

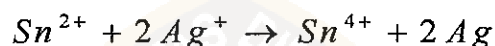
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Elektrokimia

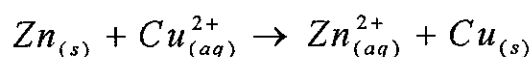
Proses elektrokimia didasarkan pada reaksi-reaksi reduksi dan oksidasi (reaksi redoks), karena itu penjelasan sekilas mengenai reaksi redoks di bawah ini dapat menjelaskan reaksi-reaksi elektrokimia.

Reaksi antara ion  $\text{Sn}^{2+}$  dan ion  $\text{Ag}^+$  merupakan salah satu reaksi redoks :

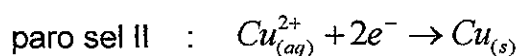
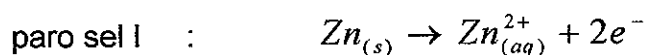


Kehilangan elektron selama oksidasi ditandai dengan bertambahnya bilangan oksidasi pada atomnya, sedangkan pada reduksi bertambahnya elektron ditunjukkan dengan berkurangnya bilangan oksidasi tiap atom pada reaksi. Pada reaksi di atas ion  $\text{Sn}^{2+}$  teroksidasi dan ion  $\text{Ag}^+$  tereduksi.

Reaksi oksidasi dan reduksi terjadi secara serentak. Reaksi redoks diandaikan sebagai dua reaksi yang terpisah, yakni reaksi-reaksi paro sel. Salah satunya menggambarkan reaksi oksidasi dan yang lain menggambarkan reaksi reduksi. Sebagai contoh, sepotong logam Zn dicelupkan dalam larutan  $\text{CuSO}_4$ . Unsur Zn teroksidasi menjadi ion  $\text{Zn}^{2+}$  ketika ion  $\text{Cu}^{2+}$  tereduksi menjadi logam Cu, sehingga persamaan reaksi untuk peristiwa tersebut adalah :



Jika persamaan tersebut dipecah menjadi dua reaksi paro sel, akan diperoleh :

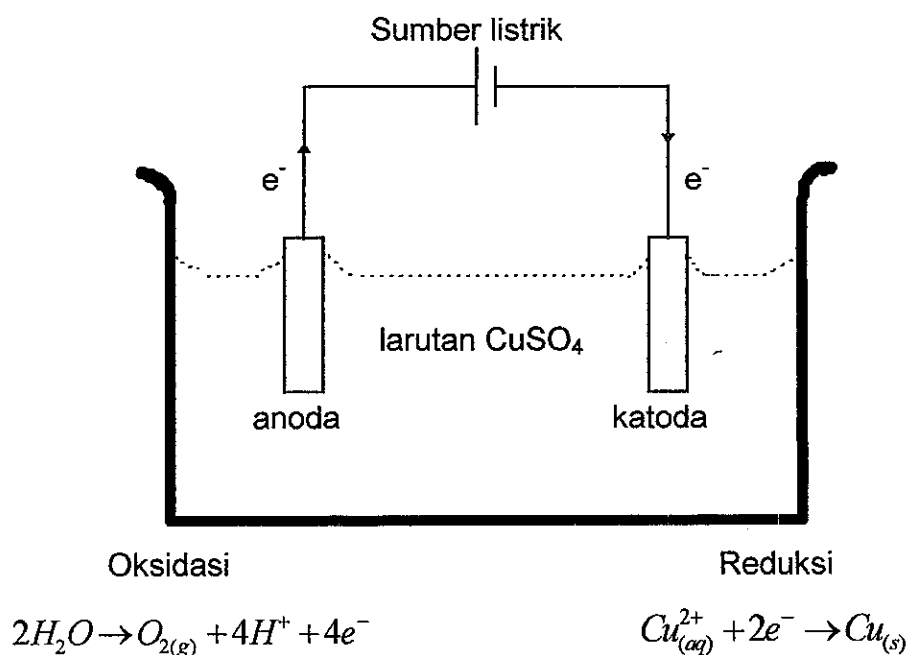


Ketika atom Zn teroksidasi dua elektron diberikan pada ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang akan tereduksi.

