



TITRASI REDOKS

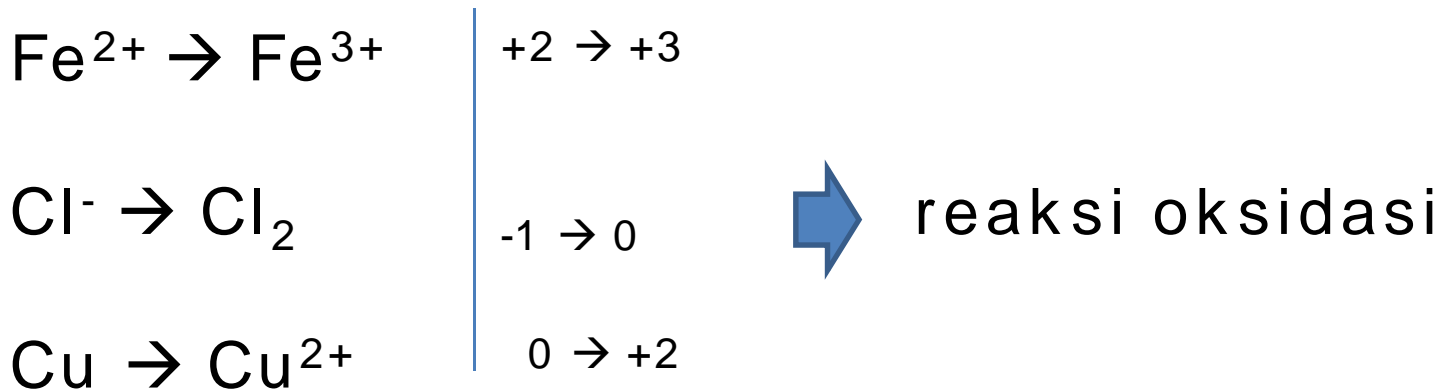
Titrimetri → melibatkan reaksi **oksidasi** dan **reduksi** yg berkaitan dg **perpindahan elektron**

Perubahan e^- \square 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 :



Prinsip reaksi redoks (Reduksi – Oksidasi)



½ reaksi syst reduksi

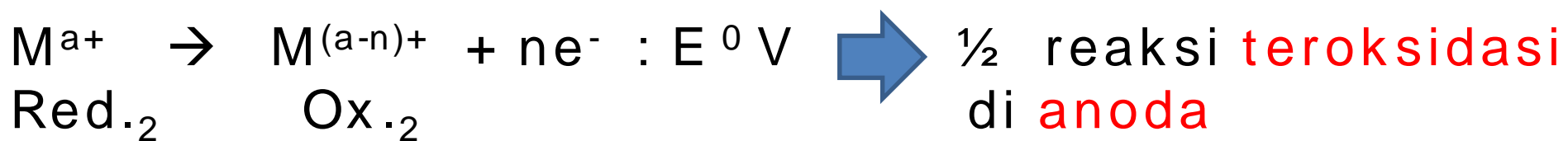
Tereduksi

½ reaksi syst oksidasi

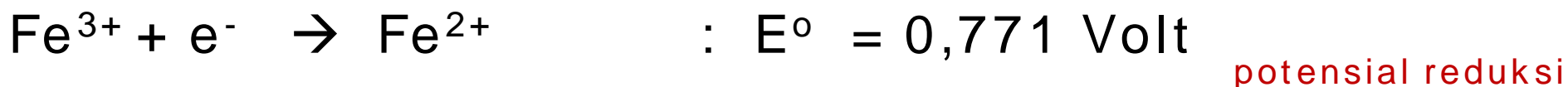
teroksidasi

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

Secara umum reaksi redoks digambarkan



Contoh:



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

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

Zat pengoksid lemah → 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 :

- Kesetimbangan 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 kesetimbangan 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° = 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



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** $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dan $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ → 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

$$\frac{RT}{F} \times 2,303 = 0,0591$$

hasil yg sama.

KURVA TITRASI

- Consider the titration of iron(II) with standard cerium(IV), monitored potentiometrically with Pt and calomel electrodes.

