

THE MULTIELECTRODES OSCILLATION SYSTEM STUDIED BY IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS

Sistem Osilasi Multielektroda Ditinjau Secara Termodinamika Irreversibel

EKO SUHARTONO

Faculty of Medicine UNLAM Banjarmasin

DJAKA SASMITA, SAHIRUL ALIM

Chemistry Dept. FMIPA Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

Oscillation process that occurs in a system may be formed from non linear dynamic phenomena that far from equilibrium. Mechanism of oscillation in a chemical reaction system such as Belousov-Zhabotinski (B-Z) reaction is quite complex. For that reason, in order the irreversible thermodynamics that far from equilibrium can be more easily understood, the generation of oscillation in a system is tried to be investigated in this study.

In this case, the author attempts to come up at the oscillation process coming from the potential difference between the couple of Pb and PbO₂ electrodes which are parallel arranged to from eight channels in the solution of sulfuric acid with certain concentrations. The measurements of potential difference from Pb||PbO₂ electrode, i.e., from the eight channels all together, were done by the use of an interface connected to a computer and it worked with time interval of one second for the time duration of 5 hours. The data were then automatically recorded. Non periodic waves which were resulted from all channel have wave forms which are triangular and square. Oscillation process occurred in each channel of a couple of Pb||PbO₂ electrodes can be compared with the process of spreading of action potentials that occur in nerve cells.

PENDAHULUAN

Termodinamika adalah salah satu cabang dari ilmu pengetahuan alam yang mempelajari tentang energi atau panas serta perubahannya pada suatu sistem dan lingkungannya secara fisika dan kimia. Perubahan di sini hanya melihat keadaan awal dan keadaan akhir saja serta bukan jalan perubahan ataupun cara pencapaian keadaan akhir tersebut [2,4].

Dalam termodinamika dikenal adanya dua keadaan penting yaitu termodinamika kesetimbangan yang reversibel dan termodinamika tidak setimbang yang irreversibel. Pengkajian tentang termodinamika (sistem) tak setimbang dengan proses irreversibel baik secara teoritis maupun secara praktis sangatlah pelik dan sukar. Hal ini disebabkan oleh bentuknya yang tidak saja hanya berbentuk sistem yang linier tetapi juga berbentuk tidak linier, dimana pada sistem linier hanya terlibat satu atau dua parameter bebas, sedang pada sistem tidak linier biasanya terdiri lebih dari dua parameter [3,5].

Beberapa reaksi anorganik yang memperlihatkan keteraturan waktu sudah lama dikenal seperti yang ditemukan oleh Morgan tahun 1916 yaitu reaksi asam formiat, hidrogen peroksida dan asam sulfat terbentuk pelepasan karbon mono oksida secara berkala. Pada tahun 1921 William C. Bray

menemukan reaksi osilasi pelepasan oksigen dan iodium pada reaksi osilasi pelepasan oksigen dan iodium pada reaksi antara H₂O₂, IO₃ dan larutan asam sulfat (Babloyantz, 1984) [1].

Pada tahun 1958 kembali ditemukannya reaksi osilasi spontan antara asam sulfat, kalium bromat, kalium bromida dan ion cerium yang akhirnya kemudian dikenal dengan reaksi Belousov-Zhabotinski atau reaksi B-Z [6].

Suatu jenis osilator baru juga ditemukan pada sistem larutan asam sulfat (1M) yang dialirkan gas Br₂-H₂ atau Cl₂-H₂. Osilasi diamati melalui perubahan potensial dari elektroda Pt terhadap elektroda pembanding Hg||HgSO₄||K₂SO₄ [6] pada tahun 1996 telah dilakukan penelitian oleh Mahmudi, tentang gejala osilasi beda potensial dari sepasang elektroda Pb||PbO₂ dalam medium asam sulfat (96%).

Berdasarkan pengamatan penulis, penelitian tentang reaksi osilasi ini jarang dilakukan di Indonesia, maka hal ini menarik perhatian penulis untuk mempelajari lebih jauh tentang osilasi pada pengukuran beda potensial elektroda Pb||PbO₂ dalam medium asam sulfat (96%).