Pada kondisi normal, reaksi redoks terjadi ketika zat pengoksidasi mengadakan kontak dengan zat pereduksi, seperti pada reaksi antara logam Zn dan ion  $\text{Cu}^{2+}$  di atas. Elektron-elektron akan ditransfer langsung dari zat pereduksi ke zat pengoksidasi dalam larutan. Jika zat pengoksidasi dipisahkan dari zat pereduksi memakai penghantar maka elektron yang ditransfer akan melalui penghantar yang menghubungkan kedua zat, sehingga akan terjadi aliran elektron yang tetap selama reaksi berlangsung. Aliran elektron tersebut merupakan arus listrik.

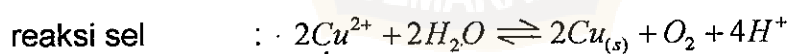
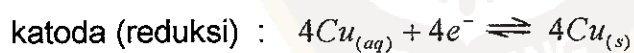
### 2.1.1. Sel Elektrolitik

Elektrolisa merupakan proses yang menggunakan energi listrik untuk menimbulkan reaksi kimia<sup>(4)</sup>. Sel elektrolitik terdiri dari sepasang elektroda yang dihubungkan dengan baterai (sumber elektron). Elektron akan dialirkan ke katoda sehingga terjadi reaksi reduksi. Sedangkan pada anoda terjadi reaksi oksidasi karena lepasnya elektron. Sebagai contoh adalah elektrolisis larutan  $\text{CuSO}_4$ . Dengan menempatkan elektroda inert (misal platina) dalam larutan  $\text{CuSO}_4$  dan sumber listrik sebagai sumber elektron maka larutan  $\text{CuSO}_4$  dapat dielektrolisis untuk memperoleh lapisan tembaga dan gas oksigen. Gambar 1 menggambarkan reaksi-reaksi yang terjadi pada elektrolisis larutan  $\text{CuSO}_4$ .



Gambar 1. Gambar sederhana yang menunjukkan reaksi selama elektrolisa larutan CuSO<sub>4</sub>.

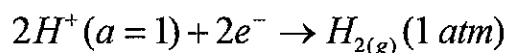
Reaksi-reaksi yang terjadi pada proses elektrolisis larutan CuSO<sub>4</sub> adalah<sup>(4)</sup>:



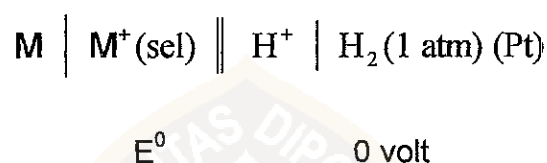
### 2.1.2. Potensial Elektroda Standar

Potensial elektroda dapat diketahui dengan cara menentukan EMF sel yang diperoleh dari kombinasi dua sel secara eksperimen. Elektroda hidrogen dipakai sebagai elektroda standar (potensialnya diperlakukan nol). Elektroda hidrogen standar melibatkan ion H<sup>+</sup> dalam larutan dengan aktivitas (a) sama

dengan 1 serta molekul gas  $H_2$  dalam larutan pada tekanan 1 atm dan suhu  $25^\circ C$ . Reaksi paro selnya dapat ditulis sebagai berikut :



Penentuan harga  $E^0$  elektroda dapat dilakukan memakai sel elektrokimia. Elektroda yang satu adalah elektroda hidrogen standar sedangkan elektroda yang lain adalah elektroda yang potensialnya akan ditentukan. Misalnya, bila elektroda  $M$ ,  $M^+$  dikombinasikan dengan elektroda hidrogen maka sel lengkapnya dapat ditulis <sup>(5)</sup> :



Karena harga  $E^0$  hidrogen adalah nol maka hasil pengukuran merupakan potensial elektroda yang akan ditentukan.

$$E_{sel}^o = E_{M^+/M}^o - E_{H^+/H_2}^o = E_{M^+/M}^o \quad (2.1)$$

Dari hasil pengukuran tersebut didapat harga-harga potensial reduksi standar<sup>(5)</sup>. Seperti yang ditunjukkan pada lampiran 1.

### 2.1.3. Spontanitas Reaksi Redoks.

Untuk proses yang terjadi pada suhu dan tekanan konstan<sup>(5)</sup> :

$$\Delta G = W_{\max} \quad (2.2)$$

dimana  $W_{\max}$  adalah kerja maksimum yang dilakukan.