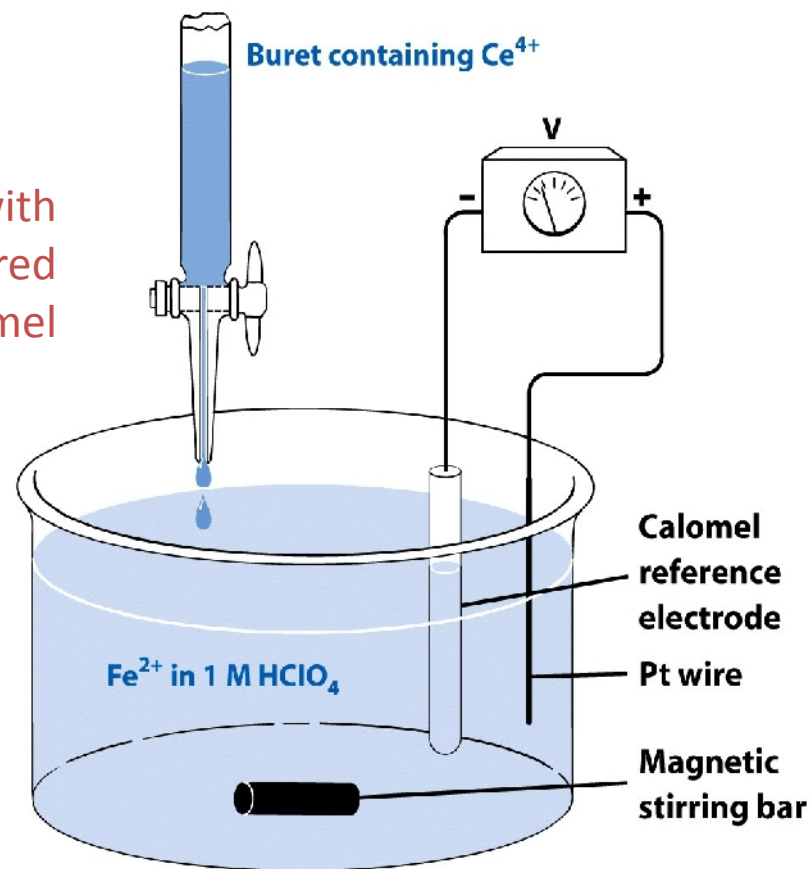
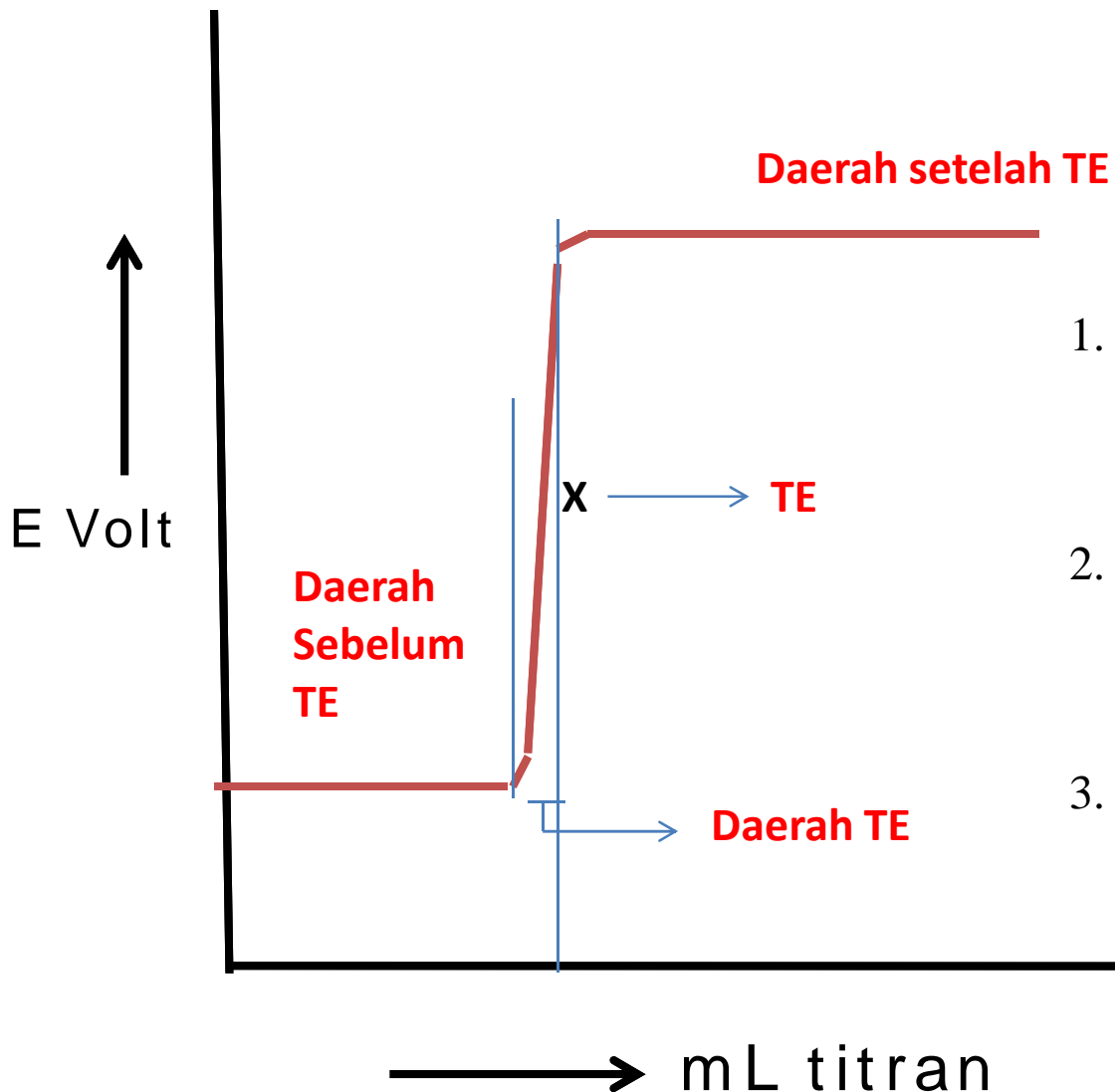


