



FENOMENA LISTRIK PADA PERMUKAAN

- 1. Lapis rangkap listrik**
- 2. Potensial Zeta**
- 3. Jenis potensial**

LAPIS RANGKAP LISTRIK

- * Suatu permukaan dengan kerapatan muatan homogen (mis. bermuatan positif) kontak dengan larutan yang mengandung ion positif dan negatif.
- * Potensial listrik pada permukaan misal Ψ_0 , harganya menurun sejalan sejalan jarak
- * Pada setiap titik, potensial Ψ menentukan energi potensial ion dalam medan listrik sebesar: $ze\Psi$
 z valensi ion; e muatan pada elektron.
- * Peluang menemukan ion pada titik tertentu setara dengan faktor Boltzmann: $e^{-ze\Psi/kT}$
- * Peluang tsb analog dengan gas dalam medan gravitasi pada potensial mgh . Variasi konsentrasi pada ketinggian tertentu: $n = n_0 e^{-mgh/kT}$
 n_0 : konsentrasi pada ketinggian nol.

- * Untuk larutan elektrolit yang mengandung dua macam ion setara dan muatan berlawanan, $+z$ dan $-z$ berlaku:

$$n^- = n_0 e^{ze\Psi/kT} \quad \text{dan} \quad n^+ = n_0 e^{-ze\Psi/kT}$$

- * Studi kasus:

- Muatan (+) ditolak dari permukaan, sedangkan muatan (-) ditarik oleh permukaan
- Sistem secara keseluruhan neutral sehingga yang jauh dari permukaan $n^+ = n^-$.
- Dekat permukaan, ion-ion negatif melebihi ion-ion positif menghasilkan muatan neto.
- Total muatan neto dalam larutan disetarakan oleh muatan neto yang berlawanan pada permukaan
- Potensial lokal dipengaruhi oleh kerapatan muatan lokal.

- * **Kerapatan muatan neto pada tiap titik diberikan oleh:**

$$\rho = ze(n^+ - n^-) = -2n_0ze \sinh \frac{ze\Psi}{kT}$$

- * **Integral ρ menuju takhingga menghasilkan muatan berlebih total dalam larutan per satuan luas, besarnya sama tapi berlawanan tanda dengan kerapatan muatan permukaan,**

$$\sigma = -\int \rho dx$$

- * **Situasi ini menyatakan lapisan muatan rangkap, lapisan pertama terlokalisasi pada permukaan bidang, dan lapisan lain dibangun dalam suatu daerah baur dalam larutan.**

- Hubungan divergensi gradien potensial listrik pada suatu titik terhadap kerapatan muatan pada titik itu diberikan oleh persamaan Poisson:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi\rho}{D}$$

∇ : operator Laplace; D: tetapan dielektrik medium

- Solusi lebih sederhana adalah dari Debye – Huckel berkenaan dengan efek atraktif antarion dalam larutan elektrolit.

$$\nabla^2 \Psi = \frac{8\pi n_0 z e}{D} \sinh \frac{ze\Psi}{kT}$$

- Asumsi: $ze\Psi \ll kT$, sehingga solusi berupa deret dan hanya suku pertama yang dipertimbangkan. Untuk jenis ion ke-j diperoleh

$$\Psi_j(r) = \frac{z_j e}{Dr} e^{-\kappa r} \quad \kappa \text{ ukuran ion; } 1/\kappa \text{ jeruji ion}$$

- **Solusi untuk bidang permukaan bermuatan dan lapisan rangkap baur menurut Gouy-Chapman:**

- $\nabla^2\Psi$ dapat diganti oleh $d^2\Psi/dx^2$, dengan Ψ fungsi jarak terhadap bidang permukaan.
- Definisi variabel y dinyatakan sebagai:

$$y = \frac{ze\Psi}{kT} \quad \text{dan} \quad \frac{d^2y}{dx^2} = \kappa^2 \sinh y$$

- Untuk $y_0 \ll 1$ (ion-ion bermuatan tunggal dan suhu kamar, $\Psi_0 \ll 25$):
- $\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa x}$
- Besaran $1/\kappa$ adalah jarak dimana potensial mencapai fraksi $1/e$ nilainya pada permukaan dan terkait dengan pusat aksi muatan ruang. Oleh karena itu, bidang pada $x = 1/\kappa$ diambil sebagai ketebalan efektif lapis rangkap baur.

- * Untuk $y_0 \gg 1$ dan $x \gg 1/\kappa$, persamaan menjadi:

$$\Psi = \frac{4kT}{ze} e^{-\kappa x}$$

- * Ini artinya potensial pada beberapa jarak tertentu mengikuti pers. $\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa x}$, dengan Ψ_0 sebesar $4kT/ze$. Untuk ion monovalen pada suhu kamar nilai Ψ_0 menjadi 100 mV
- * Satuan SI untuk persamaan di atas adalah:
 - Tetapan $e = 1,6021 \times 10^{-19}$ C;
 - Variabel $e\Psi$ besaran energi (Joule) jika Ψ (volt);
 - tetapan Boltzmann, $k = 1,3805 \times 10^{-23}$ J/molekul(K), maka $kT/e = 25,69$ mV pada 25°C .