Pada sel elektrokimia, energi kimia diubah menjadi energi listrik. Energi listrik tersebut adalah hasil perkalian dari EMF sel dan muatan listrik total (dalam coulomb) yang melalui sel :

$$\begin{aligned}\text{energi listrik} &= \text{volt} \times \text{coulomb} \\ &= \text{joule}\end{aligned}$$

Sedangkan muatan listrik total sebanding dengan hasil perkalian jumlah mol elektron yang melalui rangkaian dalam reaksi redoks ( $n$ ) dan jumlah muatan listrik per mol elektron ( $F$ ), yang dapat didefinisikan sebagai :

$$\text{muatan total} = n F$$

Secara eksperimen 1 faraday setara dengan 96.487 ( $\approx$  96.500) coulomb.

Karena  $1 \text{ J} = 1 \text{ V} \times 1 \text{ C}$ , maka 1 faraday dapat dinyatakan sebagai :

$$1 F = 96.500 \text{ J/V.mol}$$

Peralatan yang biasa digunakan untuk mengukur EMF sel adalah potensiometer. EMF yang diukur adalah tegangan maksimum sel yang dapat dicapai. Nilai tersebut digunakan untuk menghitung jumlah energi listrik maksimum yang dapat diperoleh dari reaksi kimia. Energi tersebut digunakan untuk kerja listrik ( $W_{\text{ele}}$ ), maka <sup>(5)</sup> :

$$\begin{aligned}W_{\text{max}} &= W_{\text{ele}} \\ &= -n F E_{\text{sel}}\end{aligned}\tag{2.3}$$

Tanda negatif pada bagian kanan menunjukkan bahwa sistem melakukan kerja pada lingkungan. Sehingga dari substitusi persamaan (2.2) dengan persamaan (2.3) diperoleh :

$$\Delta G = -n F E_{\text{sel}}\tag{2.4}$$

Untuk reaksi spontan,  $E_{\text{sel}}$  adalah positif dan  $\Delta G$  adalah negatif. Jika pereaksi dan hasil reaksi berada pada keadaan standar maka :

$$\Delta G^0 = -n F E_{\text{sel}}^0\tag{2.5}$$

Kita ketahui bahwa perubahan energi bebas standar ( $\Delta G^0$ ) untuk suatu reaksi berhubungan dengan konstanta kesetimbangan sebagai berikut :

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad (2.6)$$

Dari pers. (2.5) dan pers. (2.6) dapat diperoleh :

$$n F E^0_{sel} = - RT \ln K$$

sehingga

$$E^0_{Sel} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (2.7)$$

Jika salah satu variabel  $\Delta G^0$ , K atau  $E^0_{sel}$  diketahui, maka variabel yang lain dapat dihitung menggunakan persamaan (2.5), persamaan (2.6) atau persamaan (2.7), sehingga dapat disimpulkan hubungan antara  $\Delta G^0$ , K serta  $E^0_{sel}$  dan menyesuaikan spontanitas reaksi redoks, sebagai berikut<sup>(5)</sup> :

Tabel 1. Hubungan antara  $\Delta G^0$ , K,  $E^0_{sel}$ , dan spontanitas reaksi redoks.

$\Delta G^0$	K	$E^0_{sel}$	Reaksi keadaan standar pada
negatif	> 1	positif	Spontan
0	= 1	0	kesetimbangan
positif	< 1	negatif	Nonsponatan (reaksi spontan pada arah kebalikannya)

## 2.2. Teori Elektroplating

Elektroplating adalah pengendapan lapisan tipis logam pada permukaan objek dalam sel elektrolitik. Sebuah objek dilapisi untuk melindungi permukaan

logam dasarnya dari korosi. Lapisan endapan logamnya sangat tipis, mempunyai ketebalan 0,00005 cm hingga 0,001 cm<sup>(6)</sup>. Biasanya elektrolisis dilakukan dalam suatu bejana yang disebut sel elektrolitik yang berisi cairan elektrolit atau rendaman (bath). Pada rendaman ini dicelupkan paling tidak dua elektroda yang masing-masing dihubungkan dengan sumber arus listrik, terbagi menjadi kutub positif (+) yang dikenal sebagai anoda dan kutub negatif (-) yang dikenal sebagai katoda<sup>(7)</sup>.

### 2.2.1. Hukum Faraday Mengenai Elektrolisa

Ada hubungan yang pasti antara jumlah listrik yang mengalir melalui sel dengan jumlah massa yang bereaksi karena aliran arus listrik yang melalui sistem elektrokimia atau sel. Hubungan tersebut ditemukan oleh Michael Faraday lebih dari setengah abad yang lalu sebelum elektron ditemukan dan dasar atomik listrik dijelaskan<sup>(8)</sup>.

