

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tinjauan mengenai krom

Krom merupakan logam dengan tiga keadaan valensi yaitu Cr (II), Cr (III), Cr (VI). Krom valensi 6, Cr (VI) lebih berbahaya dibandingkan dengan Cr (II) dan Cr (III). Cr (VI) ini baik dalam bentuk kromat maupun dalam dikromat dapat menyebabkan kanker kulit dan saluran pencernaan (Sugiharto, 1987).

Beberapa jenis logam termasuk krom biasanya dipergunakan untuk kehidupan biologis, misalnya pada pertumbuhan algae. Apabila tidak ada logam ini pertumbuhannya akan terhambat. Bila jumlahnya berlebihan akan mempengaruhi kegunaannya karena timbulnya daya racun yang dimiliki. (Met Calf and Eddy Inc, 1979)

Pada percobaan tanaman oat (sejenis gandum) penambahan Kalium dikromat sejumlah 5 ppm dalam larutan nutrien dapat menyebabkan tanaman sedikit chlorosis yaitu lepasnya chlorofil, pada penambahan 10 ppm menyebabkan tanaman chlorosis dan 15 - 20 ppm dapat mengurangi pertumbuhan tanaman. (Djarwanti, 1985).

Pengaruh pada kesehatan, dikromat dan kromat menyebabkan "chrome holes" atau lubang krom pada kulit. Kromat dan dikromat akan sangat beracun apabila masuk tubuh lewat mulut dan hidung karena dapat menyebabkan kanker paru-paru. (Harini, 1983)

Dosis kromat yang tinggi dalam air minum dapat merusak

usus dan ginjal karena dapat mengendapkan albumin.

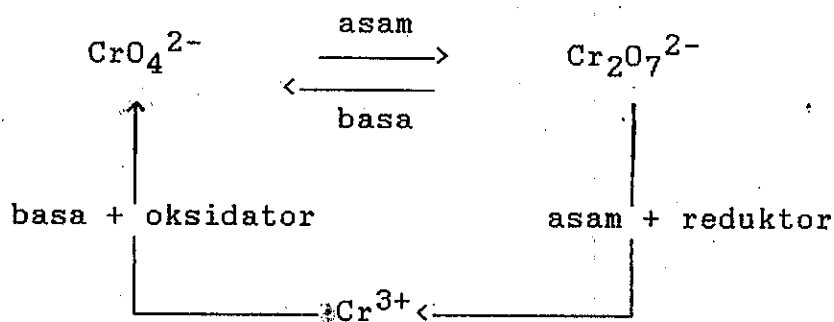
Tikus dan mencit yang makanannya sangat dibatasi kadar kromnya dapat terganggu pertumbuhan dan kelangsungan hidupnya. Akan tetapi krom juga dapat menyebabkan rasa gatal-gatal pada kulit.

Ion kromat dapat diabsorpsi melalui kulit kelinci dan menyebabkan keracunan sistemik. Terhisapnya debu asam kromat oleh kelinci menyebabkan pembengkakan paru-paru. (BPPI, 1984).

Senyawa kimia yang terbentuk dari krom valensi 2 misalnya : $\text{Cr}(\text{OH})_2$, CrCl_2 dan CrSO_4 tidak mempunyai arti penting dalam hal toksitas sebab senyawa ini mudah teroksidasi menjadi Cr (III).

Cr (III) sebagai hidroksidanya diperkirakan lebih aman terhadap lingkungan daripada senyawa kromat dan dikromat, oleh karena itu prinsip pengelolaan air limbah kromat kebanyakan dengan mereduksi Cr (VI) menjadi Cr (III). (Djarwati, 1985)

Sifat krom yang perlu diketahui adalah bahwa Cr (III) dalam suasana basa apabila bertemu dengan oksidator akan teroksidasi menjadi Cr (VI) kembali. Reaksinya adalah sebagai berikut:



Krom selain digunakan sebagai bahan baku atau bahan

pembantu suatu proses produksi, sering ditambahkan didalam sistem sirkulasi air pendingin untuk mencegah atau menahan laju pertumbuhan korosi pada peralatan. Pelapisan krom pada proses pelapisan logam dilakukan sebagai pelapis terluar untuk menghasilkan lapisan yang mengkilap.

Pelapisan krom dibagi menjadi dua :

1. krom dilapiskan sebagai lapisan tipis untuk menjaga agar tidak kusam.
2. Pelapisan krom yang telah mengalami aplikasi, biasanya ditunjukkan pada industri pelapisan krom keras.

Larutan krom untuk pelapisan terdiri dari asam kromat dan katalis radikal asam. Kromium tidak dapat dilapiskan dari larutan bila berisi asam kromat dan air. Keduanya harus ada bersama cairan, pada penambahan asam kromat, radikal asam berfungsi sebagai katalis yang membantu melapiskan kromium pada katoda. Katalis yang umumnya digunakan adalah sulfat, ditambahkan sebagai asam sulfat, fluoride, yaitu bentuk silika fluoride.

Formula untuk pelapisan krom ada 2 macam :

1. asam kromat 53 lbs/gallon dan sulfat 53 lbs/gallon.
2. asam kromat 33 lbs/gallon dan sulfat 33 lbs/gallon.

Temperatur pada bak pelapisan krom berkisar 77° - 149° . Kondisi operasi yang lebih disukai pada temperatur 120° dan 130° , daerah temperatur yang lebih rendah digunakan untuk pelapisan dekorasi (hiasan) dan yang lebih tinggi untuk industri pelapisan krom.

