

BAB II  
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Polimer Konduktor (p-polyanilina)

Karakteristik suatu polimer meliputi harga berat molekul yang relatif besar yang terdistribusi secara tidak merata. Dengan persamaan (2.1) kita dapat menentukan berat molekul rata-ratanya<sup>(1)</sup>.

$$M_n = D_p \cdot M_o \dots\dots\dots (2.1.)$$

dimana :

$M_n$  = berat molekul polimer rata-rata

$M_o$  = berat molekul monomer

$D_p$  = Derajat Polimerisasi

Masyarakat lebih mengenal polimer dari sifatnya yang plastis dan penghantar panas atau listrik yang buruk (isolator). Adapun polimer yang bersifat konduktor masih merupakan barang langka yang bernilai guna tinggi.

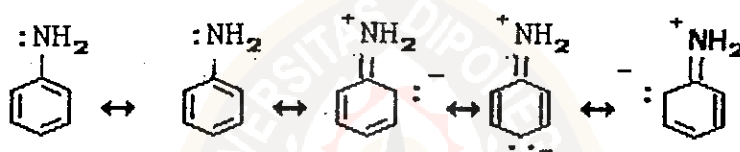
Polimer p-polyanilina merupakan salah satu jenis polimer konduktor ( $1-10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), yang dewasa ini banyak dikembangkan dalam bidang elektroplating<sup>(2)</sup> dan berperan dalam mendukung perkembangan teknologi mutakhir sebagai material cerdas ( smart materials )<sup>(3)</sup>.

### 2.1.1. Sekilas Polimer Polyanilina

Polyanilina merupakan salah satu jenis polimer linear dimensi rendah yang terbentuk dari hasil reaksi kopling oksidasi dari monomernya, yaitu anilina<sup>(4)</sup>.

#### 2.1.1.1. Anilina

Adanya gugus amina yang terikat pada cincin benzena menyebabkan senyawa anilina ( amino benzena ) bersifat pengarah orto dan para. Hal ini berkaitan dengan sifat gugus amina yang cenderung menyumbangkan pasangan elektron bebasnya kedalam siklus resonansi dari cincin benzenanya.



Gambar 2.1. : Efek Resonansi dari Struktur Anilina

Dengan lima struktur resonansi yang dimiliki oleh anilina, gambar (2.1), maka senyawa ini jauh lebih stabil dalam keadaan dasarnya (anilina) daripada keadaan zat antara (ion anilinium) saat dilarutkan dengan pelarut air<sup>(5)</sup>.



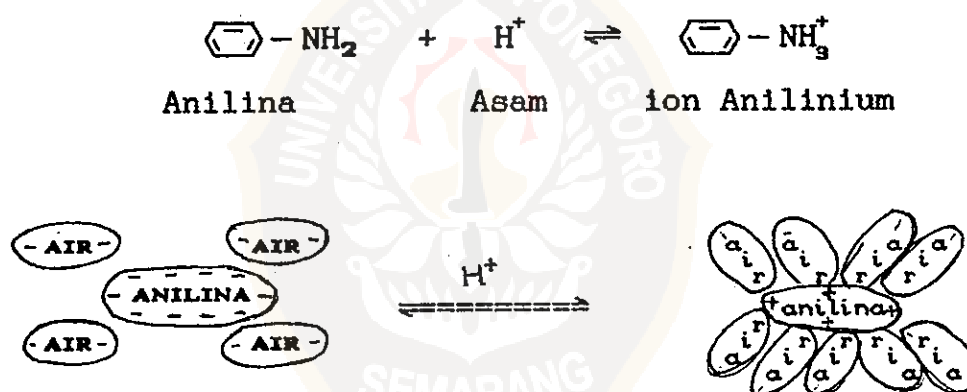
Sedangkan ion anilinium hanya memiliki dua struktur resonansi.

Hal ini akan berpengaruh terhadap sifat kebasaaan dari senyawa anilina yang lebih lemah jika dibandingkan dengan sikloheksilamina maupun p-toluidina.

Tabel 2.1 : Perbandingan Sifat Kebasaan Anilina dengan Sikloheksilamina dan p-Toluidina<sup>(5)</sup>

	Siklo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>
K <sub>b</sub>	4,4 x 10 <sup>-4</sup>	1,2 x 10 <sup>-9</sup>	3,8 x 10 <sup>-10</sup>
pK <sub>b</sub>	3,36	8,92	9,42

Sebagai senyawa yang sedikit larut dalam air maka anilina bersifat sedikit polar. Untuk meningkatkan kelarutan senyawa tersebut dalam air bisa dilakukan dengan membentuk senyawa garam anilinyanya.



Gambar 2.2.: Efek Penggaraman Terhadap Kelarutan Anilina Dalam Air

Senyawa anilina sangat mudah teroksidasi oleh berbagai zat oksidator dalam udara terbuka. Reaksi oksidasi tidak terjadi pada gugus aminanya tetapi justru terjadi pada bagian cincin benzenanya. Hal ini dikarenakan pasangan elektron bebas dari gugus aminanya terlibat dalam resonansi

sepanjang cincin benzenanya, sehingga cincin ini akan lebih kaya elektron dan sangat peka terhadap reaksi oksidasi<sup>(5)</sup>.

#### 2.1.1.2 Mekanisme Reaksi Elektrosintesis Senyawa Anilina

Bukan suatu hal mudah merumuskan suatu mekanisme reaksi sedemikian rumitnya yang terjadi selama proses elektrosintesis, seperti halnya proses elektrokimia lainnya maka pemotretan secara menyeluruh terhadap mekanisme reaksi elektrosintesis tidaklah mungkin bisa dilakukan. Maka tidak mengherankan jika dalam pemaparan nanti akan dijumpai banyak sekali faktor-faktor yang tidak diacuhkan dalam rangka pengidealan yang bermuara pada penyederhanaan masalah.

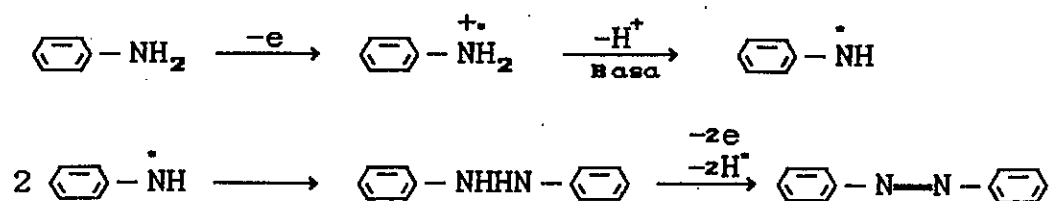
Mekanisme reaksi elektrosintesis senyawa anilina dapat diklasifikasikan berdasarkan suasana larutannya, yaitu meliputi :

- A. Mekanisme reaksi dalam suasana basa

- B. Mekanisme reaksi dalam suasana asam

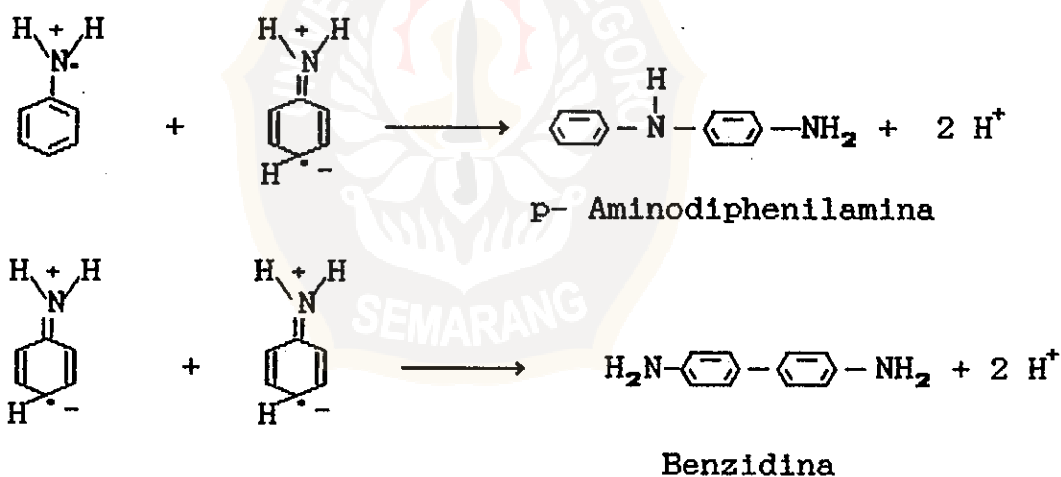
##### A. Mekanisme Reaksi Dalam Suasana Basa

Reaksi oksidasi anilina dan turunannya dalam pelarut campuran antara air dan dimetil formalmida dengan elektrolit pendukung basa seperti : Kalium hidroksida atau Natrium asetat, maka produk yang terbentuk merupakan senyawa Azo<sup>(6)</sup>.