#### Hukum Pertama Faraday

Massa materi atau zat yang terendapkan atau yang dihasilkan pada elektroda selama elektrolisa berbanding lurus dengan besarnya arus listrik yang mengalir melalui elektrolit (sel).

Besarnya arus listrik (Q) yang mengalir selama waktu elektrolisa dinyatakan dalam coulomb.

$$\begin{aligned} Q &= I \text{ (arus) } \times t \text{ (waktu)} \\ &= \text{ amper.detik atau coulomb} \end{aligned}$$

Berdasarkan hukum pertama Faraday, massa (m) materi atau zat yang terdeposit dinyatakan oleh persamaan di bawah ini :

$$m = Q \cdot z = I \cdot t \cdot z \quad (2.8)$$

Dengan  $z$  adalah harga ekuivalen elektrokimia (Electrochemical Equivalent-ECE) materi atau zat yang terendapkan (lihat tabel 2). Jika  $Q$  dalam coulomb,  $I$  dalam amper.detik dan  $m$  dalam gram, maka  $z$  dinyatakan dalam gram .coulomb<sup>-1(9)</sup>.

Tabel 2. Ekuivalen elektrokimia<sup>(10)</sup>

Elemen	Berat atom	Reaksi	Perubahan valensi	gr/A.det (10 <sup>-3</sup> )
Ag	107,88	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	1	1,1179
Al	26,97	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	3	0,0932
Cu	63,57	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	1	0,6588
Cu	63,57	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	2	0,3294
H	1.008	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	1	0,0104
Ni	58,69	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	2	0,3041
Sn	118,70	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	2	0,6150
Sn	118,70	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	2	0,6150
Zn	65,88	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	2	0,3388

Harga ekuivalen elektrokimia didapat dari hasil pembagian berat atom unsur dengan perubahan valensi selama reaksi berlangsung dan muatan listrik 96.500 C<sup>(10)</sup>.

### 2.2.2. Efisiensi Arus

Hukum Faraday merupakan hukum yang paling umum digunakan dalam bidang elektrolisis. Seperti telah dikemukakan sebelumnya bahwa massa materi yang terbentuk sebanding dengan jumlah arus listrik yang mengalir tetapi dalam prakteknya massa materi yang terbentuk lebih kecil daripada yang diperkirakan berdasarkan hukum Faraday.



Mengingat akan pengaruh beberapa faktor lainnya, maka diperkenalkan konsep efisiensi arus,  $B_c$ . Efisiensi arus adalah arus listrik yang mengalir melalui sel sehingga menghasilkan reaksi elektroda yang diinginkan<sup>(10)</sup>:

$$B_c = \frac{q_i}{\Sigma q_i} \quad (2.9)$$

atau dinyatakan sebagai persentase :

$$B_c = \frac{q_i}{\Sigma q_i} 100\% \quad (2.10)$$

dengan  $q_i$  adalah jumlah arus listrik yang dipakai untuk reaksi tertentu,  $\Sigma q_i$  adalah jumlah total arus listrik yang mengalir.

Berdasarkan hukum pertama Faraday maka efisiensi arusnya dapat dinyatakan sebagai :

$$B_c = \frac{m_2}{m_1} 100\% \quad (2.11)$$

dengan  $m_1$  adalah massa materi yang diendapkan secara teoritis dan  $m_2$  adalah massa materi yang diendapkan secara praktek<sup>(10)</sup>.

### 2.3. Sifat-sifat Logam Seng<sup>(11)</sup>

Seng telah digunakan sebagai salah satu unsur kuningan dan perunggu selama lebih dari 2000 tahun. Ini dimungkinkan karena pertama kali seng diketahui sebagai salah satu logam yang berbeda oleh pengrajin logam di India dan Cina terutama pada tahun 1000 Masehi tetapi tidak mendapat perhatian di Eropa hingga sekitar tahun 1500 Masehi.

Seng terdapat pada sekitar 120 g per ton tanah lapisan kerak bumi. Biasanya ditemukan pada alam sebagai sulfida, ZnS, yang dikenal sebagai sphalerite atau Zinc blende.