Figure 16-1
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

KURVE TITRASI



There are three distinct regions in the titration of iron(II) with standard cerium(IV), monitored potentiometrically with Pt and calomel electrodes.

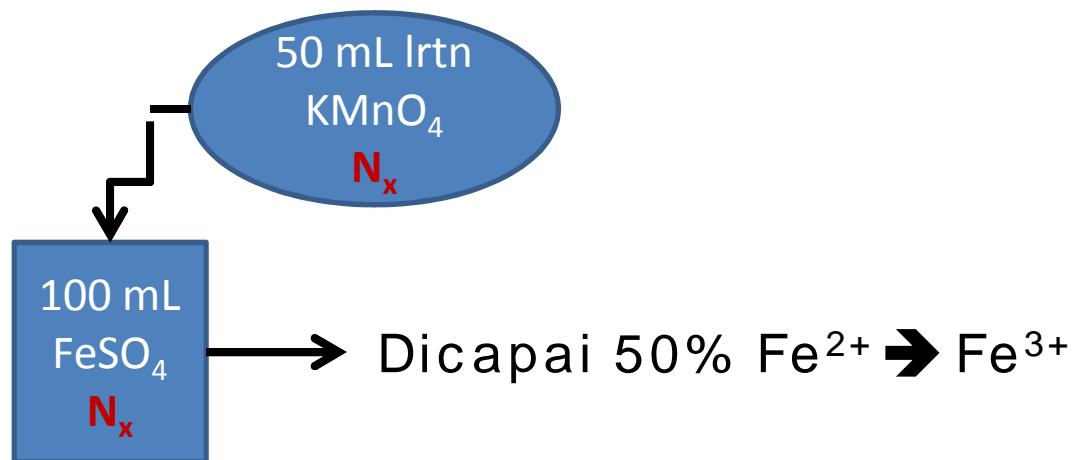
1. Before the equivalence point, where the potential at Pt is dominated by the analyte redox pair.
2. At the equivalence point, where the potential at the indicator electrode is the average of their conditional potential.
3. After the equivalence point, where the potential was determined by the titrant redox pair.

