

KONSEP LARUTAN

Pokok bahasan

- Definisi Larutan
- Sifat larutan
- Jenis larutan: elektrolit dan non elektrolit
- Elektrolit dan ikatan kimia
- Perhitungan yang terkait dengan konsentrasi larutan:
 - molaritas
 - molalitas
 - normalitas dan berat ekuivalen
- Cara membuat larutan
- Koloid

Definisi larutan

- Larutan adalah campuran homogen dari dua jenis zat atau lebih
- Larutan terdiri dari zat terlarut (solut) dan zat pelarut (solven)
- Larutan tidak hanya berbentuk cair, tetapi juga berbentuk gas dan padat.
- Contoh larutan:
 - berbentuk cair : larutan gula
 - berbentuk gas : udara yang merupakan campuran dari berbagai jenis gas terutama gas nitrogen dan oksigen
 - berbentuk padat : emas 22 karat yang merupakan campuran homogen dari emas dengan perak

Sifat larutan

- tidak ada bidang batas antar komponen penyusunnya
- antara partikel solven dan solut tidak bisa dibedakan
- komponen yang paling banyak dianggap sebagai pelarut. Jika larutan berbentuk cair, maka air yang dianggap sebagai pelarut
- komposisi di seluruh bagian adalah sama

Jenis larutan : elektrolit dan non elektrolit

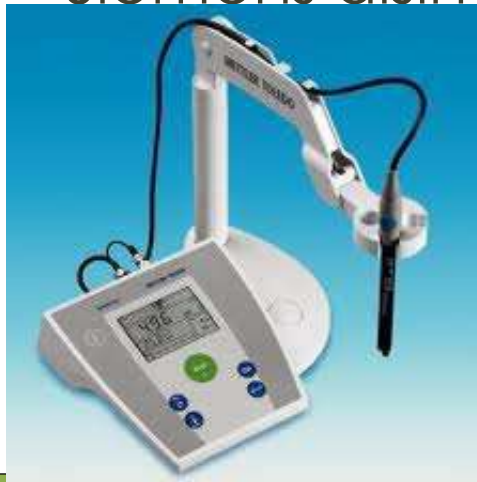
- Larutan elektrolit adalah larutan yang dapat menghantarkan listrik
- Contoh: larutan garam dapur, larutan asam asetat, larutan asam sulfat, air laut, air sungai, larutan kapur sirih, dan larutan tawas
- Larutan non elektrolit adalah larutan yang tidak dapat menghantarkan arus listrik
- Contoh: larutan gula, larutan urea, dan larutan alkohol

Jenis larutan : elektrolit dan non elektrolit

- Daya hantar listrik larutan elektrolit bergantung pada jenis dan konsentrasinya.
- Larutan yang mempunyai daya hantar relatif baik walaupun konsentrasinya relatif kecil → elektrolit kuat. Contoh : larutan garam dapur, larutan asam sulfat, dan larutan natrium hidroksida
- Larutan yang mempunyai daya hantar buruk meskipun konsentrasinya besar → elektrolit lemah. Contoh: larutan asam asetat, larutan amonia
- Pada konsentrasi yg sama, larutan elektrolit kuat menghantarkan listrik lebih baik daripada elektrolit lemah

Jenis larutan : elektrolit dan non elektrolit

- Hantaran listrik dalam suatu larutan dapat diukur dengan alat konduktometer atau konduktivimeter
- Satuan daya hantar = ohm^{-1}
- Atau dalam SI = Siemens disingkat S



Elektrolit dan ikatan kimia

1. Senyawa ion

Senyawa ion terdiri atas ion. Contoh NaCl.

Jika dilarutkan maka ion dapat bergerak bebas dan larutan dapat menghantarkan listrik

Semua senyawa ion yang larut dalam air merupakan elektrolit kuat

Kristal senyawa ion tdk menghantarkan listrik, tapi jika dilelehkan bisa menghantarkan listrik

Elektrolit dan ikatan kimia

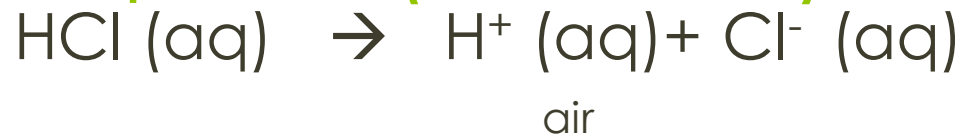
2. Senyawa kovalen polar

Air merupakan pelarut polar

Jika zat terlarut yang bersifat polar dilarutkan dengan air maka terdapat gaya tarik-menarik yang cukup kuat sehingga dapat memutuskan salah satu ikatan membentuk ion → hidrolisis

Contoh : berbagai jenis asam dan basa

Contoh senyawa kovalen polar (hidrolisis)



Perhitungan yang terkait dengan konsentrasi larutan

1. MOLARITAS (M)

menunjukkan jumlah mol zat terlarut dalam setiap liter larutan.

$$M = n / v$$

M = molaritas (mol/l)

n = mol

v = volum larutan (L)

Contoh:

1. Sebanyak 30 g urea ($M_r = 60 \text{ g/mol}$) dilarutkan ke dalam 100 ml air. Hitunglah molaritas larutan.

● Jawab:

$$n = 30 / 60 = 0,5 \text{ mol}$$

$$v = 100 \text{ ml} = 0,1 \text{ L}$$

$$M = n / v = 0,5 / 0,1 = 5 \text{ M}$$

2. Berapa gram NaOH yang harus dilarutkan dalam 500 ml air untuk menghasilkan larutan 0,15 M?

Jawab:

Cari mol terlebih dahulu dengan memasukkan data dalam rumus molaritas:

$$n \text{ NaOH} = M \times V = 0,15 \text{ mol/L} \times 0,5 \text{ L} = 0,075 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} m \text{ NaOH} &= n \times Mr \text{ NaOH} = 0,075 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} \\ &= 3 \text{ g} \end{aligned}$$

Perhitungan yang terkait dengan konsentrasi larutan

2. MOLALITAS (m)

Molalitas disimbolkan dengan huruf m , yaitu suatu besaran yang menyatakan banyaknya mol zat terlarut dalam 1000 gram (1 kg) pelarut. Satuan molalitas adalah molal, yang dirumuskan oleh persamaan berikut:

$$\text{Molalitas } (m) = \frac{\text{Jumlah mol zat terlarut}}{\text{Jumlah kilogram pelarut}} \quad \text{atau} \quad m = \frac{\text{massa}}{M_r} \times \frac{1.000}{p}$$

Keterangan:

m = molalitas (mol/kg)

M_r = massa molar zat terlarut (g/mol)

massa = massa zat terlarut (g)

p = massa zat pelarut (g)

Contoh

1. Tentukan molalitas larutan yang dibuat dengan melarutkan 3,45 gram urea ($M_r=46$) dalam 250 gram air?

● Jawab:

Diketahui:

Massa zat terlarut = 3,45 gram

M_r urea = 46

Massa pelarut = 250 gram

Ditanyakan molalitas urea (m)

Jawab:

$$m = (3,45/46)(1000/p)$$

$$m = 0,3 \text{ molal}$$

jadi, molalitas larutan urea adalah 0,3 molal.

dengan konsentrasi larutan

3. NORMALITAS (N) DAN BERAT EKUIVALEN (BE)

adalah banyaknya gram atau berat ekivalen (BE) zat yang terlarut dalam 1000 mL larutan.

Rumus normalitas:

$$N = \frac{\text{massa}}{\text{BE} \times \text{volum}}$$

dimana: massa (g); BE (g/mol); volum (L)

- Berat ekivalen (BE) dapat ditentukan berdasarkan jenis reaksi, sebagai berikut :

$$\text{BE} = \frac{\text{Masa molekul relatif (Mr)}}{\text{Banyaknya atom H yang dilepas atau diterima}}$$

- o Dalam *reaksi netralisasi*, setiap senyawa akan melepaskan atau menerima atom hidrogen. Jadi berat ekuivalen (BE) berdasarkan reaksi netralisasi (asam basa) dapat ditentukan sebagai berikut :

$$BE = \frac{\text{Masa molekul relatif (Mr)}}{\text{Banyaknya atom H yang dilepas atau diterima}}$$

- o Berat ekuivalen suatu senyawa dalam *reaksi pengendapan* dan *pengomplekan* ditentukan oleh valensi dari senyawa tersebut.

$$BE = \frac{\text{Masa molekul relatif (Mr)}}{\text{Valensi senyawa tsb.}}$$

Lanjutan...

- Berat ekuivalen (BE) dalam reaksi oksidasi reduksi didasarkan pada banyaknya elektron yang dilepaskan atau

$$BE = \frac{\text{Masa molekul relatif (Mr)}}{\text{Banyaknya elektron yang dilepas atau diikat}}$$

Contoh perhitungan berat ekuivalen:

- Reaksi asam basa :
BE HCl = Mr HCl
BE H₂SO₄ = 1/2 Mr H₂SO₄
BE NaOH = Mr NaOH
- Reaksi pengendapan :
BE AgNO₃ = Mr AgNO₃
BE NaCl = Mr NaCl
- Reaksi oksidasi (dalam suasana asam) :
BE KMnO₄ = 1/5 Mr KMnO₄
BE K₂Cr₂O₇ = 1/6 Mr K₂Cr₂O₇

Contoh perhitungan normalitas

1. Berapa Normalitas (N) H_2SO_4 pekat dengan BJ= 1,19 dan konsentrasinya 98% (Mr=98).

Jawab :



$$N \text{ H}_2\text{SO}_4 = 10 \times 1,19 \times 98 = 23,8 \text{ N}$$

$$\underline{\quad \quad \quad \frac{1}{2} \times 98 \quad \quad \quad}$$

CARA MEMBUAT LARUTAN

1. Tentukan konsentrasi dan volum yang ingin dibuat
2. Hitung mol larutan yg ingin dibuat
3. Cari massa solut
4. Timbang solut
5. Tuang dalam beaker glass dan tambahkan akuades secukupnya untuk melarutkan solut
6. Pindah ke dalam labu takar yang sesuai dengan volum yg kita inginkan
7. Tambahkan akuades hingga tanda batas pada labu takar, dikocok sampai homogen

Koloid

- Sistem koloid adalah bentuk campuran yang keadaannya terletak antara larutan dan suspensi (suspensi = campuran kasar).
- Sistem koloid terdiri dari fase terdispersi (bersifat diskontinu/terputus-putus) dengan ukuran tertentu dalam medium pendispersi (bersifat kontinu). Zat yang didispersikan disebut fase terdispersi, sedangkan medium yang digunakan untuk mendispersikan disebut medium pendispersi.

Larutan (dispersi molekul)	Koloid (dispersi koloid)	Suspensi (dispersi kasar)
Contoh : larutan gula dalam air	Contoh : campuran susu dengan air	Contoh : campuran tepung terigu dengan air
<ul style="list-style-type: none"> • Homogen, tak dapat dibedakan walaupun menggunakan mikroskop ultra • Semua partikel berdimensi (panjang, lebar atau tebal) kurang dari 2 nm • Satu fase • Stabil • Tidak dapat disaring 	<ul style="list-style-type: none"> • Secara makroskopik sifat homogeny tetapi heterogen jika diamati dengan mikroskop ultra • Partikel berdimensi antara 1 nm sampai 100 nm • Dua fase • Pada umumnya stabil • Tidak dapat disaring kecuali dengan 	<ul style="list-style-type: none"> • Heterogen • Salah satu atau semua dimensi partikelnya lebih besar dari 100 nm • Dua fase • Tidak stabil • Dapat disaring
	penyaring ultra	

Fase terdispersi	Fase pendispersi	Nama	Contoh
Padat	Gas	Aerosol padat	Asap (<i>smoke</i>), debu di udara
Padat	Cair	Sol	Sol emas, sol belerang, tinta, cat, sol kanji, agar-agar, gelatin.
Padat	Padat	Sol padat	intan hitam
Cair	Gas	Aerosol	Kabut (<i>fog</i>), awan, <i>hairspray</i>
Cair	Cair	Emulsi	Susu, santan, <i>haircream</i> , es krim
Cair	Padat	Emulsi padat	mutiara, opal, keju, mentega
Gas	Cair	Buih	Buih sabun, krim kocok, alat pemadam kebakaran
Gas	Padat	Buih padat	Karet busa, batu apung

Sifat koloid

- **Efek Tyndall**

Efek Tyndall adalah penghamburan cahaya oleh larutan koloid, peristiwa di mana jalannya sinar dalam koloid dapat terlihat karena partikel koloid dapat menghamburkan sinar ke segala arah.

● Gerak Brown

- Gerak Brown adalah gerak zig-zag partikel koloid. Gerak Brown terjadi sebagai akibat tumbukan yang tidak seimbang dari molekul medium terhadap partikel koloid. → energi kinetik
- Gerak Brown merupakan salah satu yang menstabilkan koloid. Oleh karena bergerak terus menerus maka partikel koloid dapat mengimbangi gaya gravitasi sehingga tidak mengalami sedimentasi.

- **Elektroforesis** : pergerakan partikel koloid karena medan listrik. Elektroforesis dapat digunakan untuk menentukan jenis muatan koloid.
- Apabila ke dalam sistem koloid diberikan dua batang elektrode kemudian diberi arus searah, maka koloid bermuatan negatif akan bergerak ke anode (elektrode positif) sedangkan koloid bermuatan positif bergerak ke katode (elektrode negatif).

○ **Adsorpsi**

- Adsorpsi adalah penyerapan ion atau muatan listrik dan molekul netral pada permukaan partikel koloid. Jika penyerapannya sampai ke dalam permukaan (pori).
- Contoh : sol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dalam air mengadsorpsi ion positif sehingga bermuatan positif, sedangkan sol As_2S_3 mengadsorpsi ion negatif sehingga bermuatan negatif.

- Sifat adsorpsi dari koloid digunakan dalam berbagai proses seperti :
- Pemutihan gula tebu : zat warna dalam gula diadsorpsi dengan melarutkan gula dalam air kemudian dialirkan melalui tanah diatom dan arang tulang.
- Pembuatan obat norit : norit yang masuk ke dalam usus membentuk koloid dan dapat mengadsorpsi gas atau zat racun.
- Penjernihan air : alumunium sulfat dalam air akan terhidrolisis membentuk koloid $\text{Al}(\text{OH})_3$ yang dapat mengadsorpsi zat warna atau zat pencemar dalam air.
- Penghilangan bau badan : pada *roll-on* digunakan koloid Al-stearat.

- **Koagulasi** adalah penggumpalan partikel koloid.

Contoh koagulasi dalam kehidupan sehari-hari :

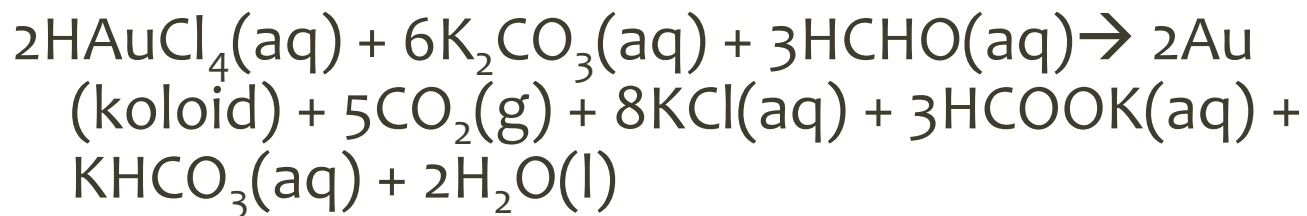
- Karet dalam lateks digumpalkan dengan menambahkan asam format.
- Perebusan telur : telur mentah merupakan sistem koloid, dan jika direbus akan terjadi koagulasi sehingga telur menggumpal.
- Pembuatan yogurt : susu (emulsi) difermentasi sehingga asam laktat yang menggumpal dan berasa asam.

Pembuatan koloid

Cara kondensasi : partikel larutan sejati (molekul atau ion) bergabung menjadi partikel koloid.

- **Reaksi redoks** : reaksi yang disertai perubahan bilangan oksidasi

Contoh : pembuatan sol emas dari reaksi antara larutan HAuCl_4 dengan larutan K_2CO_3 dan HCHO :



- **Hidrolisis** : reaksi suatu zat dengan air

Contoh : pembuatan sol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dari hidrolisis FeCl_3 , jika ditambahkan air mendidih ke dalamnya :



- **Dekomposisi rangkap**

Contoh : sol AgCl dapat dibuat dengan mencampurkan larutan perak nitrat encer dengan larutan HCl :



- **Penggantian pelarut**

Contoh : larutan jenuh kalsium asetat ditambah dengan alkohol membentuk koloid berupa gel

Cara dispersi : partikel kasar dipecah menjadi partikel koloid.

- **Cara mekanik** : butir kasar digerus dengan lumping atau penggiling koloid sampai diperoleh tingkat kehalusan tertentu, kemudian diaduk dengan medium dispersi.

Contoh : sol belerang dibuat dengan menggerus serbuk belerang bersama-sama dengan suatu zat inert (seperti gula), kemudian mencampur serbuk halus itu dengan air.

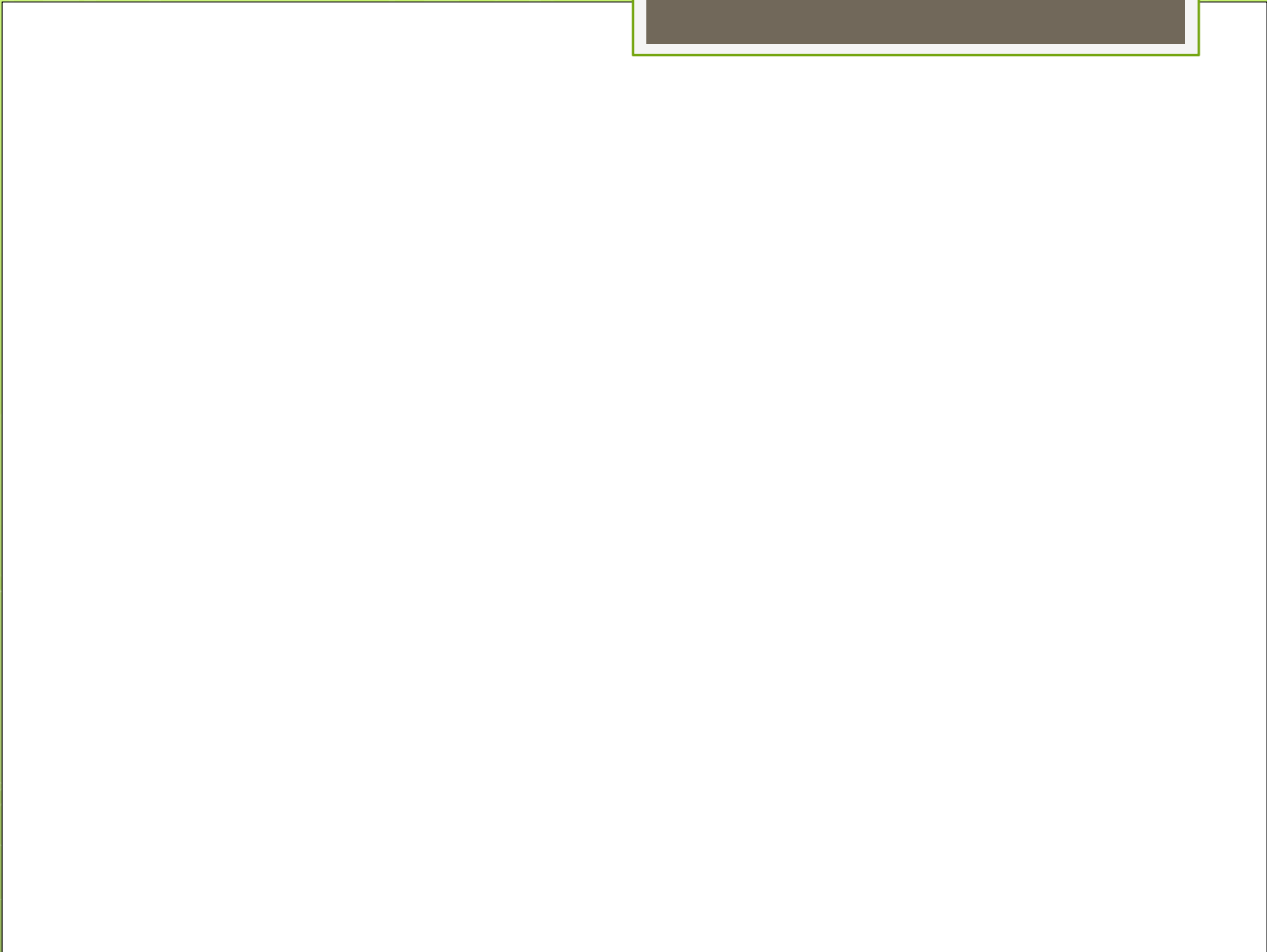
- **Cara peptisasi** : pembuatan koloid dari butir-butir kasar atau dari endapan dengan bantuan suatu zat pemeptisasi (pemecah).

Contoh : agar-agar dipeptisasi oleh air, nitroselulosa oleh aseton, karet oleh bensin.

- **Cara busur Bredig** (gabungan dispersi dan kondensasi): logam yang akan dijadikan koloid (sol logam) digunakan sebagai elektrode yang dicelupkan pada medium dispersi, kemudian diberi loncatan listrik di antara kedua ujungnya. Mula-mula atom logam akan terlempar ke dalam air, lalu atom tersebut mengalami kondensasi sehingga membentuk partikel koloid.

SEKIAN

Try your best



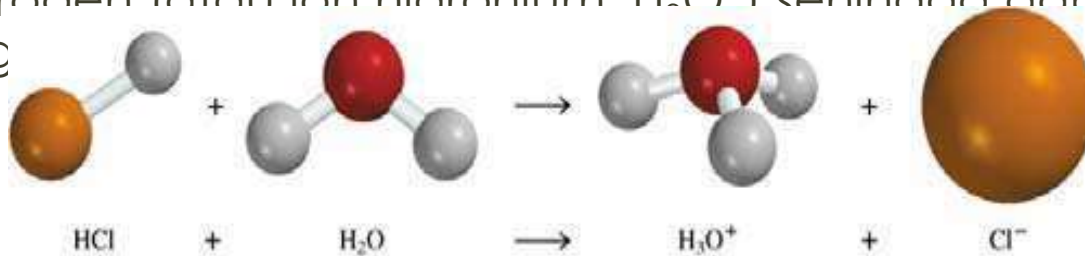
ASAM DAN BASA

Definisi-c



- Menurut Arrhenius pada tahun 1903, Asam adalah zat yang dalam air dapat menghasilkan ion hidrogen (atau ion hidronium H_3O^+) sehingga dapat mening

contoh:

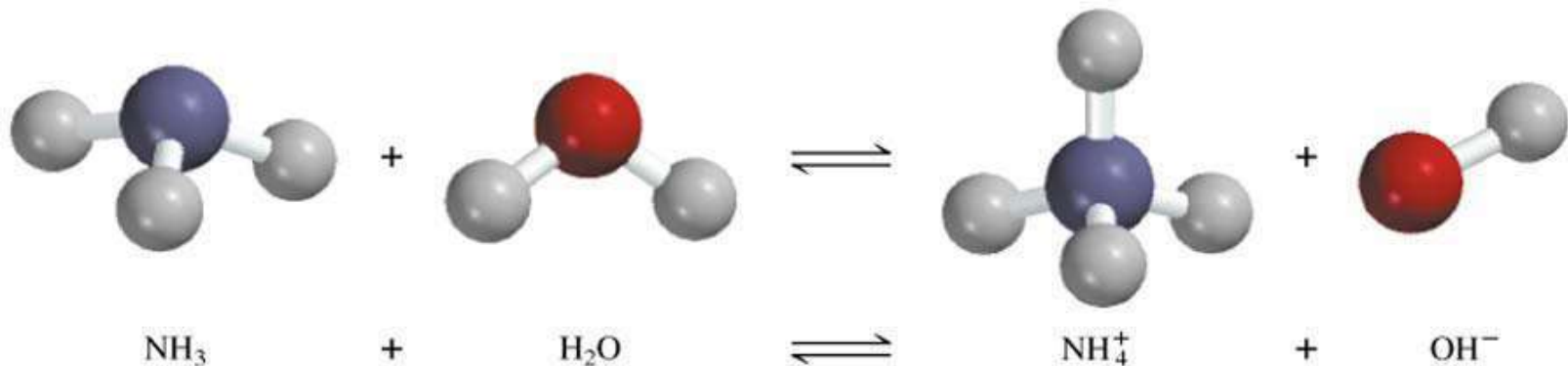


n Terkait

ASAM DAN BASA

- Basa

Basa adalah zat yang dalam air dapat menghasilkan ion hidroksida sehingga dapat meningkatkan konsentrasi ion hidroksida



Isi dengan Judul Halaman Terkait

- Reaksi keseluruhannya :



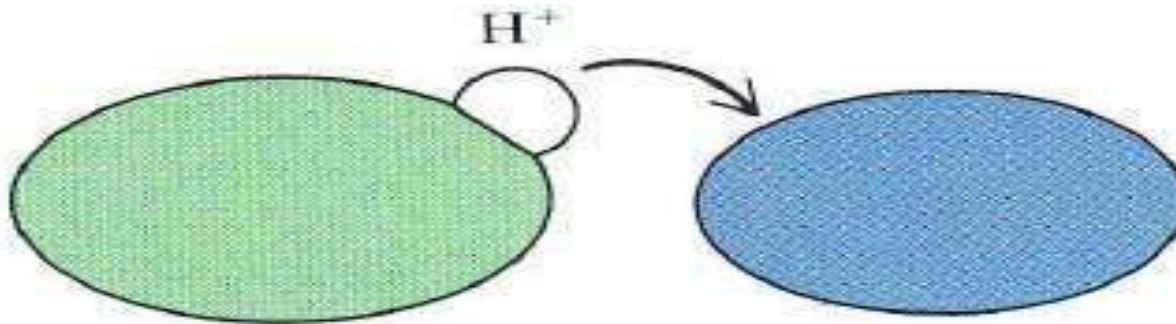
- Secara umum :



- Konsep asam basa Arrhenius terbatas pada larutan air, sehingga tidak dapat diterapkan pada larutan non-air, fasa gas dan fasa padatan dimana tidak ada H^+ dan OH^- .

Definisi asam basa menurut Bronsted-Lowry (1923):

- Asam adalah suatu senyawa yang dapat memberikan proton (H^+)
- Basa adalah suatu senyawa yang dapat berperan sebagai penerima proton (H^+)



Isi dengan Judul Halaman Terkait

ASAM DAN BASA

Definisi asam-basa menurut Lux-Flood

Sistem asam-basa Lux-Flood merupakan sistem asam-basa dalam larutan non protik yang tidak dapat menggunakan definisi Bronsted-Lowry.

Contohnya, pada temperatur leleh suatu senyawa anorganik yang cukup tinggi reaksinya sebagai berikut:

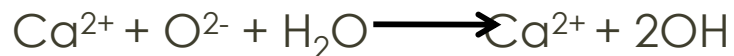


Isi dengan Judul Halaman Terkait

ASAM DAN BASA

- Basa (CaO) adalah pemberi oksida
- Asam (SiO₂) adalah penerima oksida
- Sistem Lux-Flood terbatas pada sistem lelehan oksida, namun merupakan aspek anhidrida asam-basa dari kimia asam-basa yang sering diabaikan.

- Basa Lux-flood adalah suatu anhidrida basa.



- Sedangkan asam Lux-Flood adalah suatu anhidrida asam.



Isi dengan Judul Halaman Terkait

ASAM DAN BASA

Definisi asam-basa menurut sistem Pelarut (solvent)

- Asam adalah suatu kation yang berasal dari reaksi auto disosiasi pelarut yang dapat meningkatkan konsentrasi kation dalam pelarut.
- Basa adalah suatu anion yang berasal dari reaksi auto disosiasi pelarut yang dapat meningkatkan konsentrasi anion pelarut.

ASAM DAN BASA \rightleftharpoons

- Secara umum, reaksi dapat dituliskan :

$$\text{asam} + \text{basa} \xrightleftharpoons{\text{Solvent}}$$

- Contoh : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^- \rightleftharpoons 2\text{BrF}_3$

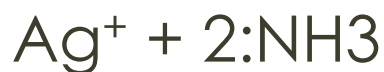
- Konsep asam basa sistem pelarut adalah kebalikan dari reaksi auto disosiasi.

ASAM DAN BASA

Definisi asam-basa menurut Lewis

- Asam adalah senyawa kimia yang bertindak sebagai penerima pasangan elektron.
- Basa adalah senyawa kimia yang bertindak sebagai pemberi pasangan elektron.

Contoh:



asam basa



Isi dengan Judul Halaman Terkait

ASAM DAN BASA

Definisi asam-basa menurut Usanovich

- Asam adalah senyawa kimia yang bereaksi dengan basa, membentuk kation atau menerima elektron.
- Basa adalah senyawa kimia yang bereaksi dengan asam, membentuk anion atau elektron.

- Contoh:

Asam :	$\text{Cl}_2 + e^-$	$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$	Cl^-
Basa :	Fe^{2+}	$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$	$\text{Fe}^{3+} + e^-$

Isi dengan Judul Halaman Terkait

KEKUATAN ASAM DAN BASA

Derajat keasaman (pH)

- Adalah Konsentrasi ion H^+ dalam larutan
Rumus pH ditulis sebagai berikut :

$$pH = -\log [H^+]$$

- Untuk air murni pada temperatur $25\text{ }^\circ\text{C}$:
 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\text{ mol/L}$
 $pH\text{ air murni} = -\log 10^{-7} = 7$

KEKUATAN ASAM DAN BASA

Terdapat 3 kategori :

- Jika $\text{pH} = 7$, maka larutan bersifat netral
- Jika $\text{pH} < 7$, maka larutan bersifat asam
- Jika $\text{pH} > 7$, maka larutan bersifat basa
- Pada temperatur kamar :

$$\text{pKw} = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Isi dengan Judul Halaman Terkait

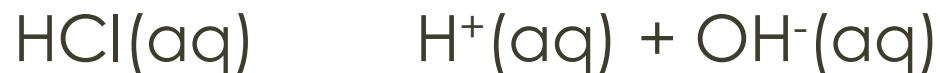
ASAM KUAT

- zat terlarut dalam larutan ini mengion seluruhnya ($\alpha = 1$).
- Untuk menyatakan derajat keasamannya, ditentukan langsung dari konsentrasi asamnya dengan melihat valensinya.

Contoh:

Hitung pH larutan dari 100 ml larutan 0,01 M HCl!

Jawab : \rightarrow



$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 0,01 = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-2} = 2$$

ASAM LEMAH

- zat terlarut dalam larutan ini tidak mengion seluruhnya, $\alpha \neq 1$, ($0 < \alpha < 1$).
- Penentuan besarnya derajat keasaman tidak dapat ditentukan langsung dari konsentrasi asam lemahnya (seperti halnya asam kuat).

- Perhitungan derajat keasaman dilakukan dengan menghitung konsentrasi $[H^+]$ terlebih dahulu dengan rumus :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

K_a = konstanta asam,

C_a = konsentrasi asam

ASAM LEMAH

Contoh :

Hitunglah pH dari 0,025 mol CH_3COOH dalam 250 mL larutannya, jika $K_a = 10^{-5}$!

Jawab : _____

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,025 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 10^{-1} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] \approx K_a \cdot C_a$$

$$= 10^{-1} \cdot 10^{-5}$$

$$= 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$$

Isi dengan Judul Halaman Terkait

BASA KUJAT

- Zat terlarut dalam larutan ini mengion seluruhnya ($\alpha = 1$).
- Pada penentuan derajat keasaman dari larutan basa terlebih dulu dihitung nilai pOH dari konsentrasi basanya.

Contoh:

Hitung pH dari 100 mL larutan KOH 0,1 M!



Jawab :



$$[\text{OH}^{\text{-}}] = [\text{KOH}] = 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 10^{-1} = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

- zat terlarut dalam larutan ini tidak mengion seluruhnya, $\alpha \neq 1$, ($0 < \alpha < 1$).
- Penentuan besarnya konsentrasi OH^- tidak dapat ditentukan langsung dari konsentrasi basa lemahnya (seperti halnya basa kuat), akan tetapi harus dihitung dengan menggunakan rumus :

$$[\text{OH}^-] = C_b \cdot K_b$$



LARUTAN BUFFER

- Adalah larutan yang dapat mempertahankan pH terhadap pengenceran maupun penambahan sedikit asam maupun basa.

LARUTAN BUFFER TERDIRI DARI :

- Larutan yang berasal dari campuran asam lemah dengan garamnya dari basa kuat

Misalnya:

CH_3COOH dengan CH_3COONa

H_3PO_4 dengan Na_3PO_4

Rumus :

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{\text{mmol asam}}{\text{mmol garam}}$$

- Larutan yang berasal dari campuran basa lemah dengan garamnya dari asam kuat misalnya:

NH₄⁺

Rumus : $[OH^-] = K_b \frac{\text{mmol basa}}{\text{mmol garam}}$

HIDROLISIS

- Jika suatu garam dilarutkan dalam air, ada dua kemungkinan yang dapat terjadi:
 1. Garam akan bereaksi dengan pelarut air (mengalami hidrolisis) membentuk ion H^+ atau OH^- . Akibatnya larutan akan bersifat asam atau basa. Yang dapat mengalami hidrolisis adalah garam yang mengandung ion elektrolit lemah.

HIDROLISIS

2. Garam tidak bereaksi dengan pelarut air (tidak terhidrolisis) sehingga larutan tetap bersifat netral. Yang tidak terhidrolisis adalah garam yang tidak mengandung ion elektrolit lemah

HIDROLISIS

- Berdasarkan asam dan basa penyusunnya, garam dapat dibagi menjadi 4 kelompok, yaitu:

1. Garam asam kuat + basa kuat

Contoh: NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

2. Garam asam lemah + basa kuat

Contoh: K_2CO_3 , Na_3PO_4



3. Garam asam kuat + basa lemah

Contoh: AgNO_3 , CuSO_4

4. Garam asam lemah + basa lemah

Contoh: Al_2S_3

1. GARAM DARI ASAM KUAT DENGAN BASA KUAT

- Kation dan anion yang dilepaskan oleh garam ini tidak mengalami hidrolisis, sehingga tidak mengubah jumlah ion H^+ dan OH^- dalam air. Jadi larutan bersifat netral dimana $pH \text{ larutan} = 7$

2. GARAM DARI ASAM LEMAH DENGAN BASA KUAT

- Dalam air garam ini akan terhidrolisis sebagian (anion terhidrolisis, kation tidak).
- Jumlah ion OH^- dalam air akan bertambah, sehingga, larutan bersifat basa, $\text{pH} > 7$

Dimana :

K_a = Konstanta asam

K_w = Konstanta air = 10^{-14}

M = Molaritas garam

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} M_{\text{garam}}}$$

- Dalam air, garam ini akan terhidrolisis sebagian (kation yang terhidrolisis, anion tidak).
- Jumlah ion H^+ dalam air akan bertambah, sehingga larutan bersifat asam, $pH < 7$

Dimana :

K_b = Konstanta Basa

K_w = Konstanta air

M = Molaritas garam

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} M_{garam}}$$

4. GARAM DARI ASAM LEMAH DENGAN BASA LEMAH

Dalam air, garam ini terhidrolisis sempurna sehingga baik kation maupun anion akan bereaksi dengan pelarut air menghasilkan ion H^+ dan OH^- . pH larutan tergantung pada K_a asam lemah dan K_b basa lemah, tidak bergantung pada konsentrasi garam.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$$

Dimana :

K_a = Konstanta asam

K_b = Konstanta basa

K_w = Konstanta air

TERIMA KASIH

Isi dengan Judul Halaman Terkait





KESETIMBANGAN LARUTAN

Kelarutan (s)

- Kelarutan (solubility) adalah jumlah maksimum suatu zat yang dapat larut dalam suatu pelarut.
- Satuan kelarutan umumnya dinyatakan dalam gramL^{-1} atau molL^{-1} (M)

Contoh:

- Kelarutan AgCl dalam air adalah $1,3 \times 10^{-2}\text{M}$.
- Kelarutan AgCl dalam larutan NaCl $0,1$ M adalah $1,7 \times 10^{-10}$ M.
- Kelarutan $\text{Ca(OH)}_2 = 20$ mg/100 ml, maka dalam 100 ml larutan maksimal terdapat 20 mg (Ca(OH)_2)

Besarnya kelarutan suatu zat dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu :

JENIS PELARUT

- Senyawa polar (mempunyai kutub muatan) akan mudah larut dalam senyawa polar. Misalnya gula, NaCl, alkohol, dan semua asam merupakan senyawa polar.
- Senyawa non polar akan mudah larut dalam senyawa non polar, misalnya lemak mudah larut dalam minyak. Senyawa non polar umumnya tidak larut dalam senyawa polar, misalnya NaCl tidak larut dalam minyak tanah.

