05 \text{ M}) \parallel \text{AgCl (s), Ag}$ adalah 1,015 volt pada suhu 298 K.

- Tuliskan reaksi selnya
- Hitung energi bebas gibbs nya
- Hitung tetapan kesetimbangan

Jawab:

Sel $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 (0,05 \text{ M}) \parallel \text{AgCl (s), Ag}$ dapat dituliskan dalam bentuk persamaan reaksi :



b. Besarnya energi bebas Gibbs

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\circ} &= - nFE \\
&= - 2 \times 96500 \times 1,015 \text{ volt} \\
&= - 195900 \text{ joule/ mol}
\end{aligned}$$

n menunjukkan jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi setengah sel, yaitu 2

c. Penentuan tetapan kesetimbangan K

$$\ln K = \frac{nFE}{RT}$$

$$= \frac{1959000}{8,314 \cdot 298} = 790,69 \quad \text{jadi } K = 2,4 \cdot 10^{343}$$

9. Hubungan antara potensial sel dan besaran termodinamika

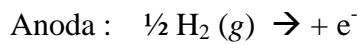
Energi bebas gibbs dari suatu sel elektrokimia dapat diukur menggunakan hubungan $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ (persamaan 10). Sedangkan ΔG sendiri mempunyai hubungan dengan besaran termodinamika yang lain misalnya entropi, entalpi.

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \text{karena } \Delta G^\circ = -zFE^\circ \text{ maka } \Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{maka } \Delta H \text{ dapat dinyatakan sebagai} \quad (19)$$

10. Hubungan antara Potensial Sel dan pH

Untuk menentukan pH suatu larutan, maka elektroda standar yang digunakan dipasang sebagai katoda. Sebagai contoh bila menggunakan elektroda hidrogen standar sebagai katoda, maka reaksi yang terjadi pada :



Sehingga E sel nya menjadi :

$$E_{\text{sel}} = E^\circ_{\text{sel}} - 2,303 \frac{RT}{F} \log \frac{[H^+] \cdot P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]_{\text{std}} \cdot P_{H_2}^{1/2}}$$

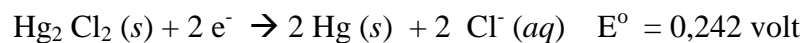
Untuk $R = 8,314 \text{ J/mol}$; $T = 298\text{K}$ dan $F = 96500 \text{ coulomb}$ dan tekanan $H_2 = 1 \text{ atm}$ serta $[H^+]_{\text{std}} = 1$, dan $E^\circ_{\text{sel}} = 0$ (perjanjian) maka

$$E_{\text{sel}} = 0 - 0,059 \log [H^+]$$

atau $E_{\text{sel}} = 0,059 \cdot \text{pH} \dots \dots \dots (21)$

Contoh :

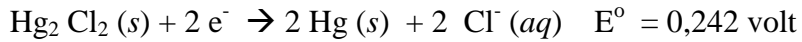
Suatu elektroda hidrogen dengan $p(H_2) = 1 \text{ atm}$ dihubungkan dengan elektroda kalomel standar yang setengah reaksinya :



Dan dicelupkan dalam suatu larutan tertentu sehingga harga DGL sel nya 0,8 Volt, hitung pH larutan tersebut !

Jawab :

Reaksi sel :



maka

$$E_{\text{sel}} = E^\circ + 0,059 \text{ pH}$$

$$0,08 = 0,242 + 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$\text{pH} = 9,5$$

11. Soal latihan

Pada suhu 25 °C anda mempunyai sel Volta :



bila diketahui $\text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni} (\text{s}) \quad E^\circ = - 0,250 \text{ volt}$

dan $\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Pb} (\text{s}) \quad E^\circ = - 0,126 \text{ volt}$

1. Tuliskan reaksi sel yang terjadi
2. Tentukan kutub negatif dan positif dari sel tersebut
3. Tentukan nilai E sel untuk data tersebut
4. Tentukan nilai energi bebas gibbs dari reaksi tersebut
5. Berapa beda potensial selnya bila konsentrasi Ni^{2+} adalah 1 mol / dm³ dan konsentrasi Pb^{2+} adalah 0,01 mol / dm³
6. Tentukanlah nilai tetapan kesetimbangan (K) dari reaksi tersebut

12. PUSTAKA

Atkins, PW. 1994, *Physical Chemistry*, 5th.ed. Oxford : Oxford University Press

D. Brynn Hibbert, 1993, *Introduction to Electrochemistry*, Great Britain : Macmillan Physical Science Series

Hiskia Ahmad, 1992, *Elektrokimia dan Kinetika Kimia* , Bandung : PT. Citra Aditya Bakti

**HAND OUT PELATIHAN
OLIMPIADE KIMIA
BIDANG KIMIA FISIKA**