Pelapisan dari kromium berbeda prosesnya dari pelapisan logam komersial lainnya. Logam diberikan pada cairan melalui korosi anoda, tetapi melalui penambahan asam kromat. Anoda

yang digunakan pada pelapisan krom terbuat dari campuran timbal (Pb), yang tidak larut dalam cairan. Cairan yang terbuat dari asam kromat dan asam sulfat tidak dapat dipertahankan komposisinya selama elektrolisa. Pada katoda beberapa kromium ada di asam kromat yang mempunyai valensi 6, direduksi menjadi Cr (III), dan hanya sebagian dari produk ini dioksidasi kembali pada anoda. Hasil keadaan ini adalah campuran yang berbentuk kromium kromat, yang cenderung menurunkan konduktivitas larutan dan menyebabkan lemahnya pelapisan. Keadaan ion Cr (III) dapat dijaga sampai minimum dengan sesekali menyisip lubang-lubang katoda besi yang digantungkan pada cairan. Cr (III) yang dibentuk di lubang-lubang tersebut tidak dapat lari ke cairan dan CrO_3 yang ada di cairan akan dioksidasi di anoda.

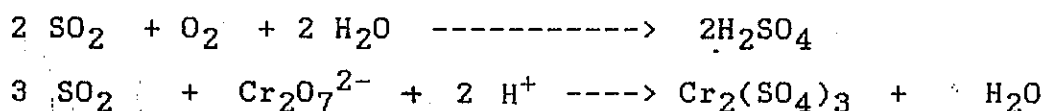
Tangki untuk pelapisan krom untuk beberapa tahun ini terbuat dari timbal baja. Timbal antiamoniakal dan Timah. Timbal digunakan untuk tangki sebab tahan terhadap korosi juga tahan terhadap asam, dapat dibuktikan sangat memuaskan sebagai tangki untuk pelapisan krom.

Kandungan krom pada limbah industri pelapisan logam bervariasi dari 15 - 300 ppm, tergantung dari jenis dan cara prosesnya (Djarwanti, 1985).

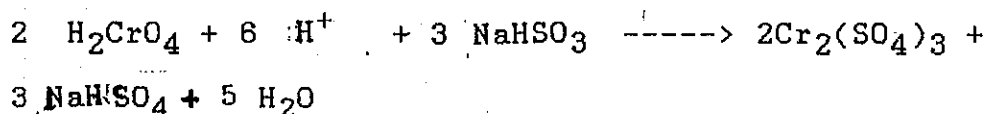
Cr (VI) dapat direduksi menjadi Cr (III) dengan menggunakan bahan kimia. Bahan kimia yang biasa digunakan adalah belerang dioksida (SO_2), Ferro Sulfat (FeSO_4) dan Natrium bisulfit (NaHSO_3) (Permadi, 1979 ; Harini, 1983 ; Djarwanti, 1985). Bahan kimia yang sering digunakan adalah : SO_2 karena murah harganya (Djarwanti, 1985). Kelemahan dari pemakaian SO_2 adalah sifatnya yang beracun sehingga harus

dikerjakan secara hati-hati (Permadi, 1979).

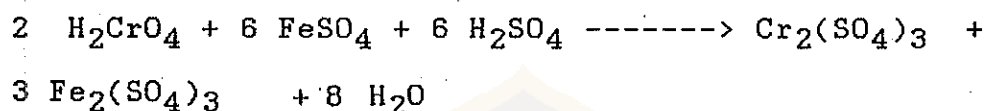
Reaksi reduksi dengan menggunakan SO_2 adalah sebagai berikut:



Reaksi dengan menggunakan NaHSO_3 adalah sebagai berikut :



Reaksi dengan FeSO_4 adalah sebagai berikut :



Dalam proses reduksi dengan menggunakan bahan kimia, reaksi berjalan dengan baik pada pH 1 - 2 (M.Rifai, 1990).

Setelah proses reduksi selesai, tahap berikutnya adalah proses pengendapan Cr (III) menjadi hidroksidanya dengan penambahan larutan kapur .

Endapan yang terbentuk lebih banyak apabila digunakan FeSO_4 dibandingkan dengan SO_2 dan NaHSO_3 sebagai bahan pereduksi (Harini, 1983).

Proses pertukaran ion (*ion exchange*) hanya digunakan pada industri-industri pelapisan logam dengan kandungan kromat tinggi sehingga ekonomis bila air buangan digunakan kembali. Keuntungan dari proses ini adalah air bisa didapatkan kembali dan tidak menghasilkan lumpur krom yang harus ditangani lebih lanjut (Djarwanti, 1985).

Cara penguapan biasanya dikenakan pada air buangan bekas cucian pada industri pelapisan krom, sehingga kromnya bisa dimanfaatkan lagi.

2.2. Tinjauan mengenai elektroda

2.2.1. Elektroda positif (anoda) dari besi bekas

Besi bekas biasanya banyak dijumpai di pabrik-pabrik pelapisan logam sebagai barang yang tidak terpakai (*solid waste*). *Solid waste* ini apabila tidak dimanfaatkan hanya akan menambah masalah pencemaran lingkungan. Sebagai alternatif diambil satu langkah untuk memanfaatkan besi bekas ini sehingga akan memperpanjang kegunaannya. Besi bekas yang dipakai disesuaikan dengan tingkat pencemaran yang terjadi.

Dengan dasar pemikiran bahwa FeSO_4 dapat mereduksi Cr (VI) menjadi Cr (III) dengan menghasilkan lumpur yang lebih banyak dibandingkan dengan bahan pereduksi lain (Harini, 1983), maka dapat diambil kesimpulan bahwa besi bekas dapat berfungsi sebagai sumber ion Ferro, Fe (II).

Besi bekas bila dicelupkan dalam larutan asam kuat misalnya : H_2SO_4 dan HCl, maka besi bekas tersebut akan melepaskan elektron. Asam kuat yang ditambahkan akan berfungsi ganda yaitu sebagai pelepas elektron dan sebagai pengatur pH reduksi (Permadi, 1979).

Fe (II) mempunyai sifat lebih reduktor ($E^\circ = 0,44$ volt) dibandingkan dengan atau dikromat ($E^\circ = 1,33$ volt), sehingga atau dikromat dapat direduksi menjadi Cr (III).