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 MnO_4 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 $[H^+] = 1 \text{ M}$, \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:

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

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.

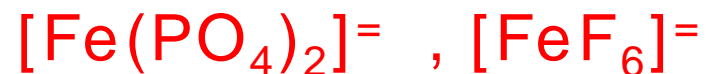
Besarnya perubahan E lrt tgt pada perbedaan E° dari kedua sistim redoks.

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 lembayung ion MnO_4^- hilang krn tereduksi $\rightarrow \square \text{Mn}^{2+}$ ketika Semua zat pereduksi telah dititrasi, kelebihan 0,1 mL permanganat \rightarrow larutan menjadi merah muda.

Contoh lain: titrasi zat pereduksi dg Irt 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 :

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

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

Rentang E
 $0,73 \rightarrow 0,79$ volt

$E=0,73 < \text{berubah bertahap} < E=0,79$
Bentuk tereduksi tidak berwarna \rightarrow bentuk teroksidasi ungu lembayung

E-Ind Redoks dg perub warna / kondisi larutan

| Indikator | Warna teroks | Warna teredk | Eo.volt | 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 |
| fenasafranin | biru | Tak berwarna | +0,28 | 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



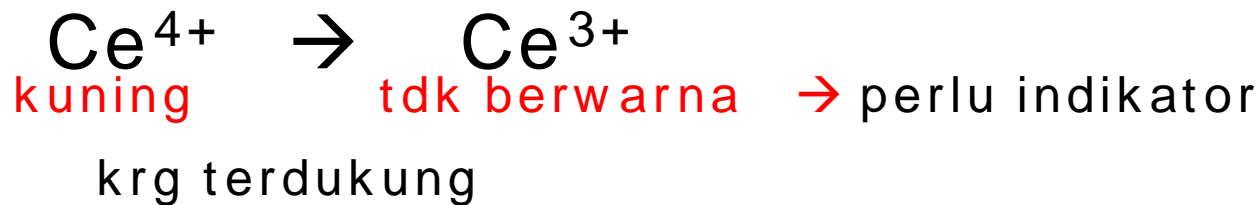
Jika semua klor ada di larutan, banyaknay besi yang teroksidasi ekivalen dengan banyaknya permanganat yg diperlukan dlm pembentukan reaksi samping Cl_2 .

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 **Titiasi Kembali** dg lrt n
stand **Na.Oksalat**

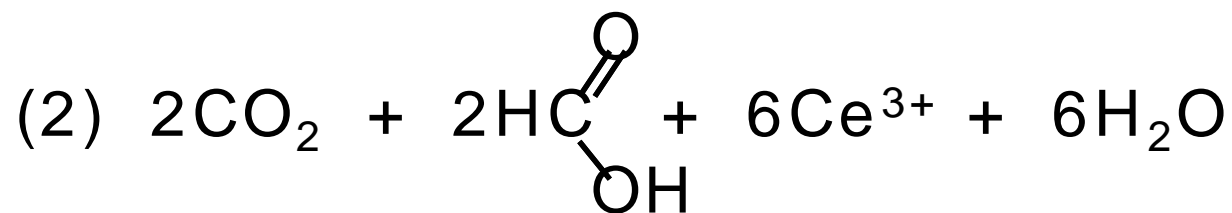
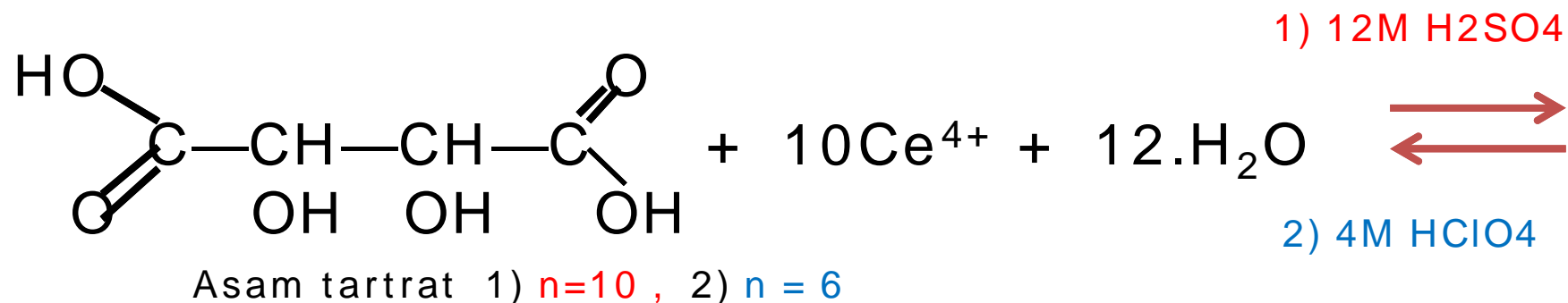