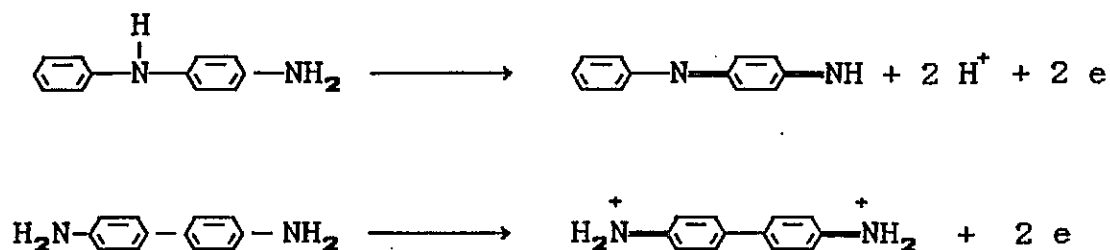


### B. Mekanisme Reaksi Dalam Suasana Asam

Dalam suasana asam maka reaksi oksidasi anilina dan turunannya akan menghasilkan produk polimer atau dimer. Bacon dan Adams <sup>(7)</sup> telah membuktikan dengan voltametri siklus bahwa p-aminodiphenilamina adalah merupakan produk utama dalam reaksi oksidasi anilina pada interval pH 0- 6,5 dan pada interval lebih besar lagi (sekitar netral) akan terbentuk produk samping Benzidina.

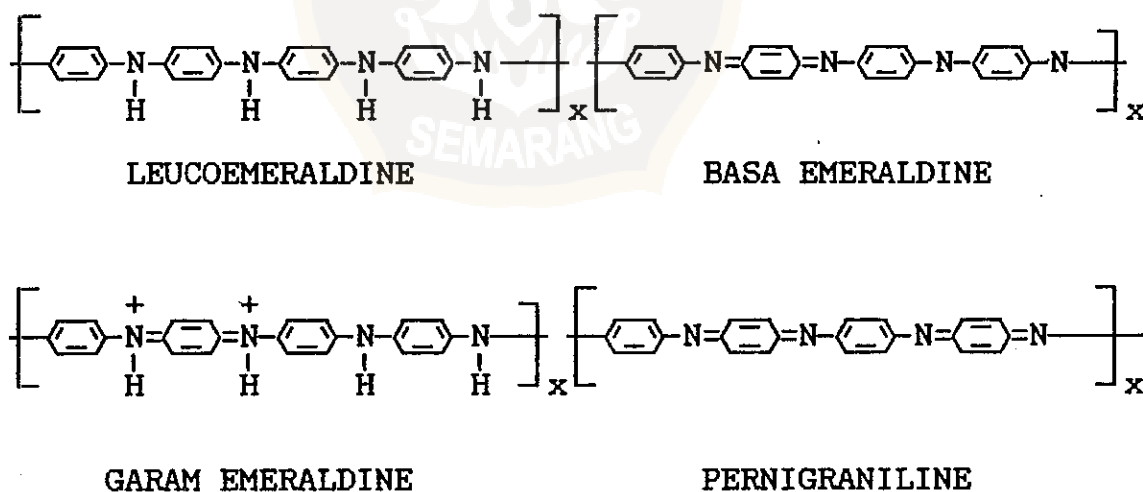


Produk p-aminodiphenilamina dan Benzidina akan bereaksi lebih lanjut membentuk produk polimer atau dimer karena sifat keduanya lebih mudah teroksidasi daripada anilina murninya <sup>(7)</sup>.



### 2.1.1.3. Karakteristik Senyawa p-Polyanilina

Hal yang menarik pada p-polyanilina adalah bahwa sifat konduktivitas dan elektrokromik (perubahan warna karena listrik) dapat mudah berubah hanya arena variasi beda potensial saja. Fenomena ini menurut Shermann dan kawan-kawan<sup>(9)</sup> dikarenakan p-polyanilina memiliki empat struktur dasar yang berbeda yaitu :



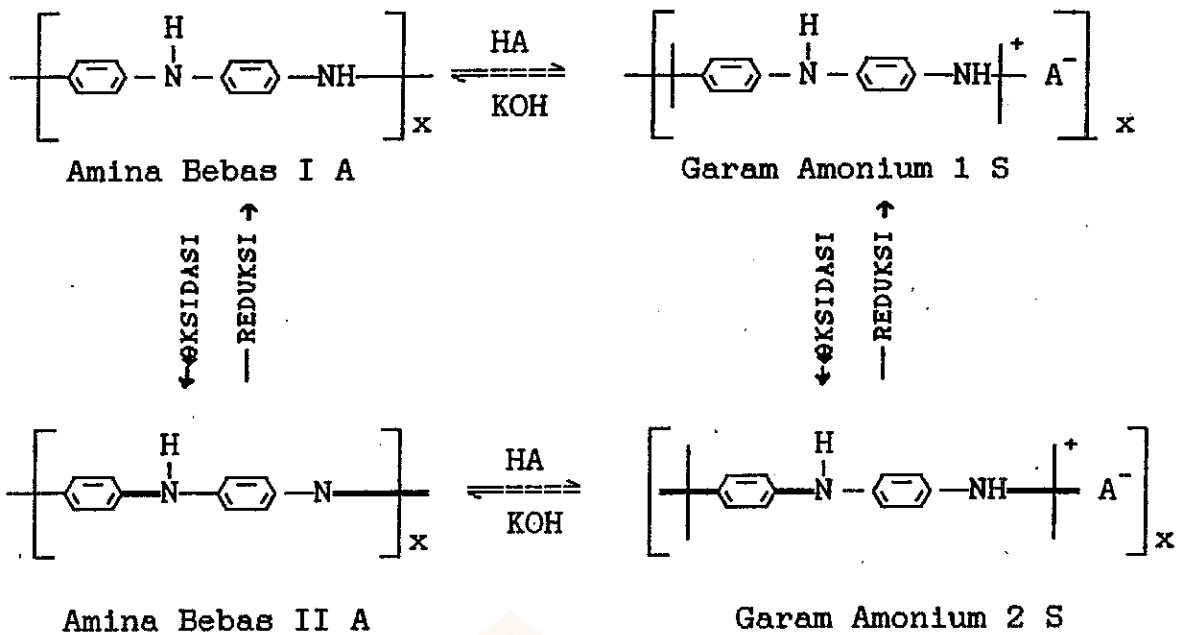
Gambar 2.3. Struktur Molekul Dasar Senyawa p-Polyanilina

Adapun sifat-sifat fisis dan kimianya dapat diringkaskan dalam tabel 2.2.

Tabel 2.2. Data Pengukuran Spektrometri Ultraungu-Tampak polimer p-polyanilina<sup>(9)</sup>

No.	N a m a	$\lambda_{maks}$ (nm)	Warna	Keterangan
1.	Leucoemeraldine	310	jernih	-reduksi sempurna -insulator.
2.	Garam Emeraldine	320,420, 800	hijau	-oksidasi sebagian -konduktor
3.	Basa Emeraldine	320,620	biru	-oksidasi sebagian -insulator
4.	Pernigranilina	320,530	ungu	-oksidasi sempurna -insulator

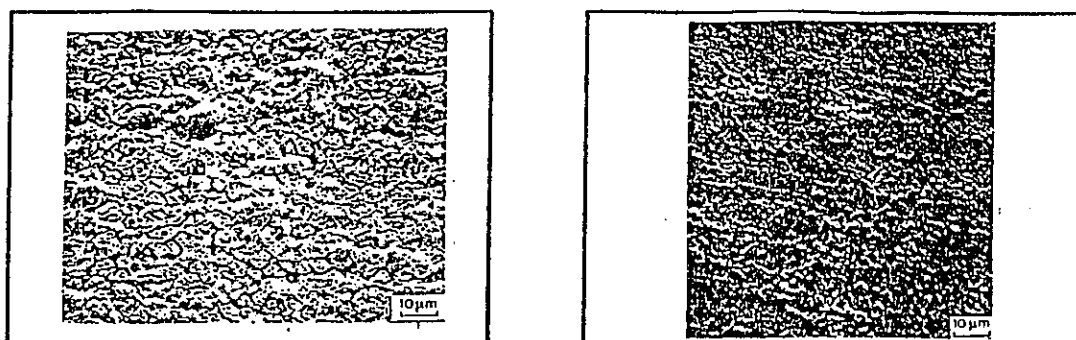
Dari hasil penelitian Nagels, G.T<sup>(2)</sup>, dan kawan-kawan telah diperoleh hubungan antara pengaruh perubahan pH terhadap keempat struktur p-polyanilina.