SUHU

- Kelarutan zat padat dalam air semakin tinggi bila suhunya dinaikkan. Adanya panas (kalor) mengakibatkan semakin renggangnya jarak antara molekul zat padat tersebut. Merenggangnya jarak antara molekul zat padat menjadikan kekuatan gaya antar molekul tersebut menjadi lemah sehingga mudah terlepas oleh gaya tarik molekul-molekul air

Hasil Kali Kelarutan (K_{sp})

Hasil kali kelarutan (K_{sp}) dinyatakan sebagai hasil kali ion-ion (satuan Molar) dalam larutan jenuhnya, dengan masing-masing konsentrasi berpangkatkan bilangan koefisiennya.

Contoh



Secara umum :



Catatan : [J = Molar (M)

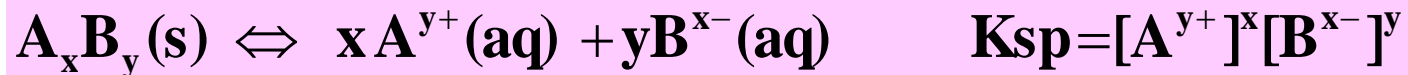
Soal Tuliskan rumusan Ksp dari zat-zat berikut :

- a) AgCrO_4 b) Hg Br c) BaCO_3

Hubungan Antara Kelarutan dan K_{sp}

Pada larutan jenuh senyawa ion A_xB_y , konsentrasi zat di dalam larutan sama dengan harga kelarutannya dalam satuan mol L^{-1} .

Senyawa yang terlarut akan mengalami ionisasi dalam system kesetimbangan.



Jika kelarutan $\text{PbCl}_2 = s \text{ M}$, maka di dalam larutan terdapat $s \text{ M Pb}^{2+}$ dan $2s \text{ M Cl}^-$, seperti proses berikut :



$$\begin{aligned} \text{Maka : } K_{sp} \text{ PbCl}_2 &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 \\ &= (s)(2s)^2 = 4s^3 \end{aligned}$$

$$\text{Sehingga : } s = \blacksquare$$



$$\begin{aligned} K_{sp} \text{ AgBr} &= [\text{Ag}^+]([\text{Br}^-]) \\ &= (s)(s) = s^2 \end{aligned}$$

$$\text{Maka : } s = \blacksquare$$

Secara umum :



Kelarutan

s M

x.s

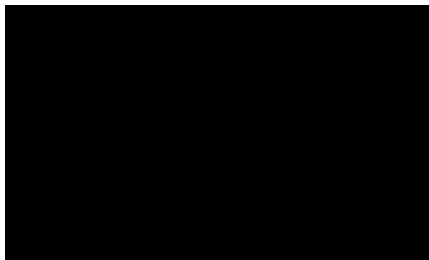
y.s

$$\text{Maka : } K_{sp} \cdot A_x B_y = [A^{+y}]^x [B^{-x}]^y$$

$$= (x \cdot s)^x (y \cdot s)^y$$

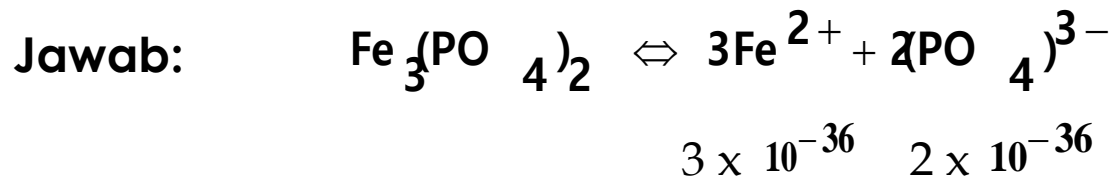
$$= x^x \cdot y^y \cdot s^{(x+y)}$$

S =



x dan y adalah koefisien dari ion-ion.

Tentukan KSP garam $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ jika diketahui kelarutan garam tersebut 10^{-36}



dengan menggunakan rumus $\text{Ksp } \text{A}_x\text{B}_y(\text{s}) = x^x \times y^y (\text{s})^{x+y}$

$$\begin{aligned}\text{Ksp } \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 &= 3^3 \times 2^2 (1 \times 10^{-36})^{3+2} \\ &= 1081 \times 10^{-180} \\ &= 108 \times 10^{-180}\end{aligned}$$

Percampuran Dua Larutan

Walaupun AgCl merupakan zat yang sukar larut (mudah membentuk endapan), campuran Ag^+ (dari AgNO_3) dan Cl^- (dari HCl) tidak selalu menghasilkan endapan putih AgCl

Hasil yang mungkin terjadi dari percampuran tersebut adalah :

belum mengendap ; bila $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] < K_{sp}.\text{AgCl}$
tepat jenuh ; bila $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = K_{sp}.\text{AgCl}$
telah mengendap ; bila $[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] > K_{sp}.\text{AgCl}$.

Secara umum :

Campuran A^{+y} dengan $B^{-x} \rightarrow A_x B_y$ akan :

membentuk endapan jika $[A^{+y}]^x [B^{-x}]^y > K_{sp}$ -nya

tepat jenuh jika $[A^{+y}]^x [B^{-x}]^y = K_{sp}$ -nya

belum membentuk endapan jika $[A^{+y}]^x [B^{-x}]^y < K_{sp}$ -nya

SOAL

Periksalah apakah campuran 100 ml 4×10^{-3} M

$Pb(NO_3)_2$ dan 400 ml $2,5 \times 10^{-3}$ M HCl telah membentuk endapan $PbCl_2$ ($K_{sp} = 2 \times 10^{-10}$).

Perubahan Kelarutan Akibat Ion Senama

Pengaruh Ion Senama

Kelarutan garam dalam larutan yang telah mengandung elektrolit lain dengan ion yang sama dengan salah satu ion garam tersebut, akan lebih kecil dari kelarutan garam dalam air murni.

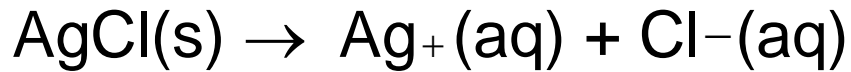
Yang tidak berubah adalah K_{sp} garam tersebut.

Maka pengaruh adanya ion sejenis adalah :

memperkecil kelarutan zat yang sukar larut, dan makin besar konsentrasi ion sejenis, makin kecil kelarutannya.

Contoh:

AgCl dilarutkan dalam larutan NaCl 0,1 M.
Dalam larutan ini, terjadi reaksi ionisasi NaCl dan AgCl.



Kesetimbangan kelarutan yang digambarkan dalam persamaan ionisasi yang terakhir, bergeser ke kiri akibat kehadiran ion Cl^- yang dihasilkan dari ionisasi sempurna garam NaCl. Hal ini menyebabkan kelarutan AgCl lebih kecil dari kelarutannya dalam air murni.

Pengaruh Pembentukan Kompleks

Garam yang sulit larut dalam air, dapat dilarutkan dengan membentuk kompleks garam tersebut.

Misalnya,

AgBr yang sulit larut dalam air, dapat dilarutkan dengan penambahan NH_3 , sehingga terbentuk Br yang mudah mengion dalam air.

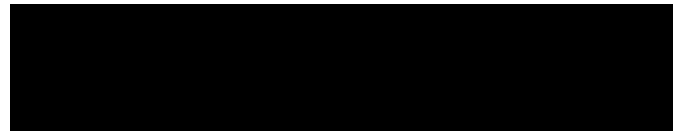


Penggunaan Konsep Kesetimbangan Larutan

Mengurangi kadar logam berat dalam sungai (karena limbah industri) agar air sungai tersebut tidak mencemari lingkungan dengan jalan mengendapkan logam tersebut sebagai basa atau garamnya yang sukar larut.

Meramal terjadi tidaknya endapan suatu zat jika dua larutan yang mengandung ion-ion dari senyawa sukar larut dicampurkan.

Untuk meramalkan terjadi tidaknya endapan A_xB_y . Jika larutan yang mengandung A_y^+ dan B_x^- dicampurkan digunakan konsep hasil kali ion (Q_{sp}) berikut ini,



Jika $Q_{sp} > K_{sp}$ maka akan terjadi endapan

Jika $Q_{sp} = K_{sp}$ maka mulai terjadi larutan jenuh

Jika $Q_{sp} < K_{sp}$ maka belum terjadi larutan jenuh maupun endapan

SOAL

Berapa pH minimum penambahan larutan NaOH agar kadar Pb maksimum 3 ppm(mg/l) $K_{sp}.Pb(OH)_2/1 \times 10^{-12}$ (Ar : Pb = 120).

Soal latihan

1. Ke dalam 250 ml air dimasukkan 1 g padatan CaCO_3 ($M_r = 100$). Setelah diaduk, padatan yang tidak dapat larut seberat 0,50 g. Hitunglah kelarutan CaCO_3 dalam satuan mol dan M.
2. Dalam larutan jenuh ferihidroksida terdapat 0,01 M OH^- . Hitung kelarutan zat tersebut (M dan g/100 ml) (A_r . Fe = 56, H = 1, O = 16).
3. Hitung Ksp dari soal no. 1 dan 2
4. Jika kelarutan zat dinyatakan s mol/liter. Tuliskan hubungan antara s dan Ksp dari soal no. 6
5. Berapa gram minimal NaCl ($M_r=58,5$) harus dimasukkan ke dalam 2 liter larutan 4×10^{-3} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ agar terbentuk endapan PbCl_2 ? (K_{sp} . $\text{PbCl}_2 = 4 \times 10^{-12}$)
6. Ke dalam 200 ml larutan yang pHnya 8 dimasukkan 0,001 mg FeCl_2 ($M_r = 127$). Apakah campuran tersebut telah membentuk endapan ? (K_{sp} . $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 4 \times 10^{-14}$).
7. Di dalam larutan manakah AgCl paling kecil kelarutannya ?
a) 0,01 M AgNO_3 b) 0,01 M CaCl_2 c) 0,015 M NaCl



Analisis

Kualitatif

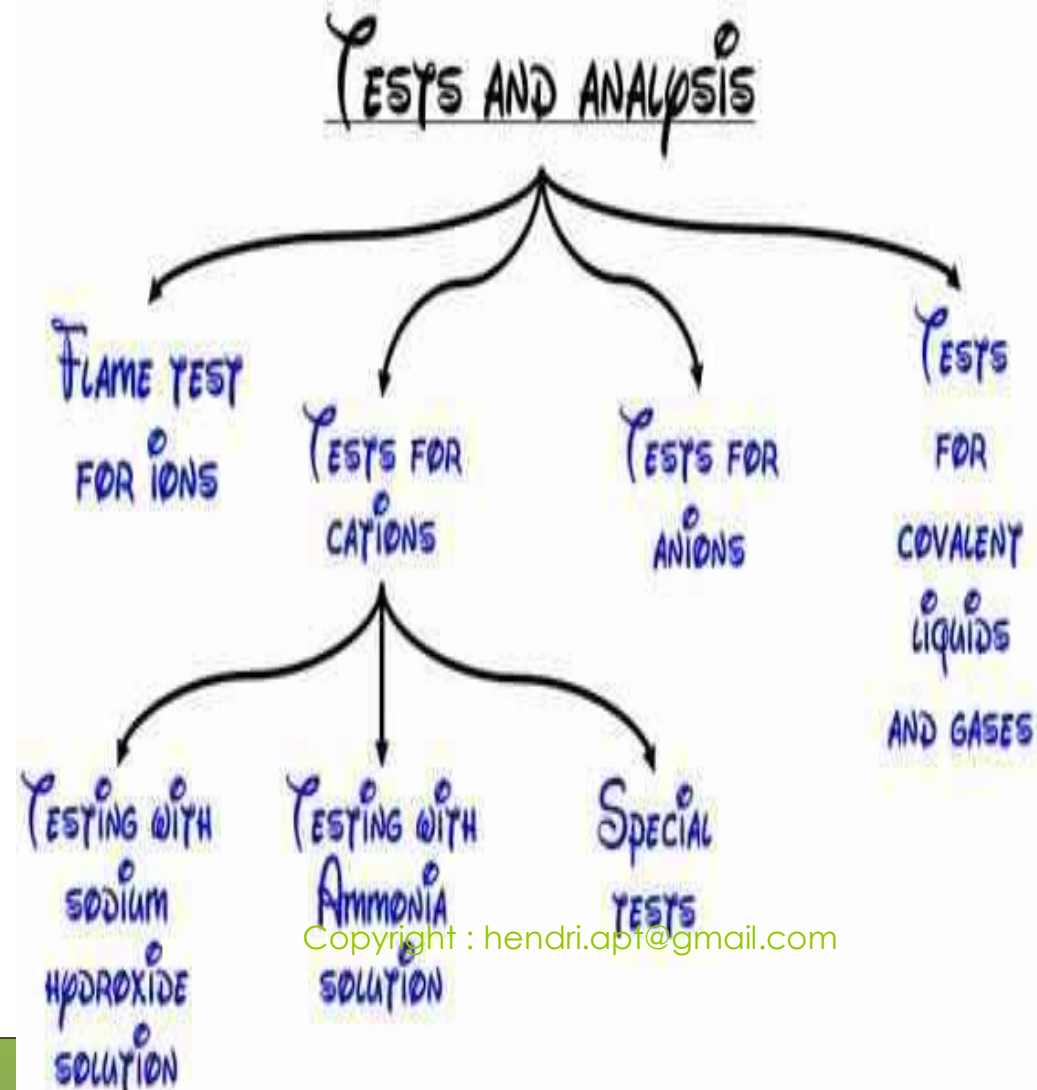
Anorganik

(Analisis anion-
kation)



Pendahuluan

- Senyawa obat maupun bahan pembantu (eksipien) dalam suatu sediaan obat selain terdiri dari bahan organik juga terdapat beberapa bahan anorganik.
- Unsur logam dalam larutannya akan membentuk ion positif (kation), sedangkan unsur non logam akan membentuk ion negatif (anion).
- Untuk identifikasi dapat digunakan pendekatan melalui pengamatan warna, bau, terbentuknya gelembung gas ataupun endapan, reaksi asam-basa, redoks, kompleks.



Perubahan pada pemanasan

- sedikit zat dalam tabung uji dipanaskan perlahan-lahan dan akan terjadi perubahan yang dapat diamati.

Analisis cara kering ... (1)

Pengamatan	Kesimpulan
Pengarangan karena pembakaran dan terbentuk karbondioksida	Zat-zat organik
Hitam tapi tidak disertai pembakaran dan bau	Garam Cu, Mn, Ni
Kuning (panas), putih (dingin)	ZnO dan garam-garam Zn
Kuning coklat (panas), kuning (dingin)	SnO ₂ dan BiO ₃
Kuning (panas / dingin)	PbO dan garam Pb
Coklat (panas / dingin)	CdO dan garam Cd
Merah hitam (apanas), coklat (dingin)	Fe ₂ O ₃
Putih (panas / dingin)	Garam Na, K, Ba, Ca, Mg,

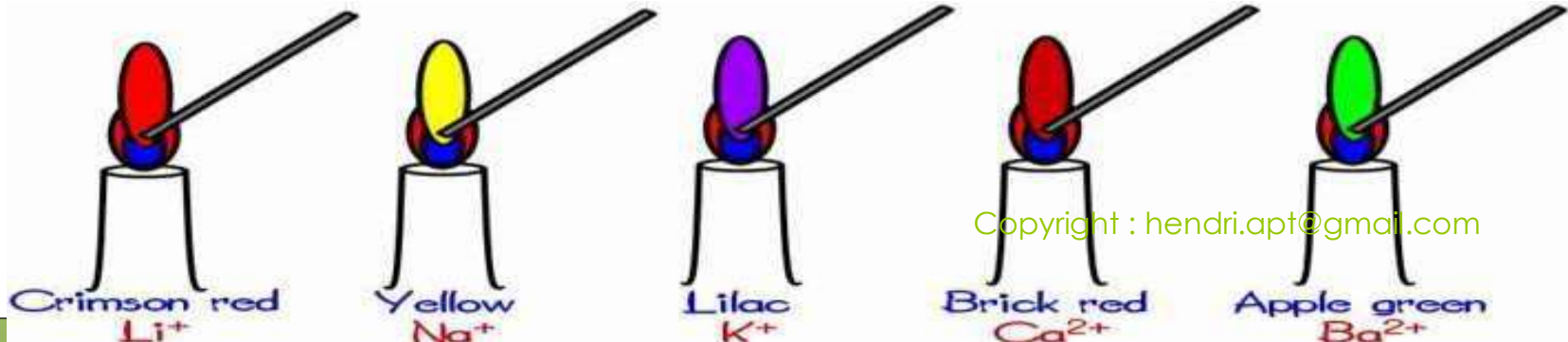
- **Pemeriksaan warna nyala logam**

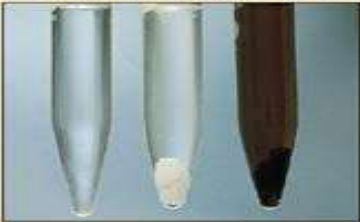
Analisis cara kering ... (2)

- sedikit zat dalam gelas arloji dibasahi HCl pekat, beberapa kristal dipijarkan menggunakan kawat platina (Pt) di atas bunsen

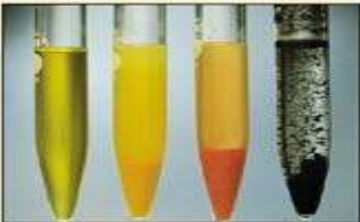
Tabel 3. Warna nyala beberapa logam

Logam	Warna	Logam	Warna
Na	Kuning	Ba	Hijau kekuningan
K	Ungu	Ca	Merah kekuningan
Li	Merah	Sr	Merah tua



SILVER COMPOUNDSAgNO₃ AgCl AgOH

(a) Nitrates are generally soluble, as are chlorides (except AgCl). Hydroxides are generally not soluble.

SULFIDES(NH₄)₂S CdS Sb₂S₃ PbS

(b) Sulfides are generally not soluble (exceptions include salts with NH₄⁺ and Na⁺).

HYDROXIDESNaOH Ca(OH)₂ Fe(OH)₃ Ni(OH)₂

(c) Hydroxides are generally not soluble except when the cation is a Group 1A metal.

- Hasil reaksi dapat diketahui dengan mengamati adanya perubahan yang terjadi, yang pada umumnya berupa terbentuknya endapan, timbulnya gas, dan perubahan warna.

Tabel 2. Warna beberapa ion dalam pelarut air

Jenis ion	Warna	Jenis ion	Warna
Cu ²⁺	Biru	Mn ²⁺	Merah muda
Cr ³⁺	Hijau	Ni ²⁺	Hiaju
Fe ²⁺	Hijau	CrO ₄ ²⁻	Kuning
Fe ³⁺	Kuning kecoklatan	MnO ₄ ⁻	Ungu

Larutan sampel terlihat berwarna kuning, penambahan asam menyebabkan warnanya berubah menjadi jingga. Uji nyala menunjukkan warna ungu. Tentukan kation dan anion yang mungkin ada. Tuliskan persamaan reaksinya.

Copyright : hani.oud@gmail.com



Banyak reaksi-reaksi yang menghasilkan endapan berperan penting dalam analisa kualitatif. Endapan tersebut dapat berbentuk kristal atau koloid dan dengan warna yang berbeda-beda. Pemisahan endapan dapat dilakukan dengan penyaringan atau pun sentrifus. Endapan tersebut terbentuk jika larutan menjadi terlalu jenuh dengan zat yang bersangkutan.

Ksp adalah tetapan kesetimbangan untuk kelarutan suatu senyawa ionik yang sukar larut.



$$K_{sp} = [M^+]^m [A^-]^n$$

Suatu larutan jenuh perak klorida mengandung 0,0015 g zat terlarut dalam 1 liter. Hitung Ksp, bila diketahui Mr AgCl

= 143,3 !



Prediksi terbentuknya endapan: Q_{sp} vs K_{sp} (2)

Harga K_{sp} , dapat dibandingkan dengan harga hasil kali konsentrasi ion-ionnya, Q_{sp} untuk mengetahui apakah larutan sudah membentuk endapan atau belum.

$Q_{sp} = K_{sp}$: pada saat larutan jenuh, tidak ada lagi solut yang akan terlarut.

$Q_{sp} > K_{sp}$: endapan akan terbentuk.

$Q_{sp} < K_{sp}$: Larutan belum jenuh, tidak ada endapan yang terbentuk.

Berdasarkan nilai K_{sp} ini maka kation-kation dapat dipisahkan menjadi beberapa kelompok kecil yang selanjutnya dapat memudahkan identifikasi masing-masing kation.

K_{sp} of Some Ionic Compounds-Part 1

Table 19.2 Solubility-Product Constants (K_{sp}) of Some Ionic Compounds at 25°C

Name, Formula	K_{sp}	Name, Formula	K_{sp}
Carbonates		Chlorides	
Barium carbonate, BaCO ₃	2.0×10^{-9}	Copper (I) chloride, CuCl	1.9×10^{-7}
Cadmium carbonate, CdCO ₃	1.8×10^{-14}	Lead (II) chloride, PbCl ₂	1.7×10^{-5}
Calcium carbonate, CaCO ₃	3.3×10^{-9}	Silver chloride, AgCl	1.8×10^{-10}
Cobalt (II) carbonate, CoCO ₃	1.0×10^{-10}	Bromides	
Copper (II) carbonate, CuCO ₃	3×10^{-12}	Copper (I) bromide, CuBr	5×10^{-9}
Lead (II) carbonate, PbCO ₃	7.4×10^{-14}	Silver bromide, AgBr	5.0×10^{-13}
Magnesium carbonate, MgCO ₃	3.5×10^{-8}	Iodides	
Mercury (I) carbonate, Hg ₂ CO ₃	8.9×10^{-17}	Copper (I) iodide, CuI	1×10^{-12}
Nickel (II) carbonate, NiCO ₃	1.3×10^{-7}	Lead (II) iodide, PbI ₂	7.9×10^{-9}
Strontium carbonate, SrCO ₃	5.4×10^{-10}	Mercury (I) iodide, Hg ₂ I ₂	4.7×10^{-29}
Zinc carbonate, ZnCO ₃	1.0×10^{-10}	Silver iodide, AgI	8.3×10^{-17}
Chromates		Hydroxides	
Barium chromate, BaCrO ₄	2.1×10^{-10}	Aluminum hydroxide, Al(OH) ₃	3×10^{-34}
Calcium chromate, CaCrO ₄	1×10^{-8}	Calcium hydroxide, Ca(OH) ₂	6.5×10^{-6}
Lead (II) chromate, PbCrO ₄	2.3×10^{-13}	Cobalt (II) hydroxide, Co(OH) ₂	1.3×10^{-15}
Silver chromate, Ag ₂ CrO ₄	2.6×10^{-12}	Copper (II) hydroxide, Cu(OH) ₂	2.2×10^{-20}
Cyanides		Iron (II) hydroxide, Fe(OH) ₂	4.1×10^{-15}
Mercury (I) cyanide, Hg ₂ (CN) ₂	5×10^{-40}	Iron (III) hydroxide, Fe(OH) ₃	1.6×10^{-39}
Silver cyanide, AgCN	2.2×10^{-16}	Magnesium hydroxide, Mg(OH) ₂	6.3×10^{-10}
Halides (Fluorides)		Manganese (II) hydroxide, Mn(OH) ₂	1.6×10^{-13}
Barium fluoride, BaF ₂	1.5×10^{-6}	Nickel (II) hydroxide, Ni(OH) ₂	6×10^{-16}
Calcium fluoride, CaF ₂	3.2×10^{-11}	Zinc hydroxide, Zn(OH) ₂	3×10^{-16}
Lead (II) fluoride, PbF ₂	3.6×10^{-8}		
Magnesium fluoride, MgF ₂	7.4×10^{-9}		
Strontium fluoride, SrF ₂	2.6×10^{-9}		

Reaksi pengendapan H₂S

Dalam analisa kualitatif H₂S digunakan untuk mengendapkan sejumlah kation menjadi garam sulfidanya. Pengendapan kation dengan H₂S dipengaruhi oleh pH seperti terlihat pada penjelasan berikut.

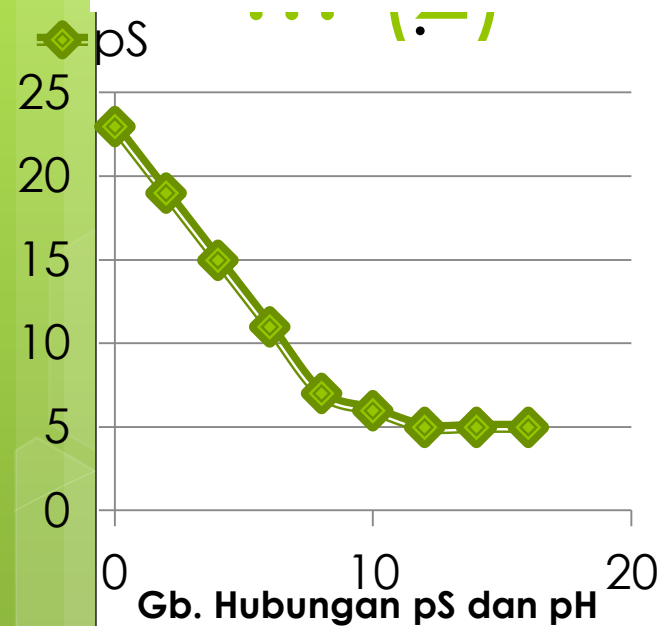
jika digunakan konsentrasi H₂S jenuh yaitu sekitar 0,1 M pada suhu 24°C,

$$\text{maka diperoleh : } [S^{2-}] = \frac{1,1 \times 10^{-21}}{[H^+]^2}$$

jika kation, M, diendapkan sebagai garam sulfida, MS, maka dari persamaan di atas dapat dilihat pH atau konsentrasi hidrogen akan mempengaruhi konsentrasi S²⁻ yang kemudian akan mempengaruhi hasil kali kelarutan ion. Pada pH rendah atau konsentrasi hidrogen tinggi, konsentrasi S²⁻ sangat rendah sehingga hanya kation dengan K_{sp} rendah yang dapat mengendap,

Reaksi pengendapan H₂S

H₂S merupakan asam diprotik yang mengalami disosiasi dalam dua tahap,



$$K_{a1} = 8,9 \times 10^{-8}$$



$$K_{a2} = 1,2 \times 10^{-13}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$\text{dan } K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 \times 10^{-20}$$

$$\text{maka } [\text{S}^{2-}] = \frac{1,1 \times 10^{-20}}{[\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{S}]}$$

Dalam suatu larutan yang mengandung 0,1 M CuSO₄ dan 0,1 M MnSO₄, apa yang akan terjadi jika :

a). larutan diasamkan hingga pH 2, lalu dijenuhkan dengan gas H₂S !

b). ditambah dengan larutan amonium sulfida dan pH dibuat 10 !



Reduksi

Banyak reaksi oksidasi dan reduksi yang digunakan untuk analisa kualitatif, baik sebagai pengoksidasi atau pun pereduksi. Beberapa reaksi oksidasi reduksi yang ditunjukkan dengan adanya perubahan fisik seperti perubahan warna sangat berguna dalam membantu identifikasi ion.

Berikut ini beberapa zat yang digunakan dalam analisa kualitatif:

1. Kalium permanganat, KMnO_4

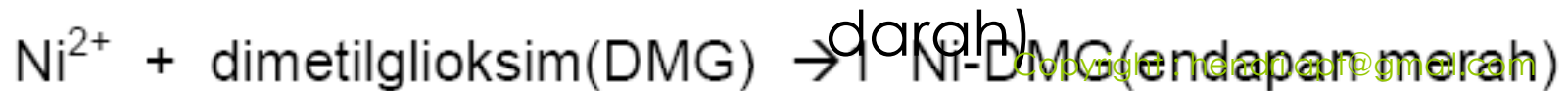
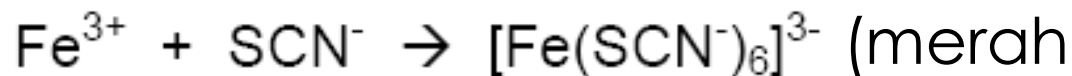
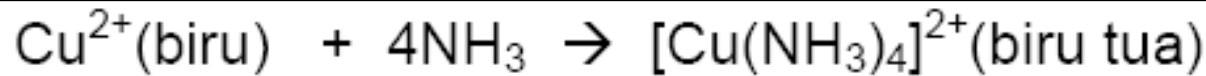
2. Kalium kromat, K_2CrO_4 , dan kalium dikromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

3. Asam nitrat, HNO_3

4. Hidrogen peroksida, H_2O_2

reaksi pembentukan

Dalam pelaksanaan analisis kualitatif anorganik banyak digunakan reaksi-reaksi yang melibatkan pembentukan ion kompleks. Suatu ion atau molekul kompleks terdiri dari satu atom pusat dan sejumlah ligan yang terikat dengan atom pusat tersebut. Atom pusat memiliki bilangan koordinasi tertentu yang menunjukkan jumlah ruangan yang tersedia di sekitar atom pusat.



- Menurut sistematika berikut, kation digolongkan berdasarkan atas perbedaan kelarutan dari garam klorida, sulfida dan karbonat sebagai berikut : Gol I (Gol. Asam Klorida), II (Gol. Asam Sulfida), III (Gol. Amonium Sulfida) IV (Gol. Amonium Karbonat) V (Gol. Sisa)

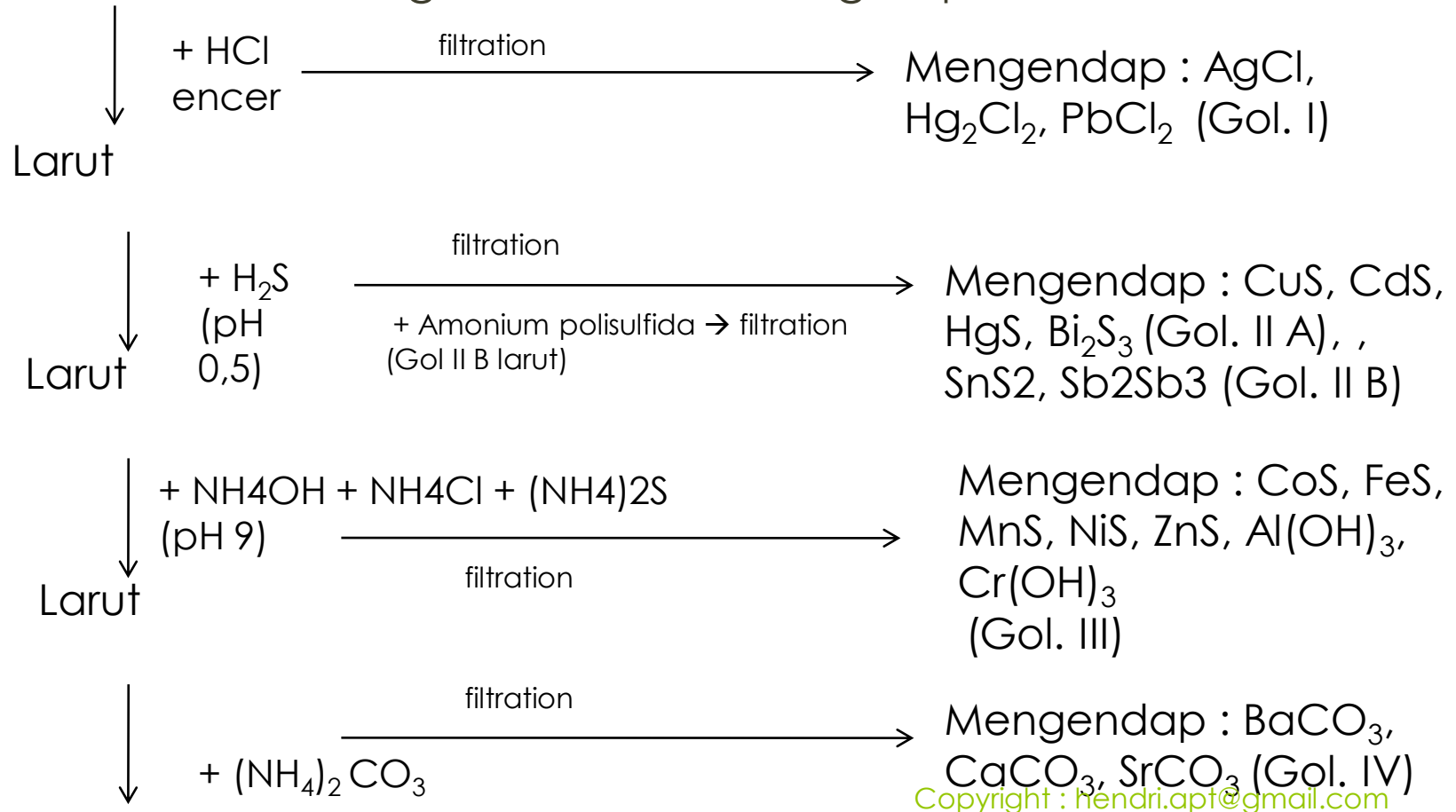
Golongan	Kation	Pereaksi pengendap/kondisi
1	Ag^+ , Hg^+ , Pb^{2+}	HCl 6 M
2	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+}	H_2S 0,1 M pada pH 0,5
3	Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	H_2S 0,1 M pada pH 9
4 dan 5	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+	Tidak ada pereaksi pengendap golongan

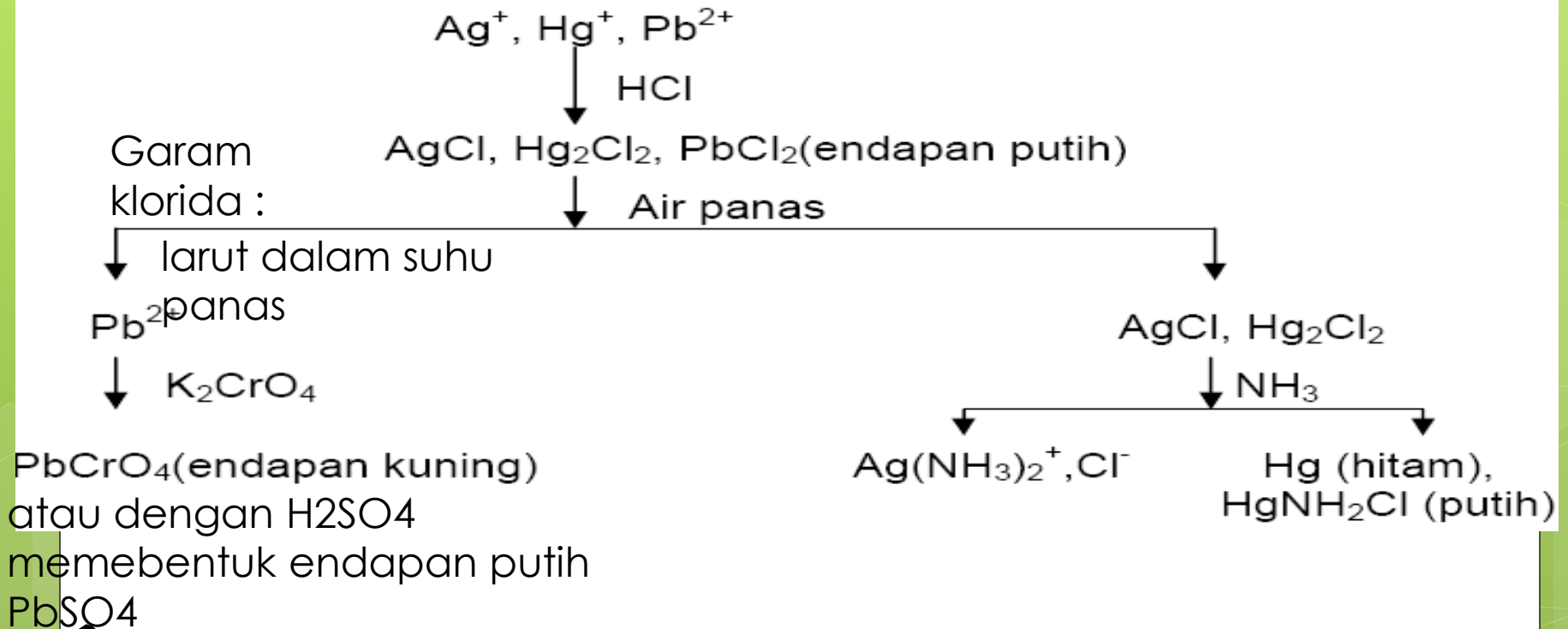
Copyright : hendri.apt@gmail.com

Golongan 4, dapat mengendap dengan larutan Amonium Karbonat

Lab Procedures For Qualitative Kation Analysis

Solution containing ions of all cation groups





Suatu sampel diketahui mengandung kation golongan I. Penambahan K_2CrO_4 pada filtrat air panasnya membentuk endapan kuning. Endapan sisa setelah penambahan air panas larut seluruhnya dengan penambahan amoniak.