Besi bekas harus dibersihkan dahulu dari bahan pencemar yang terikut pada bahan sehingga besi bekas bebas dari

karat. Besi bekas diusahakan tidak terlalu keras teksturnya sehingga pelepasan Fe (II) dapat berlangsung dengan mudah (Permadi, 1979). Besi bekas yang digunakan dalam percobaan mempunyai kekerasan 110 - 120 Hardness Breinell (HB). Besi bekas masih tergolong besi lunak dengan harga tersebut, yaitu mempunyai kadar karbon (C) yang masih rendah. Dengan demikian pelepasan elektron dapat berlangsung dengan mudah.

Elektroda dari besi bekas ini apabila dihubungkan dengan arus searah akan melepaskan Fe (II). Pengaliran arus searah akan mempercepat lepasnya elektron dari besi bekas.

2.2.2. Elektroda negatif (katoda)

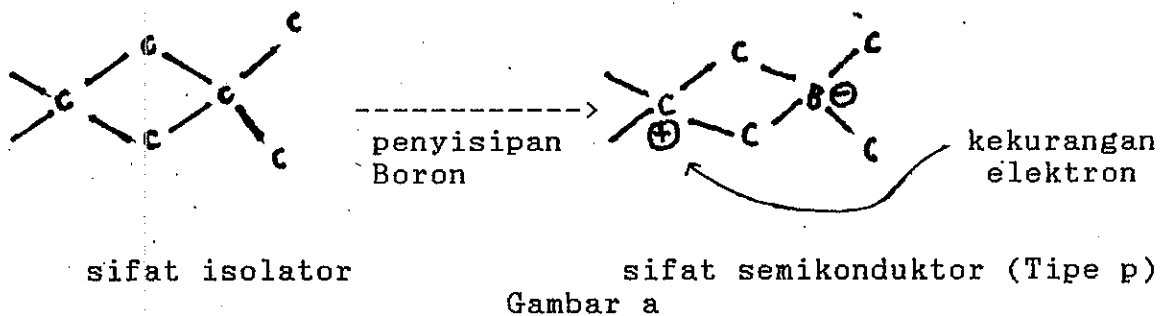
Sebagai elektroda negatif (katoda) digunakan batang karbon yang diambil dari baterai bekas.

Batang karbon yang digunakan dalam percobaan ini bukan merupakan grafit yang murni sebab batang karbon pada baterai bekas terbuat dari bermacam-macam zat kimia selain grafit.

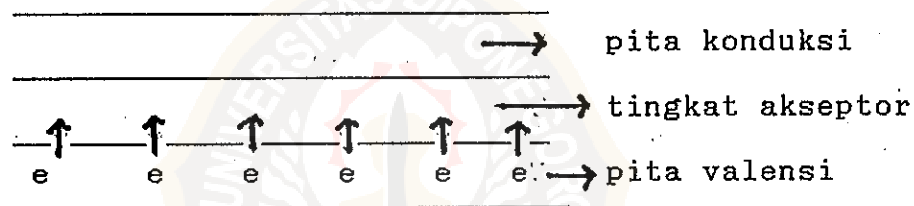
Dua bentuk karbon yang paling dikenal adalah intan dan grafit. Grafit merupakan alotrop karbon yang lebih stabil dibandingkan grafit yang dibentuk dari pemanasan intan. Intan dan grafit berbeda dalam tatanan dan ikatan atom-atomnya, intan lebih rapat daripada grafit dengan ρ intan = 3.51 g cm^{-3} dan ρ grafit = 2.22 g cm^{-3} .

Tahun 1970, laboratorium Penelitian Listrik Umum membuat permata yang berkualitas. Intan yang tersedia ini lebih mahal harganya daripada intan alam sebab digunakan sebagai penelitian. Misalnya, penemuan penambahan sedikit Boron pada intan menyebabkan intan menjadi semikonduktor. Hasil

pendopongan ini dapat digunakan untuk membuat transistor. (Hunter, D.N, 1963). Hal tersebut dapat dilihat pada gambar a.



Berdasarkan teori pita maka sifat semikonduktor dari intan dapat dijelaskan melalui gambar b.



Gambar b

Grafrit bentuknya kebanyakan karbon amorf, seperti arang, jelaga dan jelaga minyak, semuanya adalah bentuk-bentuk kristal mikro yang sesungguhnya dari struktur grafit (Suharto, S ; 1989). Sifat-sifat dari bahan ini terutama ditentukan oleh sifat dan luas permukaannya. Bentuk-bentuk yang dipisahkan dengan halus, yang memberikan permukaan relatif luas dengan gaya tarik yang jenuh sebagian, dengan mudah menyerap sejumlah besar gas dan zat terlarut dari larutan.

Grafit mempunyai kombinasi yang unik dari sifat fisika yang tak dimiliki material yang lain yaitu:

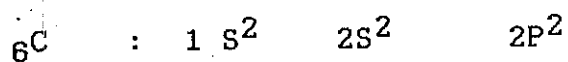
1. hampir semua tahan terhadap korosi.
2. Daya konduksinya tinggi ($= 3,5 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ m}$, untuk perak $= 1,47 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$)
3. Beratnya ringan (ρ grafit $= 2,22 \text{ gcm}^{-3}$, ρ perak $= 10,53 \text{ gcm}^{-3}$)
4. Tahan terhadap perubahan suhu.
5. Koefisien ekspansi termal rendah ($= 138,24 \text{ J/sm}^2$, untuk aluminium $= 207,36 \text{ J/sm}^2$)
6. Mudah dalam pembuatan.