Dari keempat produk hanya bentuk struktur garam Amonium 2S saja yang bersifat konduktor <sup>(2)</sup>.

Penelitian Nagels ini dilakukan pada tiga keadaan pH yang berbeda dan dihasilkan tiga produk yang berbeda pula. Dimana untuk produk dalam suasana basa memiliki sifat penghantar listrik yang buruk (isolator), rapuh, dan berbentuk serbuk, lihat gambar ( 2.4.a.) . Produk dalam suasana netral hampir sama dengan produk basa. Sedangkan untuk produk asam memiliki sifat fisis juga rapuh, membentuk serbuk tapi memiliki kerapatan lebih besar, lihat gambar ( 2.4.b.). Adapun sifat konduktivitas produk asam bisa divariasikan dengan mengatur beda potensial.





Gambar 2.4. Permukaan Produk p-Polyanilina (pembesaran 100 kali) (a) dalam basa (b) dalam asam

#### A. Analisis Pendahuluan

Dalam analisis pendahuluan mencakup lima sifat yang dimiliki oleh polimer yaitu :

- sifat karakteristik termal ( sifat termoplastik, termoset, dapat bakar, pirolisis )
- sifat kelarutan polimer dalam berbagai pelarut kimia dapat memberikan indikasi mengenai : struktur kimia, BM, kristalinitas dan ikatan silang.
- kestabilan terhadap zat kimia atau lingkungan
- sifat mekanik
- Spektrum Ultra Ungu dan Infra Merah

#### B. Penentuan Berat Molekul dan distribusinya

Untuk menentukan berat molekul dan distribusi suatu polimer dikenal tiga metoda yaitu :

- Berat Molekul yang diukur berdasarkan rata-rata jumlah

- ( $M_n$ ), yaitu dengan menentukan parameter baik secara fisika ( mengukur sifat koligatif larutan ) maupun kimiawi ( analisis gugus fungsi )
- Berat Molekul yang diukur berdasarkan rata-rata berat ( $M_w$ ) yaitu dengan menggunakan metode hamburan cahaya. Sedangkan untuk pengukuran distribusi Berat Molekul digunakan GPC (Gel Permeation Chromatography ) dan titrasi Turbidimetri.
  - Berat molekul yang diukur berdasarkan rata-rata viskositas ( $M_v$ ), yaitu dengan mengukur viskositas larutan polimernya.

### C. Morfologi Polimer

Morfologi polimer dapat ditentukan dengan menggunakan metoda difraksi sinar-X atau mikroskop elektron.

#### - Metoda difraksi sinar-X

Metode ini mencakup : (i). difraksi sudut besar, metode ini akan menghasilkan : derajat kristalinitas , derajat orientasi, dan perfeksi kristal (ii) difraksi sudut kecil, metode ini akan menghasilkan : dimensi eksternal.

#### - Mikroskop elektron

Metode ini mencakup : (i) S E M (Scanning Electron Microscope), digunakan untuk bahan polimer yang tembus cahaya. (ii) T E M (Transmission Electron Microscope), digunakan untuk bahan polimer yang tidak tembus cahaya.

### D Sifat Termal

Identifikasi sifat termal mencakup pengukuran temperatur transisi gelas, titik leleh, dan hantaran termal dari bahan polimer.

### 2.1.2. Pendekatan Teoritis Sifat Elektronik Polimer Konduktor

Struktur molekul polimer termasuk jenis makromolekul dan untuk mempelajari sifat-sifat dari polimer maka tidak bisa ditinjau secara langsung dari struktur molekulnya yang sangat besar itu. Pendekatan yang bisa diterapkan adalah dengan mempelajari molekul diatomik. Karena pada prinsipnya struktur molekul polimer merupakan bentuk perulangan dari molekul-molekul dasarnya (molekul diatomik).

#### 2.1.2.1. Pendekatan Teori Kuantum

Dengan persamaan Schrodinger <sup>(8)</sup> yang diterapkan untuk partikel yang bergerak dalam molekul dimensi satu, dengan  $V = 0$  adalah :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \psi \dots\dots\dots (2.2.)$$

dan menghasilkan solusi-solusi fungsi gelombang :

$$\psi = C \sin \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} (x + k) \dots\dots\dots (2.3.)$$

$c$  dan  $k$  adalah konstanta integrasi jika elektron-elektron yang terikat dengan jarak  $0 \leq x \leq a$  Sebagai pembatasnya

adalah potensial tak terhingga, ( $V=\infty$ ), sehingga persamaannya menjadi....

$$\psi = C \sin \left[ \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} a \right] = 0 \dots ( 2.4. )$$

Jika diselesaikan maka akan didapat<sup>(8x9)</sup>:

$$\left[ \frac{2mE}{\hbar^2} \right]^{1/2} = \frac{n \pi}{a} \quad n = 0, 1, 2, \dots ( 2.5 )$$

Besarnya energi :

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2} \dots \dots \dots ( 2.6. )$$

dimana :

- E : energi
- h : konstanta Boltzman
- m : massa elektron
- a : panjang ikatan

Persamaan fungsi gelombangnya :

$$\psi_n = C_n \sin \frac{\pi n x}{a} \dots \dots \dots ( 2. 7. )$$

Untuk molekul polimer yang memiliki ikatan terkonjugasi , elektron - elektron dalam orbital, dianggap bergerak dengan bebas dalam suatu potensial yang konstan sepanjang rantai molekulnya dan besarnya energi dapat dihitung dengan persamaan ( 2.6 ) , dimana a = adalah panjang ikatan terkonjugasi. Elektron dalam orbital molekul  $\pi$  diisi sesuai dengan

prinsip eksklusi Pauli dan aturan Hund. Jadi hanya  $\frac{N}{2}$  orbital  $\pi$  yang terisi, dimana N adalah jumlah orbital  $\pi$ .

Transisi panjang gelombang terbesar melibatkan eksitasi elektron dari  $\frac{N}{2}$  (orbital terisi yang tertinggi) sampai  $\frac{N}{2} + 1$  (orbital tidak terisi yang terendah), sehingga frekuensi eksitasinya adalah :

$$v = \frac{E[(N/2)+1] - E(N/2)}{h}$$

$$v = \frac{h}{8ma^2} \left[ (N/2 + 1)^2 - (N/2)^2 \right]$$

$$= \frac{h(N+1)}{8ma^2} \dots\dots\dots(2.8.)$$

$$\bar{v} = \frac{h(N+1)}{8ma^2c} \dots\dots\dots(2.9.)$$

Untuk ikatan terkonjugasi maka harga  $a = (N+1)l$ , dimana l adalah panjang ikatan antara atom karbon dari molekul Benzena (sistem yang paling terdelokalisasi, yaitu :

$l = 1,39 \times 10^{-10} \text{ m}$ ). Sehingga persamaan (2.9) menjadi :

$$\bar{v} = \frac{h(N+1)}{8mc(N+1)^2 l^2} \dots\dots\dots(2.10)$$

Untuk sistem terkonjugasi dari molekul homoatom maka berlaku

$$\bar{v} = \frac{h}{8mc(N+1)l^2}$$

$$\bar{v} = \frac{1,57 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}}{(N+1)} \dots\dots\dots(2.11)$$

Sebagai pendekatan terhadap data hasil percobaan maka ditam-  
bahkan faktor koreksi, sehingga persamaan ( 2.11 ) menjadi :

$$\bar{\nu} = \frac{1,57 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}}{(N + 1)} + (16000 \text{ cm}^{-1}) \left( 1 - \frac{1}{N} \right)$$

.....( 2.12.)