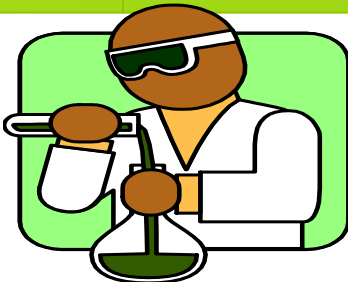
Copyright : hendri.apt@gmail.com

Tentukan kation yang ada dan tidak ada ? jelaskan alasan

Kation	Pemisahan	Identifikasi	Keterangan
Hg²⁺	+ asam nitrat → merkuri tidak larut yang lain larut	Endapan HgS (hitam) Reduksi oleh Sn ²⁺ → Hg ₂ Cl ₂ (putih)	$3\text{CuS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $3\text{HgS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 12\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{HgCl}_4^{2-} + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ $2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{putih}) + \text{Sn}^{4+}$
Pb²⁺	PbSO ₄ sangat tidak larut dalam air	+ amonium asetat → Pb-asetet + K ₂ CrO ₄ → PbCrO ₄ (kuning)	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 (\text{putih})$ $\text{PbSO}_4 + 4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \rightarrow \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{biru}) + 2\text{NH}_4^+$
Bi³⁺	NH ₄ OH berlebih → Bi(OH) ₃ tidak larut	Reduksi Bi(OH) ₃ → logam Bi (hitam)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow 2\text{Bi} + 3\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$
Cu²⁺ dan Cd²⁺	NH ₄ OH berlebih → Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ , Cd(OH) ₂ larut	Larutan Cu (biru) [Cu ₂ Fe(CN) ₆] (merah) CdS (kuning)	$2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 5\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-} + \text{CNO}^- + 6\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 4\text{NH}_3$ $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$

Kation	Pemisahan	Identifikasi	Keterangan
Fe²⁺	H ₂ SO ₄ → hidoksida besi larut	K ₄ Fe(CN) ₆ (biru prusian) Fe(SCN) ₆ ³⁻ (merah)	$4\text{Fe}^{3+} + 3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$
Co²⁺	H ₂ SO ₄ → hidoksida Co lambat larut	+ KSCN dalam alkohol → kompleks Co(SCN) ₂ ²⁻ (biru),	$\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- \rightarrow \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ <p>perlu ditambah NaF → FeF₆³⁻ (tidak berwarna)</p>
Mn²⁺	H ₂ SO ₄ → hidoksida Mn lambat larut	Oksidasi Mn ²⁺ → MnO ₄ ⁻ (ungu dg NaBiO ₃)	$2\text{Mn}^{2+} + 5\text{H}_2\text{BiO}_3 + 9\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Bi}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
Al³⁺ dan Cr³⁺	+ NaOH → larut	+ asam nitrat + cromat → Cr ₂ O ₇ ²⁻ (jingga) + NH ₄ (OH) → endapan Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Kation	Pemisahan	Identifikasi	Keterangan
Ca^{2+}	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ kalsium sulfat agak larut, + amonium oksalat \rightarrow Ca-oksalat sangat tidak larut	Ca-oksalat (endapan putih)	Larutan dibuat basa untuk mencegah kelarutan Ca-oksalat
Ba^{2+}	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ barium sulfat sangat tidak larut dalam air	+ Amonium sulfat \rightarrow endapan barium (putih) Uji nyala \rightarrow nyala hijau-kelucuan	



Kation	Pemisahan	Identifikasi	Keterangan
Mg²⁺	+ Na ₂ HPO ₄ keadaan basa → MgNH ₄ PO ₄ (mengendap)	+ pereaksi magneson I / II + NaOH → Mg(OH) ₂ (putih) mengadsorpsi magneson (biru)	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4$
Na⁺ ,K⁺ ,NH₄⁺	Tidak mengendap dengan pereaksi pereaksi	Uji nyala → nyala Na ⁺ (kuning), K ⁺ (merah keunguan) Gas NH ₄ ⁺ (bau	endapan kuning [NaZn(UO ₂) ₃ (C ₃ H ₃ O ₂) ₉]. endapan kuning [K ₂ NaCo(NO ₂) ₆]















Using aqueous sodium hydroxide

TESTS FOR CATIONS

UNKNOWN

Add drops of sodium hydroxide solution

1		White precipitate	Excess NaOH		Insoluble in excess	Ca^{2+}
2		White precipitate	Excess NaOH		Soluble in excess	Al^{3+}
3		Blue precipitate	Excess NaOH		Insoluble in excess	Cu^{2+}
4		Dark green precipitate	Excess NaOH		Insoluble in excess	Fe^{2+}
5		Red brown precipitate	Excess NaOH		Insoluble in excess	Fe^{3+}
6		White precipitate	Excess NaOH		Soluble in excess	Zn^{2+}

Copyright : hendri.apt@gmail.com

Using Aqueous Ammonia

TESTS FOR CATIONS

UNKNOWN

Add drops of Ammonia solution

1	Very slightly white precipitate	Excess Ammonia	Insoluble in excess	Ca^{2+}
2	White precipitate	Excess Ammonia	Insoluble in excess	Al^{3+}
3	Blue precipitate	Excess Ammonia	Soluble in excess giving dark blue solution	Cu^{2+}
4	Dark green precipitate	Excess Ammonia	Insoluble in excess	Fe^{2+}
5	Red brown precipitate	Excess Ammonia	Insoluble in excess	Fe^{3+}
6	White precipitate	Excess Ammonia	Soluble in excess	Zn^{2+}

Copyright: hendri.apt@gmail.com

Analisis anion tidak jauh berbeda dengan analisis kation, hanya saja pada analisis anion tidak memiliki metode analisis standar yang sistematis ..

Umumnya anion dibagi menjadi 3 golongan, yaitu:

- golongan sulfat: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-}
- golongan halida : Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}
- golongan nitrat : NO_3^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$.

Golongan sulfat + pereaksi $\text{BaCl}_2 \rightarrow$ garam barium tak larut air berwarna putih, kecuali BaCr_2O_4 (kuning)

Golongan halida + asam nitrat + perak nitrat \rightarrow garam perak tak larut air berwarna : AgCl (putih), AgBr (kuning), AgI (kuning muda), Ag_2S

Copyright : heridapt@gmail.com

Anion yang tidak menunjukkan uji yang positif untuk kedua golongan di atas kemungkinan mengandung anion golongan nitrat.

Tabel 2. Reaksi sampel garam dengan asam sulfat pekat dingin

Anion	Pengamatan	Reaksi
Cl ⁻	Bergelembung, tidak berwarna, bau menusuk, asap putih pada udara lembab, lakmus biru menjadi merah	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
Br ⁻	Bergelembung, berwarna coklat, bau menusuk, berasap, lakmus biru menjadi merah	$\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{NaHSO}_4$ $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
I ⁻	Bergelembung, uap ungu jika dipanaskan, bau seperti H ₂ S.	$\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HI}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{I}_2$
S ²⁻	Bau khas gas H ₂ S	$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
CO ₃ ²⁻	Bergelembung, tidak berwarna dan tidak berbau	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
SO ₃ ²⁻	Bergelembung, tidak berwarna, bau sengak	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
CrO ₄ ²⁻	Perubahan warna dari kuning menjadi jingga	$2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$



Berikut ini contoh uji spesifik beberapa anion:

1. sulfat

Ambil 1 ml sampel, tambahkan asam dan BaCl_2 . Jika terbentuk endapan putih maka anion sulfat ada.

2. kromat

Perhatikan filtrat pada uji 1, jika berwarna kuning maka anion kromat ada. Tambahkan pada filtrat Pb nitrat, jika terbentuk endapan kuning maka kromat ada.

3. nitrat

Ambil 1 ml sampel, tambahkan 2 ml asam sulfat pekat. Miringkan tabung uji sehingga membentuk sudut 30°C , kemudian tambahkan beberapa tetes ferosulfat melalui dinding tabung perlahan-lahan. Jika terbentuk cincin coklat maka nitrat ada.

4. asetat

Ambil beberapa tetes sampel, tambahkan etanol, perhatikan bau yang terbentuk, jika tercium bau buah maka asetat ada.

5. Cl^-

Setelah dilakukan uji golongan, maka penambahan NH_4OH akan melarutkan anion Cl^- dan Br^- , sedangkan I^- tidak larut. Penambahan asam lebih lanjut dapat membentuk endapan putih jika Cl^- ada.

- Here is an example of a question:

A sample of a solution of an unknown was treated with dilute HCl. The white precipitate formed was filtered and washed with hot water. A few drops of KI solution were added to the hot water filtrate and a bright yellow precipitate was produced. The white precipitate remaining on the filter paper was readily soluble in NH_3 solution. What two ions could have been present in the unknown?

- (A) Ag^+ and Hg_2^{2+}
- (B) Ag^+ and Pb^{2+}
- (C) Ba^{2+} and Ag^+
- (D) Ba^{2+} and Hg_2^{2+}
- (E) Ba^{2+} and Pb^{2+}

Ask yourself - what happens at each step?
 Solution - Ag^+ forms a precipitate with chlorides (AgCl), so what is the other metal?
 Think of a metal that would likely be insoluble with $\text{I}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ is a good choice because in our labs, it formed mostly yellow/orange precipitates.

daftar jurnal yang dipresentasikan

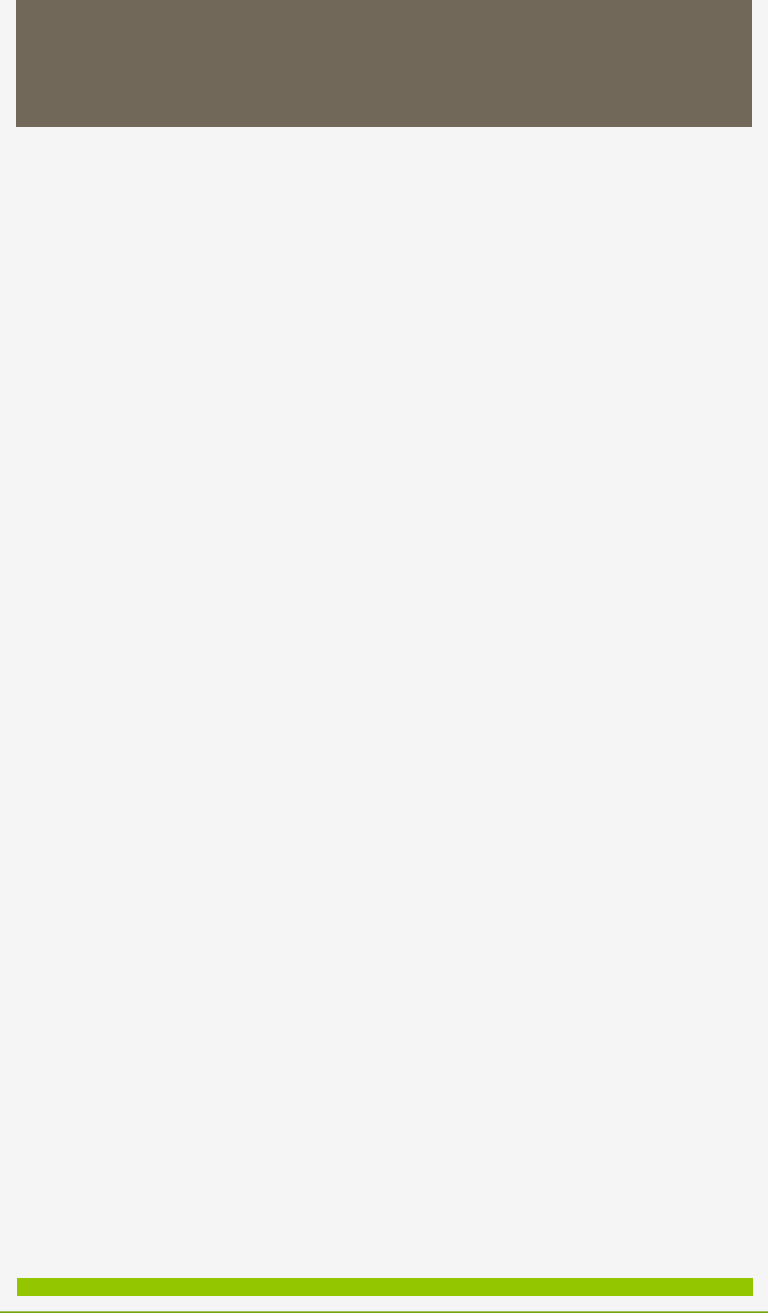
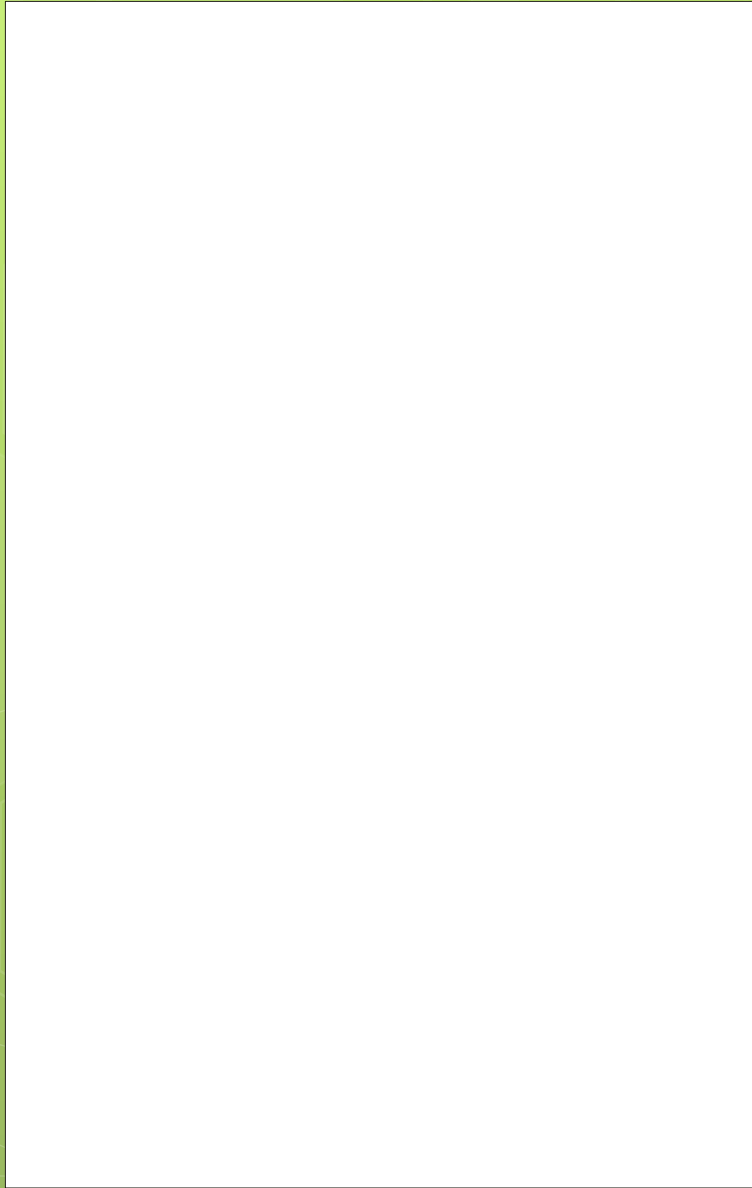
- *Applications of the extractive methodes in chemical analysis of same psychotropic drugs (Hanafiah A. M. / G1F008015)*
- *Analysis of drugs of abuse from whole human blood (Dwi Yulianto / G1F008060)*
- *Pharmaceutical validation and process controls in drug development (Mugi Nurnguati / G1F008070)*
- *Understanding and implementing efficient : Analytical methods development and validation (Hikmawati / G1F008043)*
- *Development and validation of a liquid chromatographic method for the simultaneous determination of estradiol, estriol, estron, and progesterone in pharmaceutical preparations (Annisaa N. J. / G1F008055)*

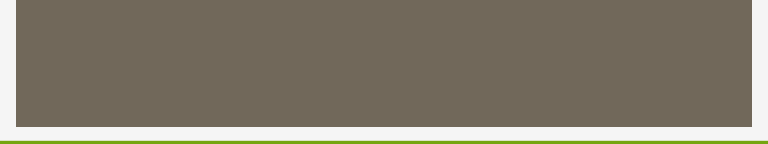


TERIMA KASIH ...

Jangan lupa untuk banyak membaca referensi lainnya baik dari buku literatur maupun sumber internet yang sesuai ...

Copyright : hendri.apt@gmail.com



- 
- GRAVIMETRI
- Analisis gravimetri merupakan salah satu metode analisis kuantitatif dengan penimbangan.
 - Tahap awal analisis gravimetri adalah pemisahan komponen yang ingin diketahui dari komponen-komponen lain yang terdapat dalam suatu sampel kemudian dilakukan pengendapan.

- Pengukuran dalam metode gravimetri adalah dengan penimbangan, banyaknya komponen yang dianalisis ditentukan dari hubungan antara berat sampel yang hendak dianalisis, massa atom relatif, massa molekul relatif dan berat endapan hasil reaksi.

- Persyaratan pd analisa gravimetri:
 1. Zat yg ditentukan hrs dpt diendapkan secara terhitung (99%)
 2. Endapan yg terbentuk hrs cukup murnidan dapat diperoleh dlm bentuk yg cocok untuk pengolahan selanjutnya.

- Analisis gravimetri dapat dilakukan dengan cara pengendapan, penguapan dan elektrolisis.

1. Metode Pengendapan

sampel yg akan ditentukan dg gravimetri ditimbang secara kuantitatif, dilarutkan dalam pelarut tertentu kemudian diendapkan kembali dengan reagen tertentu. Senyawa yang dihasilkan harus memenuhi syarat yaitu memiliki kelarutan sangat kecil sehingga bisa mengendap kembali dan dapat dianalisis dengan cara menimbang.

- Endapan yang terbentuk harus berukuran lebih besar dari pada pori-pori alat penyaring (kertas saring), kemudian endapan tersebut dicuci dengan larutan elektrolit yang mengandung ion sejenis dengan ion endapan.

- Hal ini dilakukan untuk melarutkan pengotor yang terdapat dipermukaan endapan dan memaksimalkan endapan. Endapan yang terbentuk dikeringkan pada suhu 100-130 derajat celcius atau dipijarkan sampai suhu 800 derajat celcius tergantung suhu dekomposisi dari analit.

- Pengendapan kation misalnya, pengendapan sebagai garam sulfida, pengendapan perak dengan klorida atau logam hidroksida dengan mengatur pH larutan. Penambahan reagen dilakukan secara berlebihan untuk memperkecil kelarutan produk yang diinginkan.



Penambahan reagen R secara berlebihan akan memaksimalkan produk $AaRr$ yang terbentuk.

• **2. Metode Penguapan**

digunakan untuk menetapkan komponen-komponen dari suatu senyawa yang relatif mudah menguap.

- Cara yang dilakukan dalam metode ini dengan cara pemanasan dalam gas tertentu atau penambahan suatu pereaksi tertentu sehingga komponen yang tidak diinginkan mudah menguap atau penambahan suatu pereaksi tertentu sehingga komponen yang diinginkan tidak mudah menguap.

- Metode penguapan ini dapat digunakan untuk menentukan kadar air(hidrat) dalam suatu senyawa atau kadar air dalam suatu sampel basah.

- Berat sampel sebelum dipanaskan merupakan berat senyawa dan berat air kristal yang menguap. Pemanasan untuk menguapkan air kristal adalah 110-130 derajat celcius, garam-garam anorganik banyak yang bersifat higroskopis sehingga dapat ditentukan kadar hidrat/air yang terikat sebagai air kristal.

• **3. Metode Elektrolisis**

Metode elektrolisis dilakukan dengan cara mereduksi ion-ion logam terlarut menjadi endapan logam.

- Ion-ion logam berada dalam bentuk kation apabila dialiri dengan arus listrik dengan besar tertentu dalam waktu tertentu maka akan terjadi reaksi reduksi menjadi logam dengan bilangan oksidasi 0.

- Endapan yang terbentuk selanjutnya dapat ditentukan berdasarkan beratnya, misalnya mengendapkan tembaga terlarut dalam suatu sampel cair dengan cara mereduksi. Cara elektrolisis ini dapat diberlakukan pada sampel yang diduga mengandung kadar logam terlarut cukup besar seperti air limbah.

- Suatu analisis gravimetri dilakukan apabila kadar analit yang terdapat dalam sampel relatif besar sehingga dapat diendapkan dan ditimbang. Apabila kadar analit dalam sampel hanya berupa unsurpelarut, maka metode gravimetri tidak mendapat hasil yang teliti.

Kinerja Metode Gravimetri

- Relatif lambat
- Memerlukan sedikit peralatan \Rightarrow Neraca dan oven
- Tidak memerlukan kalibrasi \Rightarrow Hasil didasarkan pada berat molekul
- Akurasi 1-2 bagian per seribu
- Sensitivitas: analit $> 1\%$
- Selektivitas: tidak terlalu spesifik

- Soluble dan insoluble
- Bila suatu zat yg mudah larut (soluble)
- Sukar larut (insoluble)

- PROSEDUR GRAVIMETRI
 - Penyiapan larutan
 - Pengendapan
 - Pencernaan
 - Penyaringan
 - Pencucian
 - Pengeringan / pemanggangan
 - Penimbangan
 - Perhitungan

○ PENYIAPAN LARUTAN

- pH sangat berpengaruh pada kelarutan endapan
- CaC_2O_4 insoluble pada $\text{pH} >$
- C_2O_4 membentuk asam lemah pada $\text{pH} <$
- 8-hidroksikuinolin (oksin) mengendapkan sejumlah besar unsur, tetapi dengan
- pengontrolan pH, unsur-unsur dapat diendapkan secara selektif

PENGENDAPAN

- ENDAPAN YANG DIKEHENDAKI:
 1. Mudah disaring dan dibersihkan dari pengotor
 2. Memiliki kelarutan cukup rendah sehingga tidak ada analit yang terbuang pada saat penyaringan dan pencucian
 3. Tidak reaktif terhadap udara
 4. Setelah dikeringkan atau dibakar, menghasilkan produk yang diketahui komposisinya

- AGEN PENGENDAP
- Agen pengendap spesifik: bereaksi hanya dengan satu spesi kimia (jarang)
- Agen pengendap selektif: bereaksi dengan spesi tertentu

- UKURAN PARTIKEL

- Endapan yang dapat disaring harus memiliki ukuran partikel yang cukup besar

Ion-ion dalam larutan 10^{-8} cm (\AA) \longrightarrow Partikel koloid 10^{-7} - 10^{-4} cm \longrightarrow Endapan kristalin 10^{-4} cm

- Von Weimarn menemukan bahwa ukuran partikel endapan berbanding terbalik dengan kelewatjenuhan relatif dari larutan.

RELATIVE SUPERSATURATION= $\frac{Q-S}{S}$

S

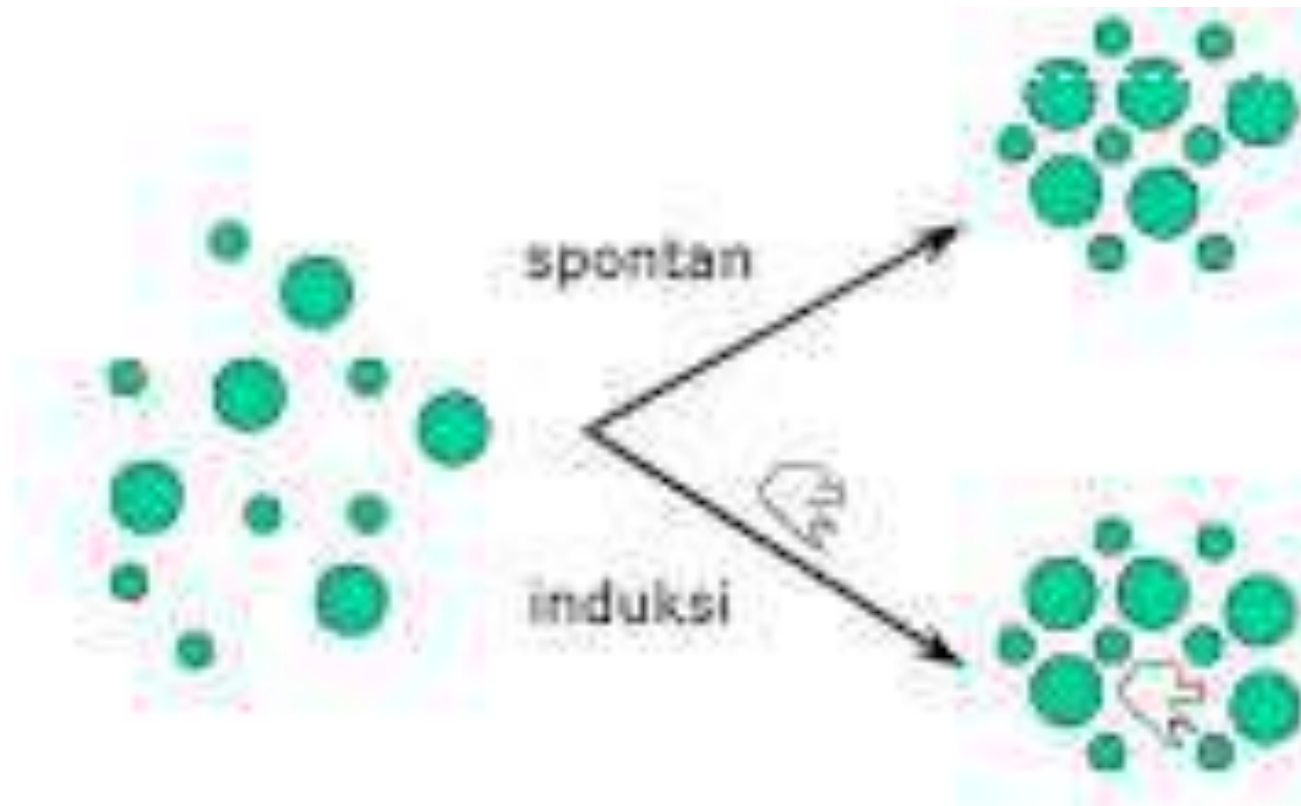
Dimana:

- Q = konsentrasi spesi
- S = kesetimbangan kelarutan
- RSS dapat digunakan untuk memperkirakan/
mengontrol endapan yang terbentuk
- Jika $RSS \gg$ endapan berbentuk koloid
- Jika $RSS \ll$ endapan berbentuk kristalin

- FAKTOR YANG MEMPENGARUHI UKURAN ENDAPAN
- Untuk memperoleh endapan yang besar
- $RSS \ll S \uparrow$ DAN $Q \downarrow$

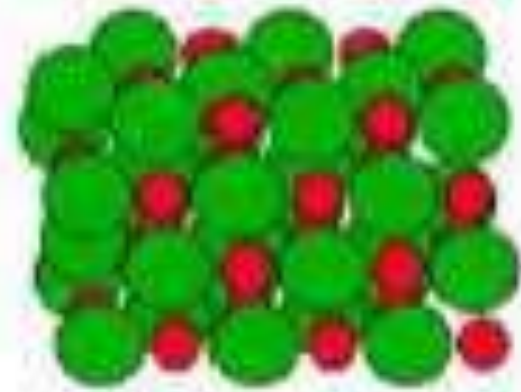
- $S \uparrow$ suhu ditingkatkan (pemanasan larutan)
- pH rendah
- $Q \downarrow$ pengendapan dari larutan encer,
- penambahan reagen sedikit demi sedikit disertai pengadukan

- MEKANISME PEMBENTUKAN ENDAPAN
- Terbentuknya endapan dimulai dari terbentuknya larutan lewat jenuh (super saturated solution).
- Nukleasi, sejumlah partikel (ion, atom atau molekul) membentuk inti mikroskopik dari fasa padat, semakin tinggi derajat lewat jenuh, semakin besar laju nukleasi. Pembentukan nukleasi dapat secara langsung atau dengan induksi



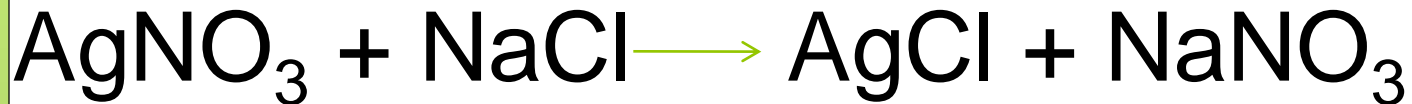
Proses pengendapan selanjutnya merupakan kompetisi antara nukleasi dan PARTICLE GROWTH

PARTICLE GROWTH: Begitu suatu situs nukleasi terbentuk, ion-ion lain tertarik sehingga membentuk partikel besar yang dapat disaring

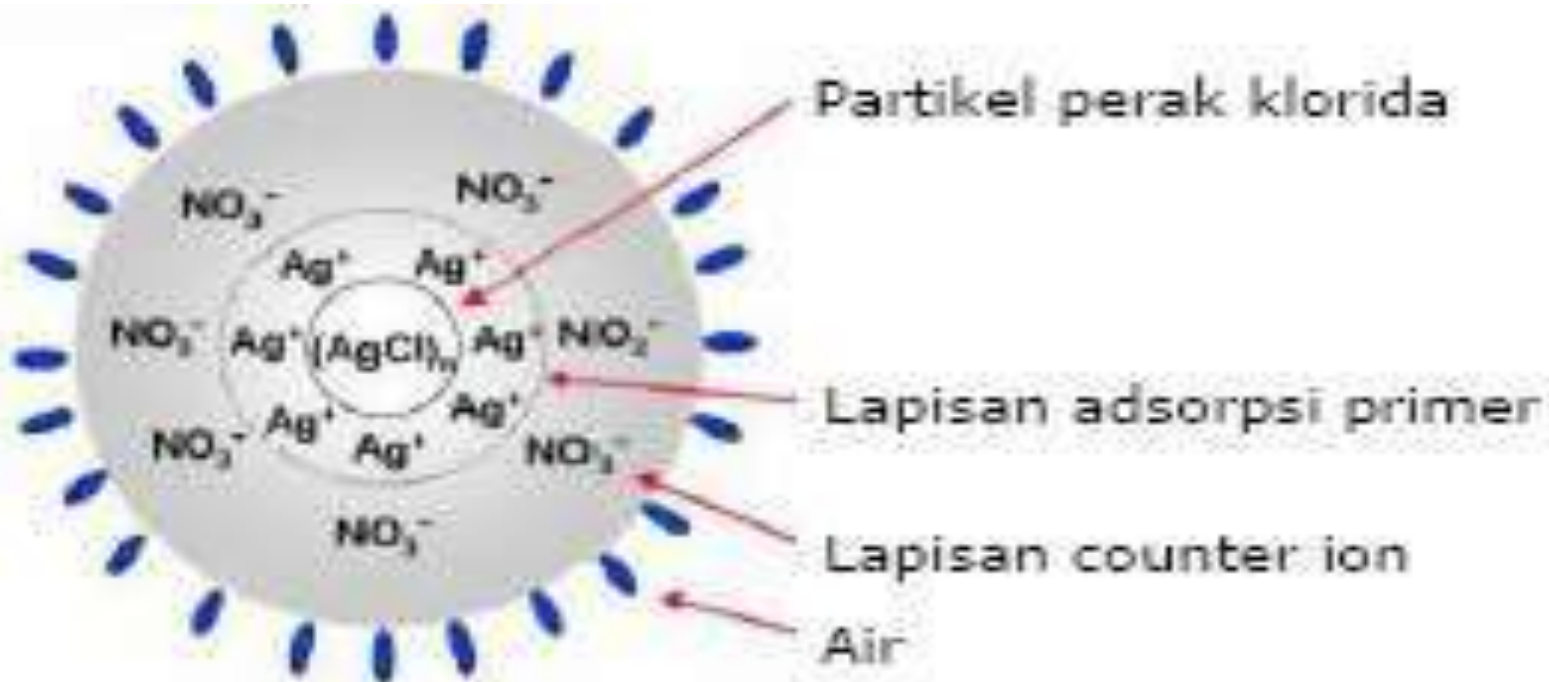


ENDAPAN KOLOID

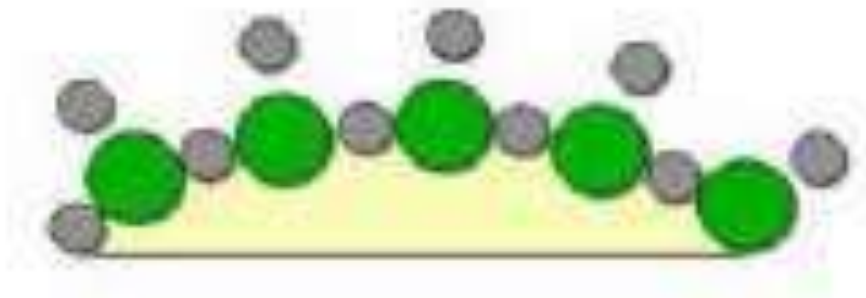
Contoh:

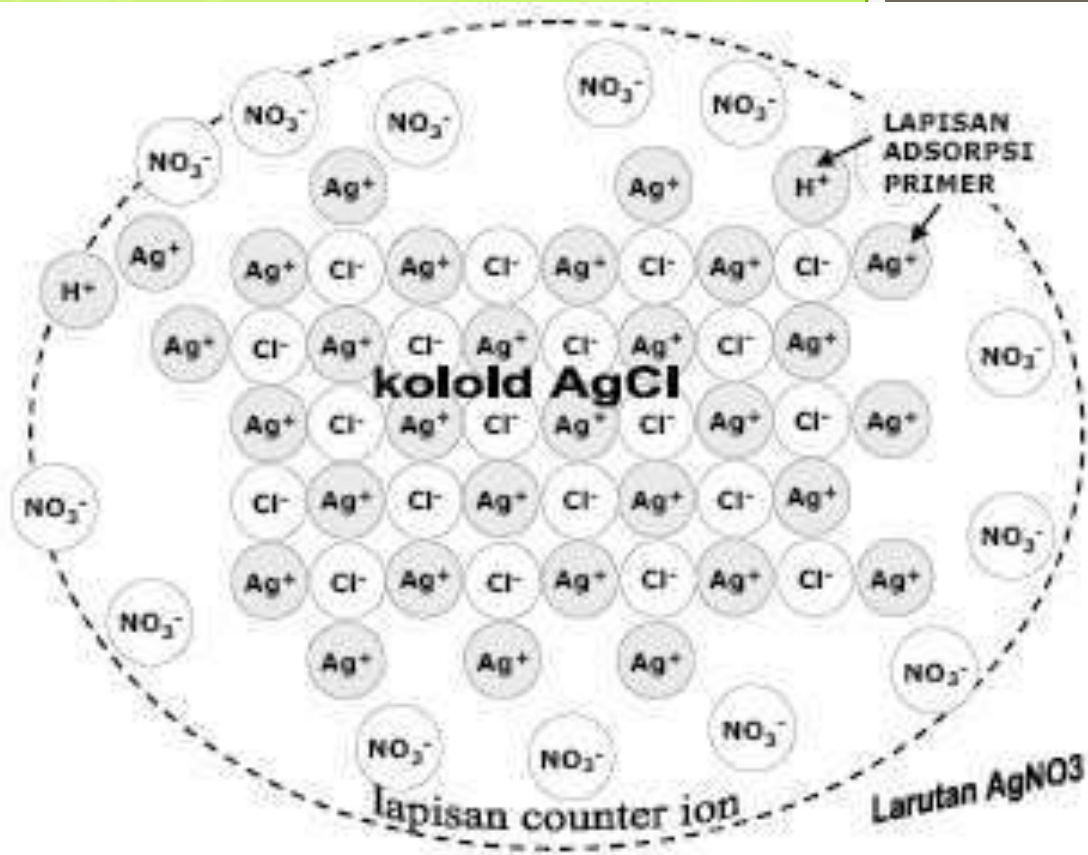


AgCl cenderung membentuk endapan koloid



- Pada awalnya hanya terdapat sangat sedikit Cl^- bebas di dalam larutan disebabkan Ag^+ berlebih
- Lapisan terluar dari endapan yang mengandung kedua ion cenderung untuk menarik Ag^+ ke lapisan primer





Ukuran koloid dapat ditingkatkan dg pemanasan, pengadukan dan penambahan elektrolit
Proses merubah koloid sehingga dapat disaring disebut koagulasi atau aglomerasi

Koagulasi



Beberapa koloid bila berkoagulasi, mengangkut turun sejumlah besar air menghasilkan endapan mirip selai / gel.

Liofilik/hidrofilik/emulsoid: koloid yg mempunyai afinitas kuat terhadap pelarut/air

contoh: $\text{Fe}(\text{OH})_3$

liofobik/suspensoid: koloid yg mempunyai afinitas terhadap pelarut/air rendah,

contoh: AgCl

- Suspensi koloid stabil karena partikelnya bermuatan sama
- Muatan tersebut dihasilkan dari kation atau anion yang terikat ke permukaan partikel
- proses yg dinamakan adsorpsi
- NaCl ditambahkan pada larutan AgNO₃ maka AgCl yang terbentuk bermuatan positif
- (adanya ion Ag⁺ berlebih dalam larutan).
- Muatan akan berubah negatif bila NaCl ditambahkan terus ke dalam larutan
- Lapisan adsorpsi primer dan lapisan counter-ion membentuk electric double layer yg
- menstabilisasi koloid
- Ag⁺ Cl⁻

- Dua pendekatan yang biasa dipakai agar koloid berkoagulasi:
 1. Pemanasan disertai pengadukan secara nyata menurunkan jumlah ion yang terabsorb
 - per partikel mengurangi ukuran lapisan counter ion, shg memudahkan partikel untuk berdekatan. Pemanasan mengakibatkan berkurangnya jumlah ion yg teradsorpsi
 - mengurangi double layer

2. Meningkatkan konsentrasi elektrolit larutan senyawa ionik yang tidak mengganggu

dapat ditambahkan ke dalam larutan. Hal ini dapat menetralkan partikel.