Amonium Heksa Nitro Serat dlm HClO_4

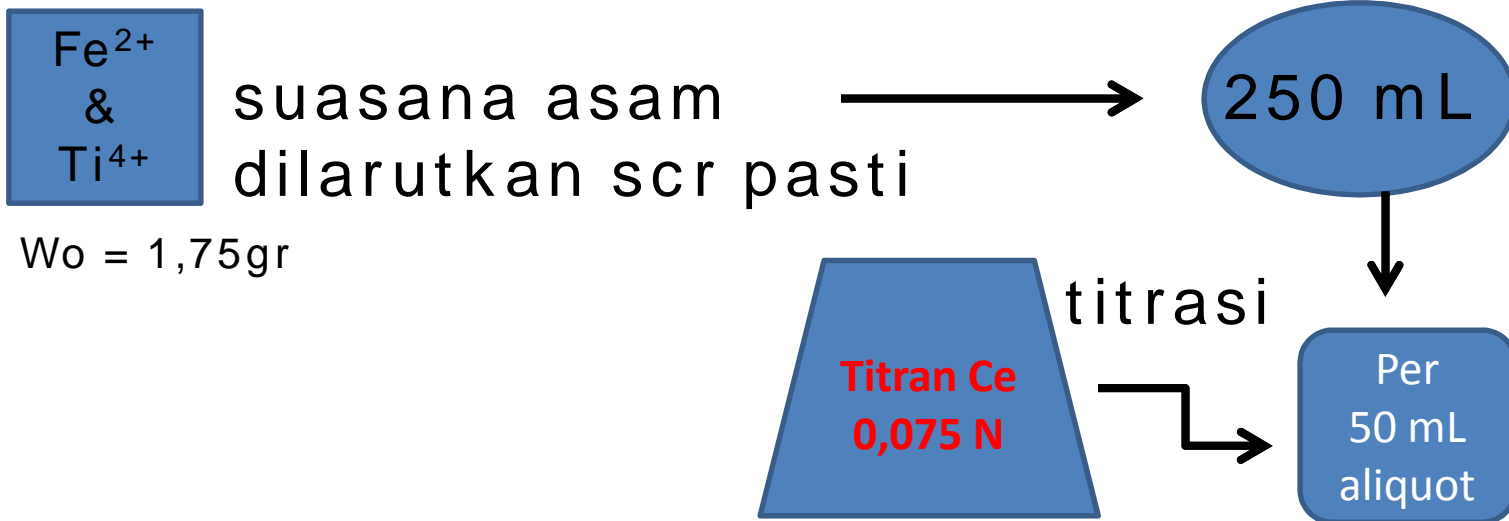
Indikator : Penantrolin , Ferroin .

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

Dalam titrasi dibutuhkan senyawa organik utk mengoksidasi dg membentuk CO₂



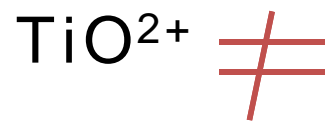
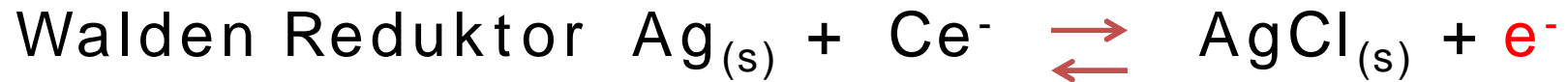
Contoh aplikasi titrasi Cerimetri.