Sedangkan untuk sistem terkonjugasi dari molekul heteroatom,  
maka berlaku <sup>(8)</sup> :

$$\bar{\nu} = 1,57 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \frac{(n_c + n_z + 1)}{(n_c + n_q + 1)^2} + (16000 \text{ cm}^{-1}) \left( 1 - \frac{1}{N} \right)$$

..... ( 2.13.)

dimana  $n_c$  = adalah jumlah atom karbon terkonjugasi

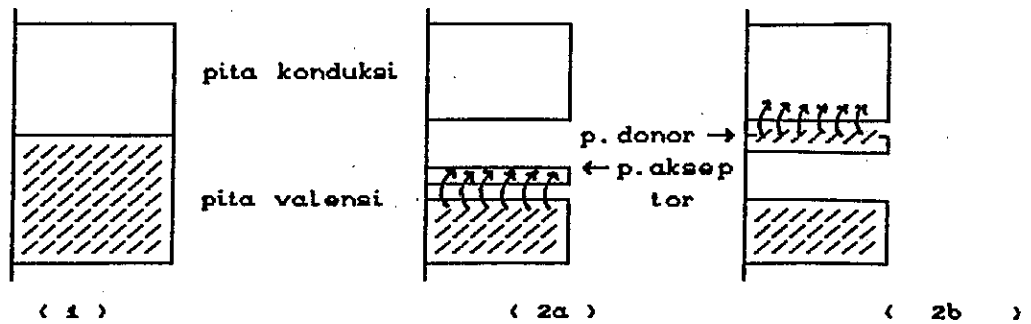
$n_z$  = adalah jumlah elektron nonkarbon yang terkon-  
jugasi

$n_q$  = adalah jumlah atom nonkarbon yang terkonjugasi

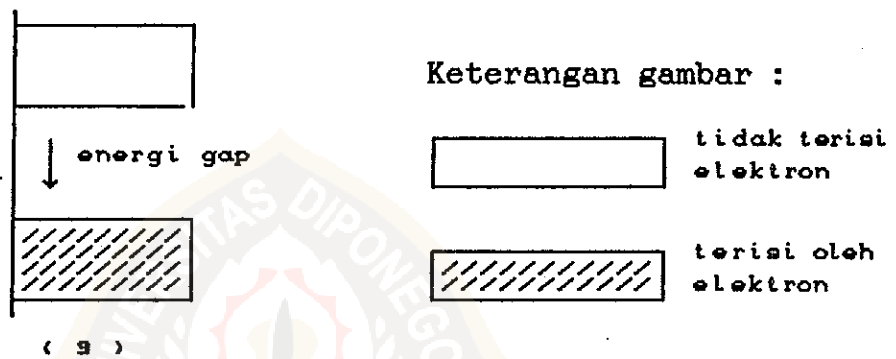
#### 2.1.2.2. Pendekatan Teori Pita Energi

Dalam teori ini digunakan pendekatan secara  
LCAO-MO, dimana untuk menggambarkan susunan orbital  
atom-atom padatan dalam bentuk pita energi <sup>(9)</sup>.

Dengan teori pita energi, padatan dapat dibedakan  
berdasarkan sifat konduktivitasnya menjadi :



Gambar 2.5.1. Pita Energi Logam Konduktor      Gambar 2.5.2. (a) Semikonduktor tipe p, (b) Semikonduktor tipe N



Gambar 2.5.3 .Pita Energi isolator

**2.2. Tinjauan Aspek Elektrokimia**

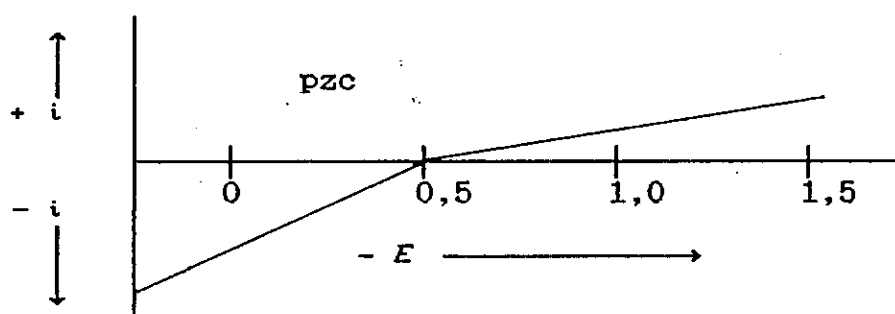
Pengamatan terhadap mekanisme reaksi elektrosintesis berpangkal pada perilaku unik elektron dan akan membawa perubahan energi pada setiap materi yang berinteraksi dengannya. Sepanjang kawat penghantar maka elektron-elektron bergerak secara bebas selaras dengan hukum perlistrikan yang berlaku, dan sesuai dengan kaidah pergerakan elektron pada ikatan logamnya. Sifat hantaran semacam ini disebut arus elektronik. Dan pada saat elektron dipaksa harus

melewati suatu larutan elektrolit maka ia akan memanfaatkan keberadaan ion-ion dalam larutan elektrolit sebagai "perahunya". Perjalanan sepanjang larutan tidaklah semudah pada saat melewati kawat penghantar. Perjalanan ini sangat tergantung pada transfer elektron pada permukaan elektroda dan proses perpindahan massa dari zat elektrolit yang meliputi migrasi ion, gerak difusi, dan konveksi.

### 2.2.1. Fenomena Antarmuka Elektroda

Hampir keseluruhan pengamatan terhadap proses reaksi dalam elektrosintesis terpusat pada fenomena antarmuka elektrodanya, yang meliputi terbentuknya lapisan listrik ganda diantarmuka elektroda, kinetika reaksi elektroda, efek elektrolisis, dan potensial lebih.

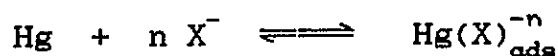
Berawal dari adanya fenomena data kurva Linear Sweep Voltametri (LSV) yang menghasilkan garis lurus dengan slope yang berbeda setelah melewati titik "potensial zero charge" (pzc), gambar ( 2.6 ), maka orang mulai berpikir bahwa ada "sesuatu" pada permukaan elektroda yang menyebabkan perubahan khas tersebut.



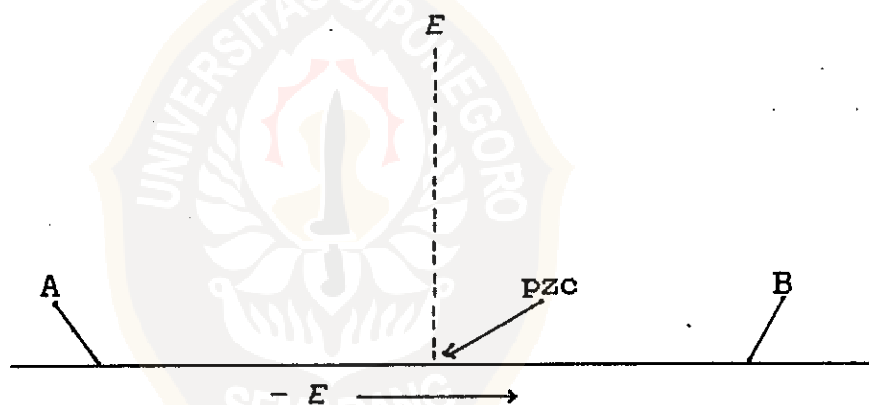
Gambar 2.6. Hubungan antara Potensial dengan Arus Polarografi



Hal ini dapat dijelaskan melalui proses adsorpsi anion,  $X^-$ , pada permukaan merkuri.



Pada elektroda merkuri akan terakumulasi muatan negatif anion  $X^-$  berlebihan dari larutan, dan kombinasi ini akan menimbulkan potensial,  $E$ , yang khas. Jika kemudian sistem diberi potensial sebesar  $E$  maka anion  $X^-$  akan terdesorpsi kembali ke larutan dan elektroda akan membuang muatan negatifnya, sehingga potensial akan menuju ke keadaan pzc dimana distribusi kation dan anion antara permukaan elektroda dan larutan sama.