Entropi adalah hukum ke-2 termodinamika dan merupakan hukum terpenting dan banyak digunakan dalam proses irreversibel. Berbeda dengan sistem

setimbang proses reversibel, dimana sistemnya tertutup dan tidak terjadi pertukaran baik materi maupun energi antara sistem dan lingkungannya, maka pada sistem tak seimbang dan proses irreversibel sistemnya adalah terbuka dan terjadi pertukaran materi dan energi antara sistem dan lingkungannya. Hal ini merupakan prinsip dasar untuk berlangsungnya ketidaksetimbangan dan irreversibilitas dari suatu sistem [7,8].

Pada rentang waktu kecil dt , perubahan entropi sistem yang terbuka dan melakukan pertukaran materi dan energi dengan lingkungannya, yaitu:

$$dS = diS + deS \quad (1)$$

dimana diS adalah perubahan entropi yang berlangsung di dalam sistem misalnya reaksi kimia, aliran atau difusi, sedangkan deS adalah perubahan akibat pertukaran entropi antara sistem dan lingkungannya. Jika sistem terisolasi, maka tidak terdapat pertukaran materi, sehingga $deS = 0$ dan sistemnya:

$$dS = diS < 0 \quad (2)$$

Harga diS selalu positif, akan tetapi tandanya bisa positif maupun negatif tergantung pada arah pertukaran materi dan tenaganya. Pada keadaan mantap (*steady-state*) dimana $dS = 0$, maka

$$dS = diS + deS = 0$$

$$deS = -diS < 0 \quad (3)$$

Dari persamaan (3) di atas tampak jelas bahwa sistem akan selalu memberikan panas atau kerja ke lingkungannya selama masih berlangsungnya pemasukan tenaga dan materi dari lingkungan kepada sistem dan selama itu pula, sistem berada dalam keadaan ketidaksetimbangan dan melakukan proses irreversibel. Prigogine, dkk menegaskan bahwa acuan banding:

$$d_x P = \frac{d}{dt} 1/2(\delta^2 S) = \int \left(\sum_{\gamma} \delta J_{\gamma} \delta X_{\gamma} \right) dV > 0$$

di atas merupakan syarat agar tercapai kemapanan, artinya jika kelebihan produksi entropi bernilai positif maka sistem non linier tersebut akan mapan terhadap penyimpangan. Akan tetapi sebaliknya jika harganya negatif maka sistem dapat mapan atau tidak, dan ketidakmapanan atau penyimpangan akan menyebabkan secara keseluruhan tidak mapan. Sesudah keadaan ketidakmapanan inilah dapat muncul suatu tatanan keteraturan baru dimana ketidakmapanan itu disebut dengan rambang (*chaos*) dan strukturnya pada saat itu disamakan struktur dissipatif [8,9].

Suatu keadaan mantap sederhana seperti yang telah dijelaskan di atas akan menghasilkan suatu osilasi terhadap waktu dan ruang karena keadaan mantapnya tidaklah mapan. Jadi keadaan mantap di sini bisa dikatakan sebagai keadaan mapan semu yang berfluktuasi (berosilasi) sampai tercapainya keadaan mantap baru lagi yang nantinya kembali berosilasi, demikianlah berulang-ulang hingga semua reaktannya habis. Keadaan ini disebabkan oleh pengurangan konsentrasi reaktan atau munculnya produk berlangsung secara tidak seragam di mana spesies yang terlibat lebih dari satu (non linier), pada sistem linier berlaku sebaliknya dan osilasi tidak dapat terjadi.

Kemampuan pengaturan diri atau katalitik yang mirip model reaksi B-Z adalah tatanan dan cara kerja dari jaringan urat syaraf (*nerve axons*), jaringan otot jantung dan otak. Proses otokatalitik dalam jaringan syaraf berupa penjalaran denyutan listrik ke seluruh jaringan syaraf dan sebaliknya yang menuju ke pusat syaraf. Denyutan jantung jika disimulasikan dengan komputer akan menghasilkan pola gelombang sulus (*spiral*) seperti pada reaksi B-Z, demikian halnya dengan otak.