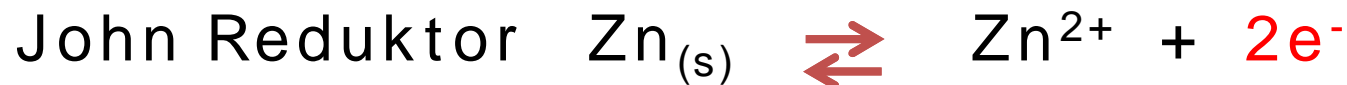
- a) metoda Walden Reduktor (Ag reduktor)
→ membutuhkan titran 18,2 mL
- b) metoda John Reduktor (Zn reduktor) →
membutuhkan titran 46,2 mL

Berapa % Fe sbg Fe_2O_3 dan % Ti sbg TiO_2

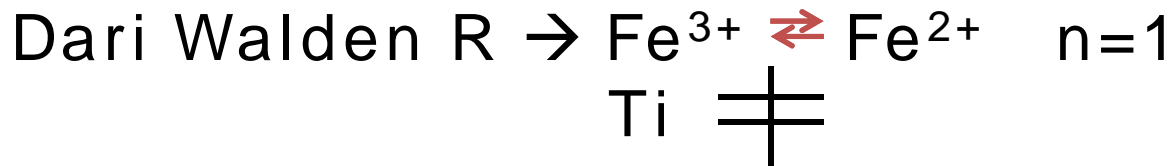
Reaksi yang terjadi pada Walden Reduktor.



Reaksi yang terjadi pada John Reduktor



Penyelesaian soal :



meq Fe_2O_3 setara meq titran Cerri

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

$$\frac{W \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (mg)}}{\text{Mr Fe}_2\text{O}_3 / n} = \text{meq Fe}_2\text{O}_3$$

$$W \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0,075 \times 18,2 \times 100 = 136,5 \text{ mg per 50 mL}$$

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

Dari John Red Fe dan Ti tereduksi



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

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

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

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

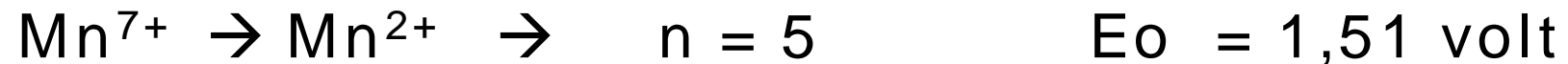
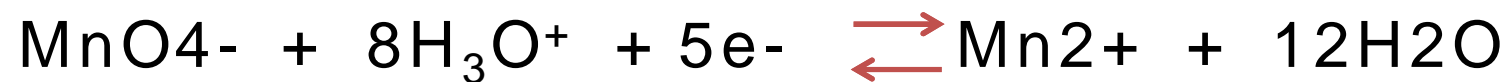
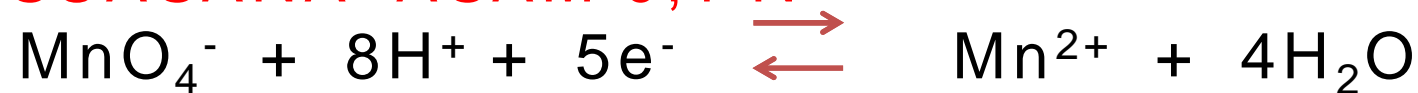
* dlm medium HCl , KMnO_4 teroksidasi oleh Cl^-