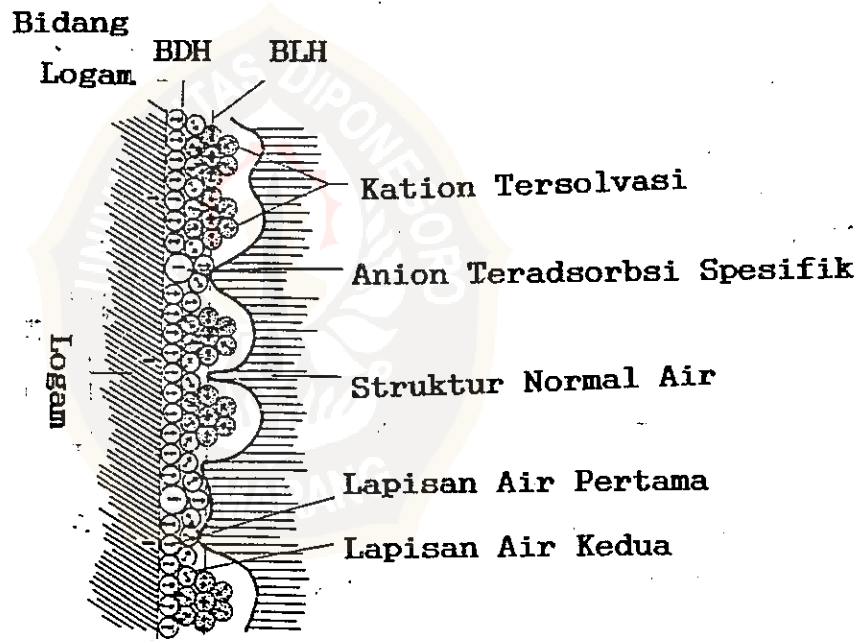


Gambar 2.7. Pembagian Kawasan Muatan Positif dan Negatif disekitar pzc

Jika diberi potensial lebih negatif (B) dari  $E$ , maka potensial elektroda menjadi lebih negatif, sehingga akan terjadi pertukaran muatan dengan partikel dalam larutan seperti ion dari elektrolit pendukung dan zat netral terpolarisasi dari pelarut atau zat elektroaktif. Sebaliknya jika potensial dibuat lebih positif, A, dari

pzc, maka elektroda menjadi positif, dan kelebihan muatan ini digunakan untuk membentuk struktur elektostatik dan lapisan antara dekat elektroda. Lapisan antara akan bertambah besar jika potensial dibuat lebih negatif atau positif dari pzc.

Menurut Graham<sup>(40)</sup>, konstruksi lapisan listrik ganda dibatasi oleh susunan ion-ion tersolvasi yang membentuk "Bidang Luar Helmholtz" (BLH) dan daerah dekat elektroda yang terisi oleh pelarut terorientasi, molekul netral teradsorpsi dan ion-ion tak tersolvasi yang teradsorpsi spesifik, membentuk "Bidang Dalam Helmholtz" (BDH), gambar ( 2.8 ).



Gambar 2.8. Pemodelan Struktur Lapisan Listrik Ganda disekitar Elektroda

Dan daerah dimana mulai terjadi penurunan pengaturan ionik mulai dari daerah BLH sampai larutan, dikenal sebagai lapisan difusi. Ketebalan lapisan ini merupakan fungsi dari muatan elektrolit, yaitu sifat

dielektrik dari pelarut, temperatur, dan konsentrasi elektrolit. Pada suatu larutan 0,1 M dengan perbandingan elektrolit 1 : 1 pada 25°C, maka 99,99 % lapisan difusi berada pada daerah 88 Å dari elektroda, dan akan meningkat menjadi 280, 890, dan 2800 Å jika konsentrasi  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ , dan  $10^{-4}$  M .

### 2.2.2. Sifat Kelistrikan Antarmuka dan Potensial Elektroda

Pemahaman tentang potensial elektroda merupakan - menurut Bockris <sup>(6)</sup>, inti dari mekanisme elektrokimia. Potensial elektroda akan menentukan jalannya reaksi dan pada setiap antarmuka akan timbul beda potensial secara spontan, sebagai akibat adanya fenomena lapisan listrik ganda. Meskipun beda potensial ini ada tetapi secara eksperimen tidak dapat diukur dan hanya memiliki kontribusi terhadap potensial totalnya.

Dengan sifatnya yang relatif terhadap elektroda referensi, maka potensial elektroda sebenarnya merupakan kombinasi lebih dari tiga potensial, yang selaras dengan persamaan :

$$E_a = E_r + \eta + E_c + IR \quad \dots\dots\dots( 2.14 )$$

dimana :

- $E_a$  = potensial terukur relatif terhadap elektroda referensi
- $E_r$  = potensial reversibel (kesetimbangan)
- $\eta$  = potensial lebih aktivasi

$E_c$  = konsentrasi potensial lebih

$IR$  = potensial lebih ohmik

Potensial lebih aktivasi menggambarkan kelebihan potensial yang diperlukan elektron untuk melampaui rintangan energi dari reaksi elektrodik tertentu. Potensial lebih didefinisikan sebagai :

$$E_a - E_r = \eta \quad \dots\dots\dots( 2.15.)$$

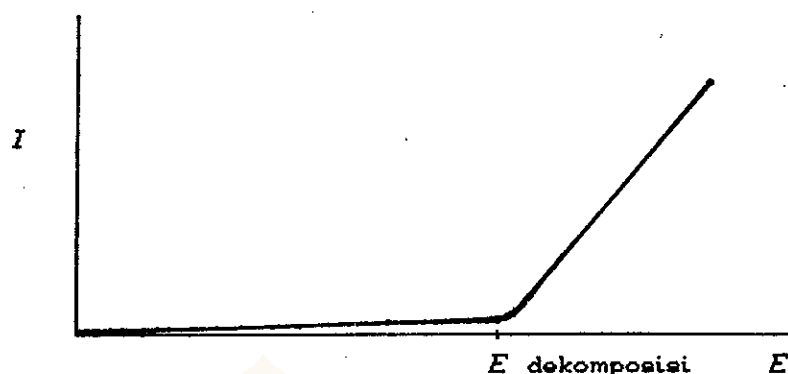
Potensial lebih konsentrasi,  $E_c$ , terbentuk karena adanya penipisan spesi elektroaktif pada permukaan elektroda akibat reaksi elektrodik.

Potensial lebih ohmik,  $IR$ , tergantung pada densitas arus dan resistansi larutan antara permukaan elektroda yang bekerja dengan ujung elektroda referensi.

Pemaparan perhitungan potensial diatas lebih bersifat teoritik, sedangkan dalam praktek elektrosintesis lebih sering digunakan voltase sel yang berkaitan langsung dengan satuan energi, kilowatt hour (KWh). Voltase sel merupakan harga yang terukur langsung oleh voltmeter biasa, yang tidak tergantung elektroda referensi, asal semua proses (beda potensial katoda - anoda dan potensial lebih ohmik dari sistem) diperlakukan sama. Voltase sel didefinisikan sebagai :

$$E_{\text{voltase}} = E_{\text{anoda}} - E_{\text{katoda}} + IR \quad \dots\dots( 2.16 )$$

Dari plot kurva voltase sel versus arus, gambar ( 2.9 ) maka dapat menentukan voltase dekomposisi dari reaksi elektrosintesis, dimana merupakan voltase minimal terjadinya reaksi sel <sup>(6/44)</sup>.

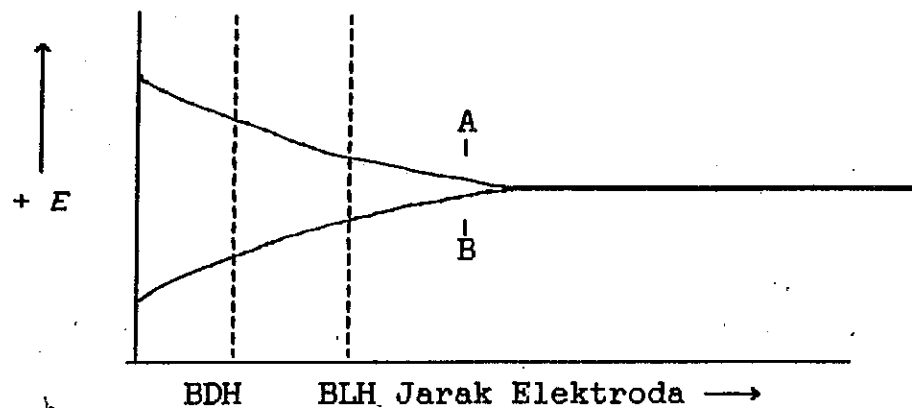


Gambar 2.9. Kurva Potensial Dekomposisi Zat Versus Kuat Arus

### 2.2.3. Kinetika Reaksi Elektroda

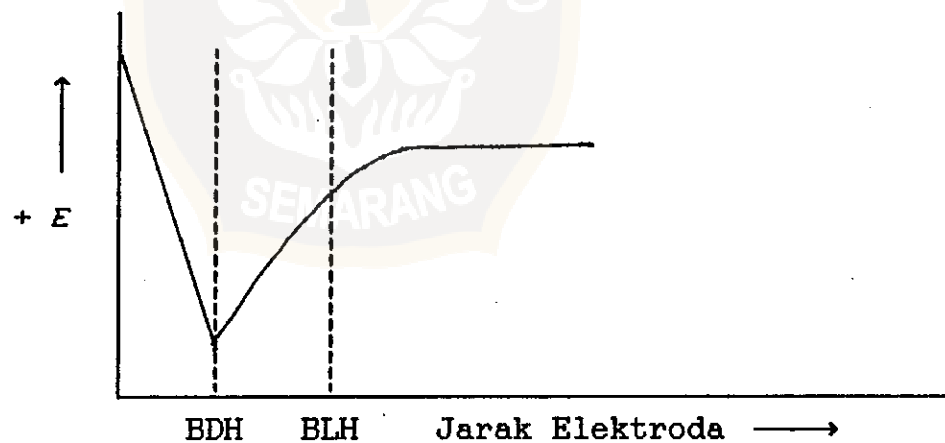
Pengamatan terhadap kecepatan elektrosintesis dapat dilakukan dengan memperhatikan kecepatan transfer elektron dan perpindahan massa zat elektroaktifnya.