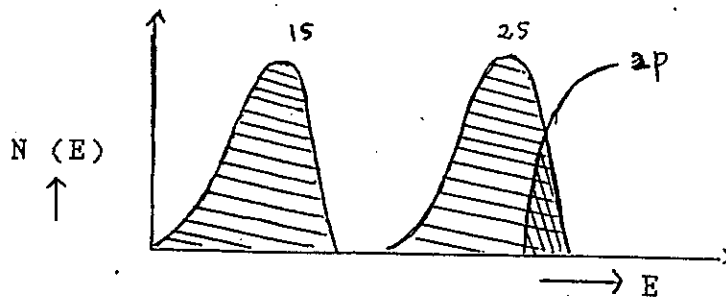
Grafit terjadi dari lembaran-lembaran heksagonal gabungan cincin Benzen. (Hunter, D. N, 1963). Ikatan antar gabungan heksagonal merupakan ikatan kovalen. Ikatan antara lembaran gabungan heksagonal merupakan overlapping yang lemah orbital π elektron dan lebih lemah daripada ikatan dalam lembaran.



Struktur lembaran grafit

Sifat semikonduktor dari grafit dapat dijelaskan berdasarkan teori pita (gambar c). Karbon mempunyai konfigurasi elektron:





Gambar c

Pada grafit bentuk lembaran, ditinjau dari strukturnya bahwa grafit sebetulnya mempunyai 4 elektron bebas. tetapi pada struktur tersebut hanya 3 pasang saja yang digunakan. Adanya pasangan elektron bebas pada struktur grafit itu, menyebabkan grafit bersifat sebagai semikonduktor.

Grafit bersifat listrik dan tidak mudah terbakar, sehingga kebanyakan industri listrik seperti elektroda terbuat dari grafit. Pada suhu yang tinggi, grafit adalah konduktor yang baik terhadap panas dan merupakan zat kimia yang inert. Sifat semikonduktor memperlihatkan konduktivitas yang lemah dan bisa naik dengan kenaikan temperatur. Dengan adanya sifat grafit sebagai semikonduktor (bisa menghantarkan arus listrik) inilah maka grafit dipilih sebagai katoda.

Grafit mempunyai kestabilan yang baik terhadap asam kuat, sehingga digunakan sebagai pelapis tangki asam.

Grafit juga efektif pada pelepasan elektron yang lambat dan terdiri dari batu dan batang (sering disebut batang karbon), dipergunakan pada beberapa generator nuklir untuk mengatur kemajuan reaksi nuklir.

Sel kering dan beberapa tipe dari baterai juga mengguna-

kan grafit.

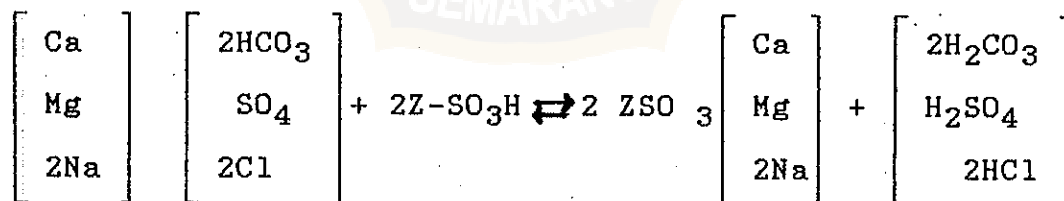
2.3. Tinjauan teori ion exchange (penukar ion)

Semua air di alam mengandung ion-ion dengan konsentrasi tertentu. Ion-ion terdiri dari ion-ion positif yang disebut sebagai kation dan ion negatif yang disebut sebagai anion. Ion-ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ serta HCO_3^- , SO_4^{2-} dan Cl^- selalu ada dalam air. Resin penukar ion adalah suatu zat yang dapat menukar ion, ion diserap di dalam resin untuk sementara selanjutnya dilepaskan kembali pada waktu regenerasi. Pada saat ini suatu industri yang memproduksi air industri menggunakan resin yang dapat diklasifikasikan sebagai berikut:

- Tipe kation resin yang bersifat asam kuat.
- Tipe kation resin yang bersifat asam lemah.
- Tipe anion resin yang bersifat basa kuat.
- Tipe anion resin yang bersifat basa lemah.

Tipe-tipe resin tersebut di atas dapat menukarkan ion-ion di dalam air menjadi hidrogen dan hidroksidanya. Mekanisme yang terjadi dalam resin penukar ion dapat ditulis:

ad.a. Untuk tipe kation resin yang bersifat asam kuat

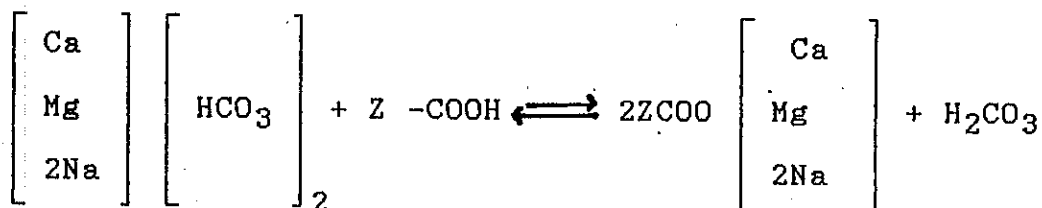


dimana Z adalah senyawa kompleks dari resin.

karena resin ini reversibel, bila resin sudah jenuh harus diregenerasi dengan senyawa asam. Umumnya yang digunakan sebagai bahan regenerasi resin kation adalah H_2SO_4 dan HCl .

ad.b. Untuk tipe kation resin yang bersifat asam lemah.

Tipe resin ini mempunyai gugus karbocyclic ($-\text{COO}^-$). Bila tipe resin ini digunakan untuk menyerap ion-ion di dalam air maka jenis resin ini akan menyerap kation dan berhubungan dengan alkalinitas dari air olah.