Seng berada pada group IIB, periode 4 pada tabel periodik. Sifat fisik yang lain adalah sebagai berikut :

- Berat atom : 65,38
- Nomor atom : 30
- Warna : Putih kebiru-biruan
- Struktur kristal : Heksagonal
- Berat jenis : 7,133 g/mL
- Titik lebur : 419,5 °C
- Titik didih : 907 °C
- Kalor jenis (25°C) : 0,0925 kal/g
- Ekuivalen elektrokimia : 0,3388 mg/coulomb
- Potensial elektroda  
 $Zn^{2+}$  (H<sub>2</sub>O = 0,0 volt) : -7,6 volt

Posisi seng yang relatif tinggi pada deret tegangan (electromotive series) membuatnya sangat berguna dalam melindungi logam dari korosi.

Seng sebagai unsur tidak bersifat toksik, sementara beberapa senyawanya mempunyai pengaruh yang tidak menyenangkan ketika termakan atau terinjeksikan ke dalam tubuh.

#### 2.4. Polarisasi dan Overvoltase

Sewaktu arus dengan kekuatan tertentu yang diperlukan dialirkan melalui elektroda reversibel, voltase tambahan yang diperlukan cukup besar, oleh sebab itu potensial elektroda kerja akan menyimpang dari harga potensial reversibelnya. Perbedaan harga antara potensial elektroda kerja dan potensial elektroda reversibel disebut overpotensial atau overvoltase dan elektroda yang mempunyai perbedaan potensial tersebut dinamakan elektroda terpolarisasi<sup>(12)</sup>.

$$\eta = E_p - E_r^{(13)} \quad (2.12)$$

dengan  $\eta$  : Overvoltase

$E_p$  : Potensial elektroda kerja

$E_r$  : Potensial elektroda reversibel

Kalau overvoltase berkenaan dengan proses pengendapan maka disebut overvoltase pengendapan. Secara umum polarisasi terjadi juga sekalipun pada rapat arus yang rendah dan besarnya tergantung pada kondisi kerja dan sifat ion-ion yang mengalami perubahan. Keberadaan overvoltase membuat potensial katoda menjadi lebih negatif dibandingkan potensial reversibelnya.

Total dari overvoltase yang diamati pada elektroda terdiri dari tiga faktor, yaitu overvoltase konsentrasi, overvoltase ohm atau tahanan dan overvoltase aktivasi<sup>(12)</sup>.

$$\eta = \eta^A + \eta^C + \eta^R^{(13)} \quad (2.13)$$

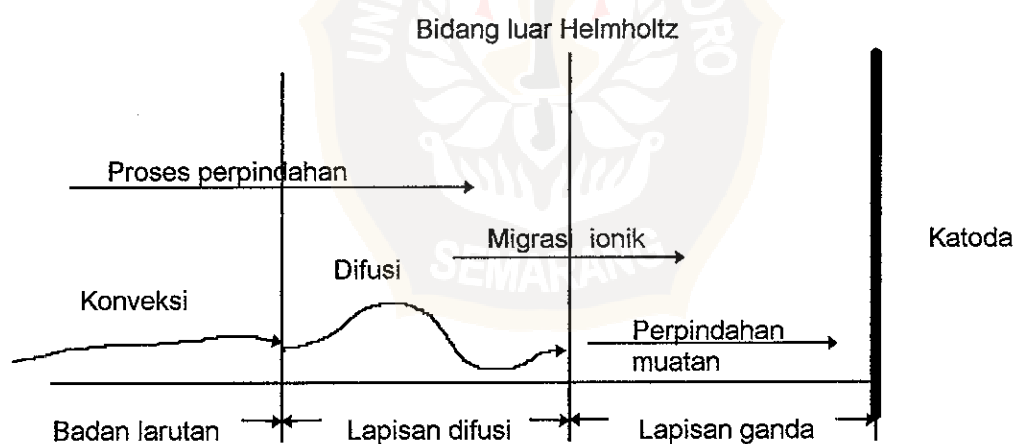
Dengan  $\eta^A$  : Overvoltase aktivasi

$\eta^C$  : Overvoltase konsentrasi

$\eta^R$  : Overvoltase ohm atau tahanan

#### 2.4.1. Overvoltase Konsentrasi

Overvoltase konsentrasi dapat dijelaskan dengan mempertimbangkan elektrolisa larutan  $\text{ZnSO}_4$  menggunakan elektroda Zn. Ketika arus listrik dilewatkan melalui larutan  $\text{ZnSO}_4$ , ion  $\text{Zn}^{2+}$  di dekat katoda akan dilepaskan pada katoda sebagai logam Zn, membentuk lapisan pada permukaan katoda. Hal tersebut menyebabkan konsentrasi ion  $\text{Zn}^{2+}$  di sekitar katoda berkurang dengan cepat. Karenanya ion  $\text{Zn}^{2+}$  dari badan (bulk) larutan elektrolit berpindah ke arah katoda. Perpindahan ini dapat terjadi dengan tiga macam cara, dengan konveksi, migrasi atau difusi<sup>(12)</sup>.