Tinjauan terhadap kecepatan transfer elektron berarti mengarah pada fenomena proses yang terjadi pada lapisan listrik ganda. Pada saat spesi elektroaktif dengan potensial  $E$  relatif terhadap larutan mendekati elektroda yang terpolarisasi, maka menghasilkan gradien potensial,  $E - E_{maks}$ , dimana  $E_{maks}$  merupakan potensial pada saat pzc. Penggambaran potensial terhadap jarak elektroda tanpa adanya adsorpsi spesifik untuk reaksi reduksi, gambar ( 2.10a )



Gambar 2.10.a. Distribusi Potensial dalam Lapisan Listrik Ganda, tanpa adsorpsi spesifik

Kondisi akan semakin kompleks jika melibatkan adsorpsi spesifik, gambar (2.10.b). Karena anion ikut bergabung ke dalam daerah BDH, sehingga menimbulkan gradien yang tajam mulai dari daerah BDH sampai permukaan elektroda.



Gambar 2.10.b. Distribusi Potensial dalam Lapisan Listrik Ganda, dengan Adsorpsi spesifik

Hal yang menarik pada daerah "gradien (BDH-elektroda)", adalah timbulnya beda potensial yang sangat drastis, yaitu sekitar  $10^6$  V/cm atau lebih, karena adanya pengaruh intensitas medan listrik <sup>(10)(10)</sup>.

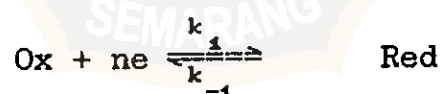
Dengan  $\phi_1$  dan  $\phi_2$  potensial pada daerah BLH dan BDH relatif terhadap larutan, maka beda potensial antara permukaan elektroda dengan daerah BLH, E, dapat dihitung :

$$E = E - E_{\text{maks}} - \phi_2 \dots\dots\dots( 2.17 )$$

Untuk setiap ketebalan lapisan listrik ganda 50 - 200 Å akan menyebabkan beda potensial sekitar 1 atau 2 volt.

Kecepatan transfer elektron akan meningkat secara eksponensial terhadap kenaikan potensial elektrodanya, jika konsentrasi zat elektroaktif relatif kecil <sup>(10)</sup>.

Pengamatan terhadap reaksi pada katoda, secara umum digambarkan dengan reaksi <sup>(11)(12)</sup> :



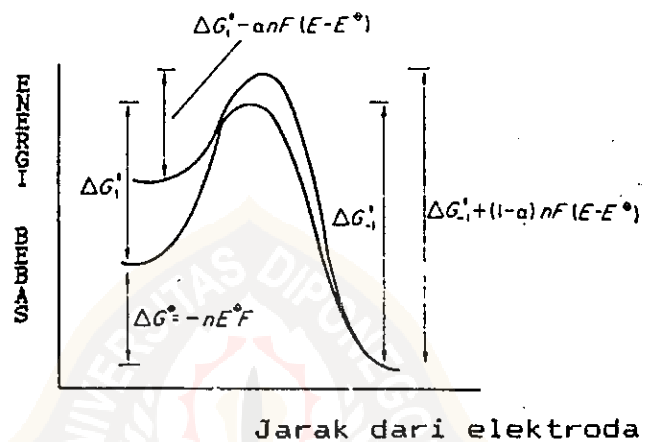
Jika kecepatan reaksi maju (reduksi) adalah  $r_1$  dan kecepatan reaksi mundur (oksidasi) adalah  $r_{-1}$  maka besarnya adalah :

$$r_1 = k_1 [\text{Ox}]_e \dots\dots\dots( 2.18 )$$

$$r_{-1} = k_{-1} [\text{Red}]_e \dots\dots\dots( 2.19 )$$

dimana  $[Ox]_e$  dan  $[Red]_e$  adalah merupakan konsentrasi oksidator dan reduktor pada tepi permukaan lapisan ganda (double layer) dan konstanta kecepatan reaksi maju dan mundur,  $k_1$  dan  $k_{-1}$ .

Adanya potensial lebih,  $\eta = E - E_0$ , dapat menurunkan energi aktivasi reaksi maju,  $\Delta G_1^*$  dan menaikkan energi aktivasi reaksi mundur,  $\Delta G_{-1}^*$ , gambar ( 2.11 )



Gambar 2.11. Pengaruh beda potensial terhadap energi bebas reaksi elektroda

Untuk menentukan kecepatan reaksi sejumlah spesi,  $n$ , dengan koefisien transfer elektron,  $\alpha$ , dan arus faraday,  $F$ , pada saat diberi potensial,  $E$ , dan saat potensial standar,  $E_0$ , maka konstanta kecepatan reaksi maju dan mundur sebanding dengan  $k^0$ , atau  $k_1 = k_{-1} = k^0$ . Sehingga kecepatan reaksi menjadi

$$r_1 = k^0 [Ox]_e \exp \left[ \frac{- \Delta G_1^* - \alpha nF (E - E_0)}{RT} \right] \dots \dots ( 2.20. )$$

$$r_{-1} = k^0 [Red]_e \exp \left[ \frac{- \Delta G_{-1}^* + (1 - \alpha)nF (E - E_0)}{RT} \right] \dots ( 2.21. )$$



Karena kecepatan reaksi katoda sebanding dengan kuat arus yang mengalir dalam sistem, maka jumlah kuat arus bersihnya adalah :

$$I = I_1 + I_{-1} \dots \dots \dots ( 2.22. )$$

$$I = nFk^{\circ} \left[ [Ox]_e \exp \left[ \frac{-\alpha nF (E - E_o)}{RT} \right] - [Red]_e \exp \left[ \frac{(1-\alpha)nF (E - E_o)}{RT} \right] \right] \dots \dots \dots ( 2.23. )$$

Dalam keadaan kesetimbangan potensial elektroda,  $E_e$ , kuat arus bersihnya nol, dan perubahan kuat arusnya,  $I^{\circ}$ . Dengan kuat arus bersih nol maka tidak ada gradien konsentrasi pada permukaan elektroda sehingga :  $[Ox]_e = [Ox]$  dan  $[Red]_e = [Red]$ , sehingga berlaku :

$$\frac{k_1 [Ox]}{k_{-1} [Red]} = \exp \left[ \frac{n F E_e}{R T} \right] \dots \dots \dots ( 2.24 )$$

Jika dijabarkan lebih lanjut akan dihasilkan persamaan Nernst <sup>(11)</sup> :

$$E_e = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \dots \dots \dots ( 2.25 )$$

Perubahan potensial lebih,  $\eta$ , pada saat potensial kesetimbangan,  $E_e$ , dapat menyebabkan perubahan kuat arusnya, sebesar :

$$I = I^{\circ} \left[ \exp \left[ \frac{-\alpha nF \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1-\alpha)nF \eta}{RT} \right] \right] \dots \dots \dots ( 2.26 )$$

#### 2.2.4. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Kinetika Reaksi Elektroda <sup>(7)(11)</sup>

Kesempurnaan proses elektrosintesa sangat tergantung pada mekanisme dan kinetika reaksinya. Secara fisis semua itu berkaitan dengan spesi elektroaktifnya, bahan pendukung, piranti keras (elektroda) maupun aspek kelistrikannya.