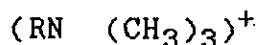


Reaksi ini juga reversibel dan resin setelah jenuh harus diregenerasi. Jenis resin ini tidak efektif pada $\text{pH} < 5$ yang berarti tidak dapat menyerap senyawa garam dalam air secara efisien. Keuntungan dari jenis resin adalah efisiensi regenerasi yang tinggi yang berarti tidak hanya mengurangi pemakaian asam untuk regenerasi tetapi juga meminimalkan atau menurunkan problem air buangan. Jenis resin ini biasanya digunakan untuk melunakkan air dari dealkalinisasi. Regenerasi dengan H_2SO_4 atau HCl .

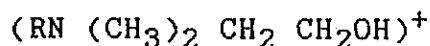
ad.c. Untuk tipe anion resin yang bersifat basa kuat.

Tipe resin ini mempunyai gugus fungsi dari senyawa quarternary ammonium. 2 jenis dari quaternary ammonium yang diproduksi secara komersial adalah:

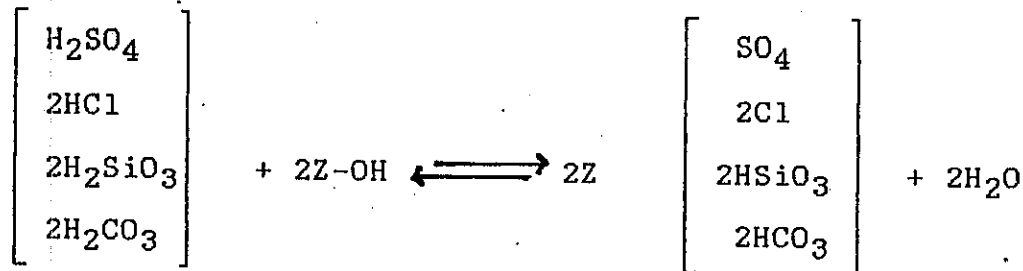
Tipe I : Tipe ini mempunyai 3 methyl group seperti



Tipe II : Satu dari gugus methyl group digantikan dengan ethanol group sehingga mempunyai formula



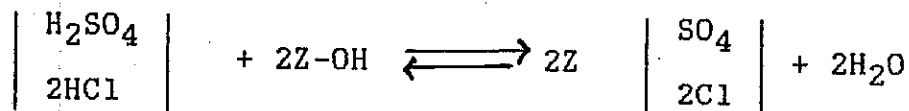
Perbedaan prinsip dari 2 tipe ini adalah tipe I mempunyai stabilitas kimia yang tinggi dan tipe II mempunyai regenerasi efisiensi yang tinggi. Resin anion dapat menyerap asam anorganik dengan reaksi:



Resin ini dapat diregenerasi dengan menggunakan larutan alkali kuat seperti NaOH dan mengembalikan resin tersebut ke dalam bentuk hidroksidanya. Jenis resin ini efektif pada setiap range pH. Anion-anion lemah seperti silika, CO₂ dapat dihilangkan oleh resin tipe ini apabila diregenerasi dengan NaOH.

ad.d. Untuk tipe resin yang bersifat basa lemah.

Resin tipe ini mempunyai gugus dari senyawa amina seperti anion primer (RNH₂), anion sekunder (RNHR) dan anion tersier (RNR₂). Resin ini dapat menyerap asam mineral bebas seperti HCl, H₂SO₄.

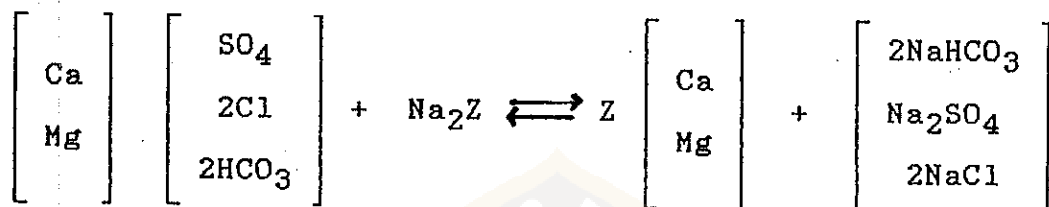


Reaksi ini reversibel dan dapat regenerasi dengan NaOH, Na₂CO₃ atau NH₃. Efisiensi tipe resin ini lebih besar dari tipe yang tersebut pada ad.3. tipe resin ini tidak dapat mengikat asam lemah seperti silika dan karbonat. Tipe resin

ini dipakai apabila silika dalam produksi air tidak digunakan atau dengan kata lain silika tidak kritikal untuk produksi airnya.

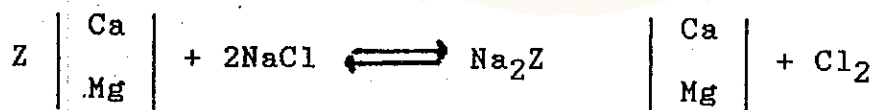
2.3.1. Pelunakaan air dengan cara "Sodium Zeolite"

pelunakaan air dengan cara ini menggunakan resin kation yang bersifat asam kuat. air dilunakkan melalui suatu vessel yang diisi resin dan senyawa kalsium serta magnesium di dalam air bertukar dengan ion Natrium dari resin. Reaksi yang terjadi adalah:



dimana Z adalah Zeolit radikal dari resin.

Dengan metode ini sebagian besar dari kesadahan di dalam air dihilangkan dan tidak ada perubahan alkalinitas dan zat yang terlarut di dalam air. Sodium Zeolite diregenerasi dengan menggunakan larutan garam dapur (NaCl) 10%. Reaksi yang terjadi selama regenerasi dapat ditulis sebagai berikut:



Sistem ini digunakan apabila produksi airnya diinginkan bebas dari ion-ion kesadahan sehingga dapat dicegah pembentukan kerak di dalam suatu sistem pembangkit uap tekanan rendah. Keuntungan yang diperoleh dengan menggunakan sistem ini.