Gambar 2. Struktur perpindahan massa menuju permukaan katoda<sup>(14)</sup>.

Sumbangan konveksi dalam mensuplai ion ke arah katoda kecil sekali sehingga praktis tidak artinya. Migrasi ion bergantung pada bilangan transport dan sifat

ion tersebut. Umumnya larutan plating mengandung asam atau elektrolit lain yang akan menggunakan sebagian arus dan hanya sedikit arus tertinggal yang digunakan oleh ion  $Zn^{2+}$ . Oleh karena itu sumbangan migrasi juga agak kecil. Dari hal tersebut disimpulkan bahwa sumbangan ion  $Zn^{2+}$  pada katoda sepenuhnya bergantung pada difusi materi dalam larutan dan ditentukan oleh persamaan<sup>(12)</sup>:

$$\eta_C^c = 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left[ 1 - \frac{i}{i_L} \right] \quad (13) \quad (2.14)$$

$$i_L = \frac{DnFc}{\delta(1-t)}$$

- dengan  $\eta_C^c$  : Overvoltase atau overpotensial katoda  
 $n$  : Jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi  
 $F$  : Bilangan Faraday  
 $i_L$  : Rapat arus batas  
 $D$  : Koefisien difusi logam pada larutan  
 $c$  : Konsentrasi ion pada badan (bulk) larutan  
 $\delta$  : Ketebalan lapisan ganda Helmholtz  
 $t$  : Bilangan transport ion

Pada prakteknya telah diamati bahwa perpindahan ion melalui difusi tidak secepat proses perpindahan oleh pelepasan ion ke bentuk logam. Hasil tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi ion di sekitar katoda lebih kecil daripada di badan (bulk) larutan, akibatnya potensial katoda menjadi lebih negatif daripada

potensial reversibelnya. Perubahan potensial seperti itu disebut overvoltase konsentrasi dan fenomenanya disebut polarisasi konsentrasi. Polarisasi konsentrasi tergantung pada konsentrasi elektrolit, temperatur dan rapat arus. Besarnya polarisasi konsentrasi akan meningkat dengan bertambahnya arus listrik<sup>(12)</sup>.

#### 2.4.2. Overvoltase Ohm atau Tahanan

Ketika elektroda tertutup oleh lapisan film yang buruk daya hantar listriknya seperti lapisan oksida, sulfida, garam yang tidak larut dan lainnya, tahanan dari lapisan tersebut berbeda dengan tahanan pada sel. Dalam prakteknya ini ditunjukkan dengan bertambahnya voltase yang diperlukan untuk berlangsungnya proses plating. Sumbangan faktor tahanan pada perubahan potensial yang teramati (dari harga reversibelnya), disebut overvoltase ohm atau tahanan<sup>(12)</sup>.