Hukum Coulomb dan Persamaan Elektrostatik

- Hukum Coulomb dalam satuan cgs/esu:

$$f = \frac{q_1 q_2}{x^2 D} \quad \text{dan} \quad \epsilon = \frac{q_1 q_2}{x D}$$

f gaya (dyne) antara muatan q_1 dan q_2 (esu) dipisah oleh jarak sebesar x (cm) dan dalam medium dengan tetapan dielektrik D , dan ϵ energi potensial (erg)

- Hukum Coulomb dalam satuan SI:

$$f = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 x^2 D} \quad \text{dan} \quad \epsilon = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 x D}$$

muatan q (C); jarak x (m); gaya, f (N); ϵ (J); ϵ_0 permitivitas vakum, $\epsilon_0 = 1074\pi C^2 = 8,854 \times 10^{-12}$.

- Pada persamaan Poisson (SI):

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 D} \rightarrow \nabla^2 \Psi = \frac{8\pi n_0 z e}{D} \sinh \frac{ze\Psi}{kT}$$

dalam satuan SI, Ψ diganti oleh $(4\pi\epsilon_0)^{1/2} \Psi$ dan e diganti oleh $e/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$, sehingga:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{2n_0 z^2 e^2 \Psi}{\epsilon_0 D k T}$$

- Potensial permukaan untuk kondensator pelat sejajar (SI):

$$\Delta V = \frac{\sigma d}{\epsilon_0 D}$$

- Kapasitansi (C) kondensator pelat sejajar:

$$C = \frac{D}{4\pi d} \text{ (cgs/esu)} \quad C = \frac{\epsilon_0 D}{d} \text{ (SI)}$$

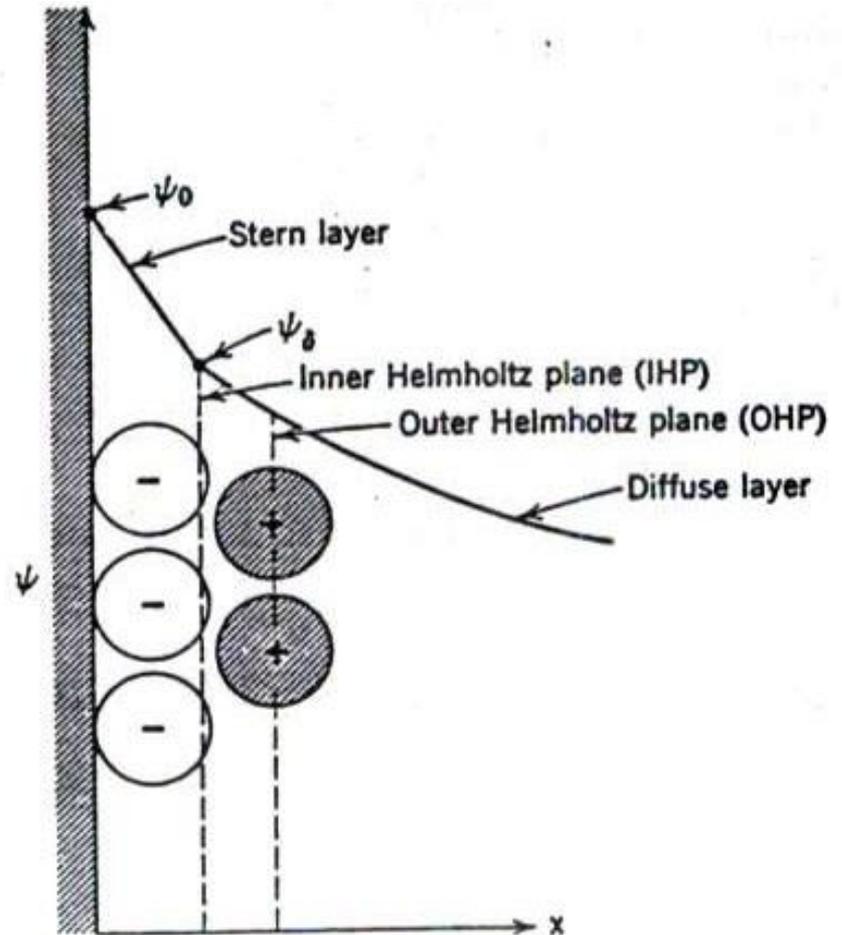
Lapis rangkap listrik Stern

- Kelamahan Gouy-Chapman dalam lapisan rangkap adalah tidak dapat diterapkan dalam kasus pada nilai κx kecil jika nilai Ψ_0 besar (hasilnya tidak sesuai dengan fakta). Contoh:

Jika $\Psi_0 = 300$ mV, $y_0 = 12$ dan jika $C_0 = 10^{-3}$ mol/L, maka konsentrasi lokal ion-ion negatif dekat permukaan sebesar $C^- = 10^{-3} e^{12} = 160$ mol/L.