- Air yang diproduksi mempunyai tendensi pembentukan kerak yang redah.
- Bahan regenerasi mudah diperoleh dan cara mengoperasikannya sederhana.
- Tidak ada problem pencemaran dari hasil regenerasi.

2.3.2. Pelunakan dengan cara "Hidrogen Zeolite"

Resin tipe ini mengganti/menukar semua kation dengan hidrogen dan hampir semua kesadahan dalam air dihilangkan dan secara bersama-sama menurunkan senyawa yang terlarut dalam air. Dan alkalinitas karena adanya karbonat dan bikarbonat dapat hilang dengan gas CO_2 dengan cara aerasi. Hidrogen Zeolite diregenerasi menggunakan asam.

Masalah operasi yang disebabkan oleh resin yang digunakan, umumnya adalah sebagai berikut:

- a. Osmotik Shock : hal ini terjadi karena ekspansi bed resin yang berlebih-lebihan selama service time dan kontraksi selama regenerasi.
- b. Mechanical Strain : hal ini umumnya disebabkan karena adanya resin yang sudah hancur dan resin yang hancur tersebut berpindah pada bagian atas resin. Hal ini dapat menyebabkan adanya channelling yang menyebabkan juga kenaikan pressure drop atau kerusakan resin-resin yang lebih cepat. Untuk mencegah hal ini resin yang baru harus disaring dahulu sehingga ukuran yang efektif dari resin yang digunakan $\pm 90\%$. Bila presentase ukuran yang efektif turun maka pressure drop akan naik. Secara teoritis

semakin halus ukuran resin dapat menyebabkan channelling, menaikkan drop dan lain-lain. Kenaikkan resin-resin yang halus juga menyebabkan resin-resin hilang selama back wash.

- c. Thermal Shock : hal ini terjadi karena perbedaan temperatur yang cukup. Terjadi apabila resin pada waktu service dikontakkan dengan fluida panas tetapi karena panas akan terus berlangsung bila hal ini dilakukan secara kontinue pada temperatur yang sudah ditentukan.
- d. Fouling : adanya resin didalam fouling dapat menurunkan kapasitas dari resin . Bahan-bahan yang dapat menurunkan kapasitas resin ini umumnya besi, copper daan aluminium.
- e. Organik Fouling : umumnya organik fouling jarang terjadi di resin kation tetapi sering terjadi di resin anion.
- g. Oil Fouling : oil fouling akan menyebabkan pertukaran resin tertutupi oleh oil dan membentuk resin menjadi massa yang besar.
- h. Silica Fouling : akumulasi dari silica yang tidak larut di dalam resin anion akan menyebabkan fouling. Penyebab dari hal ini disebabkan tidak sempurnanya pada waktu dilakukan regenerasi.

Masalah lain dalam mengoperasikan unit ion exchange umumnya disebabkan adanya perubahan kualitas air yang diolah sehingga menyebabkan service time dari resin menjadi lebih pendek.

2.4. Tinjauan teori proses elektrokimia

Suatu sel elektrokimia (electrochemical cell) adalah alat tempat reaksinya oksidasi-reduksi dalam bentuk setengah reaksi yang terpisah sebagai oksidasi dan reduksi. Sel elektrokimia dibagi menjadi 2 :

1. Sel elektrolitik (electrolytic cell) adalah sebuah sel elektrokimia yang menggunakan sumber listrik dari luar untuk menjalankan suatu reaksi tidak spontan.
2. Sel volta (voltaic cell) adalah sel elektrokimia yang menghasilkan aliran listrik dari suatu reaksi kimia spontan.

Pada reaksi redoks, peristiwa pokok yang terjadi adalah perpindahan satu atau lebih elektron antara 2 spesies:



Ox dan Red masing-masing bentuk yang dioksidasi dan direduksi. Hal yang penting dalam reaksi redoks adalah transfer elektron dari reduktan dan oksidan yang terjadi pada sepasang elektroda yang dihubungkan dengan rangkaian listrik (Ewing, 1983)

Pada anoda reduktan mentransfer satu atau lebih elektronnya pada elektroda logam (contoh 4.1.b). Anoda dapat didefinisikan sebagai elektroda tempat terjadinya setengah reaksi oksidasi. Bersama itu katoda menghasilkan elektron

yang sama jumlahnya pada oksidan (4.1.a). Katoda dapat didefinisikan sebagai elektroda tempat terjadinya setengah reaksi reduksi. Elektroda dapat didefinisikan sebagai konduktor tempat terjadinya reaksi pada sel elektrokimia.

Untuk menjalankan proses spontan dibutuhkan kerja, proses semacam ini $\Delta G > 0$. Sebaliknya untuk proses tidak spontan, $\Delta G < 0$. Proses spontan mampu melakukan kerja, dan $-\Delta G$ merupakan jumlah kerja maksimum yang dapat dilaksanakan.

$$-\Delta G = W \text{ maks} \quad (2.1)$$

Bila suatu reaksi berlangsung dalam sebuah sel volta, maka reaksi tersebut melakukan kerja. Dan ini merupakan jumlah kerja maksimum yang diperoleh dari proses tersebut. Kuantitas kerja listrik yang dilakukan dalam sebuah sel volta adalah:

$$W = n.F.E_{\text{sel}} \quad (2.2)$$

n : adalah jumlah mol elektron per mol reaksi F

F : adalah tetapan Faraday, merupakan muatan listrik per mol elektron dan harganya adalah $96.500 \text{ C/mol } e^-$.

E_{sel} : adalah emf sel volta dalam volt.

Dari persamaan (2.1) dan (2.2) dapat diperoleh :

$$\Delta G = -n.F.E_{\text{sel}} \quad (2.3)$$

Bila baik pereaksi maupun hasil setengah sel tersebut berada dalam keadaan baku, maka

$$\Delta G^\circ = -n.F.E^\circ_{\text{sel}} \quad (2.4)$$

Untuk menetapkan harga n yang digunakan dalam persamaan (2.3) dan (2.4), dibutuhkan persamaan oksidasi-reduksi sebagai jumlah kedua setengah persamaan yang melibatkan elektron.