**PENAMBAHAN ELEKTROLIT YG SESUAI
AKAN MENGURANGI DOUBLE LAYER**

- KOPRESIPITASI
- Fenomena dimana senyawa soluble ikut mengendap bersama dengan analit (senyawa
- tersebut bukanlah merupakan material yang seharusnya mengendap)
- Contoh: H_2SO_4 ditambahkan pada $BaCl_2$ yang mengandung sedikit nitrat, ternyata endapan

$BaSO_4$ mengandung $BaNO_3$ (nitrat itu dikopresipitaskan bersama dengan sulfatnya)

Perhitungan gravimetri:

- Setelah sampel berisi analit yang dikehendaki diperoleh, lakukan penimbangan
- Tahap berikutnya, merubah sampel ke bentuk yang dapat ditimbang (dalam hal ini:
 - endapan)
 - Bila endapan yang didapat adalah analit yang dikehendaki maka
- $\% \text{ Analit} = (\text{berat Analit} / \text{berat sampel}) \times 100 \%$

Biasanya endapan yang didapat mengandung analit bersama dengan unsur lain. Untuk itu,
- berat analit ditentukan dengan faktor gravimetri

○ Faktor Gravimetri =

Ar atau MR senyawa yg ditentukan
MR senyawa bentuk timbang

- Perhitungan Stoikiometri

Contoh soal:

1) berapa mol atau milimol yang terkandung dalam 2 gram asam benzoat murni (122,1 g/mol) ?

- jawab:

untuk memudahkan, asam benzoat dinotasikan sebagai HBz

$$\text{mol HBz} = 2 \text{ g HBz} \times \frac{1 \text{ mol HBz}}{122,1 \text{ g HBz}} = 0,0164 \text{ mol HBz}$$

2) berapa gram Na^+ (22,99 g/mol) terkandung dalam 25 g Na_2SO_4 (142,0 g /mol)

jawab: dari rumus kimianya terlihat bahwa setiap mol Na_2SO_4 terkandung 2 mol Na^+ .

Bagaimana merubah
g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ g Na^+

$$\text{g Na}^+ = 25 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{22,99 \text{ g Na}^+}{1 \text{ mol Na}^+}$$

Merubah
g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
mol Na_2SO_4

Merubah
mol $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
mol Na^+

Merubah
mol $\text{Na}^+ \rightarrow$
g Na^+

$$\text{g Na}^+ = 8,10 \text{ g}$$

- 1) berapa gram Na^+ (22,99 g/mol) terkandung dalam 25 g Na_2SO_4 (142,0 g/mol)
- 2) berapa mol atau milimol yang terkandung dalam 2 gram asam benzoat murni (122,1 g/mol) ?

3. Suatu sampel senyawa ionik seberat 0,5662 g yang mengandung ion klorida dilarutkan dalam air dan ditambahkan AgNO_3 berlebih. Bila berat endapan dr Cl yang terbentuk adalah 1,0882 g, hitung persen berat Cl dalam sampel.

Jawab:

Diketahui: berat endapan = 1,0882g; berat sampel: 0,5662g; Mr AgCl = 143,4

Faktor Gravimetri = Ar Cl / Mr AgCl = 35,45 / 143,4

$$\% \text{Cl} = \frac{1,0882 (35,45 / 143,4)}{0,5662} \times 100\% = 47,51\%$$



TITRASI ASAM - BASA

ASIDI ALKALIMETRI

- ▶ **Asidimetri** : Titrasi asam- basa dimana yang bertindak sebagai **larutan standar adalah asam kuat.**
- ▶ **Alkalimetri** : Titrasi asam- basa dimana yang bertindak sebagai **larutan standar adalah Basa kuat.**

► Indikator Asam – Basa:

- Untuk menentukan titik setara/ekivalen yang diamati dengan titik akhir
- Bila sulit diamati menggunakan potensiometri
- Indikator adalah senyawa organik alami atau sintesis yang berwarna dan bersifat asam basa yang dalam rentang pH tertentu akan berubah warnanya
- Kekuatan asam basa indikatornya harus lebih lemah dari kekuatan asam dan basa
- Perbedaan warna indikator berkaitan dengan disosiasi asam basanya.

INDIKATOR ASAM- BASA

TIPE ASAM



(warna X)

(warna Y)

TIPE BASA



(warna X)

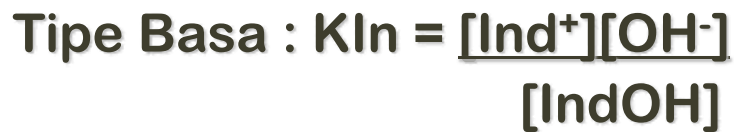
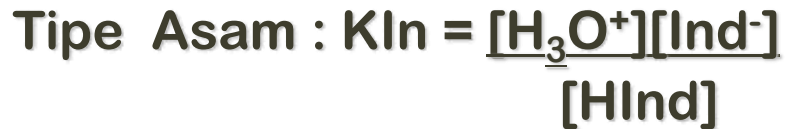
(warna Y)

Warna X dan Warna Y harus berbeda

atau

salah satu tidak berwarna

► Ionisasi Indikator:



$$pH = pK_{In} + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = pK_{In} + \frac{[warna Y]}{[warna X]}$$

$$pOH = pK_{In} + \log \frac{[Ind^+]}{[IndOH]} = pK_{In} + \frac{[warna Y]}{[warna X]}$$



$$\text{pH} = \text{pKInd} + \log$$



maka

perubahan warna indikator terjadi pada:

$$\text{pH} = \text{pKInd} \pm 1$$

$$\text{pH} = \text{pKInd} - 1$$

Warna X

dominan

$$\text{pH} = \text{pKInd} + 1$$

Warna Y

dominan

Table 10-1
SOME IMPORTANT ACID/BASE INDICATORS

Common Name	Transition Range, pH	pK_a^*	Color Change†	Indicator Type‡
Thymol blue	1.2–2.8	1.65§	R–Y	1
	8.0–9.6	8.90§	Y–B	
Methyl yellow	2.9–4.0		R–Y	2
Methyl orange	3.1–4.4	3.46§	R–O	2
Bromocresol green	3.8–5.4	4.66§	Y–B	1
Methyl red	4.2–6.3	5.00§	R–Y	2
Bromocresol purple	5.2–6.8	6.12§	Y–P	1
Bromothymol blue	6.2–7.6	7.10§	Y–B	1
Phenol red	6.8–8.4	7.81§	Y–R	1
Cresol purple	7.6–9.2		Y–P	1
Phenolphthalein	8.3–10.0		C–R	1
Thymolphthalein	9.3–10.5		C–B	1
Alizarin yellow GG	10–12		C–Y	2

* At ionic strength of 0.1.

† B = blue; C = colorless; O = orange; P = purple; R = red; Y = yellow.

‡ (1) Acid type: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$

‡ (2) Base type: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$

§ For the reaction $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$



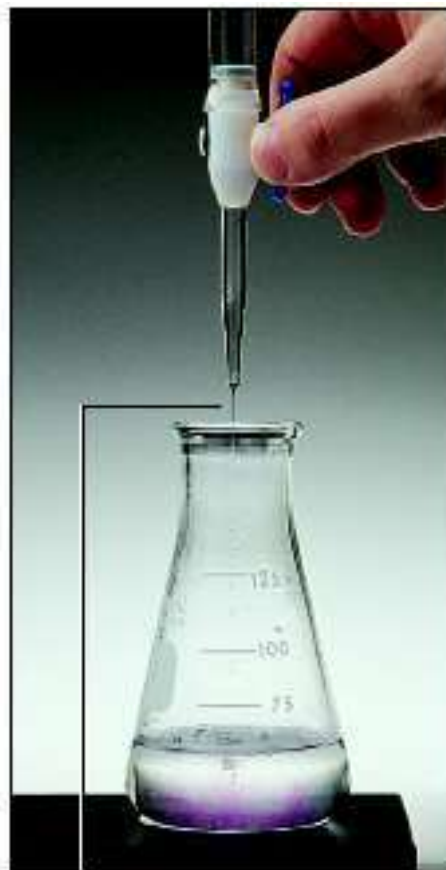




Flask containing aqueous solution of sample being analyzed



(a) 50-mL buret containing aqueous NaOH of accurately known concentration



(b) A solution of NaOH is added slowly to the sample being analyzed. The sample is mixed.



(c) When the amount of NaOH added from the buret exactly equals the amount of H^+ supplied by the acid being analyzed, the dye (indicator) changes color.

KURVA TITRASI ASAM – BASA

Ada 4 titrasi asam – basa :

1. Titrasi Asam kuat (Analat) dengan Basa kuat (titrant)
2. Titrasi Basa kuat (Analat) dengan Asam kuat (titrant)
3. Titrasi Asam lemah (Analat) dengan Basa kuat (titrant)
4. Titrasi Basa lemah (Analat) dengan Asam kuat (titrant)

Ada 4 daerah perhitungan pH untuk titrasi asam basa yaitu:

1. pH mula mula : ditentukan dari konsentrasi analat.
2. pH sebelum Titik Ekuivalent : ditentukan dari setelah penambahan titrant tetapi belum mencapai ekuivalen dgn analat.
3. pH Titik Ekuivalent : ditentukan saat titik ekuivalent tercapai.
4. pH setelah Titik Ekuivalent : ditentukan setelah kelebihan titrant setelah mencapai titik ekuivalent.

1. Titrasi Asam kuat (Analat) dengan Basa kuat (titrant)

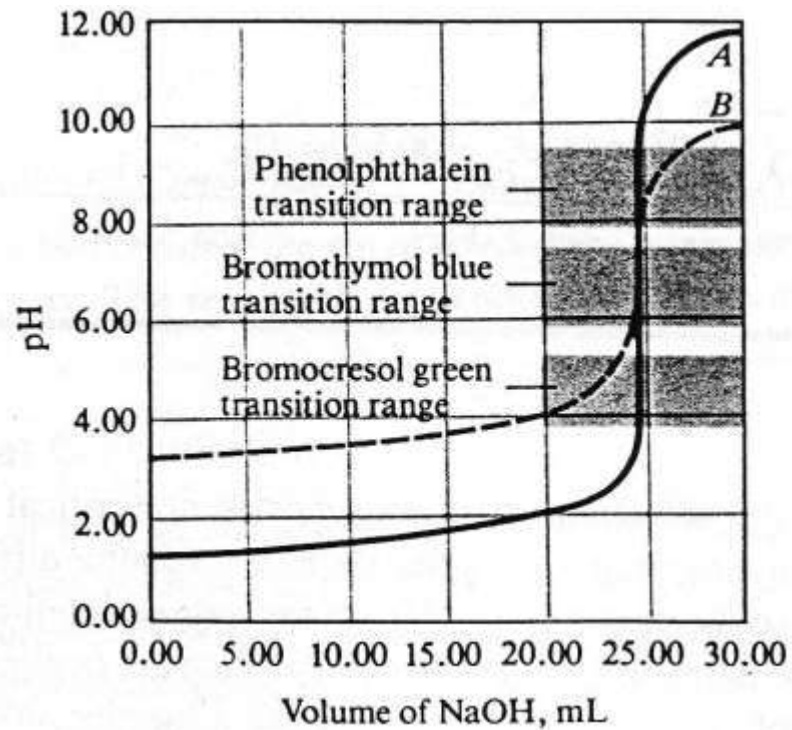
Perhitungan pH untuk titrasi asam kuat dengan basa kuat yaitu:

1. pH mula mula : Konsentrasi Analat ,
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$. $\text{pH} < 7$
2. pH sebelum Titik Ekuivalent : mol asam kuat $>$ mol basa kuat, $\text{pH} < 7$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{mol Asam kuat} - \text{mol basa kuat}) / \text{Volume total}$
3. pH Titik Ekuivalent : mol asam kuat = mol basa kuat ; $\text{pH} = 7$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{mol asam kuat}) / \text{Vol. total}$ atau
 $[\text{OH}^-] = (\text{mol basa kuat}) / \text{Vol. total}$
4. pH setelah Titik Ekuivalent : mol asam kuat $<$ mol basa kuat. $\text{pH} > 7$
 $[\text{OH}^-] = (\text{mol basa kuat} - \text{mol asam kuat}) / \text{volume total}$

Kurva titrasi untuk HCl dengan NaOH :

A. 50 ml HCl 0,05M dengan NaOH 0,1M.

B. 50 HCl 0,0005M dengan NaOH 0,001M.



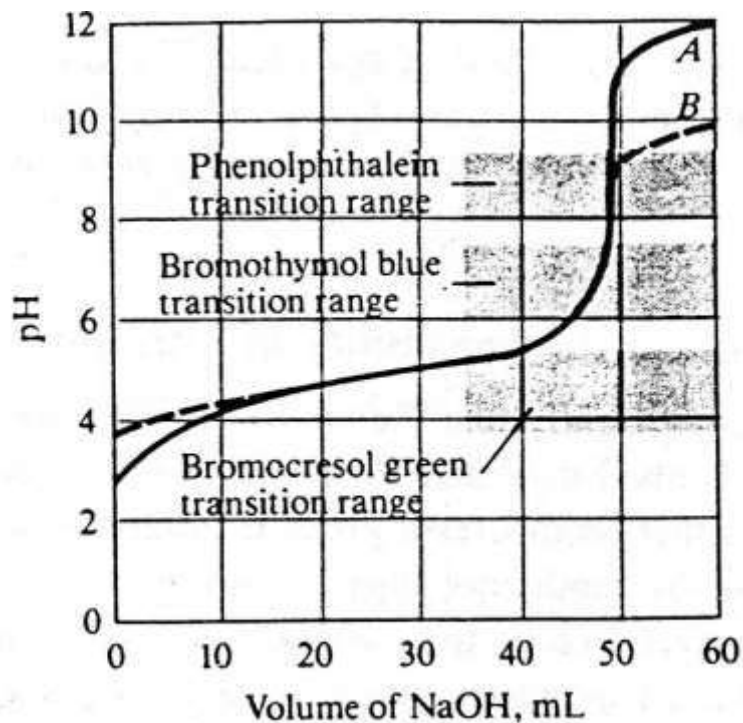
Titrasi Basa kuat (Analat) dengan Asam kuat (titrant)

1. pH mula mula : Konsentrasi Analat ,
 $pOH = -\log [OH^-]$, $pH = 14 - pOH$, $pH > 7$
2. pH sebelum Titik Ekuivalent : mol asam kuat < mol basa kuat, $pH > 7$
 $[OH^-] = (\text{mol Basa kuat} - \text{mol asam kuat}) / \text{Volume total}$
 $pOH = -\log [OH^-]$, $pH = 14 - pOH$, $pH > 7$
3. pH Titik Ekuivalent : mol asam kuat = mol basa kuat ;
 $pH = 7$
 $[H_3O^+] = (\text{mol asam kuat}) / \text{Vol. total}$ atau
 $[OH^-] = (\text{mol basa kuat}) / \text{Vol. total}$
 $pOH = -\log [OH^-]$, $pH = 14 - pOH$
4. pH setelah Titik Ekuivalent : mol asam kuat > mol basa kuat. $pH < 7$
 $[H_3O^+] = (\text{mol asam kuat} - \text{mol basa kuat}) / \text{volume total}$
 $pH = -\log [H_3O^+]$, $pH < 7$

3. Titrasi Asam lemah (Analat) dengan Basa kuat (titrant)

1. pH mula mula : ditentukan dari konsentrasi asam lemah. $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{asam lemah}}}$, $pH < 7$,
2. pH sebelum Titik Ekuivalent : mol asam lemah $>$ mol basa kuat, Buffer asam,
$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[Casam\ lemah]}{[Cbasa\ konjugat]} \quad pH < 7$$
3. pH Titik Ekuivalent : mol asam lemah = mol basa kuat ; $pH > 7$; hidrolisa dari asam lemah-basa kuat. $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times [garam]}$
4. pH setelah Titik Ekuivalent : mol asam lemah $<$ mol basa kuat. $pH > 7$; sisa basa kuat

Curve for the titration of acetic acid with sodium hydroxide. *A*: 0.1000 M acid with 0.1000 M base. *B*: 0.001000 M acid with 0.001000 M base.



4. Titrasi basa lemah (Analat) dengan Asam kuat (titrant)

1. pH mula mula : ditentukan dari konsentrasi basa lemah. $pH > 7$,
$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [basa\ lemah]}$$
2. pH sebelum Titik Ekuivalent : mol basa lemah $>$ mol asam kuat, Buffer basa, $pH > 7$,
$$[OH^-] = K_b \times \frac{[C_{basa\ lemah}]}{[C_{asam\ konjugat}]}$$
3. pH Titik Ekuivalent : mol basa lemah = mol asam kuat ; $pH < 7$; hidrolisa dari basa lemah-asam kuat.
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times [garam]}$$
4. pH setelah Titik Ekuivalent : mol basa lemah $<$ mol asam kuat. $pH < 7$; sisa asam kuat

Faktor yang mempengaruhi titrasi:

1. **Konsentrasi analat dan titrant:**

makin besar konsentrasinya, maka perubahan pH dalam daerah titik ekuivalen makin besar sehingga makin mudah menentukan indikator yg sesuai.

1. **Kekuatan asam lemah atau basa lemah :**

kesempurnaan reaksi pada asam / basa lemah dengan basa / asam kuat ditentukan oleh harga K_a atau K_b analat. Makin besar harga K_a atau K_b maka reaksi makin besar daerah perubahan pH pada titik ekuivalen, sehingga makin menentukan indikator yang sesuai.

2. **Pemilihan indikator :**

indikator yang digunakan perubahan pHnya harus berada pada daerah pH titik ekuivalen.

Pengaruh kekuatan basa pada kurva titrasi

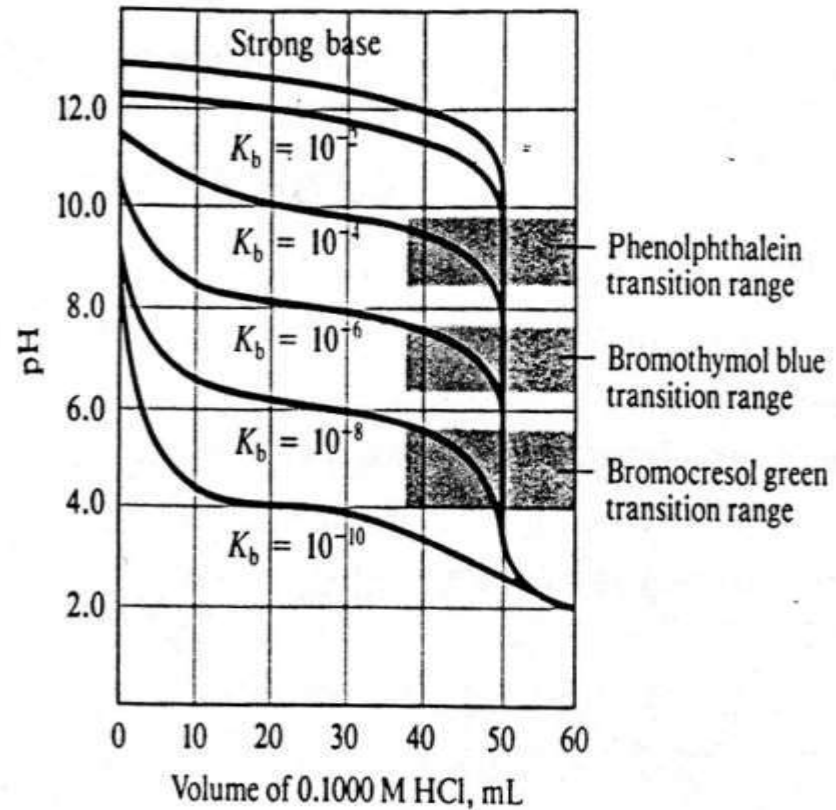


Figure 10-8

The effect of base strength on titration curves. Each curve represents the titration of 50.0 mL of 0.1000 M base with 0.1000 M HCl.

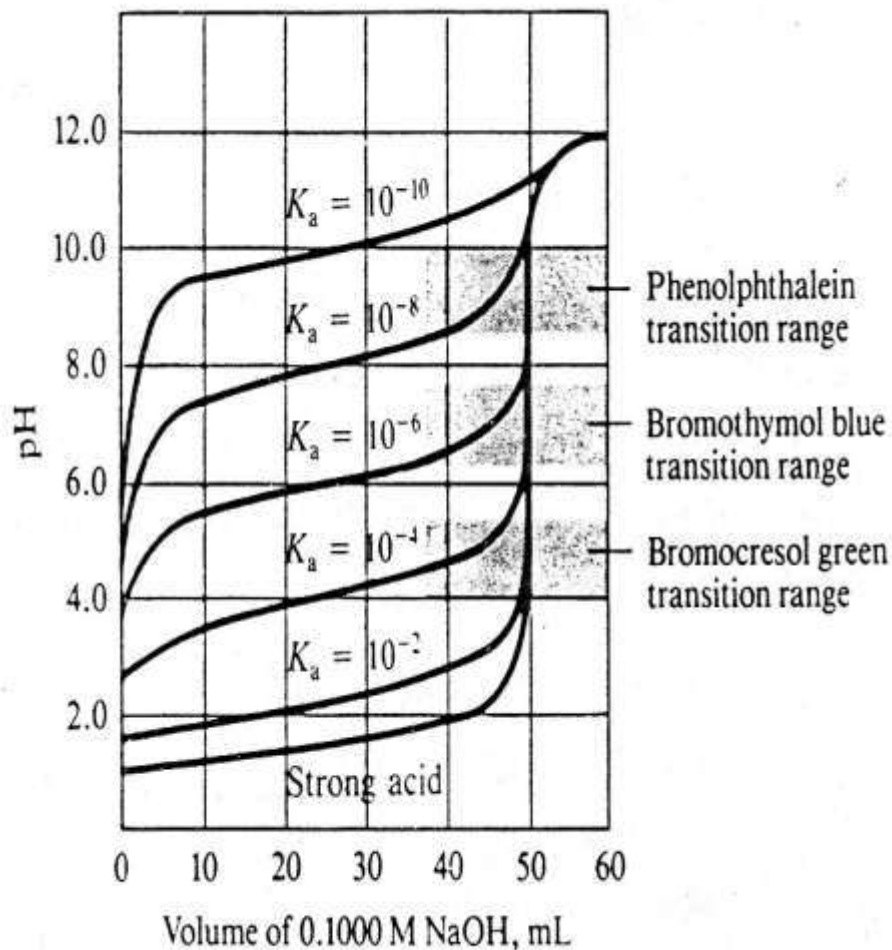


Figure 10-7

The effect of acid strength on titration curves. Each curve represents the titration of 50.0 mL of 0.1000 M acid with 0.1000 M NaOH.

Komposisi larutan buffer sebagai fungsi pH

- ▶ Perubahan komposisi terjadi selama titrasi dari asam / basa lemah dengan basa / asam kuat yang dinyatakan sebagai harga konsentrasi relatif asam / basa lemah dan konjugatnya sebagai fungsi pH.
- ▶ Komposisi ini terjadi selama penambahan titrant sampai titik ekuivalen (daerah buffer).
- ▶ Konsentrasi relatif dinyatakan sebagai harga *alpha value*

Contoh:

Titrasi asam asetat (CH_3COOH) dengan NaOH .

- ▶ Jika C_T sebagai total konsentrasi $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ dan konjugatnya $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ atau $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{C_T} \text{ dan}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_T}$$

$$\text{dan } \alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

- ▶ Harga α ditentukan oleh $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dan K_a dan tidak tergantung C_T .
- ▶ Untuk mendapatkan harga α_0 dan α_1 :
- ▶ Dari kesetimbangan asam lemah CH_3COOH :



▶ $Ka = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

atau $[CH_3COO^-] = \frac{Ka \cdot [CH_3COOH]}{[H_3O^+]}$

▶ Bila $C_T = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$

▶ Maka $C_T = [CH_3COOH] + \frac{Ka \cdot [CH_3COOH]}{[H_3O^+]}$

$$C_T = [CH_3COOH] \left\{ \frac{[H_3O^+] + Ka}{[H_3O^+]} \right\}$$

$$\frac{[CH_3COOH]}{C_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + Ka}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + Ka}$$

- ▶ Untuk mendapatkan α_1 :

$$[CH_3COOH] = \frac{[H_3O^+].[CH_3COO^-]}{K_a}$$

- ▶ Dan

$$C_T = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

- ▶ Maka

$$C_T = [CH_3COO^-] + \frac{[H_3O^+].[CH_3COO^-]}{K_a}$$

$$C_T = [CH_3COO^-] \left\{ \frac{[H_3O^+] + K_a}{K_a} \right\}$$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{C_T} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

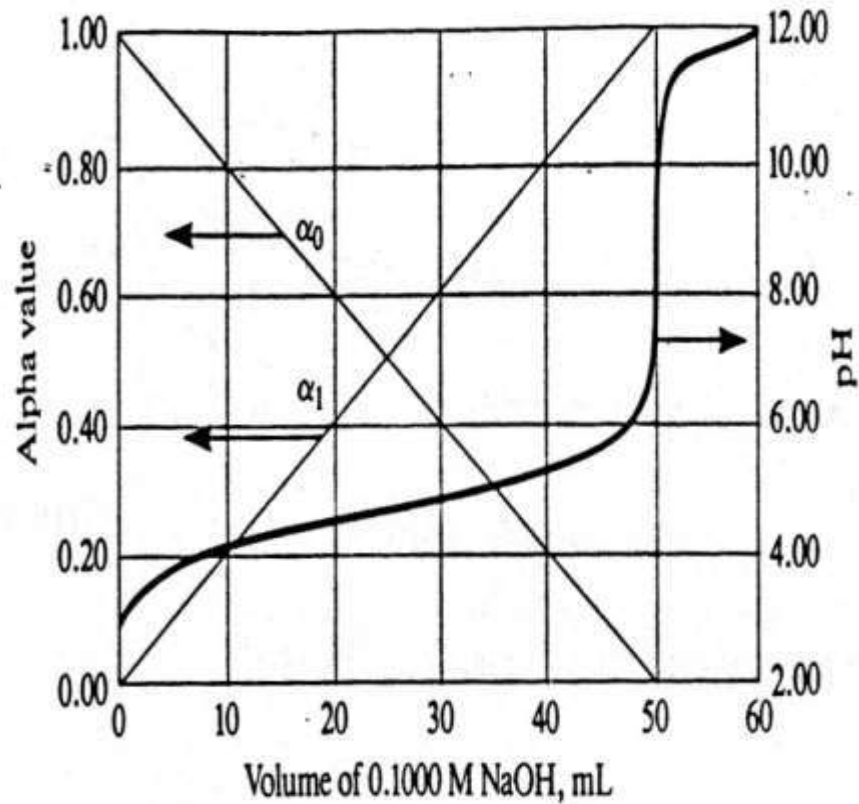
- ▶ Jadi

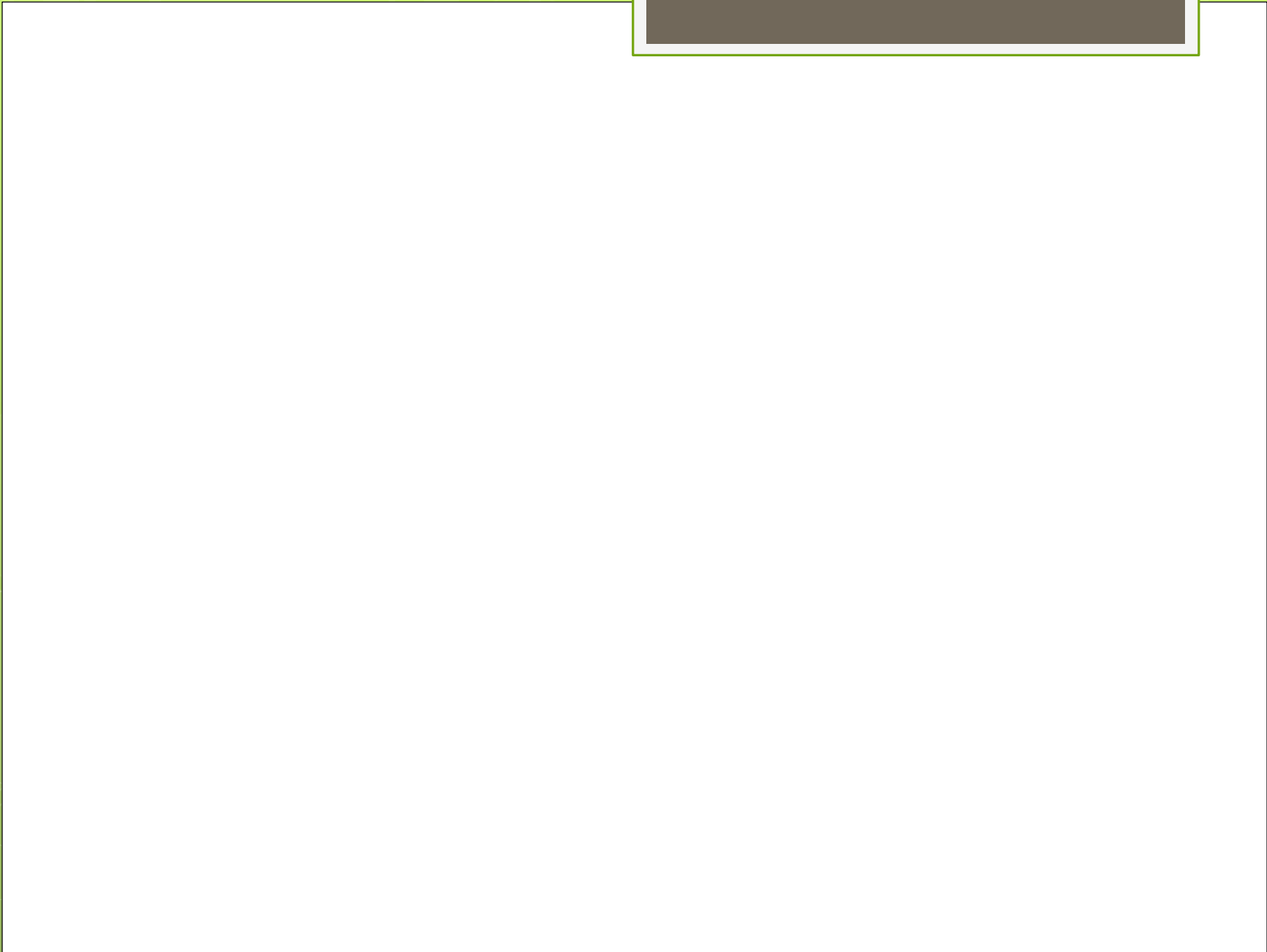
$$\alpha_1 = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

Kurva α -value

Figure 10-9

The straight lines show the change in relative amounts of HOAc (α_0) and OAc⁻ (α_1) during the titration of 50.00 mL of 0.1000 M acetic acid. The curved line is the titration curve for the system.







TITRASI REDOKS

Titrimetri → melibatkan reaksi **oksidasi** dan **reduksi** yg berkaitan dg **perpindahan elektron**

Perubahan e^- → perubahan valensi atom / ion yang bersangkutan.

Zat pengoksid mendapatkan e^- dan **tereduksi**
→ **valensi atom / ion menurun**

Zat pereduksi kehilangan e^- dan **teroksidasi**
→ **Valensi atom /ion meningkat**

Contoh : Perubahan dari :



+2 → +3



-1 → 0



0 → +2



reaksi oksidasi

Prinsip reaksi redoks (Reduksi – Oksidasi)



½ reaksi syst reduksi

Tereduksi

½ reaksi syst oksidasi

teroksidasi

Proses oksidasi – reduksi terjadi bersama sama pada pelaksanaan **TITRASI.**

Secara umum reaksi redoks digambarkan



Contoh:



potensial reduksi



Zat pengoksid dan pereduksi dapat berbeda dalam kekuatan (aktivitas kimia) nya.

Pengoksid kuat \rightarrow kecenderungan kuat mendapatkan e^- , \rightarrow mampu mengambil e^- dr zat pereduksi.

Zat pengoksid lemah \rightarrow cenderung kurang shg hanya dpt mengoksidai zat pereduksi yg plg siap menghasilkan e^-

Kekuatan zat pengoksidasi dan pereduksi di tunjukkan ole nilai potensial reduksi nya.

POTENSIAL STANDAR

SETENGAH REAKSI	Sistem Redoks	E° Volt
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$		1,77
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		1,695
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$		1,6 1
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$		1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		1,3 3
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$		1,23
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$		1,20
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$		0,88
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuI}$		0,86
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$		0,771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$		0,682
$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$		0,6197
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		0,559

SETENGAH REAKSI	Sistem Redoks	E° Volt
$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$		0,5355
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$		0.154
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow S_2O_3^{2-}$		0,08
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$		0,0000 **
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$		-0,763
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$		-0,828

** Normal Hidrogen Elektrode (**NHE**) atau Standard Hydrogen Elektrode (**SHE**)

Reagen yang berperan sebagai Reduktor/Oksidator
→ Reagen mengalami **autooksidasi**.

Titrasi redoks merupakan bagian dr Titrasi Volumetri yang akan terlaksana dengan baik bila :

- **Keseimbangan redoks tercapai dengan cepat setiap penambahan volume titran**
- **Adanya indikator penunjuk **TE**.stokhiometri**
- **$\frac{1}{2}$ reaksi syst oksidasi dan $\frac{1}{2}$ reaksi syst reduksi saat titrasi selalu terjadi keseimbangan pada seluruh titik pengamatan**

Pengaruh Konsentrasi & Reaksi dari medium

Hubungan antara beda potensial (**E**) sistim redoks dan **konsentrasi** bentuk **teroksidasi** dan **tereduksi** ditunjukkan oleh pers **NERNST** sbg turunan dari **HK.Termodinamika**.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{spesies tereduksi}]}{[\text{spesies teroksidasi}]} \quad (1)$$

- E^o** = potensial standard **ln = 2,303 log**
R = konstante gas (8,313 joule)
T = temperatur absolut
F = konstante Faraday (96500 coulomb)
n = banyaknya elektron yang ditransf dlm reaksi

Penentuan TAT atau TE.

Kurve Titrasi Redoks

Dalam titrasi redoks zat atau ion yang terlibat dlm reaksi **berubah secara kontinu**, yang akan mempengaruhi perubahan potensial **(E) larutan**.

Dengan mengalurkan potensial **(E)** thd perubahan **Vol titran** yg ditambahkan → diperoleh kurve titrasi spt kurve titrasi netralisasi.

Contoh : titrasi garam Fe^{2+} dg KMnO_4 dalam larutan asam **teroksidasi**



Reaksi yg terjadi **reversibel**, → larutan akan **selalu** mengandung kedua **ion awal** dan **ion** yang **terbentuk** selama reaksi, dg kata lain pada tiap tahapan titrasi larutan akan mengandung **dua redoks Fe²⁺ /Fe³⁺** dan **MnO₄⁻/Mn²⁺** → untuk menghitung **E** menggunakan **pers 2 atau 3**

$$\text{Pers (2)} \quad E = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

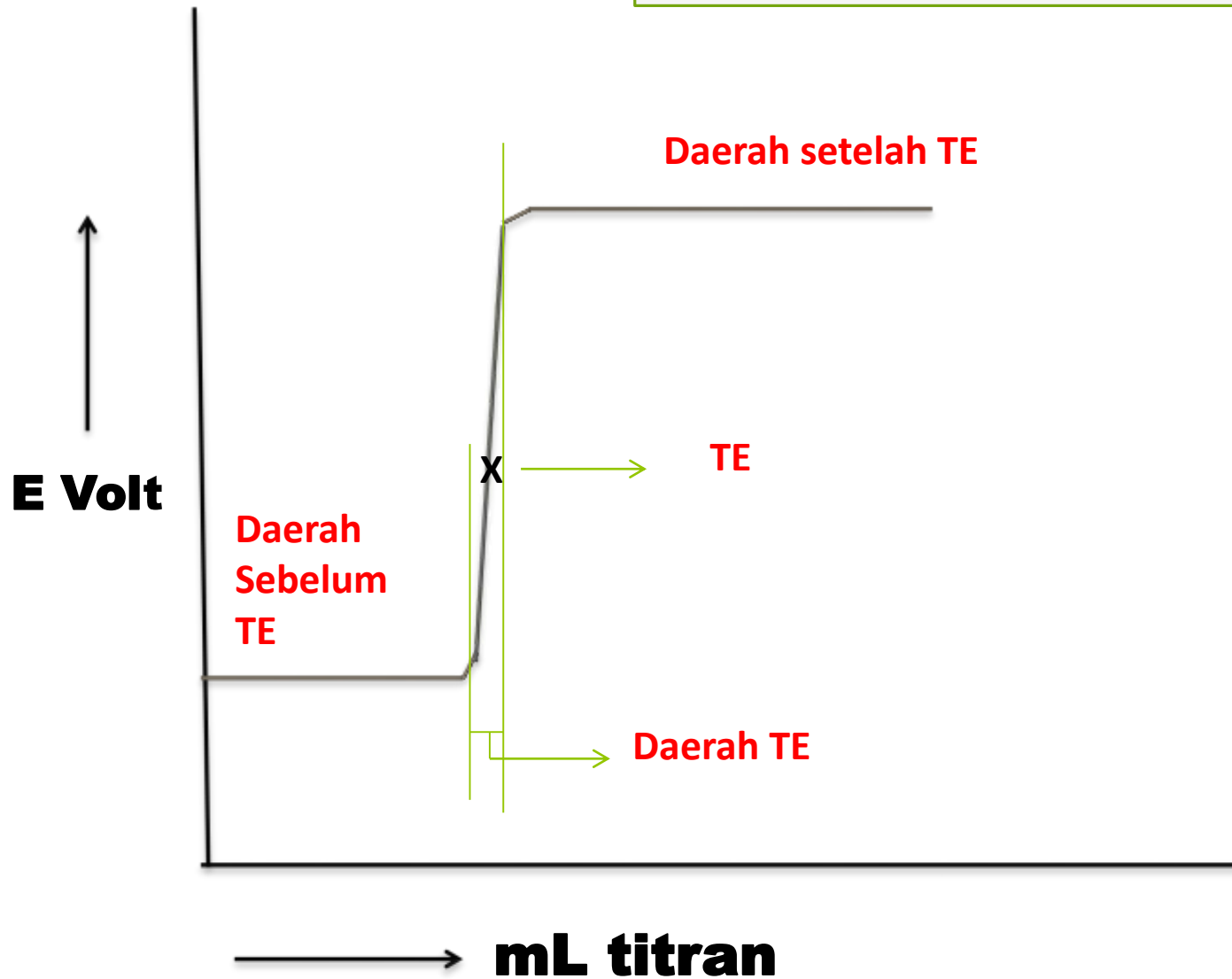
$$\text{Pers (3)} \quad E = 1,51 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

RT

$\frac{RT}{F} \times 2,303 = 0,0591$ pers (2) & pers (3) memberikan hasil yg sama.