Pergerakan suatu materi dari satu tempat ke tempat lain bisa diakibatkan oleh adanya perbedaan-perbedaan energi (potensial), medan listrik, temperatur, konsentrasi dan lain sebagainya. Untuk pasangan elektroda Pb (s) dan PbO₂ (s) yang dicelupkan dalam elektrolit H₂SO₄ dengan reaksi pada permukaan masing-masing elektroda, adalah:

Elektroda negatif (Pb):



Elektroda positif (PbO₂):



Besarnya rapat arus pada masing-masing permukaan elektroda ditentukan melalui eliminasi gradien potensial pada persamaan reaksi (4) dan (5) yang disertai penyelesaian matematis sederhana, maka dihasilkan ungkapan:

Untuk permukaan elektroda negatif (Pb):

$$\frac{i_y}{z_- v_- F} = \frac{D}{1 - t_-} \frac{\partial c}{\partial y}$$

untuk permukaan elektroda positif (PbO₂):

$$\frac{i_y}{F} = \frac{z_+ D}{2 - t_+} \frac{\partial c}{\partial y}$$

dimana:

t_+ = bilangan pemindahan kation

t_- = bilangan pemindahan anion

D = koefisien difusi

CARA PENELITIAN

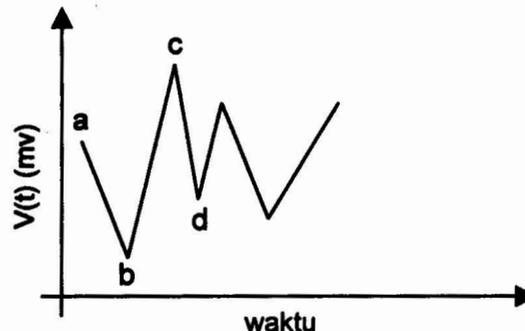
Pasangan elektroda Pb-PbO₂ dipasang paralel pada pipa PVC sebanyak 8 buah kanal dengan jarak masing-masing 5 cm. Ujung kanan kiri PVC ditutup dan pada bagian atas dari salah satu ujungnya dilubangi sebagai tempat masuknya asam sulfat (H₂SO₄). Kemudian larutan asam sulfat 1M dimasukkan ke dalam reaktor dan kabel pada interface (komputer) selanjutnya dihubungkan pada elektroda-elektroda Pb-PbO₂ yang telah terendam dalam H₂SO₄ dengan urutan kanal yang sesuai.

Setelah itu disket kerja dimasukkan ke dalam komputer untuk penyimpan dan kemudian komputer dihidupkan dan dioperasikan. Data yang diambil langsung terekam pada komputer dalam bentuk data digital. Setelah 5 jam larutan asam sulfat 1M diambil kemudian diganti dengan larutan asam sulfat 1,5M dan selanjutnya asam sulfat 2M.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran beda potensial Pb||PbO₂ untuk selang waktu pengukuran per detik selama kurang lebih 5 jam, data-datanya digambarkan dalam grafik antara $V(t)$ vs waktu. Dari grafik yang dihasilkan menunjukkan bahwa semua kanal menunjukkan adanya gejala osilasi untuk semua H₂SO₄ berbagai konsentrasi.

Terjadinya osilasi yang dihasilkan oleh semua kanal pada medium H₂SO₄ berbagai konsentrasi dapat dijelaskan bahwa sesuai dengan persamaan reaksi (4) dan (5) serta berdasarkan data yang dihasilkan dari penelitian ini, maka persamaan reaksi tersebut merupakan reaksi bolak-balik yang tidak setimbang yaitu terjadinya pembentukan dan penguraian PbSO₄ atau sebaliknya. Mekanisme terjadinya osilasi terjadi dengan tahapan sebagai berikut:



Gambar 1. Osilasi beda potensial Pb||PbO₂ pada medium H₂SO₄

1. Adanya pergerakan materi dalam luasan tertentu per satuan waktu menimbulkan adanya efek induktansi sehingga menyebabkan timbulnya GGL induktansi. Adanya GGL ini pada induksi awal (a) memicu terbentuknya deposit PbSO₄. Ketebalan deposit semakin meningkat dengan bertambahnya waktu yang menyebabkan penurunan beda potensial $V(t)$ secara tajam, yang disebut dengan potensial aksi minimum. Penurunan ini juga disebabkan oleh energi yang dihasilkan oleh GGL induktansi juga semakin turun hingga pada kondisi (b).
2. Perbedaan bahan dari elektroda Pb||PbO₂ menyebabkan timbulnya efek kapasitansi sehingga menyebabkan timbulnya GGL kapasitansi. Penurunan energi GGL yang dihasilkan dari induktansi diikuti dengan peningkatan energi yang dihasilkan dari GGL kapasitansi. Pada kondisi (b) energi yang dihasilkan dari GGL kapasitansi mencapai nilai ambang maksimum, sehingga memicu terurainya deposit PbSO₄. Akibatnya ketebalan deposit PbSO₄ berkurang, sehingga menyebabkan beda potensial $V(t)$ meningkat secara tajam, yang disebut dengan potensial aksi maksimum hingga kondisi (c).
3. Pada kondisi (c) energi yang dihasilkan dari GGL kapasitansi berkurang tajam dan penurunan energi ini diikuti oleh peningkatan energi yang dihasilkan dari GGL induktansi. Bila kenaikan GGL induktansi ini mencapai nilai ambang maksimum maka akan memicu terbentuknya deposit PbSO₄, hingga pada kondisi (d).
4. Kondisi (a) hingga (d) terjadi berulang-ulang dan terus menerus secara acak, sehingga gelombang potensial aksi maksimum maupun minimum yang dihasilkan juga bersifat acak. Hal ini disebabkan multielektroda yang tercelup di

dalam elektrolit bila diukur beda potensialnya secara serentak, masing-masing elektroda memberikan efek gaya yang berbeda-beda sehingga ion-ion dalam larutan akan bergerak ke elektroda sesuai dengan pengaruh gaya yang ada di sekitarnya. Dengan demikian aliran ion di dalam elektrolit tidak dapat dikehendaki untuk berjalan hanya dalam arah tertentu saja.

Berdasarkan grafik yang dihasilkan pada penelitian ini secara umum terlihat adanya kemiripan pola gelombang osilasi antara kanal 2 dan 7, kanal 3 dan 6 serta kanal 4 dan 5. Dengan demikian kemiripan pola gelombang osilasi tersebut secara umum dapat dikelompokkan menjadi dua bagian yaitu bagian kanal sebelah kiri (kanal 1,2,3,4) dengan kanal sebelah kanan (5,6,7,8) dengan titik tengah antara kanal 4 dengan kanal 5. Apabila dianggap terdapat kemiripan antara kanal bagian kanan dan kiri maka kemungkinan terjadinya perbedaan pola gelombang osilasi antara kanal 1 dan 8 disebabkan oleh adanya sel Pb atau PbO_2 sehingga terjadi perubahan luas permukaan elektroda yang dapat mempengaruhi besarnya GGL yang dihasilkan.

Pada kelompok kanal sebelah kiri nilai GGL turun berturut-turut dari kanal 4, kanal 3 dan kanal 2. Demikian halnya dengan kelompok kanal sebelah kanan, nilai GGL turun berturut-turut dari kanal 5, 6 dan 7. Sehingga dapat dikatakan bahwa semakin jauh dari titik tengah, maka GGL yang dihasilkan akan semakin kecil. Hal ini sesuai dengan ungkapan Hukum Fick's pertama, dimana semakin jauh jarak yang ditempuh oleh suatu materi, maka rapat arus yang ditimbulkan akan semakin kecil, akibatnya GGL yang dihasilkan juga akan semakin kecil.