Hubungan antara E°_{sel} dan K dapat dirumuskan sebagai:

$$\Delta G^\circ = - 2,303.R.T.\log K = - n.F.E^\circ_{\text{sel}} \quad (2.5)$$

dan

$$E^\circ_{\text{sel}} = \frac{2,303.R.T}{n.F} \log K \quad (2.6)$$

bila harga $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $n = \text{mol } e^-/\text{mol}$,

$T = 298,15^\circ\text{K}$ dimasukkan ke persamaan (2.5) maka didapatkan:

$$E^\circ_{\text{sel}} = \frac{0,0592}{n} \log K \quad (2.7)$$

Untuk reaksi:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303 .R.T \log Q$$

Substitusikan ke persamaan (2.3) dan (2.4) menghasilkan:

$$- n.F.E_{\text{sel}} = - n.F.E^\circ_{\text{sel}} + 2,303 R.T. \log Q \quad \text{dan}$$

$$E_{\text{sel}} = E^\circ_{\text{sel}} - \frac{2,303 R.T}{n.F} \log Q$$

Pada 25°C persamaan Nernst menjadi

$$E_{\text{sel}} = E^\circ_{\text{sel}} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{(aG)^g (aH)^h}{(aA)^a (aB)^b} \quad (2.7)$$

Persamaan (2.7) dibuat substitusi yang biasa untuk aktivitas: $a = 1$ untuk keadaan padat dan cairan yang murni ; $a = \text{tekanan parsial (atm)}$ untuk gas; $a = \text{konsentrasi molar}$ untuk komponen larutan.

Dalam sel elektrolitik, sumber aliran listrik luar digunakan untuk mendesak elektron agar mengalir dalam arah yang berlawanan dengan aliran spontan. Jumlah perubahan kimia yang dihasilkan dalam suatu sel elektrolitik ber-

banding lurus dengan jumlah muatan listrik yang melalui sel, seperti dinyatakan dalam hukum Faraday dari elektrolisis.

Hubungan antara banyaknya substansi yang dibebaskan pada elektroda dan tenaga listrik yang dilewatkan pada rangkaian listrik dirumuskan oleh 2 hukum Faraday pada elektrolisa.

1. Banyaknya substansi yang dibebaskan pada elektroda ditunjukkan sebanding dengan banyaknya tenaga listrik yang dilewatkan melalui larutan.
2. Banyaknya substansi yang berbeda yang dibebaskan pada elektroda dengan pemberian sejumlah tenaga listrik yang sama akan sebanding dengan ekuivalen kimianya.

Contoh : pada percobaan, apabila 96.500 coulomb tenaga listrik dilewatkan melalui larutan AgNO_3 , 1 gram ekuivalen (107,88 gram) perak dikumpulkan pada katoda.

Dengan hukum faraday yang kedua, pada elektrolisa dengan larutan elektrolit lain dengan tenaga listrik yang sama akan dibebaskan elemen-elemen lain yang sebanding pula.

Contoh : 1.008 gram H_2 , $(63,54/2)$ gram Cu, $(63,38/2)$ gram Zn, $(209/3)$ gram Bi dan sebagainya.

Jumlah tenaga listrik yang harus dilewatkan pada larutan agar membebaskan 1 gram ekuivalen dari berbagai substansi pada elektroda dinamakan bilangan faraday, dinotasikan dengan simbol F.

Kedua hukum faraday dapat diringkas menjadi persamaan matematik :

$$Q = e/F. i.t \quad (2.9)$$

Q : banyaknya substansi yang dibebaskan pada elektro-
da

e/F : ekuivalen elektrokimia dari substansi

i : kuat arus (amper)

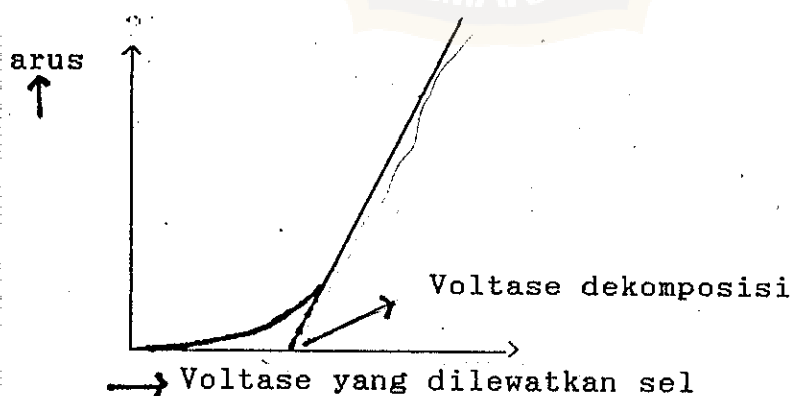
t : waktu (detik)

Pada hukum Ohm, kuat arus (I) berbanding langsung dengan voltase terpasang (E) dan berbanding terbalik dengan (R). Tetapi pada elektrolisa, perlu dihitung juga polarisasi e.m.f yang melawan arus. Sehingga dalam perhitungan kuat arus, harus ada pengurangan dari voltase terpasang. Polarisasi e.m.f ini banyaknya sama dengan voltase dekomposisi (E_d) dari elektrolit yang diberikan.

Dalam kasus elektrilisa ini hukum Ohm dapat dituliskan sebagai berikut :

$$I = \frac{E - E_d}{R} \quad (2.10)$$

Voltase dekomposisi adalah perbedaan potensial minimum yang harus dipakai elektroda untuk melanjutkan elektrolisa pada elektrolit yang diberikan.