F

KURVE TITRASI

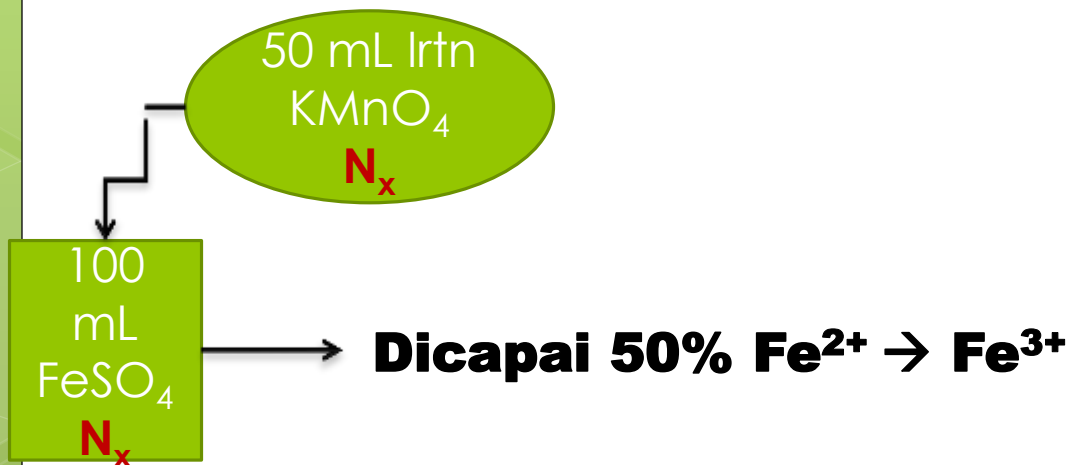


Pers (1) dan (2) dapat digunakan untuk perhitungan selanjutnya.

Pers(1) akan lebih mudah untuk menghitung **E besi** ketika penambahan vol titran **mendekati TE**.

Sedang pers (2) dipakai untuk menghitung **E MnO₄** ketika terjadi **kelebihan vol titran**.

Contoh:



Brp **E** pada keadaan **sebelum TE**, **TE**, dan **sesudah TE**

Maka dapat dituliskan

$$E = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[50]}{[50]} = 0,771 \text{ volt.}$$

Keadaan **sebelum TE.**

E pada penambahan 0,1 sebelum TE → pada pe (+)
99,9 mL lrt KMnO_4 →

$$E = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[0,1]}{[99,9]} = 0,944 \text{ volt}$$

Keadaan **sesudah TE**

$$E = 1,51 - \frac{0,0591}{5} \log \frac{[100]}{[0,1] [\text{H}^+]^8} = 1,475 \text{ volt}$$

Keadaan **TE**, diasumsikan $[H^+] = 1 M$, \rightarrow

$$E = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \frac{1}{2} \text{ sel sist redoks}$$

$$E = 1,51 - \frac{0,0591}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \quad \frac{1}{2} \text{ sel sist redoks}$$

----- **[+]**

$$6E = 0,771 + 5 \times 1,51 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[Fe^{2+}] [Mn^{2+}]}{[Fe^{3+}] [MnO_4^-]} \quad (***)$$

Pada TE banyaknya **eq titran = eq titrat.**

Pada TE banyak ion MnO_4^- yang di (+) kan sesuai dg persamaan reaksi berikut :



Pada kesetimbangan setiap **1 ion MnO_4^-** harus ada **5 ion Fe^{2+}**

Shg persamaan (***) \rightarrow harga $\log [] = 0$

$$\text{Maka } E_{\text{TE}} = \frac{0,771 + (5 \times 1,51)}{6} = 1,387 \text{ volt}$$

1). **Buat kurve titrasi** contoh diatas dg memperhatikan keadaan sebelum TE, TE, dan kelebihan titran (sesudah TE di capai).

Secara umum jika E° zat pengoksid dan pereduksi dinyatakan sebagai E°_1 dan E°_2 dan koefisien stokhiometri sebagai a dan b, \rightarrow E larutan saat TE adalah:

$$E_{TE} = \frac{b.E^\circ_1 + a.E^\circ_2}{a + b} \quad (4)$$

2). **Buktikan** secara **matematika** dg mengacu reaksi stokhiometri rumus diatas

Kurve titrasi redoks secara umum sama dg kurve Titrasi netralisasi (asam-basa).

E berubah tiba-tiba saat TE, dan berikutnya kurve tetap mendatar → ini menunjukkan perubahan E sangat lambat selama titrasi.

belokan pd kurve dapat digunakan utk penentu TE dg bantuan indikator.

Besarnya perubahan E lrt tgt pada perbedaan E° dari kedua sistim redoks.

Kurva oksidimetri biasanya tdk tgt pengenceran, krn Pers **NERNST merupakan **perbandingan [teroksidasi] [tereduksi]**, shg tdk berubah dg pengenceran.**

“Keadaan ini benar jika koefisien bentuk redoks kedua sistem sama”

Titik belok kurve titrasi redoks dapat diperlebar jika Salah satu ion yang terbentuk membentuk kompleks.

**Contoh : pada titrasi redoks penambahan PO_4^{3-} , F^-
→ bergabung dg Fe^{3+} → kompleks stabil**



Indikator Reaksi Redoks.

TE titrasi redoks dapat dilakukan dengan / tanpa Ind
Tanpa indikator bisa dilakukan jika semua zat
pereduksi teroksidasi oleh oksidator dan
memberikan perubahan fisik (warna/tidak berwarna)
yang bisa teramati dg jelas.

Contoh : MnO_4^- dlm suasana H^+ , warna ungu lembab
yang ion MnO_4^- hilang krn tereduksi \rightarrow \square Mn^{2+} ketika
Semua zat pereduksi telah dititrasi, kelebihan 0,1 mL
permanganat \rightarrow larutan menjadi merah muda.

Contoh lain: titrasi zat pereduksi dg lrt Iod, perubhn
warna coklat gelap \rightarrow tak berwarna dr Iod $\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$,
karena warna Iod krg tajam mk utk mempertajam
digunakan indikator amilum \rightarrow biru kuat ($\text{I}_2 \ll$)

Indikator → berubah warna ketika E Irtn yg di titrasi mencapai harga tertentu.



Dengan menerapkan pers Nernst → dapat dituliskan

$$E = E^{\circ}_{\text{ind}} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{\text{red}}]}{[\text{Ind}_{\text{oks}}]} \quad (5)$$

Utk kepentingan praktek rentang jangkauan indikator Redoks dinyatakan dengan :

$$E = E^{\circ}_{\text{ind}} - \frac{0,0591}{n} \quad (6)$$

Contoh :

Indikator Difenilamin $E^\circ = +0,76$ volt , $n = 2 \rightarrow$

Rentang E Indikator redoks :

0,0591

$$E_1 = 0,76 - \frac{0,0591}{2} = 0,73 \text{ volt.}$$

Rentang E
0,73 \rightarrow 0,79 volt

0,0591

$$E_2 = 0,76 + \frac{0,0591}{2} = 0,79 \text{ volt.}$$

E=0,73 <

Bentuk tereduksi tidak berwarna

berubah bertahap

< E=0,79

bentuk teroksidasi ungu lembayung

E-Ind Redoks dg perub warna / kondisi larutan

Indikator	Warna teroks	Warna teredk	Eo.vol †	Kondisi lrtm
Kompl,Fe(II) 5-nitro-1,10 - fenantrolin	Biru pucat	Merah ungu	+1,25	1M H ₂ SO ₄
Asam 2,3-difenilamin dikarbosilat	Biru-violet	Tak berwarna	+1,12	7-10 M H ₂ SO ₄
Kompl,Fe(II) 1,10-fenantrolin	Biru pucat	merah	+1,11	1M H ₂ SO ₄
Erioglaucin A	Biru-merah	Kuning-hijau	+0,98	0,5M H ₂ SO ₄
As difenilamin sulfonat	Merah-ungu	Tak berwarna	+0,85	Asam encer
difenilamin	ungu	Tak berwarna	+0,76	Asam encer
P-ethoksikrisoidin	kuning	merah	0,76	1M asam
Biru metilen	biru	Tak berwarna	+0,53	1M asam
Indigo terasulfonat	Biru	Tak berwarna	+0,36	1M asam

Reaksi samping dalam Titrasi Redoks

Salah satu kesukaran dalam titrasi Redoks adalah terjadinya **reaksi samping**, sehingga akan mempengaruhi penggunaan titran → analisa menjadi tidak akurat .

Contoh : pada penetapan Ferro dg permanganat.



Dari persamaan reaksi ion H⁺ dibutuhkan → harus dilakukan dalam suasana asam.

Namun sifat dari asam yang menghasilkan H⁺ sangat berarti.

Dalam praktek asam yang tepat dan benar digunakan Asam sulfat. Bagaimana kalau digunakan HCl?

Reaksi yang terjadi dg adanya HCl



Terlihat kebutuhan permanganat menjadi lbh banyak karena dibutuhkan untuk reaksi samping.

klor yang terbentuk dalam reaksi harus mengoksidasi Fe^{2+} mengikuti reaksi \rightarrow



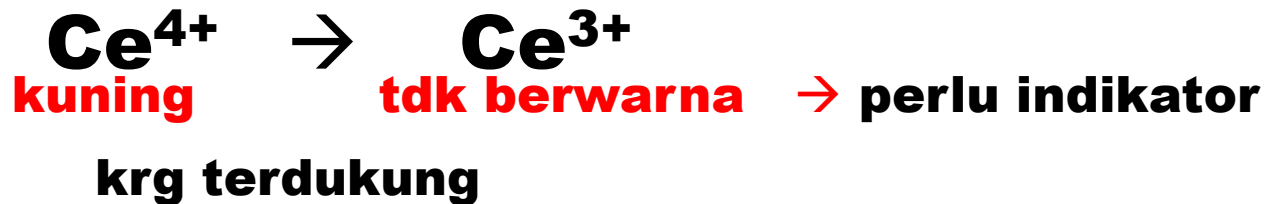
Jika semua klor ada di larutan, banyaknay besi yang teroksidasi ekuivalen dengan banyaknya permanganat yg diperlukan dlm pembentukan reaksi samping Cl_2 .

Namun dalam praktek beberapa klor menguap dan ini Mengakibatkan penggunaan permanganat menjadi lbh Banyak.

Beberapa sistim redoks

CERIMETRI

Lrt stand : **Ce(IV) Sulfat** (oksidator)
dpt digunakan spt lrt std KMnO_4
dg sistem **Titrasi Kembali** dg lrtn
stand **Na.Oksalat**

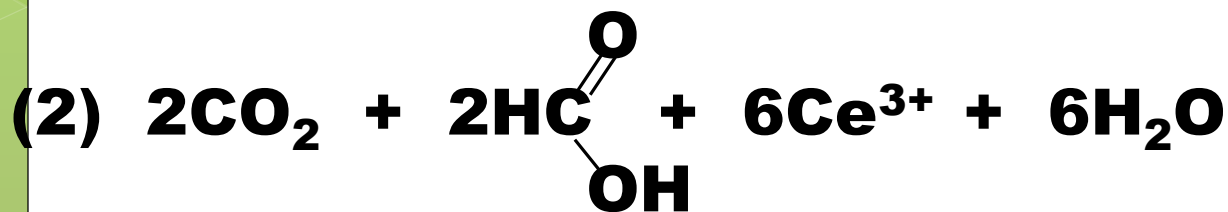
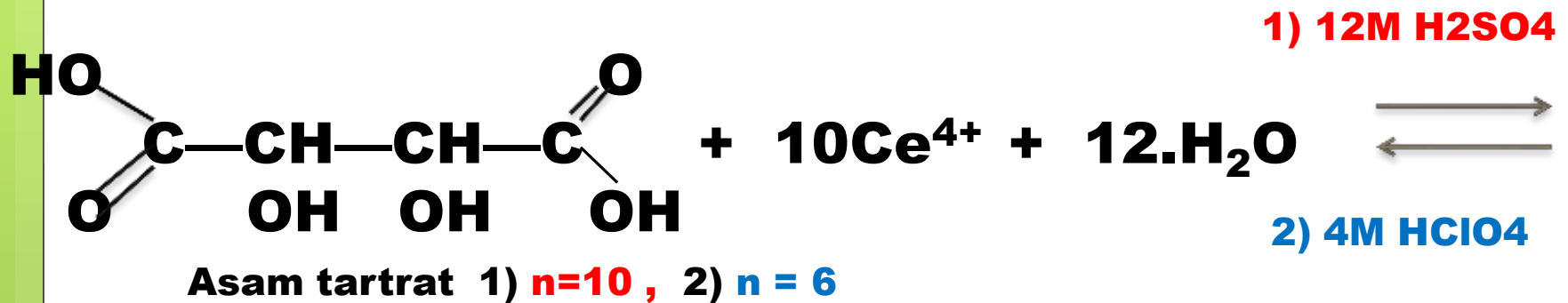


Amonium Heksa Nitro Serat dlm HClO_4

Indikator : α Penantrolin , Ferroin .

Rentang E_{ind} 1,0 \rightarrow 1,2 volt /SHE

Dalam titrasi dibutuhkan senyawa organik utk mengoksidasi dg membentuk CO₂



Contoh aplikasi titrasi Cerimetri.

**Fe²⁺
&
Ti⁴⁺**

**suasana asam
dilarutkan scr pasti**



250 mL

W_o = 1,75gr



titrasi

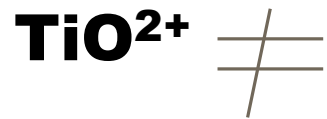
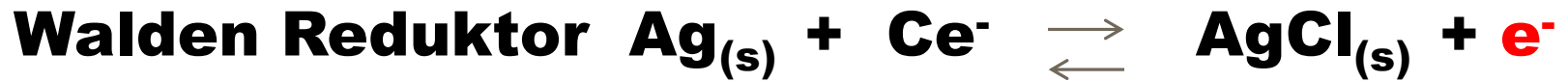


Per
50 mL
aliquo
†

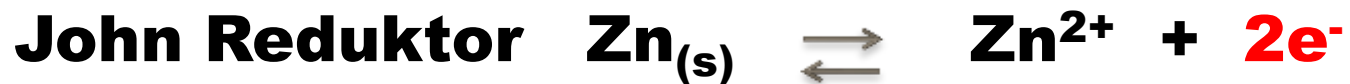
- a) metoda Walden Reduktor (Ag reduktor)
→ membutuhkan titran 18,2 mL**
- b) metoda John Reduktor (Zn reduktor) →
membutuhkan titran 46,2 mL**

Berapa % Fe sbg Fe₂O₃ dan % Ti sbg TiO₂

Reaksi yang terjadi pada Walden Reduktor.



Reaksi yang terjadi pada John Reduktor



Penyelesaian soal :



meq Fe_2O_3 setara meq titran Cerri

$$\text{meq Ce} = 18,2 \times 0,075$$

W Fe_2O_3 (mg)

$$\text{-----} = \text{meq } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Mr Fe_2O_3 / n

$$\text{W}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,075 \times 18,2 \times 100 = \mathbf{136.5 \text{ mg}} \text{ per } 50 \text{ mL}$$

$$\text{W}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ dalam sampel} = 136,5 \times 250/50 = \mathbf{682,5 \text{ mg}}$$
$$= \mathbf{39 \%}$$

Dari John Red Fe dan Ti tereduksi



$$46,2 \times 0,075 = \frac{\text{W.TiO}_2 \text{ (mg)}}{\text{Mr.TiO}_2 / n} + \text{meq Fe}_2\text{O}_3$$

$$3,465 \text{ mg} = \frac{\text{W.TiO}_2 \text{ (mg)}}{35/1} + 1,365 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \text{W.TiO}_2 \text{ (mg)} &= (3,465 - 1,365) \times 35 = \mathbf{73,5 \text{ mg}} / 50 \text{ mL} \\ \text{dlm sampel} &= 73,5 \times 5 = \mathbf{367,5 \text{ mg}} \\ &= 367,5 / 1750 \times 100 \% \\ &= \mathbf{21 \%} \end{aligned}$$

PEMANGANOMETRI

Metoda titrimetri dg larutan standard KMnO_4

Titran $\text{KMnO}_4 \rightarrow$ oksidator kuat

(+) * sbg self indikator titran

*** TE ditunjukkan oleh perubahan warnanya sendiri
ungu \rightarrow jambon \rightarrow tidak berwarna.**

**(-) * kekuatan oksidasi tergantung medium larutan,
asam , netral, basa kuat. & reaksi yg terjadi**

*** dlm medium HCl , KMnO_4 teroksidasi oleh Cl^-**

*** Kestabilan larutan terbatas**

*** larutan standard sekunder (perlu standardisasi)**

Penggunaan KMnO_4

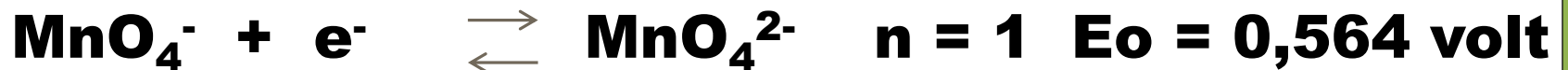
1. SUASANA ASAM 0,1 N



2. SUASANA NETRAL



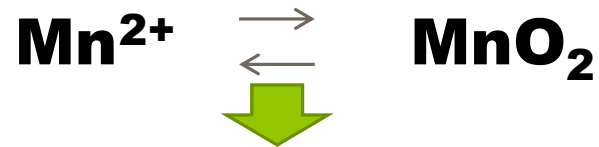
3. SUASANA BASA KUAT



Larutan KMnO_4 dlm air tdk stabil \rightarrow air teroksidasi



**Perurian dikatalis adanya :
cahaya, panas, asam, basa**



dekomposisi sendiri bersifat auto katalitik

SASI KMnO_4

Larutan (standrd 1°) utk standardisasi KMnO_4 :

**Oksalat, Naoksalat \rightarrow (banyak digunakan),
 As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]3\text{H}_2\text{O}$, logam besi dll**

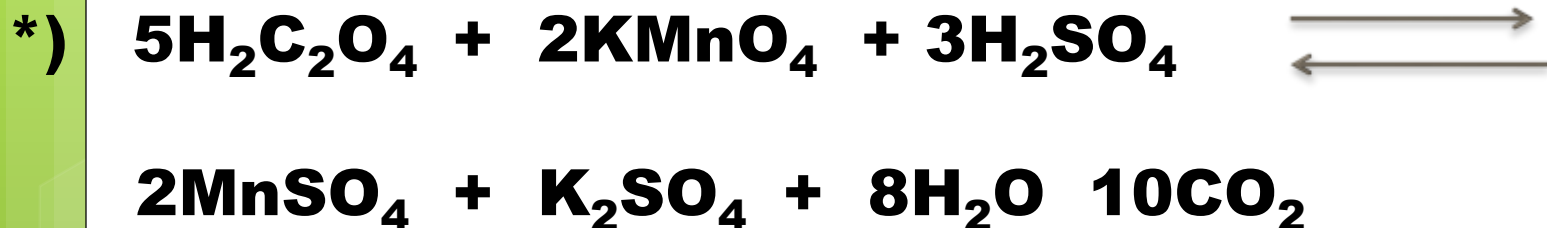
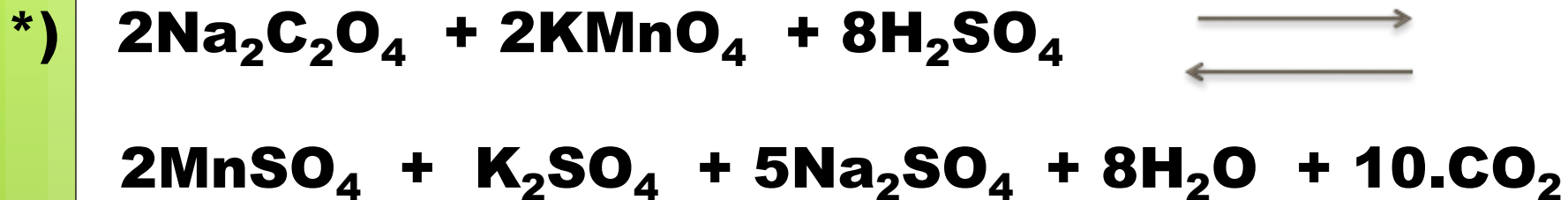
Larutan standar primer harus murni secara kimia, sesuai dengan rumus mol, mudah dimurnikan.

**$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mudah dimurnikan dengan rekristalisasi dari air & pengeringan pada suhu $240 - 250^\circ\text{C}$.
tidak higroskopis dan tidak berubah pada penyimpanan.**

Asam Oksalat agak lebih sukar dimurnikan karena mengandung air kristal \rightarrow bisa berkembang.

Untuk mempersiapkan larutan standar KMnO_4 harus bebas / dihindarkan dari MnO_2

Persamaan Reaksi standardiasi KMnO₄



Dari kedua reaksi ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ teroksidasi sbb



shg **1 grek asOksalat = 1 mol**

[Irt stnd] = 0,02 N

1 grek NaOksalat = 1/2 mol

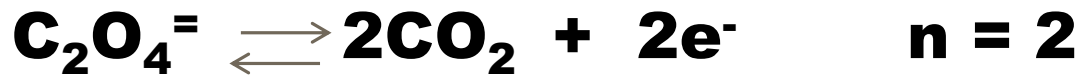
Contoh aplikasi analisa

- a. Lrt KMnO_4 distandardisasi dg lrt sdt 1o $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Bila 282 mg Naoksalat membutuhkan 35,87 mL KMnO_4 pada TE \rightarrow hitung berapa N KMnO_4
- b. Lrt KMnO_4 (a) dipakai utk menentukan Mn^{2+}
Hitung % Mn dalam sampel mineral, bila 487,4 mg sampel membutuhkan 45,73 mL lrt KMnO_4 pd TE

Pemecahan soal : dengan tinjauan **Normalitas.**

- a) Meq KMnO_4 setara meq $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pada TE

$$N_{\text{KMnO}_4} \times V = \frac{W_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{ (mg)}}{\text{Mr. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / n}$$



$$N \times 35,87 = \frac{282,0}{134,0 / 2} \rightarrow [\text{KMnO}_4] = 0,1173 \cdot N$$

Dalam suasana asam $\rightarrow n = 5$

$[\text{KMnO}_4]$ dalam Molar $\rightarrow 0,1173 / 5 = 0,02347 \text{ M}$

b) Meq Mn^{2+} setara meq MnO_4^- pada TE

Reaksi yg terjadi \rightarrow



$$n = 3$$

$$\text{Kekuatan oks KMnO}_4 \rightarrow 3/5 \times 0,1173 \text{ N} = 0,0704 \text{ N}$$

$$\frac{W.\text{Mn (mg)}}{\text{Mr.Mn} / n} = N \times \text{mL} \rightarrow \frac{W.\text{Mn (mg)}}{54,94/2} = 0,074 \times 45,73$$

$$W.\text{Mn (mg)} = 88,44 \text{ mg} \rightarrow \% = \frac{88,44}{487,4} \times 100 \% = 18,15 \%$$

- 1) Coba selesaikan pemecahan soal dengan Tinjauan konsentrasi dalam **mol (M)**
- 2) Tugas materi **Bikromatometri** dan **Iodo-iodimetri**.

BIKROMATOMETRI

Titran $2\text{Cr}_2\text{O}_7$ → oksidator kuat. $E_0 = 1,33$ volt

- **Lrt stnadard primer**
- **Stabil**
- **Kekuatan oks lebih lemah dari KMnO_4 dan Cerri**
- **Reaksi lambat**
- **Indikator yg biasa digunakan : as difenilamin-sulfnt
Ba difenilamin-sulfnt**
- * **Karsinogen → perlu penanganan hati-hati.**

Reaksi yang terjadi :

TITRASI REDOKS

Titrimetri → melibatkan reaksi **oksidasi** dan **reduksi** yg berkaitan dg **perpindahan elektron**

Perubahan e^- □ perubahan valensi atom / ion yang bersangkutan.

Zat pengoksid mendapatkan e^- dan **tereduksi**
→ **valensi atom / ion menurun**

Zat pereduksi kehilangan e^- dan **teroksidasi**
→ **Valensi atom /ion meningkat**

Contoh : Perubahan dari :



+2 → +3



-1 → 0



0 → +2



reaksi oksidasi

Prinsip reaksi redoks (Reduksi – Oksidasi)



½ reaksi syst reduksi

Tereduksi

½ reaksi syst oksidasi

teroksidasi

Proses oksidasi – reduksi terjadi bersama sama pada pelaksanaan **TITRASI.**

Secara umum reaksi redoks digambarkan



Contoh:



potensial reduksi



Zat pengoksid dan pereduksi dapat berbeda dalam kekuatan (aktivitas kimia) nya.

Pengoksid kuat \rightarrow kecenderungan kuat mendapatkan e^- , \rightarrow mampu mengambil e^- dr zat pereduksi.

Zat pengoksid lemah \rightarrow cenderung kurang shg hanya dpt mengoksidai zat pereduksi yg plg siap menghasilkan e^-

Kekuatan zat pengoksidasi dan pereduksi di tunjukkan ole nilai potensial reduksi nya.

POTENSIAL STANDAR

SETENGAH REAKSI	Sistem Redoks	E° Volt
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$		1,77
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		1,695
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$		1,6 1
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		1,3 3
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$		1,23
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$		1,20
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$		0,88
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuI}$		0,86
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$		0,771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$		0,682
$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$		0,6197
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		0,559

SETENGAH REAKSI	Sistem Redoks	E° Volt
$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$		0,5355
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$		0.154
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow S_2O_3^{2-}$		0,08
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$		0,0000 **
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$		-0,763
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$		-0,828

** Normal Hidrogen Elektrode (**NHE**) atau Standard Hydrogen Elektrode (**SHE**)

Reagen yang berperan sebagai Reduktor/Oksidator
→ Reagen mengalami **autooksidasi**.

Titrasi redoks merupakan bagian dr Titrasi Volumetri yang akan terlaksana dengan baik bila :

- **Keseimbangan redoks tercapai dengan cepat setiap penambahan volume titran**
- **Adanya indikator penunjuk **TE**.stokhiometri**
- **$\frac{1}{2}$ reaksi syst oksidasi dan $\frac{1}{2}$ reaksi syst reduksi saat titrasi selalu terjadi keseimbangan pada seluruh titik pengamatan**

Pengaruh Konsentrasi & Reaksi dari medium

Hubungan antara beda potensial (**E**) sistim redoks dan **konsentrasi** bentuk **teroksidasi** dan **tereduksi** ditunjukkan oleh pers **NERNST** sbg turunan dari **HK.Termodinamika**.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{spesies tereduksi}]}{[\text{spesies teroksidasi}]} \quad (1)$$

- E^o** = potensial standard **ln = 2,303 log**
R = konstante gas (8,313 joule)
T = temperatur absolut
F = konstante Faraday (96500 coulomb)
n = banyaknya elektron yang ditransf dlm reaksi

Penentuan TAT atau TE.

Kurve Titrasi Redoks

Dalam titrasi redoks zat atau ion yang terlibat dlm reaksi **berubah secara kontinu**, yang akan mempengaruhi perubahan potensial **(E) larutan**.

Dengan mengalurkan potensial **(E)** thd perubahan **Vol titran** yg ditambahkan → diperoleh kurve titrasi spt kurve titrasi netralisasi.

Contoh : titrasi garam Fe^{2+} dg KMnO_4 dalam larutan asam **teroksidasi**



Reaksi yg terjadi **reversibel**, → larutan akan **selalu** mengandung kedua **ion awal** dan **ion** yang **terbentuk** selama reaksi, dg kata lain pada tiap tahapan titrasi larutan akan mengandung **dua redoks Fe²⁺ /Fe³⁺** dan **MnO₄⁻/Mn²⁺** → untuk menghitung **E** menggunakan **pers 2 atau 3**

$$\text{Pers (2)} \quad E = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

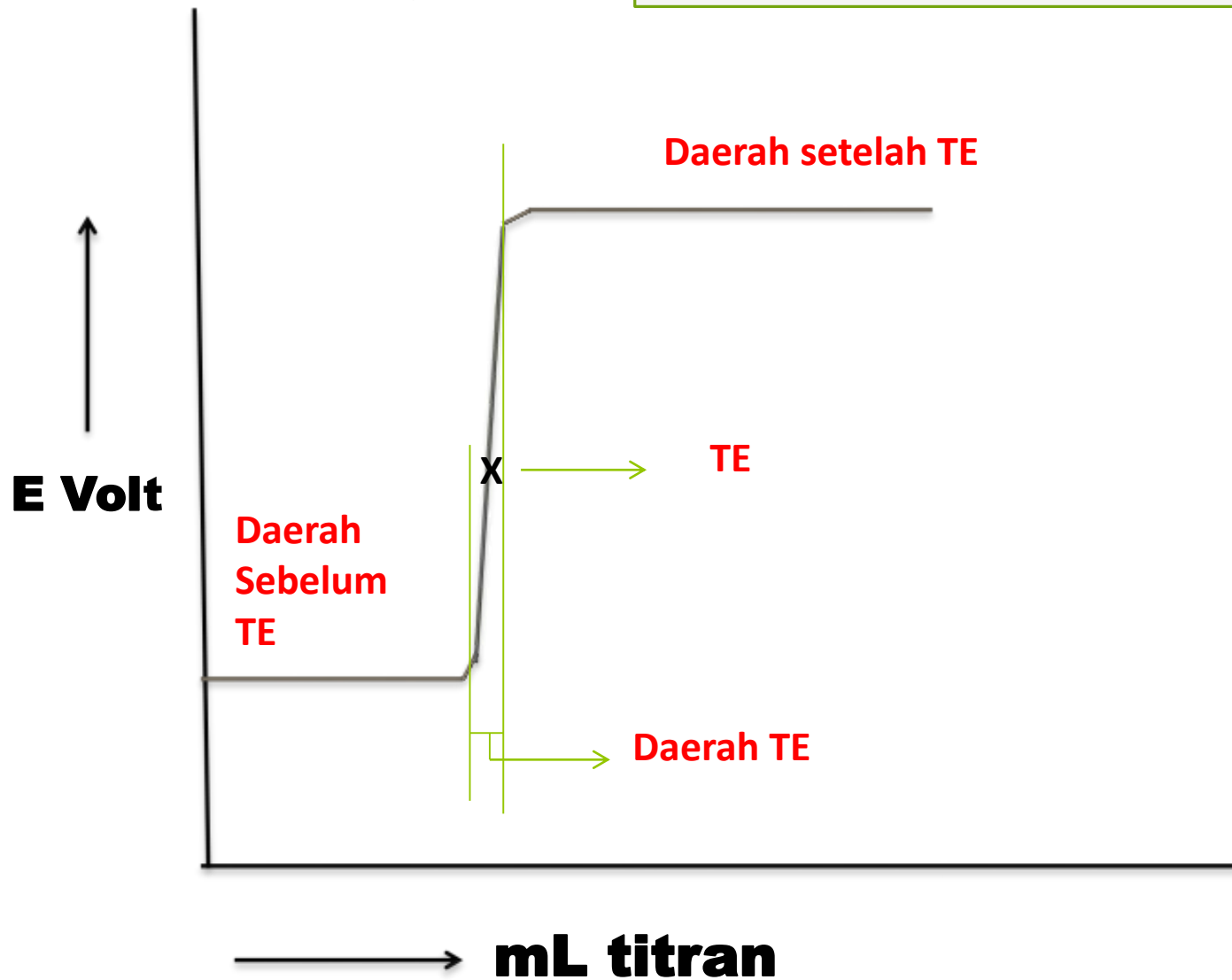
$$\text{Pers (3)} \quad E = 1,51 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

RT

$\frac{RT}{F} \times 2,303 = 0,0591$ pers (2) & pers (3) memberikan hasil yg sama.

F

KURVE TITRASI

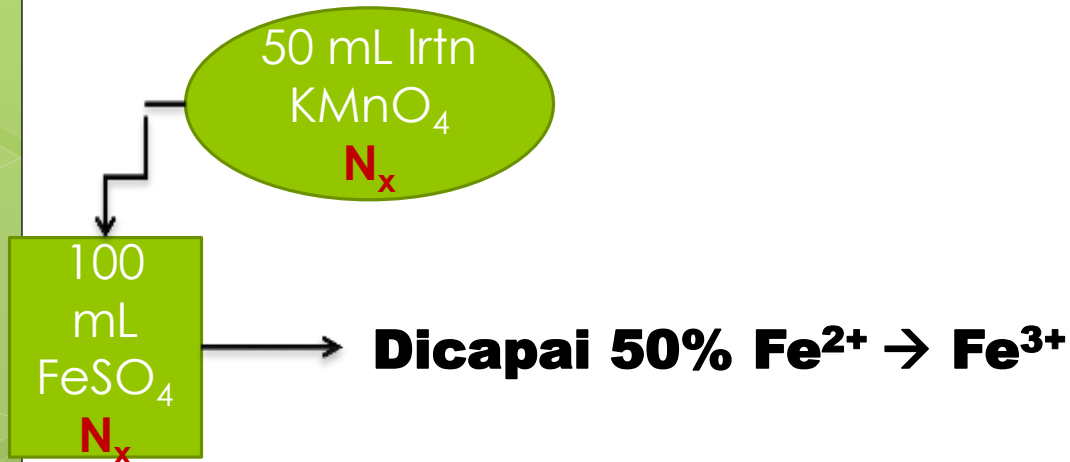


Pers (1) dan (2) dapat digunakan untuk perhitungan selanjutnya.

Pers(1) akan lebih mudah untuk menghitung **E besi** ketika penambahan vol titran **mendekati TE**.

Sedang pers (2) dipakai untuk menghitung **E MnO₄** ketika terjadi **kelebihan vol titran**.

Contoh:



Brp **E** pada keadaan **sebelum TE**, **TE**, dan **sesudah TE**

Maka dapat dituliskan

$$E = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[50]}{[50]} = 0,771 \text{ volt.}$$

Keadaan **sebelum TE.**

E pada penambahan 0,1 sebelum TE → pada pe (+)
99,9 mL lrt KMnO_4 →

$$E = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[0,1]}{[99,9]} = 0,944 \text{ volt}$$

Keadaan **sesudah TE**

$$E = 1,51 - \frac{0,0591}{5} \log \frac{[100]}{[0,1] [\text{H}^+]^8} = 1,475 \text{ volt}$$

Keadaan **TE**, diasumsikan $[H^+] = 1 M, \rightarrow$

$$E = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \frac{1}{2} \text{ sel sist redoks}$$

$$E = 1,51 - \frac{0,0591}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \quad \frac{1}{2} \text{ sel sist redoks}$$

----- **[+]**

$$6E = 0,771 + 5 \times 1,51 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[Fe^{2+}] [Mn^{2+}]}{[Fe^{3+}] [MnO_4^-]} \quad (***)$$

Pada TE banyaknya **eq titran = eq titrat.**

Pada TE banyak ion MnO_4^- yang di (+) kan sesuai dg persamaan reaksi berikut :



Pada kesetimbangan setiap **1 ion MnO_4^-** harus ada **5 ion Fe^{2+}**

Shg persamaan (***) \rightarrow harga $\log [] = 0$

$$\text{Maka } E_{\text{TE}} = \frac{0,771 + (5 \times 1,51)}{6} = 1,387 \text{ volt}$$

1). **Buat kurve titrasi** contoh diatas dg memperhatikan keadaan sebelum TE, TE, dan kelebihan titran (sesudah TE di capai).