Dan untuk permasalahan mekanisme reaksi, khususnya elektrosintesis organik sampai sekarang masih menjadi "misteri" yang belum terpecahkan secara tuntas. Sedangkan tinjauan dari aspek kinetika reaksinya, sudah ada gambaran umum yang lebih jelas tentang faktor-faktor yang berpengaruh baik secara langsung maupun tidak langsung, yaitu meliputi :

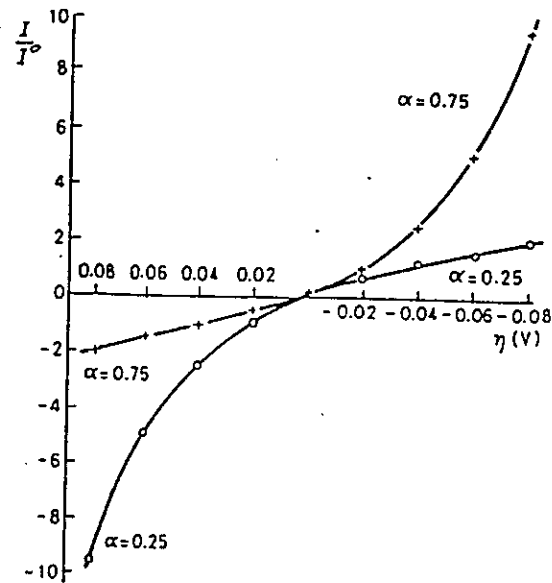
##### 2.2.4.1. Densitas Arus dan Potensial Lebih

Pengaruh langsung dalam aspek kelistrikan terhadap kinetika reaksi, tercermin dalam persamaan ( 2.26 ), dimana jika proses dilakukan dengan potensial lebih relatif kecil maka densitas arus dapat dihitung, sebagai berikut :

$$I = \frac{I^0 n f \eta}{RT} \dots\dots\dots ( 2.27 )$$

Tapi untuk beda potensial besar maka densitas arus dapat dihitung dengan persamaan ( 2.26 )

Untuk memperoleh gambaran antara densitas arus dengan beda potensial, dapat dilakukan dengan membuat grafik  $I/I^0$  vs  $\eta$ .



Grafik 2.1. Hubungan  $I/I^0$  sebagai fungsi dari beda potensial dengan  $\alpha = 0.25$  dan  $\alpha = 0,75$

Pada saat potensial lebih relatif besar, untuk reaksi pada katoda maka eksponen kedua pada persamaan ( 2.26 ) sangat kecil maka diabaikan sehingga berlaku :

$$\ln I = \ln I^0 - \frac{\alpha nF\eta}{RT} \dots\dots\dots ( 2.28 )$$

$$\eta = \frac{2,303 RT}{\alpha nF} \log I^0 - \frac{2.303 RT}{\alpha nF} \log I \dots ( 2.29 )$$

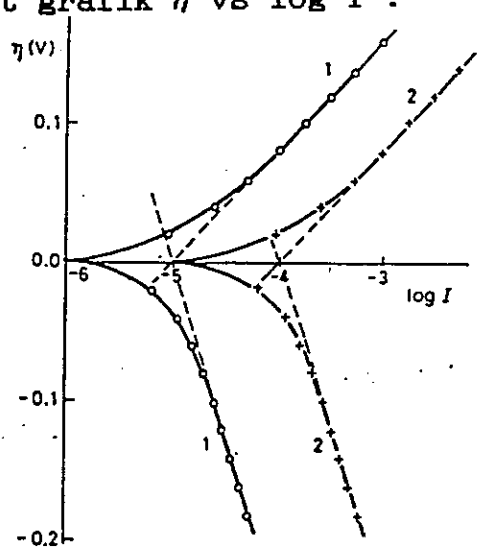
Sebaliknya untuk reaksi anoda berlaku :

$$\eta = \frac{2,303 RT}{(1-\alpha)nF} \log I^0 - \frac{2.303 RT}{(1-\alpha)nF} \log I \dots ( 2.30. )$$

Pers. (2.29) dan (2.30) identik dengan pers. empirik Tafel :

$$\eta = a + b \log I \dots\dots\dots ( 2.31 )$$

Dengan membuat grafik  $\eta$  vs  $\log I$  :



Grafik 2.2. Penggambaran Kurva Tafel dari Grafik ( 2.1 )

maka diperoleh suatu garis lurus dengan slope = b dan intersep = a.

Untuk proses irreversible harga  $I^0$  sangat kecil, jika tanpa adanya potensial lebih maka dapat dihitung <sup>(11)</sup> :

$$I^0 = k e^{-\Delta G^*/RT} \dots\dots\dots ( 2.32 )$$

### 2.2.4.2 Sistem Elektrolit Pendukung <sup>(7)(19)</sup>

Elektrolit pendukung sangat berpengaruh terhadap reaksi dalam elektrosintesa, terutama dalam mengaktifkan keadaan transisi dari zat yang mengalami reaksi elektrokimia. Kadang elektrolit akan bereaksi lebih dulu sebelum terjadi transfer elektron. Disamping itu elektrolit pendukung juga dapat memperlancar aliran arus listrik yang melalui sistem dan membantu proses solvasi atau adsorpsi ion pada elektroda.

Dari hasil penelusuran literatur tentang pengaruh elektrolit pendukung ternyata banyak berkaitan dengan bentuk stereokimia dari produk sintesis.

Dalam elektrosintesa organik maka reaksinya melibatkan pelepasan dan penerimaan suatu proton, sehingga untuk menjaga agar reaksi stabil maka perlu pengontrolan pH.

#### 2.2.5. Mekanisme Perpindahan Massa<sup>(10)</sup>

Setelah kita mencermati proses yang terjadi pada daerah antarmuka elektroda yang merupakan "pelabuhan" tempat akhir dan awal dimulainya "penjelajahan samudera elektrolit" maka tahapan berikutnya adalah bagaimana ion "perahu" ion tersebut melewati hamparan larutan elektrolitnya. Dan proses yang berlaku menyangkut perpindahan massa baik dari molekul pelarut, zat elektroaktif, maupun elektrolit pendukungnya. Mekanisme perpindahan massa yang terjadi biasanya meliputi : migrasi ion, gerak difusi, dan konveksi.

##### 2.2.5.1. Migrasi ion

Migrasi ion merupakan pergerakan partikel bermuatan melalui larutan, karena terinduksi muatan elektroda. Pergerakan muatan ini menimbulkan aliran listrik, masing-masing ion membawa muatan parsial, dan fraksi dari muatan terbawa disebut Bilangan Transfor. Harga totalnya sama dengan satu.

Penambahan zat elektrolit pendukung ( sekitar 100 kali zat elektroaktif ) kedalam sistem elektrosintesa, maka migrasi ion elektroaktif diabaikan karena efektif semua arus akan dibawa oleh ion elektrolit pendukung.

### 2.2.5.2. Difusi

Adanya perbedaan (gradien) konsentrasi dalam larutan akan menyebabkan timbulnya gaya difusi. Dalam proses elektrosintesis adanya potensial elektroda menyebabkan kecepatan transfer elektron meningkat sehingga pada daerah dekat elektroda konsentrasi zat elektroaktif semakin menipis. Hal ini akan meningkatkan gradien konsentrasinya, sehingga menyebabkan adanya aliran spesi elektroaktif dari larutan ke dekat permukaan elektroda secara difusi.