$$\eta^R = I + I^* \quad (2.15)$$

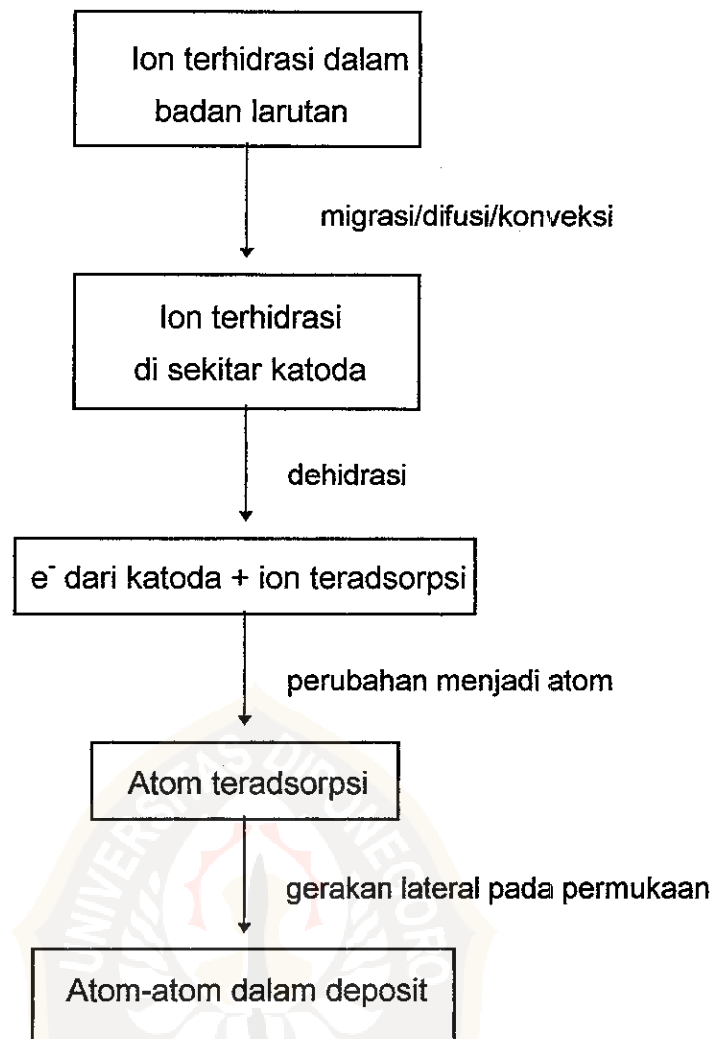
Dengan  $\eta^R$  : Overvoltase ohm atau tahanan

$I$  : Resistansi dari permukaan film

$I^*$  : Resistansi sepanjang larutan elektrolit<sup>(8)</sup>

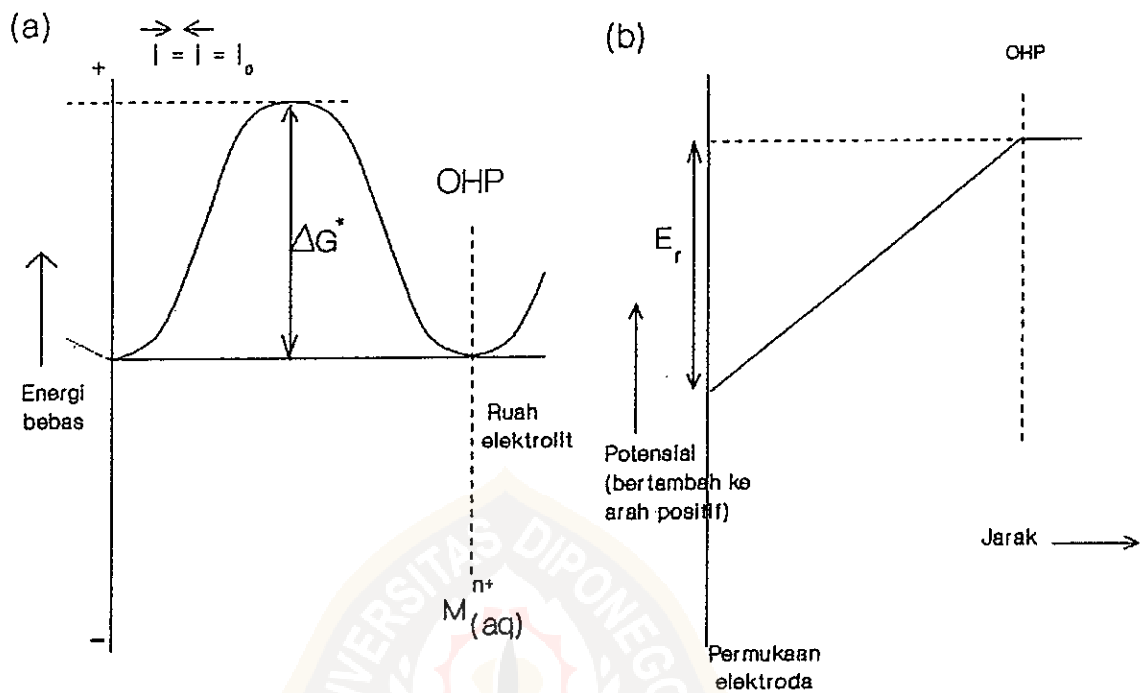
#### 2.4.3. Overvoltase Aktivasi

Di bawah ini adalah beberapa tahap yang terlibat dalam proses pengendapan logam secara elektrolisa dari larutan elektrolitnya.