Secara umum jika E° zat pengoksid dan pereduksi dinyatakan sebagai E°_1 dan E°_2 dan koefisien stokhiometri sebagai a dan b, \rightarrow E larutan saat TE adalah:

$$E_{TE} = \frac{b.E^\circ_1 + a.E^\circ_2}{a + b} \quad (4)$$

2). **Buktikan** secara **matematika** dg mengacu reaksi stokhiometri rumus diatas

Kurve titrasi redoks secara umum sama dg kurve Titrasi netralisasi (asam-basa).

E berubah tiba-tiba saat TE, dan berikutnya kurve tetap mendatar → ini menunjukkan perubahan E sangat lambat selama titrasi.

belokan pd kurve dapat digunakan utk penentu TE dg bantuan indikator.

Besarnya perubahan E lrt tgt pada perbedaan E° dari kedua sistim redoks.

Kurva oksidimetri biasanya tdk tgt pengenceran, krn Pers **NERNST merupakan **perbandingan [teroksidasi] [tereduksi]**, shg tdk berubah dg pengenceran.**

“Keadaan ini benar jika koefisien bentuk redoks kedua sistem sama”

Titik belok kurve titrasi redoks dapat diperlebar jika Salah satu ion yang terbentuk membentuk kompleks.

**Contoh : pada titrasi redoks penambahan PO_4^{3-} , F^-
→ bergabung dg Fe^{3+} → kompleks stabil**



Indikator Reaksi Redoks.

TE titrasi redoks dapat dilakukan dengan / tanpa Ind
Tanpa indikator bisa dilakukan jika semua zat
pereduksi teroksidasi oleh oksidator dan
memberikan perubahan fisik (warna/tidak berwarna)
yang bisa teramati dg jelas.

Contoh : MnO_4^- dlm suasana H^+ , warna ungu lembab
yang ion MnO_4^- hilang krn tereduksi \rightarrow \square Mn^{2+} ketika
Semua zat pereduksi telah dititrasi, kelebihan 0,1 mL
permanganat \rightarrow larutan menjadi merah muda.

Contoh lain: titrasi zat pereduksi dg lrt Iod, perubhn
warna coklat gelap \rightarrow tak berwarna dr Iod $\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$,
karena warna Iod krg tajam mk utk mempertajam
digunakan indikator amilum \rightarrow biru kuat ($\text{I}_2 \ll$)

Indikator → berubah warna ketika E Irtn yg di titrasi mencapai harga tertentu.



Dengan menerapkan pers Nernst → dapat dituliskan

$$E = E^{\circ}_{\text{ind}} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{\text{red}}]}{[\text{Ind}_{\text{oks}}]} \quad (5)$$

Utk kepentingan praktek rentang jangkauan indikator Redoks dinyatakan dengan :

$$E = E^{\circ}_{\text{ind}} - \frac{0,0591}{n} \quad (6)$$

Contoh :

Indikator Difenilamin $E^\circ = +0,76$ volt , $n = 2 \rightarrow$

Rentang E Indikator redoks :

0,0591

$$E_1 = 0,76 - \frac{\quad}{2} = 0,73 \text{ volt.}$$

Rentang E
0,73 \rightarrow 0,79 volt

0,0591

$$E_2 = 0,76 + \frac{\quad}{2} = 0,79 \text{ volt.}$$

E=0,73 <

Bentuk tereduksi tidak berwarna

berubah bertahap

< E=0,79

bentuk teroksidasi ungu lembayung

E-Ind Redoks dg perub warna / kondisi larutan

Indikator	Warna teroks	Warna teredk	Eo.vol †	Kondisi lrtn
Kompl,Fe(II) 5-nitro-1,10 - fenantrolin	Biru pucat	Merah ungu	+1,25	1M H ₂ SO ₄
Asam 2,3-difenilamin dikarbosilat	Biru-violet	Tak berwarna	+1,12	7-10 M H ₂ SO ₄
Kompl,Fe(II) 1,10-fenantrolin	Biru pucat	merah	+1,11	1M H ₂ SO ₄
Erioglaucin A	Biru-merah	Kuning-hijau	+0,98	0,5M H ₂ SO ₄
As difenilamin sulfonat	Merah-ungu	Tak berwarna	+0,85	Asam encer
difenilamin	ungu	Tak berwarna	+0,76	Asam encer
P-ethoksikrisoidin	kuning	merah	0,76	1M asam
Biru metilen	biru	Tak berwarna	+0,53	1M asam
Indigo terasulfonat	Biru	Tak berwarna	+0,36	1M asam

Reaksi samping dalam Titrasi Redoks

Salah satu kesukaran dalam titrasi Redoks adalah terjadinya **reaksi samping**, sehingga akan mempengaruhi penggunaan titran → analisa menjadi tidak akurat .

Contoh : pada penetapan Ferro dg permanganat.



Dari persamaan reaksi ion H⁺ dibutuhkan → harus dilakukan dalam suasana asam.

Namun sifat dari asam yang menghasilkan H⁺ sangat berarti.

Dalam praktek asam yang tepat dan benar digunakan Asam sulfat. Bagaimana kalau digunakan HCl?

Reaksi yang terjadi dg adanya HCl



Terlihat kebutuhan permanganat menjadi lbh banyak karena dibutuhkan untuk reaksi samping.

klor yang terbentuk dalam reaksi harus mengoksidasi Fe^{2+} mengikuti reaksi \rightarrow



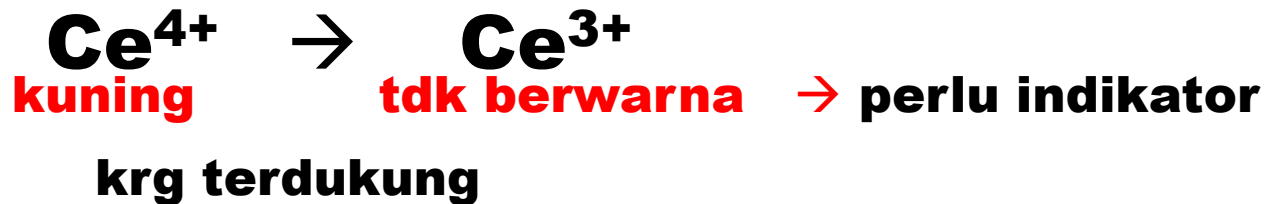
Jika semua klor ada di larutan, banyaknay besi yang teroksidasi ekuivalen dengan banyaknya permanganat yg diperlukan dlm pembentukan reaksi samping Cl_2 .

Namun dalam praktek beberapa klor menguap dan ini Mengakibatkan penggunaan permanganat menjadi lbh Banyak.

Beberapa sistim redoks

CERIMETRI

Lrt stand : **Ce(IV) Sulfat** (oksidator)
dpt digunakan spt lrt std KMnO_4
dg sistem **Titrasi Kembali** dg lrtn
stand **Na.Oksalat**

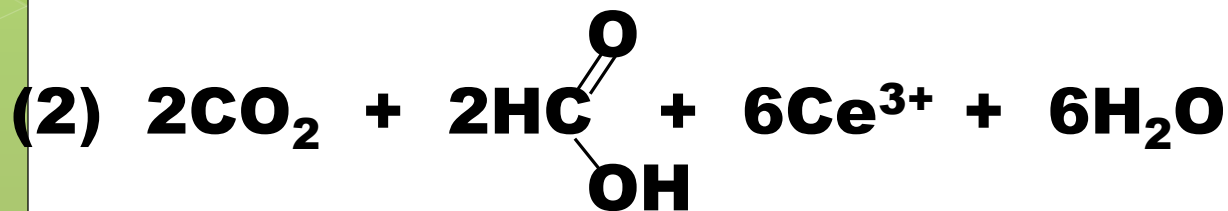
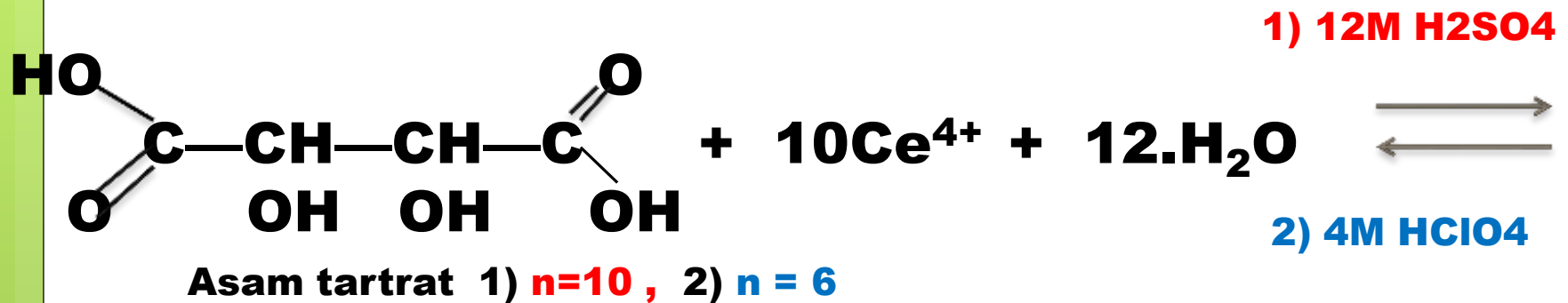


Amonium Heksa Nitro Serat dlm HClO_4

Indikator : α Penantrolin , Ferroin .

Rentang E_{ind} 1,0 \rightarrow 1,2 volt /SHE

Dalam titrasi dibutuhkan senyawa organik utk mengoksidasi dg membentuk CO₂



Contoh aplikasi titrasi Cerimetri.

**Fe²⁺
&
Ti⁴⁺**

**suasana asam
dilarutkan scr pasti**



250 mL

W_o = 1,75gr



titrasi

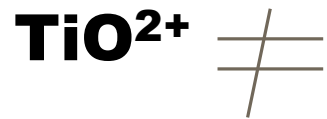
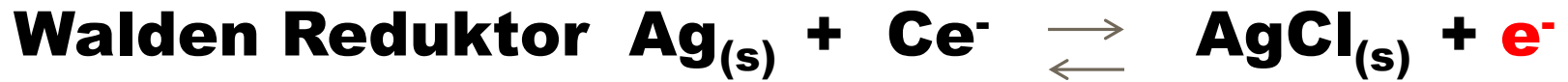


Per
50 mL
aliquo
†

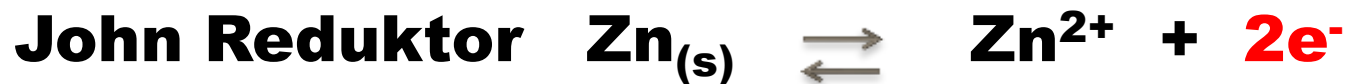
- a) metoda Walden Reduktor (Ag reduktor)
→ membutuhkan titran 18,2 mL**
- b) metoda John Reduktor (Zn reduktor) →
membutuhkan titran 46,2 mL**

Berapa % Fe sbg Fe₂O₃ dan % Ti sbg TiO₂

Reaksi yang terjadi pada Walden Reduktor.



Reaksi yang terjadi pada John Reduktor



Penyelesaian soal :



meq Fe_2O_3 setara meq titran Cerri

$$\text{meq Ce} = 18,2 \times 0,075$$

W Fe_2O_3 (mg)

$$\text{-----} = \text{meq } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Mr Fe_2O_3 / n

$$\text{W}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,075 \times 18,2 \times 100 = \mathbf{136.5 \text{ mg}} \text{ per } 50 \text{ mL}$$

$$\text{W}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ dalam sampel} = 136,5 \times 250/50 = \mathbf{682,5 \text{ mg}}$$
$$= \mathbf{39 \%}$$

Dari John Red Fe dan Ti tereduksi



$$46,2 \times 0,075 = \frac{\text{W.TiO}_2 \text{ (mg)}}{\text{Mr.TiO}_2 / n} + \text{meq Fe}_2\text{O}_3$$

$$3,465 \text{ mg} = \frac{\text{W.TiO}_2 \text{ (mg)}}{35/1} + 1,365 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \text{W.TiO}_2 \text{ (mg)} &= (3,465 - 1,365) \times 35 = \mathbf{73,5 \text{ mg}} / 50 \text{ mL} \\ \text{dlm sampel} &= 73,5 \times 5 = \mathbf{367,5 \text{ mg}} \\ &= 367,5 / 1750 \times 100 \% \\ &= \mathbf{21 \%} \end{aligned}$$

PEMANGANOMETRI

Metoda titrimetri dg larutan standard KMnO_4

Titran $\text{KMnO}_4 \rightarrow$ oksidator kuat

(+) * sbg self indikator titran

*** TE ditunjukkan oleh perubahan warnanya sendiri
ungu \rightarrow jambon \rightarrow tidak berwarna.**

**(-) * kekuatan oksidasi tergantung medium larutan,
asam , netral, basa kuat. & reaksi yg terjadi**

*** dlm medium HCl , KMnO_4 teroksidasi oleh Cl^-**

*** Kestabilan larutan terbatas**

*** larutan standard sekunder (perlu standardisasi)**

Penggunaan KMnO_4

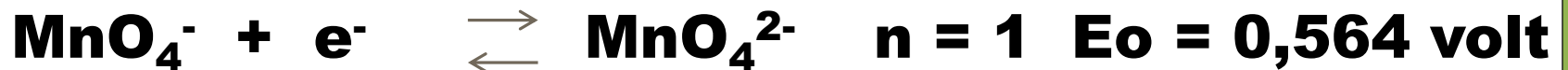
1. SUASANA ASAM 0,1 N



2. SUASANA NETRAL



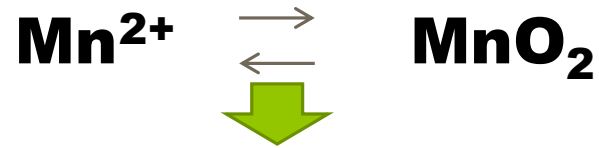
3. SUASANA BASA KUAT



Larutan KMnO₄ dlm air tdk stabil → air teroksidasi



**Perurian dikatalis adanya :
cahaya, panas, asam, basa**



dekomposisi sendiri bersifat auto katalitik

SASI KMnO₄

Larutan (standrd 1°) utk standardisasi KMnO₄ :

**Oksalat, Naoksalat → (banyak digunakan),
As₂O₃, K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O, logam besi dll**

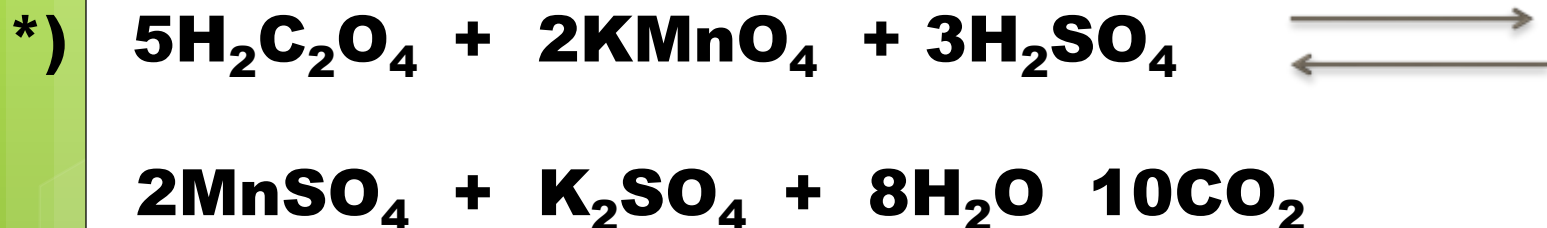
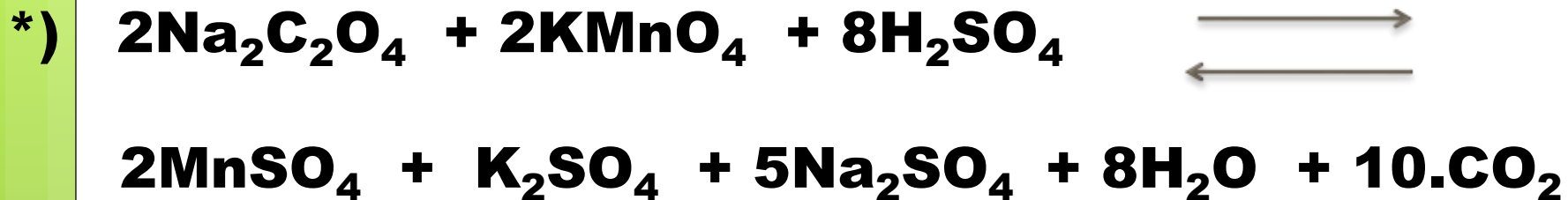
Larutan standar primer harus murni secara kimia, sesuai dengan rumus mol, mudah dimurnikan.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mudah dimurnikan dengan rekristalisasi dari air & pengeringan pada suhu 240 – 250°C. Tidak higroskopis dan tidak berubah pada penyimpanan.

Asam Oksalat agak lebih sukar dimurnikan karena mengandung air kristal → bisa berkembang.

Untuk mempersiapkan larutan standar KMnO_4 harus bebas / dihindarkan dari MnO_2

Persamaan Reaksi standardiasi KMnO₄



Dari kedua reaksi ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ teroksidasi sbb



shg **1 grek asOksalat = 1 mol**

[Irt stnd] = 0,02 N

1 grek NaOksalat = 1/2 mol

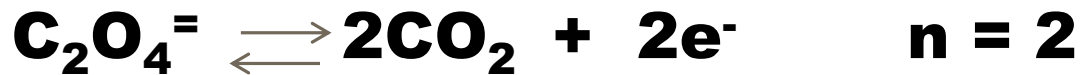
Contoh aplikasi analisa

- a. Lrt KMnO_4 distandardisasi dg lrt sdt 1o $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Bila 282 mg Naoksalat membutuhkan 35,87 mL KMnO_4 pada TE \rightarrow hitung berapa N KMnO_4
- b. Lrt KMnO_4 (a) dipakai utk menentukan Mn^{2+}
Hitung % Mn dalam sampel mineral, bila 487,4 mg sampel membutuhkan 45,73 mL lrt KMnO_4 pd TE

Pemecahan soal : dengan tinjauan **Normalitas.**

- a) Meq KMnO_4 setara meq $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pada TE

$$N_{\text{KMnO}_4} \times V = \frac{W_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{ (mg)}}{\text{Mr. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / n}$$



$$N \times 35,87 = \frac{282,0}{134,0 / 2} \rightarrow [\text{KMnO}_4] = 0,1173 \cdot N$$

Dalam suasana asam $\rightarrow n = 5$

$[\text{KMnO}_4]$ dalam Molar $\rightarrow 0,1173 / 5 = 0,02347 \text{ M}$

b) Meq Mn^{2+} setara meq MnO_4^- pada TE

Reaksi yg terjadi \rightarrow



$$n = 3$$

$$\text{Kekuatan oks KMnO}_4 \rightarrow 3/5 \times 0,1173 \text{ N} = 0,0704 \text{ N}$$

$$\frac{W.\text{Mn (mg)}}{\text{Mr.Mn} / n} = N \times \text{mL} \rightarrow \frac{W.\text{Mn (mg)}}{54,94/2} = 0,074 \times 45,73$$

$$W.\text{Mn (mg)} = 88,44 \text{ mg} \rightarrow \% = \frac{88,44}{487,4} \times 100 \% = 18,15 \%$$

- 1) Coba selesaikan pemecahan soal dengan Tinjauan konsentrasi dalam **mol (M)**
- 2) Tugas materi **Bikromatometri** dan **Iodo-iodimetri**.

BIKROMATOMETRI

Titran $2\text{Cr}_2\text{O}_7$ → oksidator kuat. $E_0 = 1,33$ volt

- **Lrt stnadard primer**
- **Stabil**
- **Kekuatan oks lebih lemah dari KMnO_4 dan Cerri**
- **Reaksi lambat**
- **Indikator yg biasa digunakan : as difenilamin-sulfnt
Ba difenilamin-sulfnt**
- * **Karsinogen → perlu penanganan hati-hati.**

Reaksi yang terjadi :





Metode Titrasi Pengendapan Argentometri

Titration Precipitation: Argentometry

- merupakan titrasi yang melibatkan pembentukan endapan dari garam yang tidak mudah larut antara titrant and analyte.
- diperlukan pencapaian keseimbangan pembentukan endapan yang cepat setiap kali titran ditambahkan pada analyte,
- tidak adanya interferensi yang mengganggu titration, and
- endpoint titration yang mudah diamati.

Argentometri

- melibatkan reaksi pengendapan antara ion halida (Cl^- , I^- , Br^-) dengan ion perak Ag^+ .
- Titrasi ini biasanya disebut sebagai Argentometri
- yaitu titrasi penentuan analit yang berupa ion halida (pada umumnya) dengan menggunakan larutan standart perak nitrat AgNO_3 .

Penggunaan Titrasi Argentometri

- Titrasi argentometri tidak hanya dapat digunakan untuk menentukan ion halida
- juga dapat dipakai untuk menentukan :
 - merkaptan (thioalkohol),
 - asam lemak, dan
 - beberapa anion divalent seperti ion fosfat PO_4^{3-} dan ion arsenat AsO_4^{3-} .

Dasar titrasi argentometri

- adalah pembentukan endapan yang tidak mudah larut antara titran dengan analit.
- Sebagai contoh yang banyak dipakai adalah :
- titrasi penentuan NaCl dimana ion Ag^+ dari titran akan bereaksi dengan ion Cl^- dari analit membentuk garam yang tidak mudah larut AgCl .

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

- $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
○ (endapan putih)
- $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$
○ (coklat kemerahan)
- Kelebihan AgNO_3 bereaksi dengan indikator ion kromat CrO_4^{2-} membentuk endapan berwarna coklat kemerahan Ag_2CrO_4
- sehingga titik akhir titrasi dapat diamati.

Indikator dalam Argentometri

- Indikator lain yang bisa dipakai adalah tiosianida dan indicator adsorpsi.
- Berdasarkan jenis indicator dan teknik titrasi yang dipakai maka titrasi argentometri dapat dibedakan atas Argentometri dengan metode Mohr, Volhard, atau Fajans.
- Selain menggunakan jenis indicator diatas maka kita juga dapat menggunakan metode **potensiometri** untuk menentukan titik ekuivalen.

Argentometri

- Ketajaman titik ekuivalen tergantung dari kelarutan endapan yang terbentuk dari reaksi antara analit dan titrant.
- Endapan dengan kelarutan yang kecil akan menghasilkan kurva titrasi argentometri yang memiliki **kecuraman yang tinggi** sehingga titik ekuivalen mudah ditentukan,
- akan tetapi endapan dengan kelarutan rendah akan menghasilkan kurva titrasi yang **landai** sehingga titik ekuivalen agak sulit ditentukan.
- Hal ini analog dengan kurva titrasi antara asam kuat dengan basa kuat dan anantara asam lemah dengan basa kuat.

Berdasarkan cara pengamatan
Titik akhir titrasi (E.P) Argentometri
dibagi:

1. Terjadinya kekeruhan (turbidity)
2. Terjadinya endapan berwarna
3. Terjadinya ion kompleks berwarna
4. Dengan indikator adsorpsi

berdasarkan indikator yang dipakai titrasi Argentometri dibagi 3, yaitu:

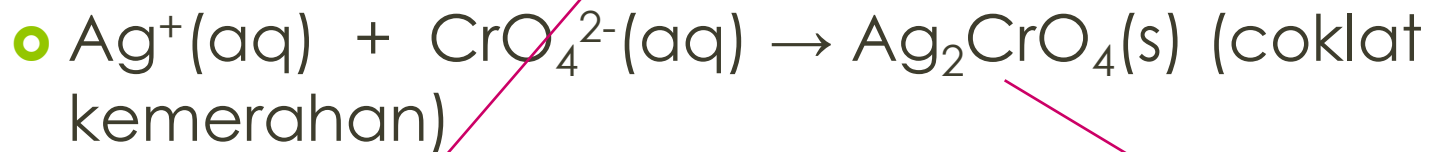
- Argentometri Metode Mohr
- Argentometri Metode Volhard
- Argentometri Metode Fajans

1. Argentometri Methode Mohr



- Konsentrasi ion klorida dalam suatu larutan dapat ditentukan dengan cara titrasi dengan larutan standart perak nitrat.
- Endapan putih perak klorida akan terbentuk selama proses titrasi berlangsung dan digunakan indicator larutan **kalium kromat encer**.
- Setelah semua ion klorida mengendap maka kelebihan ion Ag^+ pada saat titik akhir titrasi dicapai akan bereaksi dengan indikator membentuk endapan coklat kemerahan Ag_2CrO_4 (lihat gambar).
- Prosedur ini disebut sebagai titrasi argentometri dengan metode Mohr.

Reaksi yang terjadi adalah
sebagai berikut:



Penggunaan Titrasi Argentometri-Mohr

- Penggunaan metode Mohr sangat terbatas jika dibandingkan dengan metode Volhard dan Fajans
- metode Mohr hanya dapat dipakai untuk menentukan konsentrasi ion Cl^- , CN^- , dan Br^- .

Titrasi argentometri dengan metode Mohr

- banyak dipakai untuk menentukan kandungan klorida dalam berbagai contoh air,
- misalnya air sungai, air laut, air sumur, air hasil pengolahan industri sabun, dan sebagainya.

Yang perlu diperhatikan dalam melakukan titrasi dengan metode Mohr

- titrasi dilakukan dengan kondisi larutan pada pH dengan kisaran 6,5-10
- disebabkan ion kromat adalah basa konjugasi dari asam kromat.
- Oleh sebab itu jika pH dibawah 6,5 maka ion kromat akan **terprotonasi** sehingga asam kromat akan mendominasi di dalam larutan
- akibatnya dalam larutan yang bersifat sangat asam
- konsentrasi ion kromat akan terlalu kecil untuk memungkinkan terjadinya endapan Ag_2CrO_4
- sehingga hal ini akan berakibat pada **sulitnya pendeteksian titik akhir titrasi**

- Pada pH diatas 10 maka **endapan AgOH yang berwarna kecoklatan** akan terbentuk sehingga hal ini akan menghalangi pengamatan titik akhir titrasi.
- Analit yang bersifat asam dapat ditambahkan kalsium karbonat agar pH nya berada pada kisaran pH tersebut atau
- dapat juga dilakukan dengan menjenuhkan analit dengan menggunakan padatan **natrium hydrogen karbonat.**

- Karena kelarutan AgCl dan Ag_2CrO_4 dipengaruhi oleh suhu maka semua titrasi dilakukan pada temperatur yang sama.
- Pengadukan/ pengocokan selama larutan standar ditambahkan **sangat dianjurkan**
- Karena :
 - dapat mempermudah pengamatan pencapaian titik akhir titrasi dan
 - perak kromat yang terbentuk sebelum titik akhir titrasi dicapai dapat dipecah sehingga terlarut kembali.

- Larutan silver nitrat dan endapan perak klorida yang terbentuk harus **dilindungi dari sinar matahari**
- hal ini disebabkan perak klorida dapat terdekomposisi menurut reaksi berikut:



- Konsentrasi ion perak pada saat terjadi titik equivalent titrasi klorida ditentukan dari harga K_{sp} AgCl yaitu:
- $[Ag^+] = (K_{sp} AgCl)^{1/2} = 1.35 \times 10^{-5} M$
- Dan konsentrasi ion kromat yang diperlukan untuk inisiasi terbentuknya endapan perak kromat adalah sebagai berikut

$$[CrO_4^{2-}] = K_{sp} / [Ag^+]^2 = 0,0066 M$$

- untuk mencapai terbentuknya endapan perak kromat maka konsentrasi ion kromat sejumlah **0,0066 M** tersebut harus ditambahkan
- namun konsentrasi ion kromat konsentrasi tsb menyebabkan terbentuknya warna kuning yang sangat intensif pada larutan analit
- sehingga warna perak kromat akan susah sekali untuk diamati
- oleh sebab itu sering digunakan konsentrasi dibawah nilai **0,0066 M** tersebut (yakni **0005 -0,01M**).

2 Hal sumber kesalahan metoda

1. **Mohr** penurunan nilai konsentrasi ion kromat ini akan menyebabkan semakin banyaknya ion Ag^+ yang dibutuhkan agar terbentuk endapan Ag_2CrO_4 pada saat terjadinya titik akhir titrasi,
2. tidak mudahnya pengamatan warna Ag_2CrO_4 diantara warna putih AgCl yang begitu banyak akan mendorong semakin besarnya jumlah Ag_2CrO_4 yang terbentuk.

- Dua hal ini akan mempengaruhi keakuratan dan kepresisian hasil analisis
- oleh sebab itu diperlukan blanko untuk mengoreksi hasil ditrasi.
- Blanko diperlakukan dengan metode yang sama selama analisis akan tetapi tanpa kehadiran analit.

Indikator kalium kromat

K_2CrO_4

- Titrasi argentometri dengan menggunakan indikator ini biasa disebut sebagai argentoetri dengan metode Mohr.
- Ini merupakan titrasi langsung titrant dengan menggunakan larutan standar $AgNO_3$.
- Titik akhir titrasi diamati dengan terbentuknya endapan Ag_2CrO_4 yang berwarna kecoklatan.

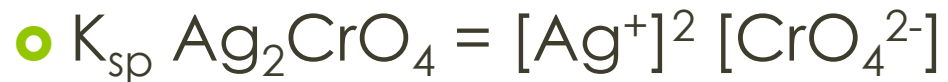
Perhitungan



- $K_{\text{sp}} \text{AgCl} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2$

- $[\text{Ag}^+] = (K_{\text{sp}} \text{AgCl})^{1/2}$

- $K_{\text{sp}} \text{AgCl} = 1,82 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$



$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = K_{\text{sol. AgCl}} = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sol. Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sol. AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \sqrt{\frac{K_{\text{sol. Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{\sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \frac{K_{\text{sol. AgCl}}}{\sqrt{K_{\text{sol. Ag}_2\text{CrO}_4}}} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{\sqrt{1.7 \times 10^{-12}}} = 9.2 \times 10^{-5}$$

At the equivalence point $[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{sol. AgCl}}} = 1.1 \times 10^{-5}$. If silver chromate is to precipitate at this chloride-ion concentration:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{9.2 \times 10^{-5}} \right)^2 = \left(\frac{1.1 \times 10^{-5}}{9.2 \times 10^{-5}} \right)^2 = 1.4 \times 10^{-2}$$

Kepekaan Tittrasi Argentometri – Mohr ditentukan oleh:

1. Konsentrasi kromat
 - Yang optimum adalah 5% 1-2 mL untuk 1x titrasi dengan volume akhir \pm 100 mL
 - Dalam laboratorium pada umumnya digunakan **0.005 s/d 0.01 M untuk meminimalisasi kesalahan titrasi**

- Dapat dikoreksi dengan titrasi blanko indikator atau



- Menggunakan larutan AgNO_3 yang distandarisasi dengan larutan garam klorida yang murni (mis NaCl p.a) dengan kondisi titrasi sama dengan titrasi sampel

- Bila $[\text{CrO}_4^{2-}]$ terlalu besar (**$> 0,005 \text{ M}$**), maka kelarutan Ag_2CrO_4 , $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ cepat terlampaui sehingga titik titrasi (end point), E.P terlalu awal
- Bila $[\text{CrO}_4^{2-}]$ terlalu kecil (**$< 0,005 \text{ M}$**) maka reaksi memerlukan penambahan $[\text{Ag}^+]$ berlebih untuk membentuk endapan Ag_2CrO_4 sehingga dapat menimbulkan kesalahn titrasi

Kepekaan Titrasi Argentometri – Mohr ditentukan oleh:

2. Temperatur

- Temperatur tinggi, kelarutan Ag_2CrO_4 semakin besar, sehingga perlu $[\text{Ag}^+]$ lebih banyak

3. Adanya elektrolit lain

- Garam nitrat, sulfat, HCO_3^- tidak berpengaruh
- Ion arsenat, fosfat, sulfit dan sulfida yang dapat mengendap dengan Ag^+ berpengaruh

Kepekaan Tittrasi Argentometri –

Mohr ditentukan oleh:

4. pH

- Titrasi dilakukan pada suasana netral , pH 6,5 – 10,5
- Bila terlalu asam garam kromat teroksidasi menjadi bikromat menurut reaksi:



- Bila terlalu basa akan terbentuk endapan putih AgOH menurut reaksi:
- $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ag(OH)} (s)$
- $S_{\text{AgOH}} = 2,3 \cdot 10^{-8}$
- Karena $S_{\text{AgOH}} (8.4 \times 10^{-5} \text{ M}) >$
- $S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} (1.35 \times 10^{-5} \text{ M})$
- Maka E.P jauh lebih akhir karena perlu $[\text{Ag}^+]$ lebih banyak

- **Metoda Mohr** dapat digunakan untuk penentuan ion **Br⁻ dan CN⁻** dalam larutan basa lemah, **sedangkan**
- Ion I⁻ dan SCN⁻ tidak dapat dititrasi dengan cara Mohr karena AgI dan AgSCN mengabsorpsi kuat CrO₄²⁻ sehingga terbentuk AgI.CrO₄²⁻ (endapan merah) menimbulkan E.P palsu

2. Argentometri Metode Volhard

- Titrasi Volhard titration merupakan titrasi secara tidak langsung (titrasi balik)
- Teknik ini digunakan jika :
 - reaksi terlalu lambat atau
 - Jika tidak ada indikator yang terpilih untuk menentukan titik ekuivalen titrasi

Reaksi yang terjadi dalam titrasi



berlebih (endapan putih)

Setelah reaksi sempurna, endapan disaring, kemudian filtrat dititrasi dengan larutan standar tiosianat



(endapan putih)

Indikator Fe(III) bereaksi dengan tiosianat membentuk larutan berwarna merah



- (kompleks berwarna merah)

titrasi metode volhard:

- Reaksi memerlukan kondisi asam
- Karena pada kondisi basa larutan ion ferri membentuk endapan $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- $K_{sp} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 2 \cdot 10^{-39} \text{mol}^3 \text{L}^{-3}$
- ($[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{M}$ biasa digunakan)
- Jika kondisi analit adalah basa atau netral maka sebaiknya titrasi dilakukan dengan metode Mohr atau fajans
- Dalam kondisi larutan netral beberapa kation-kation berwarna (Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) akan mengendap dan mengganggu reaksi stoichiometri

titrasi metode volhard:

- Mol analit diperoleh dari pengurangan mol perak mula-mula yang ditambahkan dengan mol larutan standar tiosianat.

- Karena perbandingan mol dari reaksi adalah 1:1 semua maka semua hasil diatas dapat langsung dikurangi.

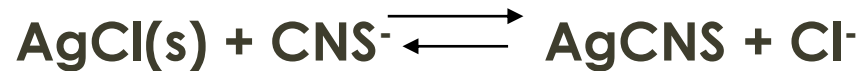
- **Mol analit = mol Ag^+ total – mol SCN^-**

Aplikasi dari argentometri dengan metode Volhard

- Metoda Volhard dapat digunakan sebagai titrasi langsung dari Ag^+ dengan SCN^- seperti halnya titrasi balik penentuan Cl^- , Br^- and I^- .
- Ion Br^- dan I^- tidak diganggu oleh SCN^- karena kelarutan $\text{AgBr} \cong \text{kelarutan AgCNS}$,
- Sementara kelarutan $\text{AgI} < \text{kelarutan AgCNS}$.

titrasi metode volhard:

- Kesalahan titrasi pada penentuan ion Cl⁻ jika
- AgCl bereaksi dengan SCN⁻ :

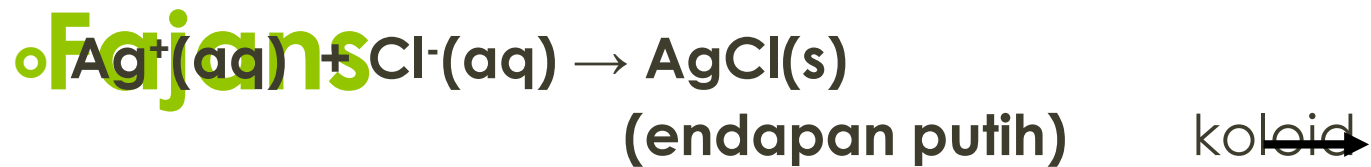


- Kelarutan AgCNS < kelarutan AgCl,
- Sehingga reaksi diatas akan bergeser ke kiri,
- Akibatnya hasil analisis penentuan Cl⁻ akan lebih rendah
- Hal ini dapat dicegah dengan penyaringan endapan AgCl atau ditambahkan nitrobenzen (racun !) yang ditambahkan sebelum titrasi dengan SCN⁻.
- Nitrobenzen membentuk lapisan lemak diantara endapan AgCl dengan larutan SCN⁻

3. Argentometri Metode Fajans

- Adalah titrasi argentometri yang menggunakan Indicator adsorpsi, senyawa organik yang diadsorpsi ke dalam permukaan endapan koloidal selama proses titrasi berlangsung
- Sebagai contoh: titrasi ion klorida dengan larutan standart Ag^+ .
- Dimana hasil reaksi dari kedua zat tersebut adalah:

Argentometri Metode



- Endapan perak klorida membentuk endapan yang bersifat koloid.
- Sebelum titik ekuivalen dicapai maka endapan akan bermuatan negative disebabkan teradsorbsinya Cl^- di seluruh permukaan endapan.
- terdapat counter ion bermuatan positif dari Ag^+ yang teradsorbsi dengan gaya elektrostatis pada endapan.
- Setelah titik ekuivalen dicapai maka tidak terdapat lagi ion Cl^- yang teradsorbsi pada endapan sehingga endapan sekarang bersifat netral.