Dengan mengatur kuat arus dan potensial bertahap maka secara matematis diperoleh hubungan antara kecepatan difusi dengan konsentrasi, dan formulasinya dikenal dengan hukum Ficks. Hukum Ficks I mendefinisikan kecepatan difusi atau Fluks sebagai jumlah molekul,  $dN$ , yang terdifusi melewati permukaan "lapisan listrik ganda" elektroda seluas  $A$ , sepanjang  $X$ , selama satu satuan waktu  $dt$ .

$$\text{Fluks} = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} \dots\dots\dots ( 2.33 )$$

atau<sup>(19)</sup>,

$$\text{Fluks} = D \left[ \frac{\partial C}{\partial X} \right]_{0,t} \dots\dots\dots ( 2.34 )$$

Dengan menganggap permukaan elektroda datar dan perpindahan massa hanya terjadi dalam arah tegak lurus permukaan elektroda, maka akan terjadi difusi linear dengan kecepatan akumulasi sebagai berikut :

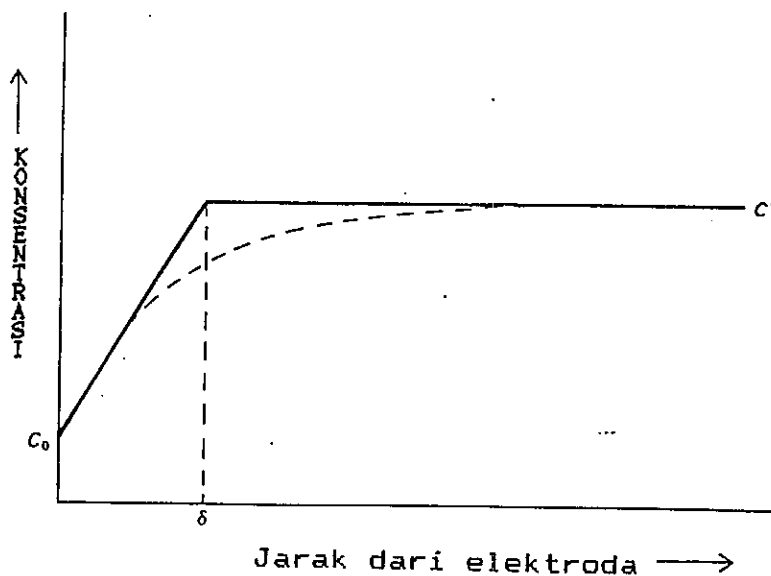
$$\left[ \frac{\partial C}{\partial t} \right]_{x,t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right]_{x,t} \dots\dots\dots ( 2.35 )$$

Persamaan (2.39) dikenal dengan hukum Ficks II, yang menggambarkan ketergantungan antara konsentrasi C, dengan jarak X, dan waktu t, dimana zat elektroaktif berada. Penggambaran untuk difusi non linear di hitung dengan persamaan prediksi Cottrel<sup>(10)</sup>,

$$i_t = \frac{n F A C C^* D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \dots\dots\dots ( 2.36 )$$

### 2.2.5.3. Konveksi

Konveksi atau hidrodinamis merupakan pergerakan zat elektroaktif dalam larutan karena pengaruh pengadukan. Transfor massa akan lebih efisien daripada proses difusi. Penghitungan secara matematis sangat sulit dilakukan kecuali dengan beberapa penyederhanaan. Salah satu metode pendekatan yang dilakukan adalah dengan hipotesis lapisan ganda Nernst, yang postulatnya menyatakan adanya lapisan menggenang setebal dalam larutan disekitar elektroda. Diasumsikan zat elektroaktif bergerak melewati lapisan menggenang secara konveksi kemudian bergerak secara difusi setelah mendekati elektroda. Kemudian diasumsikan konsentrasi disetiap titik diluar lapisan difusi sama dengan konsentrasi larutan C\*, dan gradien konsentrasi linear terjadi pada bagian dalam lapisan, yang dapat dihitung dengan hukum Ficks I.



Gambar 2.12. Perubahan Konsentrasi Terhadap Jarak Elektroda

Garis tebal pada gambar ( 2.12 ) menunjukkan prediksi gradien konsentrasi linear. Dengan adanya pengadukan akan mengurangi harga jarak,  $\delta$  . Pendekatan perhitungan matematis untuk proses konveksi :

$$i = n F D_{oks} A \left[ \frac{C^* - C_0}{\delta} \right] \dots\dots\dots ( 2.37 )$$

Pada potensial dimana transfer elektron lebih cepat dari transfer massa, maka  $C_0$  mendekati nol. Sehingga arus batas konveksi dapat dihitung :

$$i = \frac{n F D A C^*}{\delta} \dots\dots\dots ( 2.38 )$$



### 2.3. Spektrometri Inframerah <sup>(14)(15)</sup>

Pancaran inframerah berkisar pada daerah panjang gelombang  $10.000 - 10 \text{ cm}^{-1}$  (  $1 - 100 \text{ }\mu\text{m}$  ) diserap oleh molekul organik dan diubah menjadi energi getaran molekul. Penyerapan ini juga tercatu namun spektrum getaran tidak membentuk garis melainkan berupa pita. Hal ini dikarenakan perubahan energi getaran tunggal selalu disertai dengan perubahan energi putaran. Dengan pita getaran-putaran terletak antara  $4000 \text{ cm}^{-1} - 666 \text{ cm}^{-1}$  (  $2,5 - 1,5 \text{ }\mu\text{m}$  ).

Letak pita di dalam spektro infra merah disajikan sebagai bilangan gelombang dengan satuan  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan intensitas dinyatakan dengan transmitansi (T) atau absorbansi (A). Transmitansi adalah nisbah antara kuat sinar yang dipancarkan dan kuat sinar yang diterima oleh cuplikan. Adapun untuk absorbansi selaras dengan :

$$A = \log \frac{1}{T} \dots \dots \dots ( 2.39 )$$

Terdapat dua macam getaran molekul, yaitu getaran ulur dan tekuk. Getaran ulur adalah suatu gerakan berirama di sepanjang sumbu ikatan sehingga jarak antar atom bertambah atau berkurang. Adapun getaran tekuk terjadi karena perubahan sudut-sudut ikatan antar atomnya, atau gerakan sebuah gugusan atom terhadap sisa molekul tanpa gerakan nisbi atomnya.

Sebuah molekul mempunyai derajat kebebasan sebesar

Sebuah molekul mempunyai derajat kebebasan sebesar jumlah derajat kebebasan atom-atomnya. Molekul tak lurus mempunyai derajat kebebasan  $3n-6$ . Sedangkan untuk molekul lurus mempunyai derajat kebebasan  $3n-5$ .

Untuk menafsirkan spektrum infra merah biasanya dilakukan dengan membandingkan relatif terhadap spektrum senyawa murninya. Analisis dilakukan berdasarkan serapan karakteristik untuk masing-masing gugus fungsi. Beberapa serapan khas gugus fungsi :

C - C , C - O , C - N	1300 - 800 $\text{cm}^{-1}$
C = C , C = O , C = N	1900 - 1500 $\text{cm}^{-1}$
C $\equiv$ C , C $\equiv$ N	2300 - 2000 $\text{cm}^{-1}$
C - H , O - H , N - H	3800 - 2700 $\text{cm}^{-1}$

#### 2.4 Spektrometri Ultraungu <sup>(14)(15)</sup>

Serapan molekul di dalam daerah ultraungu (200 - 400 nm) bergantung pada struktur elektronik dari molekul. Penyerapan sejumlah energi menghasilkan percepatan elektron dari orbital tingkat dasar ke orbital berenergi lebih tinggi (terekstisasi). Penghitungan energi yang diserap selaras dengan :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = h\bar{\nu}c \dots\dots\dots ( 2.44 )$$

dimana : h = tetapan Planck, c = kecepatan cahaya,  $\lambda$  = panjang gelombang,  $\nu$  = frekuensi, dan  $\bar{\nu}$  = bilangan gelombang.

Adapun transisi elektron yang bisa terjadi adalah :

- Transisi  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$  , berlaku untuk sistem yang hanya memiliki orbital  $\sigma$ , yaitu molekul organik jenuh yang tidak mempunyai pasangan elektron sunyi, seperti: alkana.
- Transisi  $n \longrightarrow \pi^*$  , pita R , berlaku untuk sistem yang memiliki elektron pada orbital molekul tidak terikat (n), yaitu molekul yang memiliki gugus kromofor seperti : Karbonil dan Nitro.
- Transisi  $\pi \longrightarrow \pi^*$  , pita K, berlaku untuk sistem yang memiliki ikatan terkonjugasi.
- Pita-B (pita Benzenoid) adalah khas pita aromatik atau molekul heteroatomik. Bila ada gugus kromofor menempel pada cincin aromatik, maka pita-B terlihat pada panjang lebih besar. Bila suatu transisi  $n \longrightarrow \pi^*$  muncul didalam spektrum senyawa aromatik yang mengandung transisi  $\pi \longrightarrow \pi^*$  (termasuk pita-B), maka transisi  $\pi \longrightarrow \pi^*$  bergeser kepanjang gelombang lebih besar.
- Pita-E (pita Etilenik) seperti pita-B, adalah khas untuk struktur aromatik. Sisipan gugus jenuh dengan elektron tidak terikat (Auksokrom) membawa pita-E ke daerah ultraungu. Jika sisipan heteroatom dengan pasangan elektron sunyi yang beresonansi dengan sistem elektron- $\pi$  dalam cincin, menyebabkan pergeseran merah (Batokromik).