- Solusinya: membagi daerah dekat permukaan ke dalam dua bagian. Pertama terdiri dari lapisan ion-ion yang teradsorpsi pada permukaan dan membentuk suatu inner (lapis rangkap kompak) dan kedua terdiri dari lapisan Gouy baur (lihat Gambar).

Stern membagi daerah permukaan dan daerah larutan ruah ke dalam situs yang dapat dihuni dan diasumsikan fraksi situs dlm tiap daerah dihuni oleh ion-ion yang dikaitkan dengan ungkapan Boltzmann.



- Jika S_0 menyatakan jumlah situs pada permukaan yang dapat dihuni, maka $\sigma_0 = zeS_0$ dan $\sigma_s/(\sigma_0 - \sigma_s)$ adalah rasio situs terhuni terhadap takterhuni.
- Untuk fasa larutan encer, rasio dihubungkan dengan fraksi mol terlarut, N_s melalui pers.

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0 - \sigma_s} = N_s e^{(ze\Psi_\delta + \Phi)/kT}$$

Ψ_δ : potensial pada batas antara lapisan kompak dan baur, dan Φ : potensial adsorpsi kimia tambahan.

- Kerapatan muatan untuk lapisan kompak:

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = \frac{N_s e^{-(ze\Psi_\delta + \Phi)/kT}}{1 + N_s e^{-(ze\Psi_\delta + \Phi)/kT}}$$

- Kerapatan muatan permukaan total adalah jumlah dari σ_s dan σ_d untuk dua lapisan, sehingga kapasitas listrik total diberikan oleh pers.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_d}$$

POTENSIAL ZETA (ξ)

- Ada sejumlah gejala elektrokinetik yang memiliki fitur umum yaitu gerakan relatif antara permukaan bermuatan dan larutan ruah yang terlibat.
- Permukaan bermuatan mengalami gaya dalam suatu medan listrik, dan medan diinduksi oleh gerakan relatif suatu permukaan.
- Pada kasus bidang geser antara lapis rangkap dan medium yang terlibat, hasil pengukuran dapat ditafsirkan dalam bentuk kerapatan muatan.
- Potensial ξ bukan potensial batas fasa sebab dikembangkan dalam daerah fluida secara total, tetapi beda potensial dalam medium homogen antara suatu titik pada jarak tertentu dari permukaan dan suatu titik pada bidang geser.

Elektroforesis

- Jenis percobaan elektrokinetik terdiri dari gradien potensial dalam larutan yang mengandung partikel bermuatan dan menentukan laju gerakannya.
- Jika partikel adalah ion-ion molekuler kecil, gejalanya disebut konduktansi ionik. Jika partikel sangat besar, seperti molekul protein atau partikel koloid, gejalanya disebut elektroforesis.
- Untuk ion-ion, kecepatan diberikan oleh

$$v = \frac{ze\omega F}{300} = zuF$$

- F adalah medan (volt/cm); ω mobilitas intrinsik, dan u adalah mobilitas elektrokimia.

- Pada partikel bermuatan, muatan total tidak diketahui, tetapi jika lapis rangkap baur di atas bidang geser dapat dianggap sebagai ekivalen dari kondensor pelat sejajar, dan ditulis sebagai

$$\sigma = \frac{D\xi}{4\pi\tau}$$

τ ketebalan lapis rangkap efektif dari bidang geser terluar, biasanya diambil sebesar $1/\kappa$.

- Gaya yang bekerja pada permukaan per cm^2 adalah σF , dan ini disetarakan oleh kekentalan $\eta v/\tau$, dengan η adalah viskositas larutan. Jadi

$$v = \frac{\sigma F \tau}{\eta} = \frac{\xi D F}{4\pi\eta}$$

kecepatan per satuan medan setara dengan potensial ξ untuk menghasilkan $\sigma\tau$ yang dikenal sebagai momen listrik per cm^2 .

Elektroosmosis

- Elektroosmosis merupakan komplemen dari elektroforesis.
- Jika medan F diterapkan, permukaan atau partikel bergerak relatif terhadap pelarut yang dibuat tetap (sbg koordinat). Tetapi jika permukaan dibuat koordinat, lapisan baur yang bergerak dibawah medan yang diterapkan.
- Kecepatan gerak dari aliran volum, v (cc/cm) dalam tabung dengan jeruji r diberikan oleh

$$V = \frac{r^2 \xi DF}{4\eta}$$