Argentometri Metode Fajans

- Kelebihan ion Ag^+ yang ditambahkan untuk mencapai titik akhir titrasi menyebabkan ion-ion Ag^+ ini teradsorpsi pada endapan
- sehingga endapan bermuatan positif dan beberapa ion negative teradsorpsi dengan gaya elektrostatis sebagai counter ion.

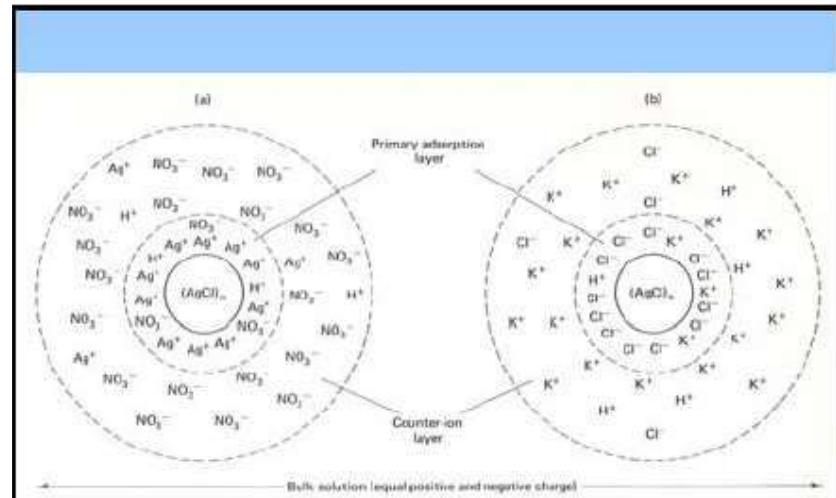
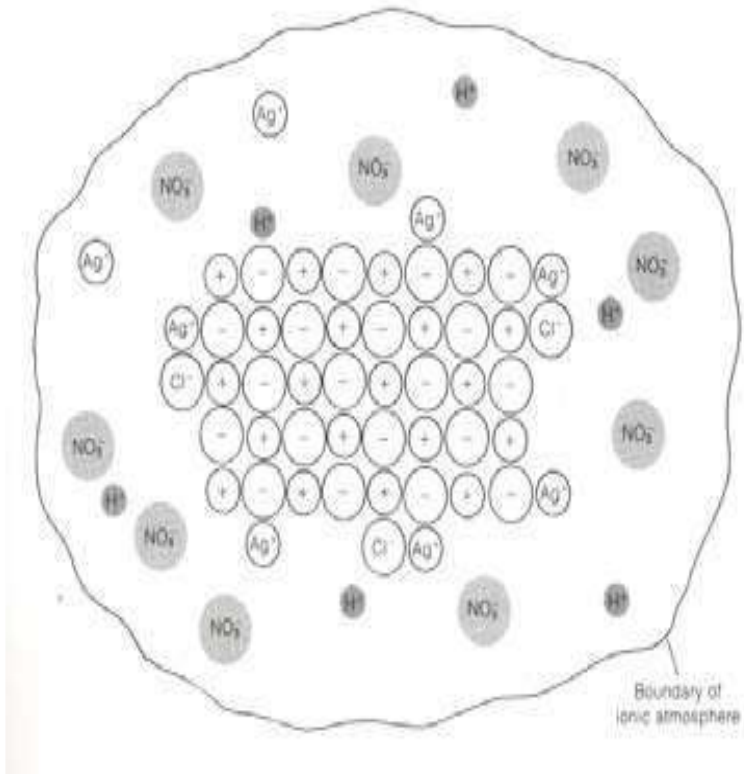
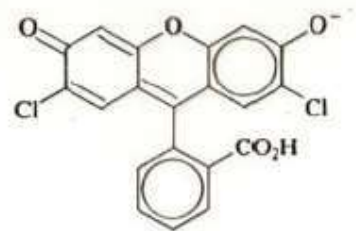


Figure 4-1 Colloidal silver chloride particles: (a) in a solution of AgNO_3 ; (b) in a solution of KCl .

Source: D. Lakshminarayanaiah, *Colloid Chemistry*, 2nd Edition, Wiley, 1966



dichlorofluorescein (HDCF)

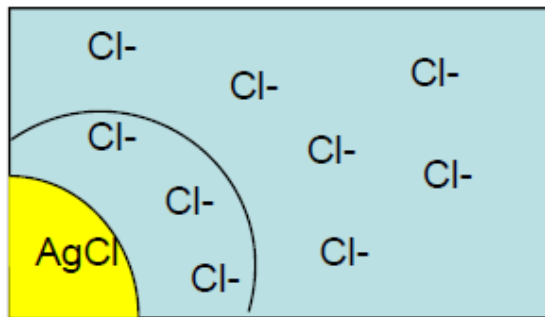
Indikator Adsorpsi :

- Misal : Fluorescein adalah asam organik lemah, bentuk anion fluorescenate (yellowish green)
- Yang tidak diadsorpsi oleh endapan koloidal AgCl selama kelebihan Cl^-
- Namun jika larutan kelebihan Ag^+ , maka bereaksi dengan ion Ag^+ membentuk endapan berwarna merah intensif yang diadsorpsi pada permukaan endapan AgCl karena interaksi pasangan ion (gaya elektrostatik).

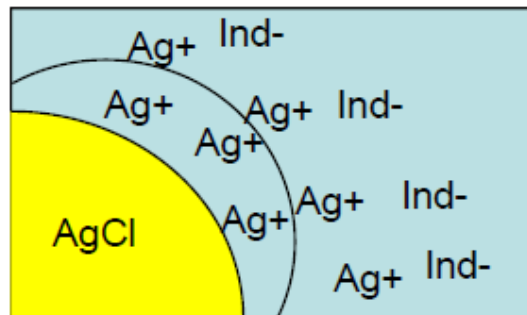
Indikator Adsorpsi

Fluoresein :

Awal titrasi



Akhir titrasi : Ag^+FL^-



$(\text{AgCl})\text{Cl}^- + \text{FL}^- \rightarrow$
tidak ada adsorpsi

Adsorpsi senyawa organik berwarna pada permukaan endapan dapat menginduksi gaya intramolekuler elektrostatik, menyebabkan larutan berwarna

Indikator Adsorpsi

- Endapan yang terbentuk cenderung mudah mengadsorpsi ion-ion yang membentuk garam tidak larut dengan ion-ion lattice endapan.
- Selanjutnya , Ag^+ atau Cl^- lebih mudah diadsorpsi oleh endapan AgCl
- Dibandingkan oleh Na^+ or NO_3^-
- Anion- anion ini akan ditarik oleh endapan membentuk lapisan ionik sekunder.

This phenomenon is usually used for end titration detection of silver salt

pre Before Eq.Pt. :

(AgCl).Cl ⁻		M ⁺	
Primary layer		Secondary layer	Excess of Cl ⁻

After Eq.Pt. :

(AgCl).Ag ⁺		X ⁻	
Primary layer		Secondary layer	Excess of Ag ⁺

(AgCl)Ag⁺ + FL⁻ → (AgCl)(AgFL) ada reaksi dan indikator teradsorbsi

Indikator Adsorpsi

- Semua indikator adsorpsi bersifat ionik sehingga dapat teradsorpsi pada permukaan endapan.
- Indikator adsorpsi yang dipakai untuk titrasi sulfat dengan ion barium dalam pelarut aseton biasa dipergunakan thorin atau alizarin.

Indikator adsorpsi memiliki keunggulan

- memiliki eror dalam penentuan titik akhir titrasi yang kecil, dan
- perubahan warna pada saat teradsorpsi umumnya dapat terlihat dengan jelas.
- Indikator adsorpsi baik dipergunakan untuk titrasi pengendapan dimana endapan yang dihasilkan memiliki luas permukaan yang besar dengan demikian indikator dapat teradsorpsi dengan baik.

Contoh Indikator Aldehrid

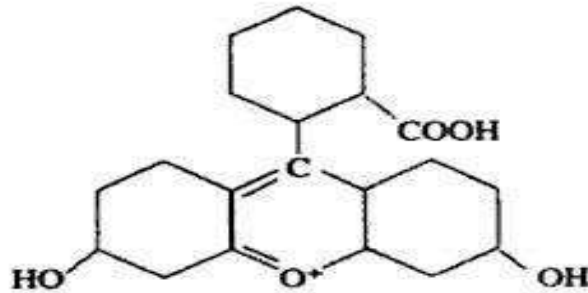


Fig. 7.3 Fluorescein

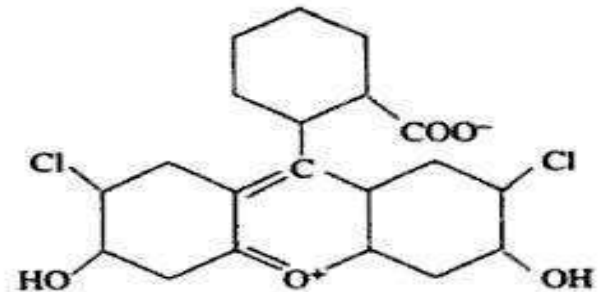


Fig. 7.4 Dichlorofluorescein



Fig. 7.5 Eosin

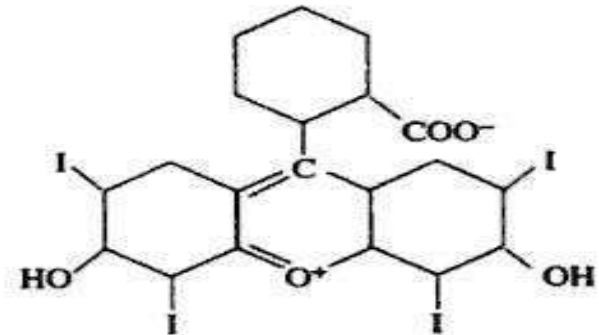


Fig. 7.6 Erythrosin

Faktor yang digunakan pertimbangan dalam pemilihan indikator adsorpsi

1. Pada titik ekuivalen :

- Harus dicegah pertumbuhan endapan AgCl yang terlalu cepat membentuk koagulan berukuran besar karena dapat menurunkan daya adsorptivitas permukaan endapan terhadap molekul indikator
-

- Bila hal ini terjadi, dapat diatasi dengan penambahan molekul dextrin (sebagai koloid pelindung) ke dalam larutan,
- Untuk meningkatkan dispersi partikel
- Sehingga perubahan warna akan reversibel dan
- Setelah titik ekuivalen tercapai dapat dilakukan titrasi balik menggunakan larutan baku klorida (larutan Cl^-)

Faktor yang digunakan pertimbangan dalam pemilihan indikator adsorpsi

2. Adsorpsi indikator harus terjadi didekat atau lebih cepat dari titik ekuivalen
 - Performan indikator yang jelek menyebabkan adsorpsi terlalu kuat
 - Hal ini akan menyebabkan penggantian ion yang diadsorpsi sebelum titik ekuivalen tercapai

3) pH harus di kontrol untuk menjaga konsentrasi konsentrasi ion-ion asam, dalam larutan basa atau asam

Contoh, fluorescein ($K_a = 10^{-7}$)

- Dalam larutan dengan $pH > 7$ akan melepaskan sejumlah kecil ion fluoresceinate
- Menyebabkan tidak teramatinya perubahan warna indikator
- Fluorescein dapat digunakan sebagai indikator dalam larutan dengan $pH 7-10$, difluorescein ($K_a = 10^{-4}$) pada $pH 4-10$.

Adsorption Indicators

INDICATOR	ANALYTE	TITRANT	REACTION CONDITION
Diklorofluorescein	Cl^-	Ag^+	pH = 4
Fluorescein	Cl^-	Ag^+	pH = 7 – 8
Eosin	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	pH = 2
Thorin	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	pH = 1,5 – 3,5
Bromcresol green	SCN^-	Ag^+	pH = 4 – 5
Methyl violet	Ag^+	Cl^-	acid solution
Rhodamin 6G	Ag^+	Br^-	HNO_3 upto 0,3 M
Orthochrome T	Pb^{2+}	CrO_4^{2-}	neutral 0,02 M soln
Bromphenol blue	Hg_2^{2+}	Cl^-	solution of 0,1 M

List of Precipitation Titrations

ANALYTE	TITRANT	INDICATOR	METHOD
Cl ⁻ , Br ⁻	AgNO ₃	K ₂ CrO ₄	Mohr
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	AgNO ₃	Adsorption	Fajans
Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , AsO ₄ ³⁻	AgNO ₃ + KSCN	Fe(III)	Volhard (not filtered)
Cl ⁻ , CN ⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ²⁻ C ₂ O ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	AgNO ₃ + KSCN	Fe(III)	Volhard (filtered)
F ⁻	Th(IV)	Alizarin	Fajans
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	Tetrahydroxyquinoline	Fajans
PO ₄ ³⁻	PbAc ₂	Dibromofluorescein	Fajans
CrO ₄ ²⁻	PbAc ₂	Fluorescein	Fajans
Ag ⁺	KSCN	Fe(III)	Volhard
Zn ²⁺	K ₄ Fe(CN) ₆	Diphenylamine	Fajans
Hg ₂ ²⁺	NaCl	Bromphenol blue	Fajans

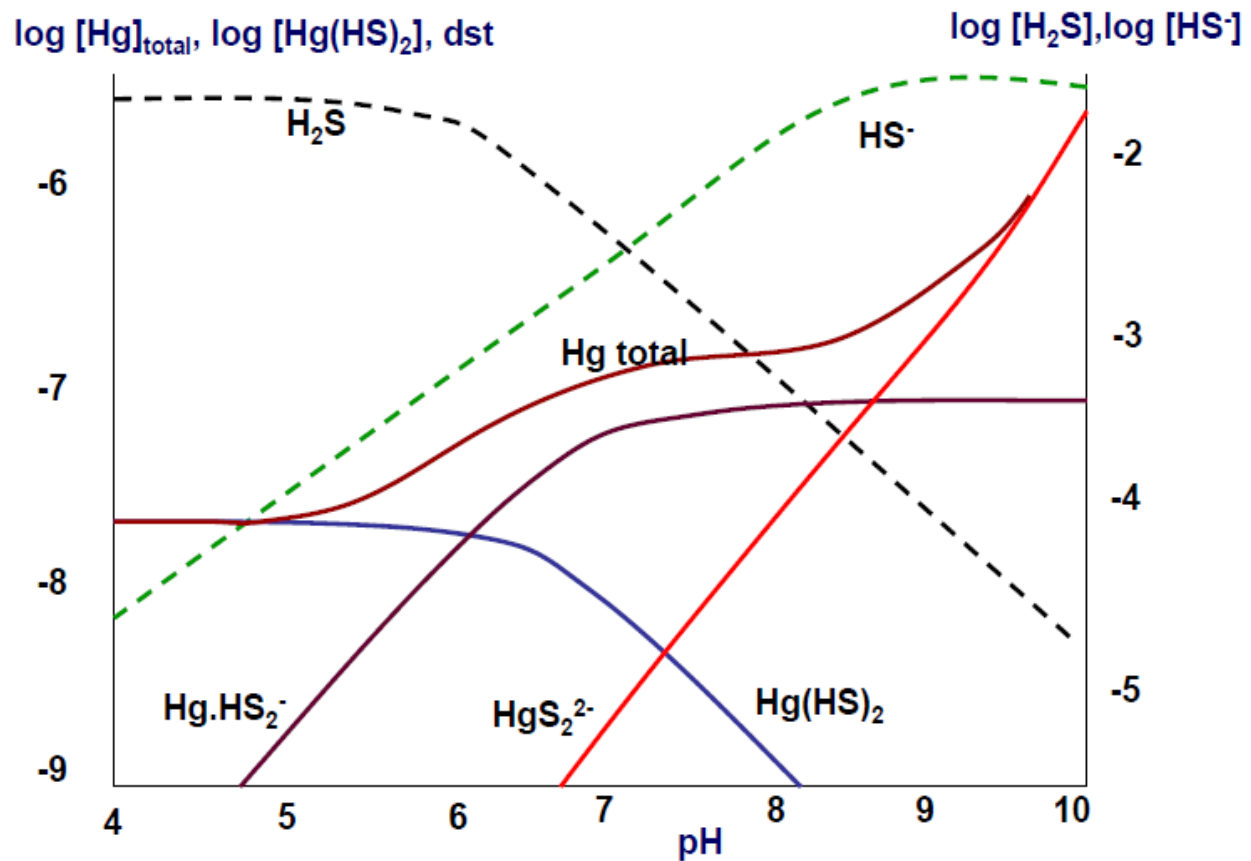
Faktor-faktor yang Mempengaruhi Pengendapan

- Keberhasilan proses pengendapan sangat dipengaruhi oleh berbagai macam faktor diantaranya
 - temperatur,
 - sifat alami pelarut,
 - pengaruh ion lain, pH,
 - hidrolisis, dan
 - pembentukan kompleks.
- Pengaruh ini dapat kita jadikan sebagai dasar untuk memahami titrasi argentometri dan gravimetri.

Temperatur

- Kelarutan semakin meningkat dengan naiknya suhu,
- jadi dengan meningkatnya suhu maka pembentukan endapan akan berkurang
- disebabkan banyak endapan yang berada pada larutannya.

Solubility of HgS at 20 °C as function of pH in a solution containing total sulfide $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$



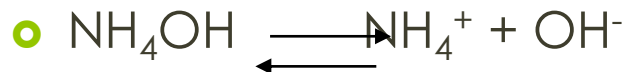
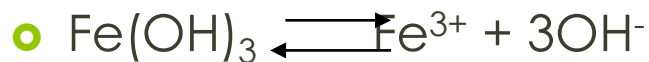
Sifat alami pelarut

- Garam anorganik mudah larut dalam air dibandingkan dengan pelarut organik seperti alkohol atau asam asetat.
- Perbedaan kelarutan suatu zat dalam pelarut organik dapat dipergunakan untuk memisahkan campuran antara dua zat.
- Setiap pelarut memiliki kapasitas yang berbeda dalam melarutkan suatu zat,
- begitu juga dengan zat yang berbeda memiliki kelarutan yang berbeda pada pelarut tertentu.

Pengaruh ion sejenis

Kelarutan endapan akan berkurang jika dilarutkan dalam larutan yang mengandung ion sejenis dibandingkan dalam air saja.

- Sebagai contoh kelarutan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ akan menjadi kecil jika kita larutkan dalam larutan NH_4OH dibanding dengan kita melarutkannya dalam air,



- hal ini disebabkan dalam larutan NH_4OH sudah terdapat ion sejenis yaitu OH^-
- sehingga akan mengurangi konsentrasi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yang akan terlarut.
- Efek ini biasanya dipakai untuk mencuci endapan dalam metode gravimetri.

4. Common ion effect

Most of precipitated compounds increase its solubility in a solution containing substance not reacted to precipitate ions. This phenomena is called as ionic activity effect or diverse ion effect or neutral salt effect. For example, solubility of AgCl and BaSO₄ in KNO₃ solution.

[KNO ₃] (M)	[AgCl]x10 ⁻⁵ M	[BaSO ₄]x10 ⁻⁵ M
0,000 (water)	1,00	1,00
0,001	1,04	1,21
0,005	1,08	1,48
0,010	1,12	1,70

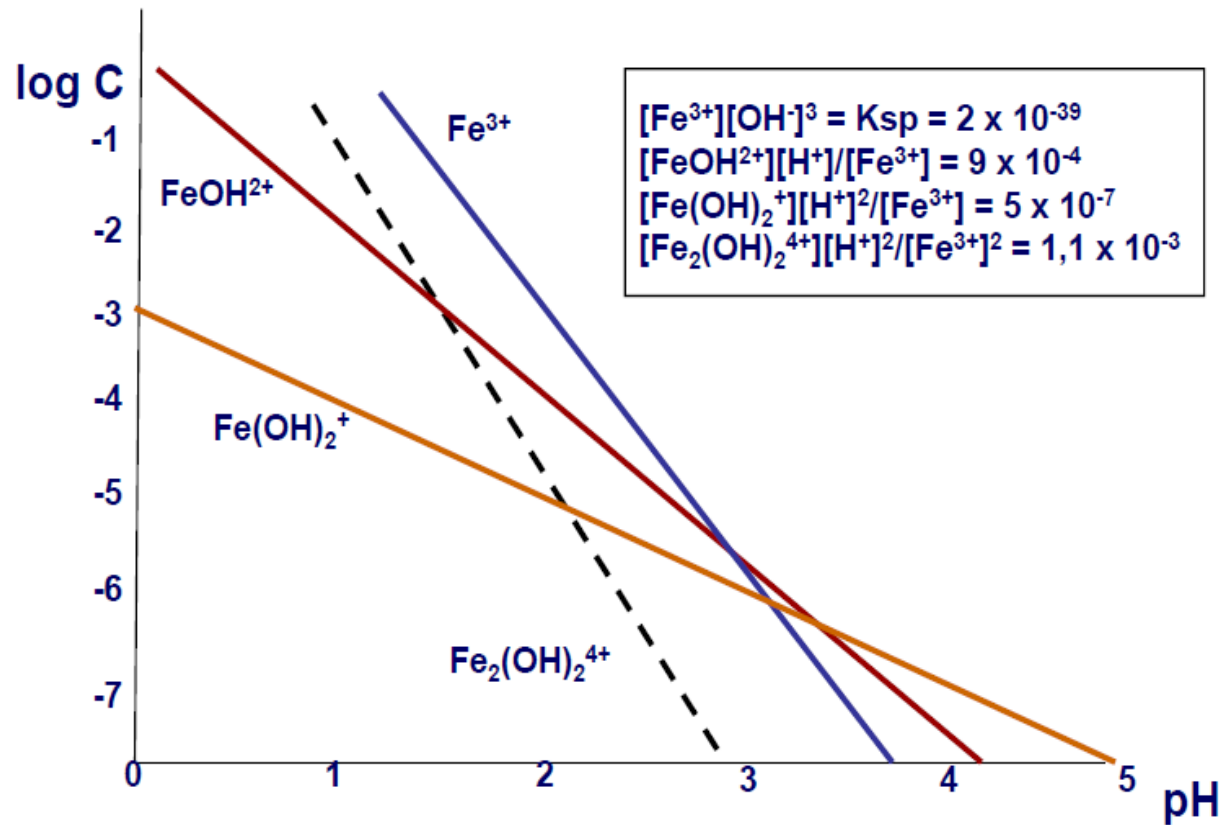
Δ=12% Δ=70%

Pengaruh pH

Kelarutan endapan garam yang mengandung anion dari asam lemah dipengaruhi oleh pH,

- hal ini disebabkan karena penggabungan proton dengan anion endapannya.
- Misalnya endapan AgI akan semakin larut dengan adanya kenaikan pH disebabkan H^+ akan bergabung dengan I^-
- membentuk HI.
- $AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$
- $H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$

Molar concentration of iron species in a ferric hydroxide solution as function of pH in room temperature



Pengaruh hidrolisis

- Jika garam dari asam lemah dilarutkan dalam air maka akan dihasilkan perubahan konsentrasi H^+
- dimana hal ini akan menyebabkan kation garam tersebut mengalami hidrolisis dan
- hal ini akan meningkatkan kelarutan garam tersebut.

6. Hydrolysis effect

A weak acid salt dissolved in water changes pH of the solution.



A very weak acid HA has lower K_a and an insoluble MA has lower K_{sp} . At a lower $[\text{A}^-]$ hydrolysis reaction is completed.

Depend to the K_{sp} it should show two extreme conditions :

- a) A very low solubility of precipitate where pH is not changed by hydrolysis reaction.
 - b) A high solubility of precipitate where OH^- ion produced from water molecule is neglected.
-

Pengaruh ion kompleks

- Kelarutan garam yang tidak mudah larut akan semakin meningkat dengan adanya pembentukan kompleks antara ligan dengan kation garam tersebut.
- Sebagai contoh AgCl akan naik kelarutannya jika ditambahkan larutan NH₃, hal ini disebabkan karena terbentuknya kompleks $\overline{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}}$.
- $\text{AgCl (s)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl (l)}$

8. Complex compound formation effect

Slightly soluble salt solubility is influenced by a compound forming complex to the metal cation. Complexing ion could be an anion or a neutral molecule which is common or diverse to the precipitate; e.g. hydrolysis effect of complexing ion of OH⁻.
Example : NH₃ is used for separating Ag from Hg.



Non-complexed silver fraction (β_2) can be calculated as follow:

$$\beta_2 = 1 / \{ 1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 \} = [\text{Ag}^+] / C_{\text{Ag}}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \beta_2 C_{\text{Ag}} [\text{Cl}^-]$$

$$K_{\text{sp}}/\beta_2 = K_{\text{ef}} = C_{\text{Ag}} [\text{Cl}^-]$$

Kurva Titrasi Argentometri

- Kurva titrasi argentometri dibuat dengan mengplotkan antara perubahan konsentrasi analit pada sumbu ordinat dan volume titran pada sumbu aksis.
- Pada umumnya konsentrasi analit dinyatakan dalam fungsi (p) yaitu $pX = -\log[X]$
- sedangkan volume titran dalam satuan milliliter.
- Kurva titrasi dapat dibagi menjadi 3 bagian wilayah yaitu :
 - sebelum titik ekuivalen,
 - pada saat titik ekuivalen dan
 - setelah titik ekuivalen. Untuk menggambar kurva titrasi argentometri

contoh :

- 50 mL larutan NaCl 0,1 M dititrasi dengan 0,1 M larutan perak nitrat AgNO_3 ,
- maka hitunglah konsentrasi Cl^- pada saat awal dan pada saat penambahan perak nitrat sebanyak 10 mL, 49,9 mL, 50 mL, dan 60 mL dan diketahui $K_{sp} \text{AgCl} 1,56 \cdot 10^{-10}$

Pada saat awal titrasi

- belum terdapat AgNO_3 yang ditambahkan
- sehingga konsentrasi ion klorida adalah sebagai berikut:
- $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$
- $\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-]$
- $= -\log 0,1$
- **= 1**

Reaksi yang terjadi adalah:



- dari reaksi diatas diketahui bahwa perbandingan mol antara Ag^+ dan Cl^- adalah 1:1
- sehingga perbandingan ini dapat dipakai untuk menentukan perubahan konsentrasi ion klorida.

Saat penambahan 10 mL AgNO₃
0,1 M

- [Cl⁻]

- = $(50 \times 0,1) - (10 \times 0,1) / (50 + 10)$

- = 0,067 M

- pCl

- = $-\log [\text{Cl}^-]$

- = $-\log 0,067$

- = **1,17**

Saat penambahan 49,9 mL
AgNO₃ 0,1 M

- [Cl⁻]
- = $(50 \times 0,1) - (49,9 \times 0,1) / (50 + 49,9)$
- = $1 \cdot 10^{-4}$
- pCl
- = $-\log [\text{Cl}^-]$
- = $-\log 1 \cdot 10^{-4}$
- = **4**

Saat penambahan 50 mL AgNO_3 0,1 M

- pada saat penambahan sejumlah ini maka titrasi akan berada pada titik ekuivalen
- dimana AgNO_3 dan NaCl habis bereaksi membentuk AgCl .
- Pada saat ini maka tidak ada ion Ag^+ maupun ion Cl^- dalam larutan
- sehingga konsentrasi Cl ditentukan dengan menggunakan nilai K_{sp} .

Saat penambahan 50 mL AgNO_3
0,1 M



- $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

- $K_{sp} = s \times s$

- $K_{sp} = s^2$

- $s = K_{sp}^{1/2}$

- $s = (1,56 \cdot 10^{-10})^{1/2}$

- $s = 1,25 \cdot 10^{-5}$

Saat penambahan 50 mL AgNO_3
0,1 M

- pCl
- = $-\log[\text{Cl}^-]$
- = $-\log 1,25 \cdot 10^{-5}$
- = **4,9**

Saat penambahan 60 mL AgNO_3 0,1 M

- pada saat ini maka terdapat kelebihan Ag^+ sebanyak 10 mL
- sehingga sekarang kita menghitung jumlah konsentrasi Ag^+ yang berlebih

Saat penambahan 60 mL AgNO₃

0,1 M [Ag⁺]

- = $10 \times 0,1 / (50 + 60)$

- = **$9,1 \cdot 10^{-3}$**

- pAg

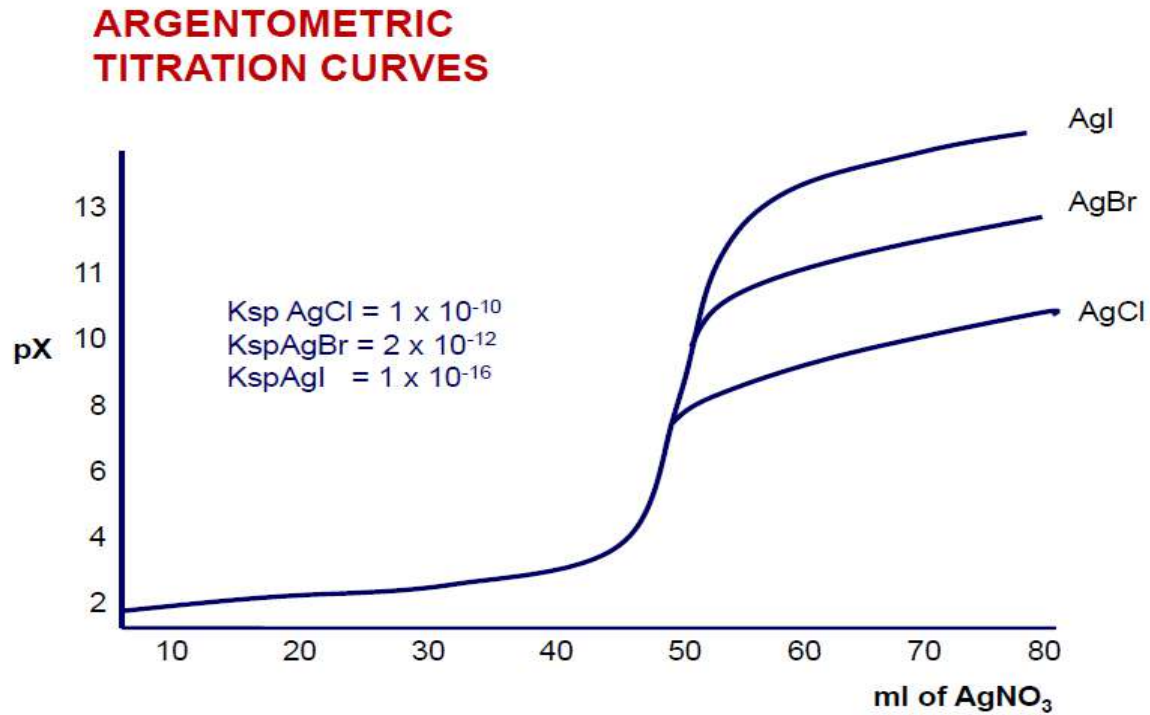
- = $-\log[\text{Ag}^+]$

- = $-\log 9,1 \cdot 10^{-3}$

- = **2,04**

- karena pCl + pAg adalah 10 (dari harga Ksp)
maka pCl = $10 - 2,04 = 7,96$

Kurva Titrasi Argentometri



Kurva Titrasi Argentometri

- Pengaruh kurva nilai Ksp terhadap kurva titrasi dapat dilihat dari gambar diatas
- Gambar diatas ini menunjukkan kurva titrasi 25 mL larutan MX (dengan X adalah Cl⁻, I⁻, dan Br⁻) dengan 0,05 M AgNO₃.
- Dapat dilihat bahwa semakin kecil harga Ksp untuk AgI maka kurvanya akan semakin curam sedangkan semakin besar harga Ksp untuk AgCl maka kurvanya semakin landai.
- Satu hal lagi manfaat dari kurva titrasi adalah selain dapat dipakai untuk mencari titik ekuivalen
- maka kurva titrasi juga dapat dipakai untuk mencari konsentrasi kation dan anion disetiap titik dimana titrasi berlangsung.

TERIMA KASIH



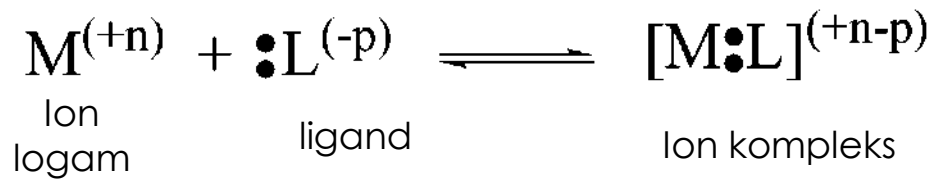
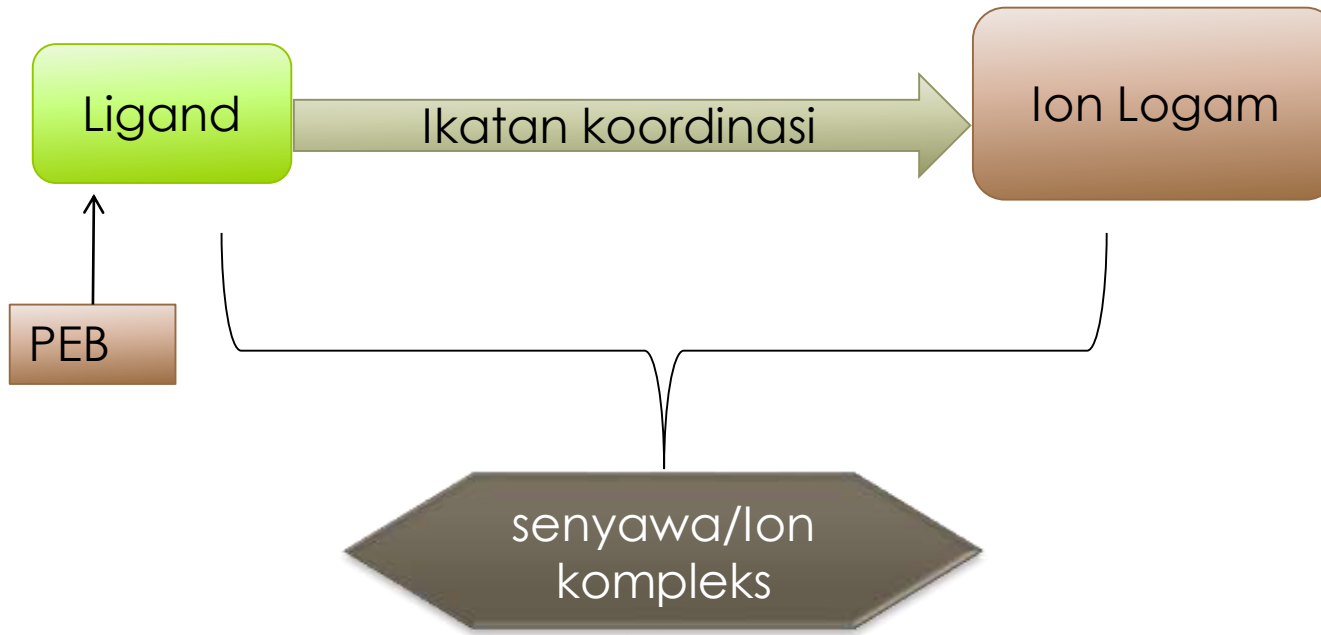


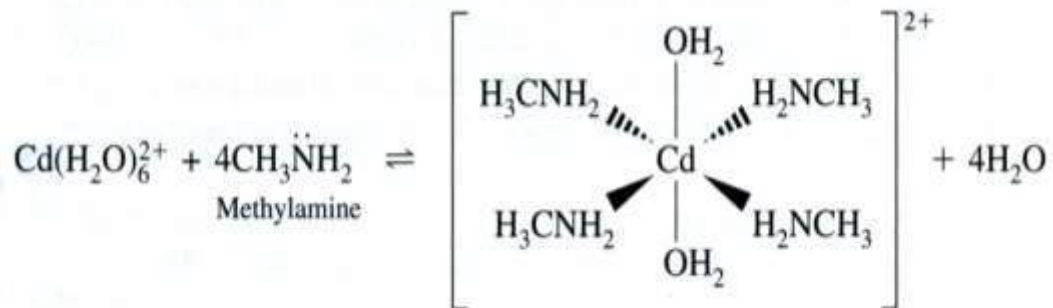
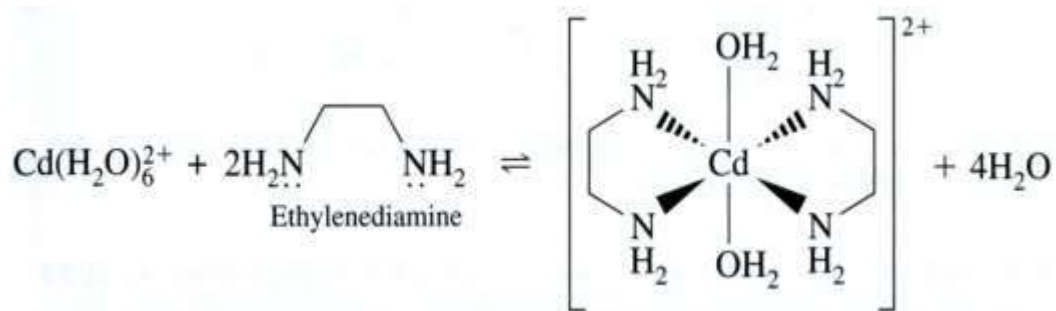
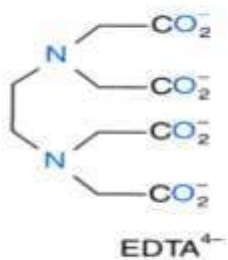


**KOMPLE
KSOMET
RI**

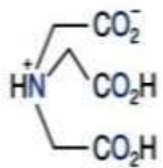
- ❖ Titrasi kompleksometri berdasarkan pada reaksi antara logam dengan ligan untuk membentuk kompleks logam-ligan.
- ❖ Dasarnya adalah reaksi asam-basa Lewis, dimana terjadi pendonoran elektron dari satu senyawa ke senyawa lain
- ❖ Ligan yang dipakai dalam kompleksometri dikenal juga sebagai senyawa pengkhelat
Ligan yang digunakan mengikat logam dengan lebih dari satu atom
- ❖ Biasanya senyawa pengkhelat memiliki atom N atau O
Unsur tersebut memiliki pasangan elektron bebas untuk didonorkan pada logam
- ❖ Ligan yang memberikan 1 PEB → monodentat, 2 PEB → bidentat, dst....
- ❖ Ion logam membentuk ikatan koordinasi sebanyak 2, 4 atau lebih → bilangan koordinasi.