Bentuk gelombang osilasi yang dihasilkan pada kanal 2 dan 7 untuk medium H_2SO_4 berbagai konsentrasi secara umum merupakan bentuk gelombang segitiga yang non periodik. Bentuk gelombang ini merupakan gelombang superposisi dari gelombang sinus yang dihubungkan secara harmonik. Sisi lain yang cukup menarik pada kanal 7 dengan konsentrasi medium H_2SO_4 1M ini adalah diperolehnya beda potensial dengan nilai 0 mV yang konstan terjadi pada selang waktu tertentu. Nilai-nilai beda potensial yang cukup rendah ini apabila diisolasi maka tidak menutup kemungkinan akan sangat berguna bagi perkembangan dan kemajuan bidang ilmu-ilmu terapan, khususnya bidang mikroelektronik dan bidang kedokteran. Penggunaan dari bentuk

gelombang segitiga ataupun gigi gergaji adalah hubungannya dengan osiloskop sinar katoda, yaitu penyapuan berkas elektron secara horisontal melewati layar (Millman J., 1987).

Pola gelombang osilasi yang terbentuk pada kanal 8 dengan H_2SO_4 berbagai konsentrasi secara umum merupakan bentuk gelombang persegi yang non periodik. Bentuk gelombang ini juga merupakan gelombang superposisi dari gelombang-gelombang sinus yang dihubungkan secara harmonik. Hal lain yang menarik dari bentuk gelombang kanal ini adalah kemiripannya dengan pola gelombang aksi pada sel syaraf normal yang direkam dalam EEG. Dengan demikian hal ini dapat dianalogikan dengan terbentuknya gelombang aksi pada sel syaraf.

Pada penelitian ini besarnya nilai potensial sebagai pengaruh akibat adanya polarisasi kinetika dapat dianggap nol, karena pada permukaan elektroda reaksi yang terjadi adalah pembentukan endapan ($PbSO_4$). Tetapi untuk reaksi pada permukaan anoda yang menghasilkan gas, pengaruh polarisasi kinetika tidak dapat diabaikan (Skoog, 1992 dan Buchari

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan pembahasan atas hasil-hasil pengamatan di laboratorium, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Osilasi GGL untuk sistem multielektroda $Pb||PbO_2$ (sebanyak 8 kanal) yang tercelup dalam medium osilator H_2SO_4 berbagai konsentrasi, seluruh kanal menunjukkan adanya gejala osilasi.
2. Model gelombang-gelombang yang dapat dimunculkan untuk sistem yang terpadu dari osilator $Pb||H_2SO_4||PbO_2$ merupakan gelombang non periodik yang mempunyai kemiripan dengan model gelombang potensial aksi sel otot jantung, gelombang segitiga dan gelombang potensial aksi sel syaraf.

Untuk mendapatkan sifat-sifat khas terhadap timbulnya gejala osilasi GGL, perlu kiranya dicoba untuk pasangan elektroda yang pada reaksi redoksnya tidak menghasilkan deposit pada permukaan elektroda. Jadi perbedaan potensial pasangan elektroda pada setiap kanal hanya disebabkan oleh penggunaan pasangan elektroda yang berlainan di dalam medium osilator yang sama.

DAFTAR PUSTAKA

1. Babloyantz, A., 1986, *Molecules Dynamics & Life*, John Wiley & Sons, New York.
2. Bar-Eil, K., Delseler, W., 1983, *Oscillation in Bromate-Bromide-Cerous System. The Simplest Chemical Oscillator*, J.Chem. Phys., 87, 3169-3174.
3. Bar-Eil, K., 1984, *Coupling of Chemical Oscillator*, J. Chem. Phys., 88, 3616-3622.
4. De Groot, S.R., 1963, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North Holland Publishing Co., Amsterdam, Netherland.
5. Delale, F.C., 1985, *Irreversible Thermodynamics of Kinetic Process in Multiple Gas Mixture*, J.Chem.Phys., 83, 3062-3068.
6. Epstein, I.R., Orban, M., Alamgir, M., 1983, *Inorganic Bromate Oscillator. Bromate-Manganaous-Reductant*, J.Phys.Chem., 87, 3725-3728.
7. Horpe, W., 1983, *Biophysic*, Springer verlag, Berlin.
8. Kapral, R., Schell, M., Fraser, S., 1982, *Chaos and Fluctuation in Nonlinear Dissipative Systems*, J.Phys.Chem., 86, 2218-2224.
9. Keizer, J., On-Kok Chang., 1987, *The Non Equilibrium Electromotive Force I. Measurement an A Continuously Stirred Tank Reactor*, J.Phys.Chem., 87, 4064-4073.