Gambar 3. Tahap-tahap yang terlibat dalam proses pengendapan logam secara elektrolisis dari larutan elektrolitnya.

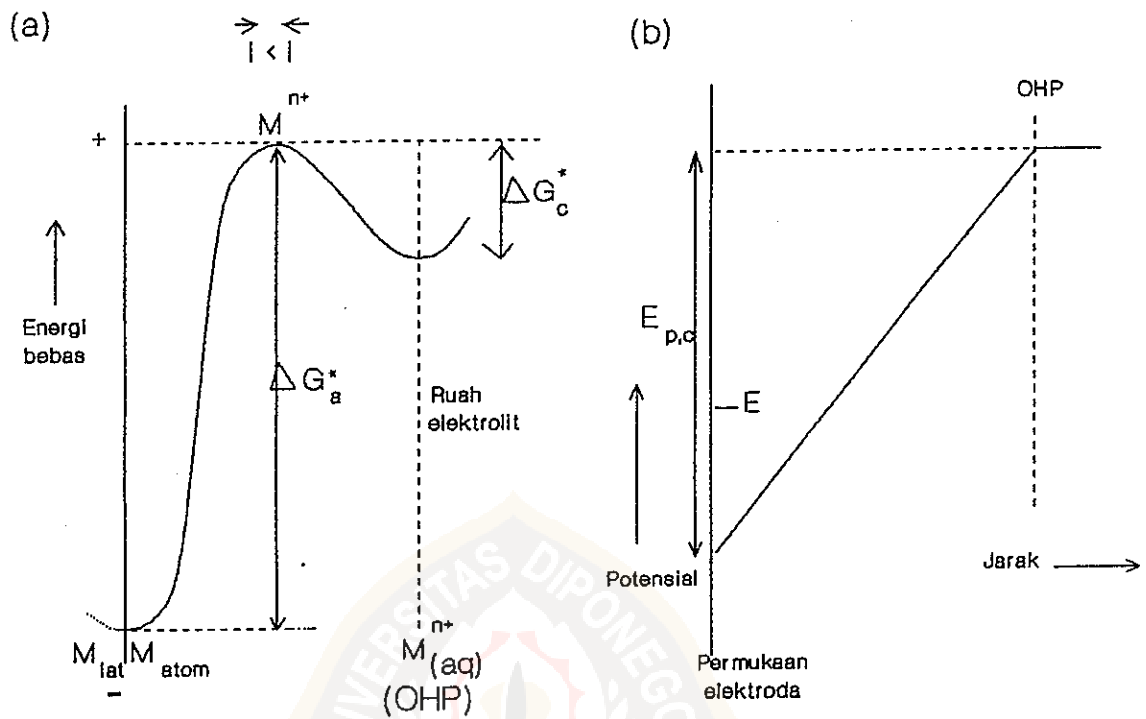
Terlibat dalam proses pengendapan logam secara elektrolisis dari larutan elektrolitnya. Masing-masing tahap mempunyai kecepatan reaksi yang berbeda. Tahap yang paling lambat menentukan kecepatan reaksi keseluruhan dan biasanya disebut tahap penentu kecepatan<sup>(12)</sup>.



Gambar 4. Kurva keadaan setimbang untuk (a)  $\Delta G$  terhadap jarak dan (b)  $\Delta E$  terhadap jarak.

Proses elektronasi dan deelektronasi pada elektroda membutuhkan energi aktivasi supaya dapat berlangsung. Gambar 4 dalam keadaan setimbang, penurunan potensial pada lapisan ganda adalah  $E_r$ . Pada situasi ini, reaksi belum terjadi. Proses pengendapan terjadi setelah energi aktivasi untuk reaksi tersebut dapat dilampaui (gambar 5), proses tidak lagi setimbang dan potensial akan terpolarisasi menjadi  $E_{pc}$ . Perbedaan potensial ( $E_{pc} - E_r$ ) dengan adanya medan listrik dikenal sebagai overvoltase aktivasi ( $\eta_A$ ). Overvoltase aktivasi tergantung pada sifat katoda, rapat arus, temperatur dan konsentrasi elektrolit.





Gambar 5. Kurva keadaan terpolarisasi untuk (a)  $\Delta G$  terhadap jarak dan (b)  $\Delta E$  terhadap jarak.