Dasar : terbentuknya senyawa/ Ion kompleks





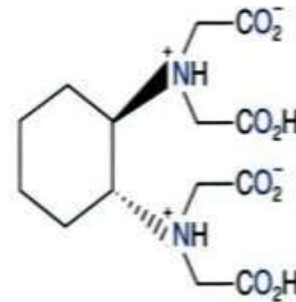
Contoh ligand yang sering dipakai untuk kompleksometri



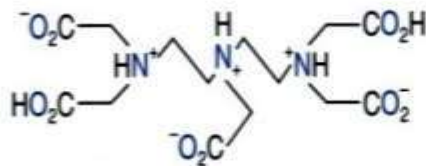
NTA
Nitrilotriacetic acid



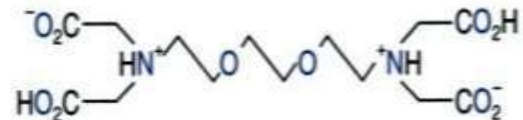
EDTA
Ethylenediaminetetraacetic acid
(also called ethylenedinitrilotetraacetic acid)



DCTA
trans-1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid

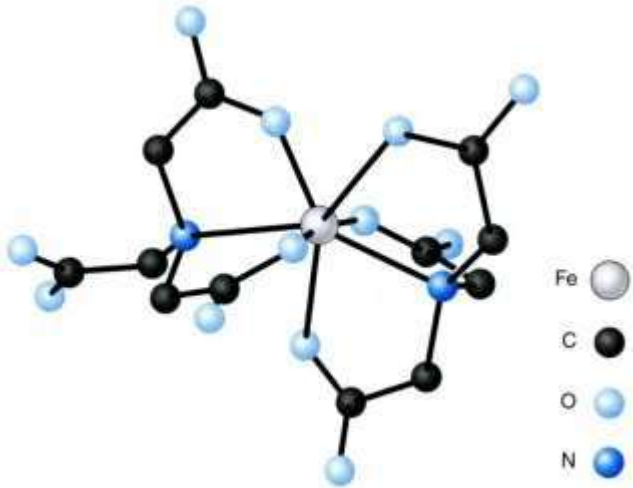


DTPA
Diethylenetriaminepentaacetic acid

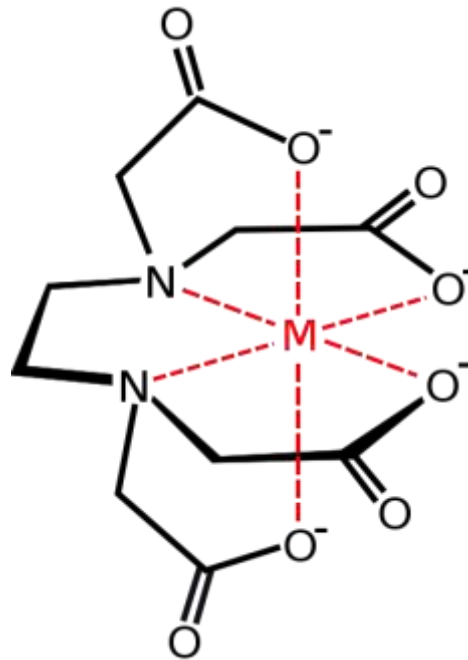


EGTA
bis-(Aminoethyl)glycoether-*N,N,N',N'*-
tetraacetic acid

Contoh kompleks logam-ligand



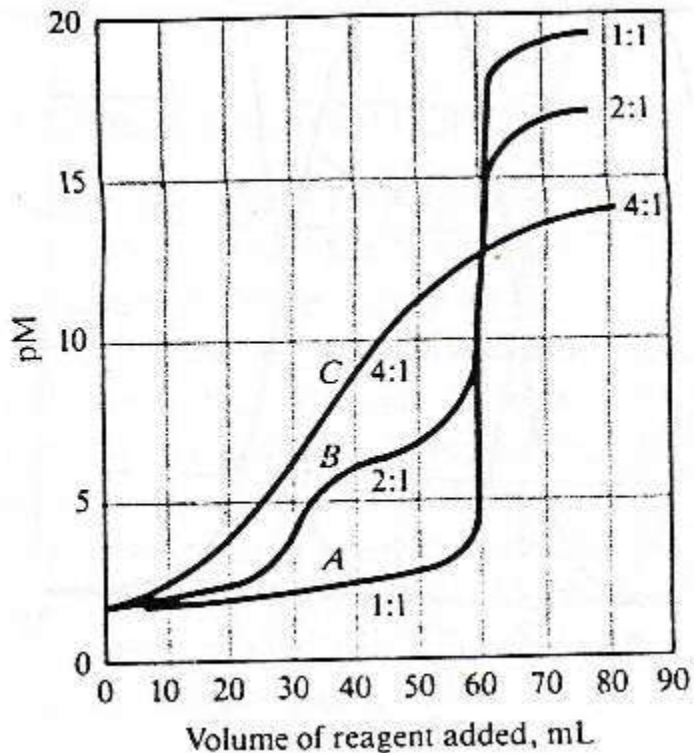
Kompleks Fe-DTPA



Kompleks EDTA-Mn

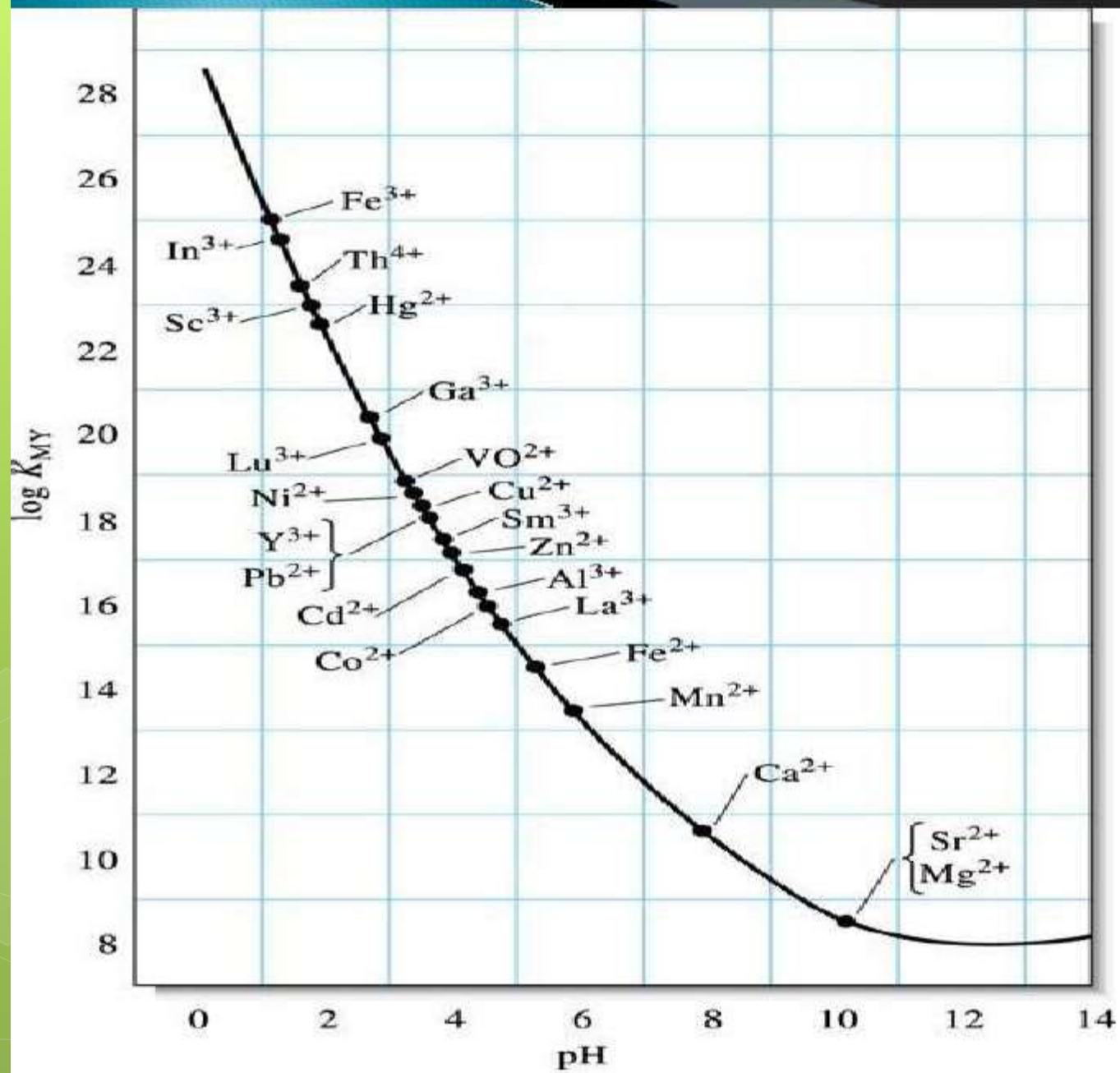


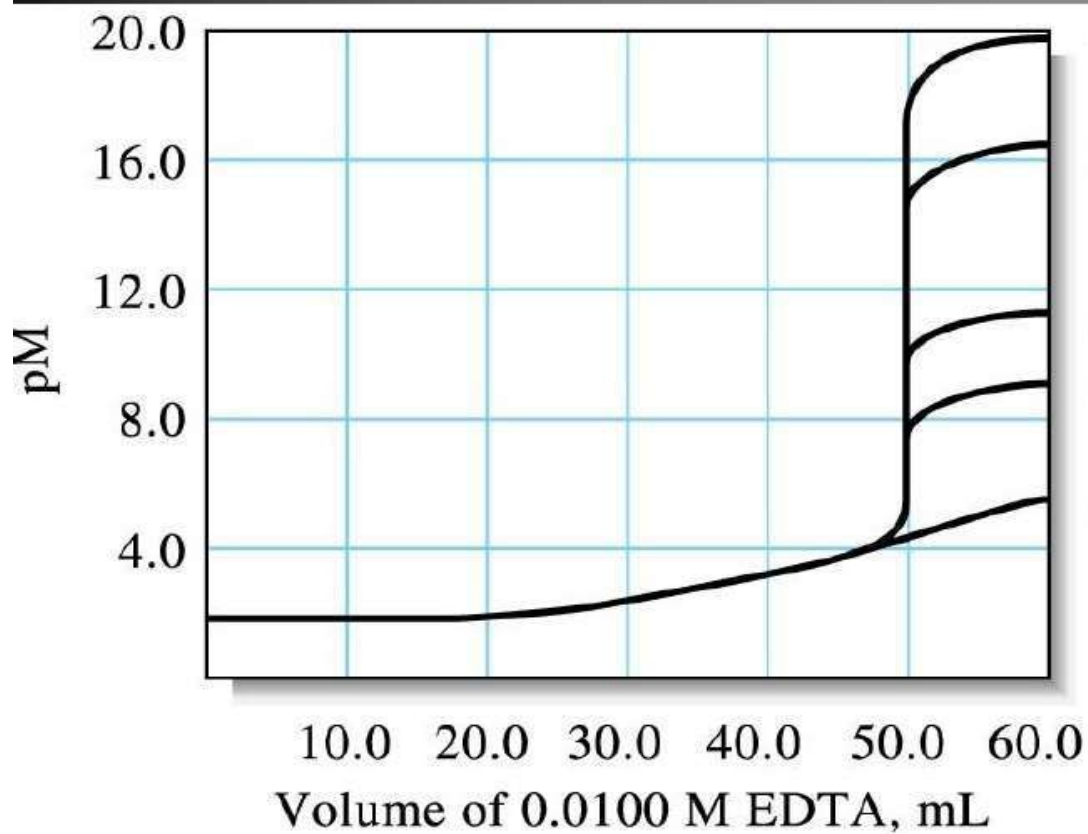
KURVA TITRASI PEMBENTUKAN KOMPLEKS



- A. Titrasi larutan logam M + ligan tetradentat
 $D \rightarrow MD$
- B. Titrasi larutan logam M + ligan bidentat
 $B \rightarrow MB_2$
- C. Titrasi larutan logam M + ligan unidentat
 $A \rightarrow MA_4$

semua harga K_f total = $1 \cdot 10^{20}$





$$K_{\text{FeY}^-} = 1.3 \times 10^{25}$$

$$K_{\text{HgY}^{2-}} = 6.3 \times 10^{21}$$

$$K_{\text{ZnY}^{2-}} = 3.2 \times 10^{16}$$

$$K_{\text{FeY}^{2-}} = 2.1 \times 10^{14}$$

$$K_{\text{CaY}^{2-}} = 5.0 \times 10^{12}$$

Konstanta Pembentukan , Kf

- ❖ Konstanta kesetimbangan dari reaksi antara ion logam (M^{+n}) dan senyawa pengkelat (L^{-p}) dikenal dengan konstanta pembentukan atau konstanta stabilitas.

- ❖ Umumnya senyawa pengkelat dengan lebih dari satu pasang elektron untuk



$$K_f = \frac{[M:L]^{(+n-p)}}{[M^{(+n)}] [L^{(-p)}]}$$

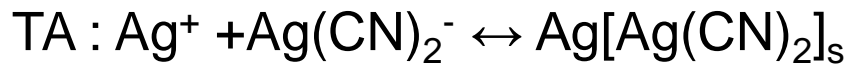
Biasanya lebih dari satu O atau N

Contoh titrasi kompleks

Titrasi sianida – ion perak (metode Leibig)

Larutan standart : ion perak (AgNO_3)

Reaksi :



putih

Modifikasi → metode Leibig – Deniges

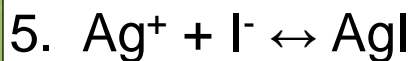
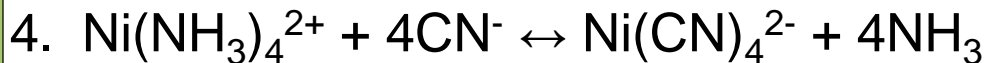
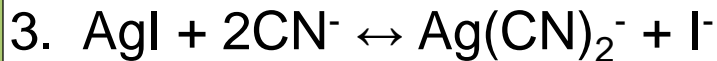
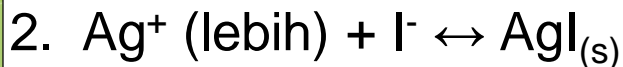
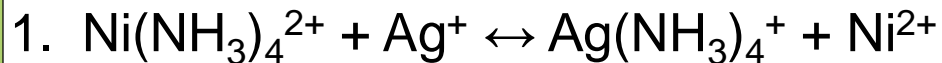
Larutan standart : AgNO_3 , KCN (titran)

Suasana : basa (NH_3)

Indikator : (KI)

Penentuan : ion logam (mis : Ni^{2+}) dalam suasana basa (NH_3) dan KI

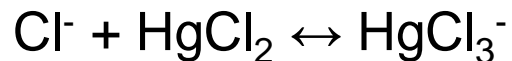
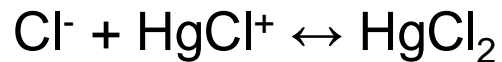
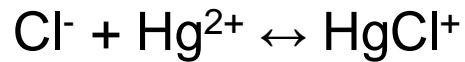
Reaksi :



Titration of chloride ions with mercury ions

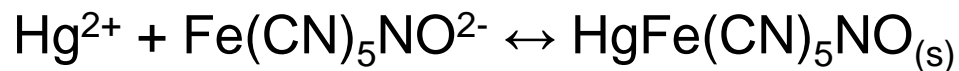
Basic principle: complex formation between halogen ions, cyanide, and thiocyanate with mercury(II) ions

Example: reaction between chloride ions and Hg(II)



Excess mercury ions will react with the indicator sodium nitroprusside ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$)

TA: formation of a precipitate of mercury(II) nitroprusside



Titrasi dengan EDTA (khelatometri)

EDTA : Ethylene diamine tetra acetic acid →

- paling banyak dipakai dalam titrasi kompleksometri
- memiliki 6 pasang elektron bebas pada 4 atom O dan 2 atom N, yang dapat terikat pada ion logam → harga K_f yang tinggi & punya 6 struktur asam-basa.



$pK_1 = 0.0$ (CO_2H)	$pK_4 = 2.69$ (CO_2H)
$pK_2 = 1.5$ (CO_2H)	$pK_5 = 6.13$ (NH^+)
$pK_3 = 2.00$ (CO_2H)	$pK_6 = 10.37$ (NH^+)

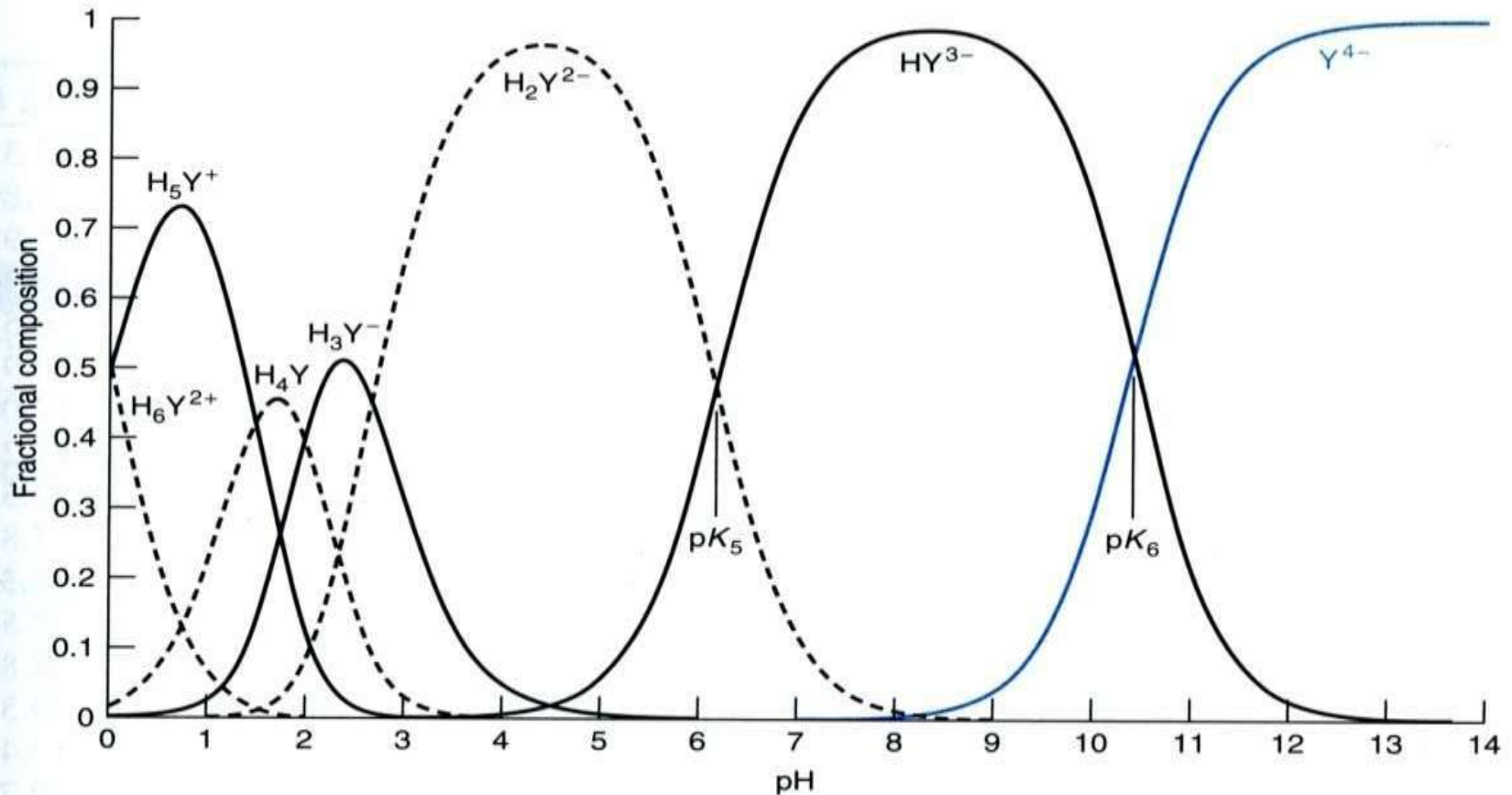
pK applies at 25°C and $\mu = 0.1 \text{ M}$, except pK_1 applies at $\mu = 1 \text{ M}$

Senyawa tersebut tidak larut dalam air, sedang bentuk garamnya larut baik dalam air. EDTA → H_4Y

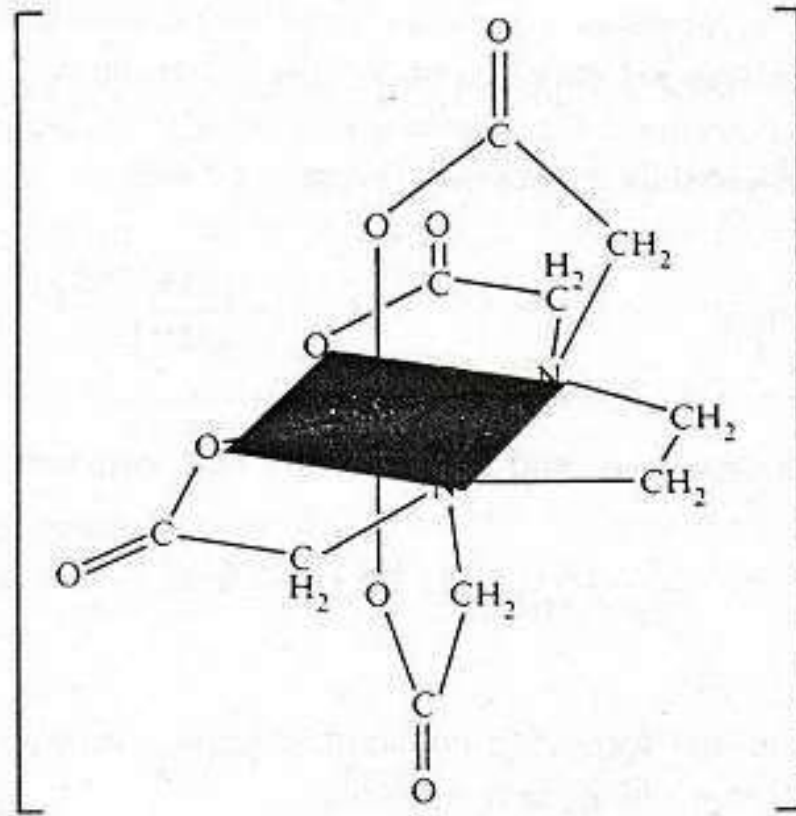
EDTA dijual dalam bentuk $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dengan nama komplekson III atau tritriplex trilon B

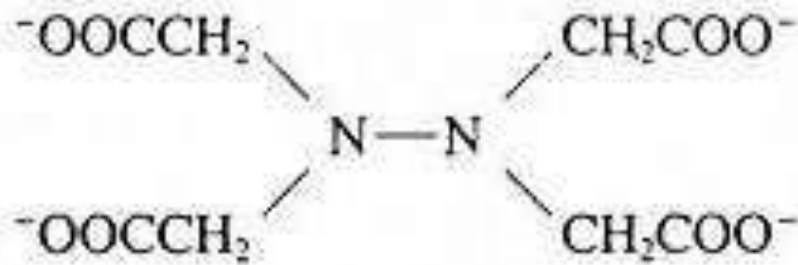
Bentuk-bentuk Asam-basa

- EDTA dapat membentuk lebih dari 7 macam bentuk tergantung pada pH larutan.
- Bentuk paling umum adalah Y^{4-} yaitu yang paling sering bereaksi dengan ion logam.



STRUKTUR KELAT LOGAM-EDTA



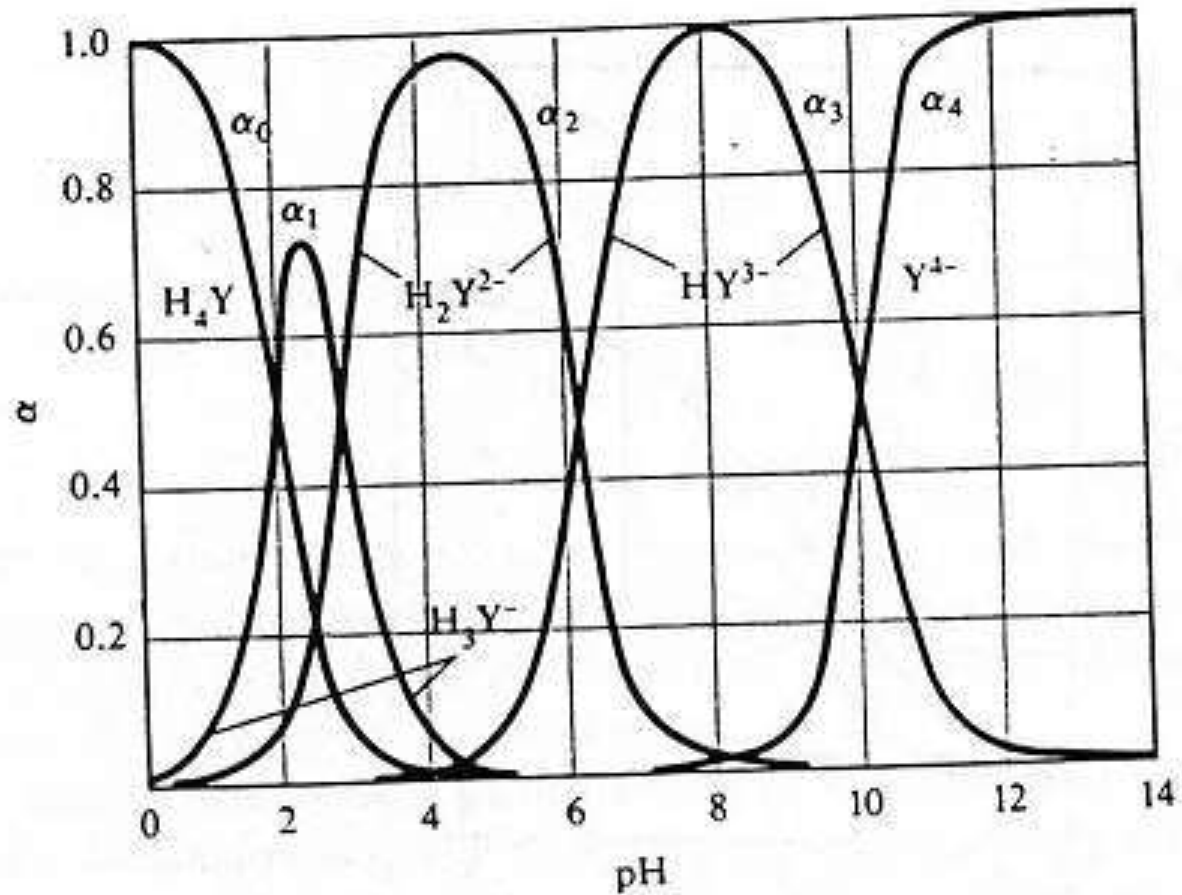


(e) Y^{4-}

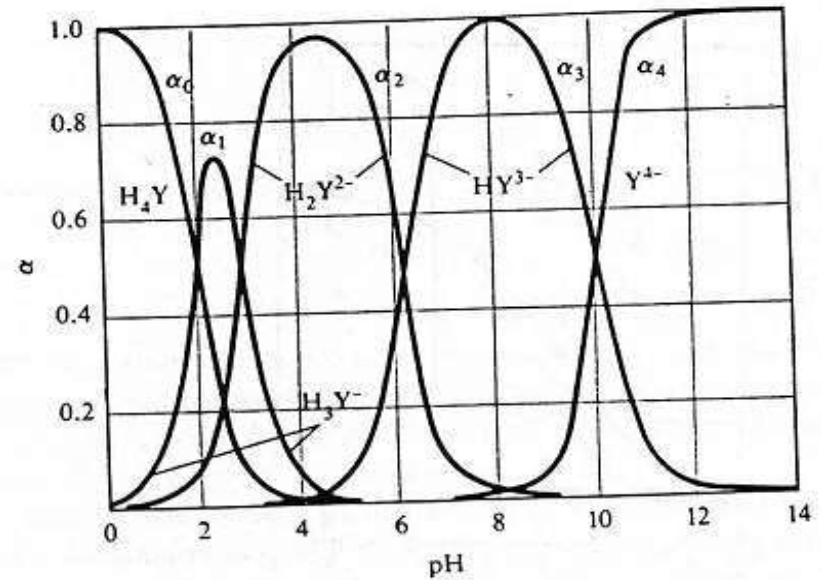
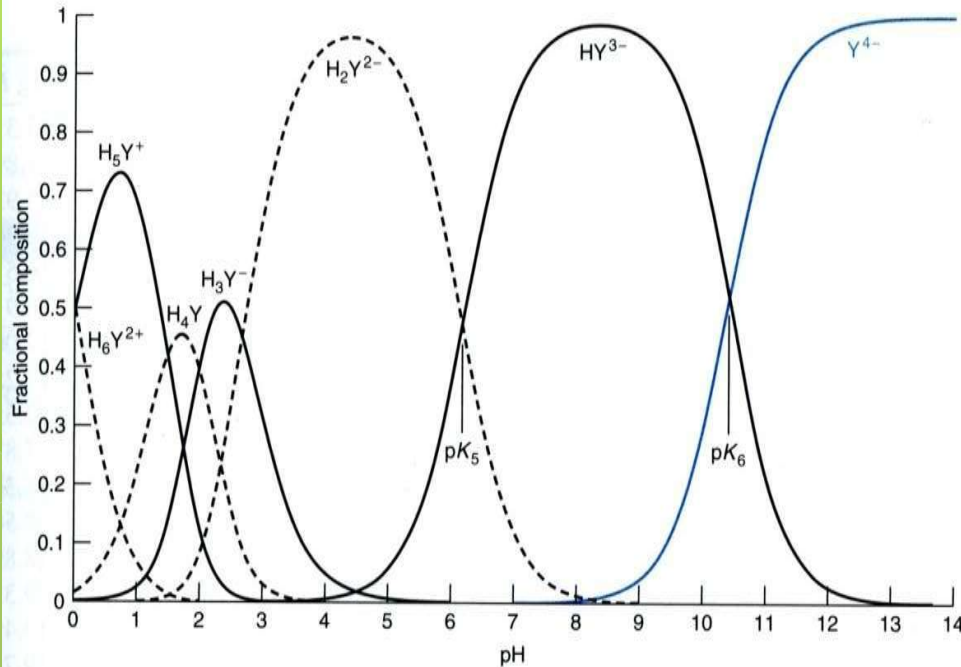
● Ionisasi EDTA / H_4Y



KOMPOSISI LARUTAN EDTA (H_4Y) SEBAGAI FUNGSI pH



Bandingkan dua kurva di bawah ini EDTA sebagai :
 H_6Y^{2+} (kiri) dan H_4Y (kanan)



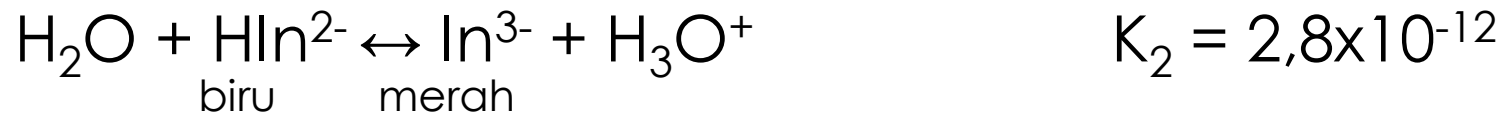
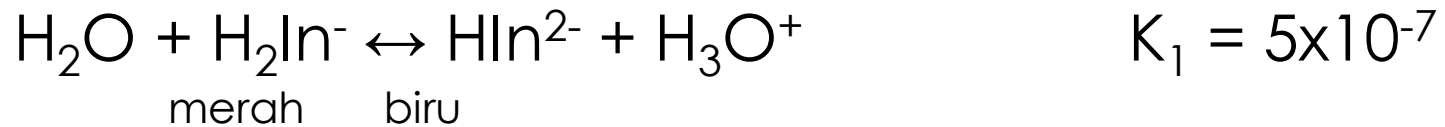
KONSTANTA PEMBENTUKAN UNTUK KOMPLEKS EDTA

FORMATION CONSTANTS FOR EDTA COMPLEXES*

Cation	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Cation	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag ⁺	2.1×10^7	7.32	Cu ²⁺	6.3×10^{18}	18.80
Mg ²⁺	4.9×10^8	8.69	Zn ²⁺	3.2×10^{16}	16.50
Ca ²⁺	5.0×10^{10}	10.70	Cd ²⁺	2.9×10^{16}	16.46
Sr ²⁺	4.3×10^8	8.63	Hg ²⁺	6.3×10^{21}	21.80
Ba ²⁺	5.8×10^7	7.76	Pb ²⁺	1.1×10^{18}	18.04
Mn ²⁺	6.2×10^{13}	13.79	Al ³⁺	1.3×10^{16}	16.13
Fe ²⁺	2.1×10^{14}	14.33	Fe ³⁺	1.3×10^{25}	25.1
Co ²⁺	2.0×10^{16}	16.31	V ³⁺	7.9×10^{25}	25.9
Ni ²⁺	4.2×10^{18}	18.62	Th ⁴⁺	1.6×10^{23}	23.2

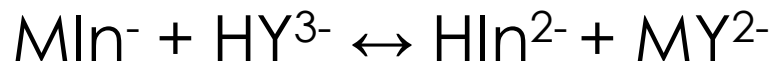
Indikator untuk titrasi EDTA

- eriochrome Black T (EBT) dengan beberapa logam



- kompleks logam (M) dengan EBT berwarna merah yaitu sebagai H_2In^-

- kelebihan EDTA \rightarrow larutan jadi biru



- $K_f \text{MgIn}$ (1×10^7) lebih stabil dari pada CaIn ($2,5 \times 10^5$), shg saat

$\text{CaIn} \rightarrow \text{HIn}^{2-}$ terjadi sebelum equivalen

Table 12-3 Common metal ion indicators

Name	Structure	pK_a	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Calmagite	<p>(H_2In^-)</p>	$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Eriochrome black T	<p>(H_2In^-)</p>	$pK_2 = 6.3$ $pK_3 = 11.6$	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Murexide	<p>(H_4In^-)</p>	$pK_2 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$	H_4In^- red-violet H_3In^{2-} violet H_2In^{3-} blue	Yellow (with Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}); red with Ca^{2+}
Xylenol orange	<p>(H_3In^{3-})</p>	$pK_2 = 2.32$ $pK_3 = 2.85$ $pK_4 = 6.70$ $pK_5 = 10.47$ $pK_6 = 12.23$	H_3In^- yellow H_4In^{2-} yellow H_3In^{3-} yellow H_2In^{4-} violet HIn^{5-} violet In^{6-} violet	Red
Pyrocatechol violet	<p>(H_3In^-)</p>	$pK_1 = 0.2$ $pK_2 = 7.8$ $pK_3 = 9.8$ $pK_4 = 11.7$	H_4In red H_3In^- yellow H_2In^{2-} violet HIn^{3-} red-purple	Blue

Rentang penggunaan pH