Gambar d

Gambar d memperlihatkan variasi kuat arus dengan

dinaikkannya voltase selama elektrolisa.

2.5. Teori tentang Spektroskopi visible

2.5.1. Hukum Bouguer (Lambert)

Hubungan antara absorpsi radiasi dan panjang jalan medium penyerap (tebal larutan penyerap dalam tabung kuret) pertama kali dirumuskan oleh Bouguer (1729), meskipun kadang-kadang dianggap berasal dari Lambert (1768).

Bila suatu medium penyerap dibagi menjadi lapisan-lapisan imajiner yang sama tebalnya dan suatu berkas radiasi monokromatik (radiasi dengan suatu macam panjang gelombang) dilewatkan melalui medium, maka diketahui bahwa tiap lapisan akan menyerap bagian yang sama dari radiasi.

Penemuan Bouguer dapat dirumuskan secara matematika sebagai berikut:

$$-\frac{dI}{db} = kI \quad (2.11)$$

Persamaan (2.11) menyatakan bahwa berkurangnya Intensitas, $-dI$ untuk setiap ketebalan medium penyerap, db adalah berbanding lurus dengan intensitas I , dimana k adalah suatu tetapan. Persamaan tersebut dapat disusun sebagai berikut :

$$-\frac{dI}{I} = k db \quad (2.12)$$

dengan mengintegrasikan antara batas-batas I_0 dan I , serta 0 dan b maka diperoleh:

$$\begin{aligned}
 - \int_{I_0}^I \frac{dI}{I} &= k_1 \int_0^b db \\
 - (\ln I - \ln I_0) &= k_1 b \\
 \ln I_0 - \ln I &= k_1 b \\
 \ln \frac{I_0}{I} &= k_1 b \quad (2.13)
 \end{aligned}$$

bila persamaan (5.3) dituliskan dengan logaritma dasar - 10, maka harga tetapan k_1 berubah dan diberi simbol k_2 , dimana $k_1 = 2,303 k_2$, sehingga persamaan dapat dituliskan:

$$\log \frac{I_0}{I} = k_2 b \quad (2.14)$$

dimana: I_0 : intensitas radiasi yang masuk

I : intensitas radiasi yang diteruskan

k_2 : suatu tetapan

b : tebal medium penyerap

dari persamaan (2.14) nampak bahwa intensitas radiasi yang diteruskan berkurang secara eksponensial jika tebal medium penyerap bertambah secara aritmatik.

2.5.2. Hukum Beer

Hubungan antara kadar zat penyerap dan besarnya absorpsi radiasi dirumuskan oleh Beer (1919). Hukum Beer analog dengan hukum Bouguer dalam menjabarkan pengurangan eksponensial dari intensitas radiasi yang diteruskan karena peningkatan aritmatik dari kadar zat sehingga diperoleh persamaan:

$$\log \frac{I_0}{I} = k_3 c \quad (2.15)$$

dimana k_3 : suatu tetapan

c : kadar zat penyerap

Apabila persamaan (2.14) dan (2.15) digabung dengan suatu harga

yang sama, maka diperoleh:

$$\log \frac{I_0}{I} = k_2 b = k_3 c \quad (2.16)$$

jadi : $k_2 \cdot b = k_3 \cdot c$, atau dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{k_2}{c} = \frac{k_3}{b} = a \quad (a : \text{suatu tetapan})$$

maka diperoleh $k_2 = a \cdot c$ dan $k_3 = a \cdot b$, dan apabila disubstitusikan ke persamaan hukum Bouguer dan Beer didapat:

$$\text{Hukum Bouguer} : \log \frac{I_0}{I} = K_2 \cdot b = acb$$

$$\text{Hukum Beer} : \log \frac{I_0}{I} = k_3 \cdot c = abc$$

Maka dapat diperoleh persamaan baru :

$$\log \frac{I_0}{I} = a \cdot b \cdot c \quad (2.17)$$

Persamaan (2.17) dikenal sebagai hukum Bouguer-Beer atau hukum Beer-Lambert atau lebih mudahnya disebut Hukum Beer.

Log (I_0/I) disebut absorbansi (A) . Sedang (I/I_0) disebut Transmittansi (T), yaitu proporsi radiasi yang diteruskan. Bila T dikalikan 100% disebut persen Transmittansi, % T . Hubungan Absorbansi dan Transmittansi adalah:

$$\log (I_0/I) = A = - \log T = \log (1/T) \quad (2.18)$$

Sehingga hukum Beer dapat dituliskan sebagai berikut:

$$A = a.b.c \quad (2.19)$$

$$\log T = - a.b.c \quad (2.20)$$

$$T = 10^{-abc} \quad (2.21)$$

Tebal medium penyerap (b) biasanya dinyatakan dalam centimeter, sedang untuk kadar zat penyerap (c) dapat dinyatakan dalam berbagai cara seperti % (mgr/100ml), molar (M), g/l, ataupun cara lain yang menyatakan kadar. Karena itu harga tetapan (a), akan tergantung pada satuan kadar yang digunakan. Bila satuan kadar adalah g/l maka tetapan tersebut disebut absorptivitas dengan simbol "a", sedang bila satuan kadar adalah molar (M), tetapannya absorptivitas molar dengan simbol "ε" atau "E". Pernyataan lain untuk absorptivitas adalah ekstingsi jenis, koefisien ekstingsi, koefisien Bunsen atau absorpsi jenis. Absorpsi molar sering dinamakan dengan ekstingsi molar atau ekstingsi molekular. Sehingga $E = a \cdot BM$ (BM adalah berat molekul zat penyerap). Satuan dari tetapan E adalah liter/mol.cm. Harga tetapan E adalah karakteristik untuk molekul atau ion penyerap dalam pelarut tertentu dan pada panjang gelombang tertentu. Harga E tidak tergantung pada kadar dan panjang lintasan radiasi.