* Kestabilan larutan terbatas

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

Penggunaan KMnO₄

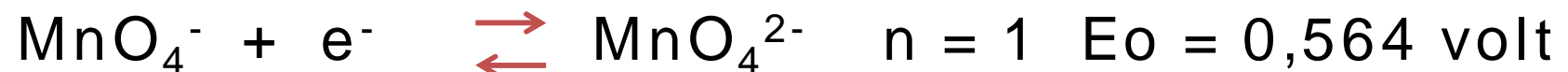
1. SUASANA ASAM 0,1 N



2. SUASANA NETRAL



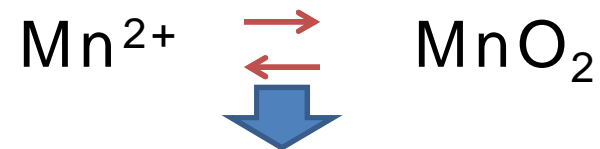
3. SUASANA BASA KUAT



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

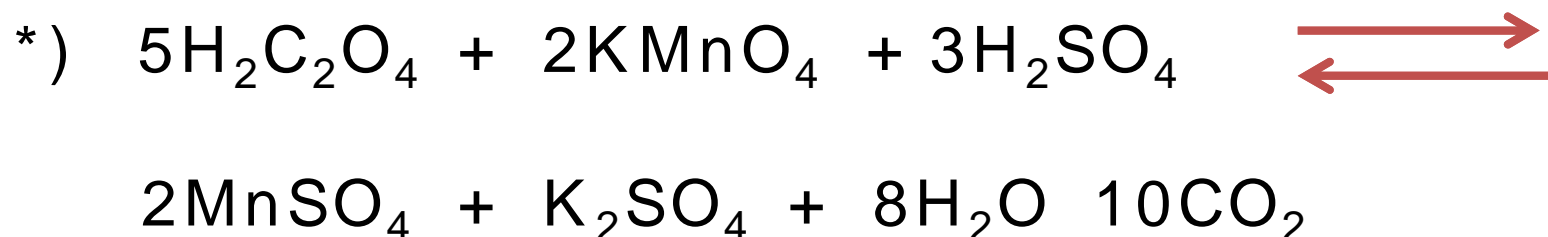
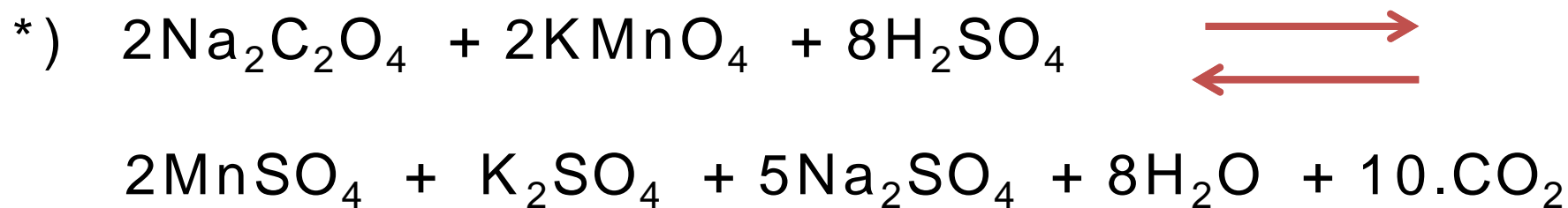
Larutan standar primer harus murni secara kimia, sesuai dengan rumus molekul, mudah dimurnikan.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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 C₂O₄²⁻- teroksidasi sbb



shg 1 grek asOksalat = 1 mol

[Irt stnd] = 0,02 N

1 grek NaOksalat = ½ mol

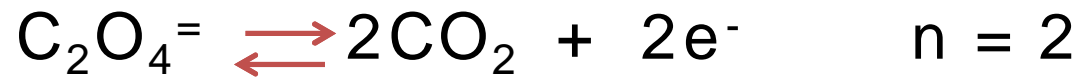
Contoh aplikasi analisa

- 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

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



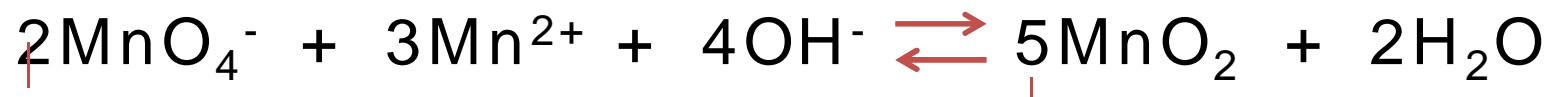
$$N \times 35,87 = \frac{282,0}{134,0 / 2} \rightarrow [\text{KMnO}_4] = 0,1173. N$$

Dalam suasana asam $\rightarrow n = 5$

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

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

Reaksi yg terjadi \rightarrow



$$n = 3$$

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

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

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

$$= 18,15 \%$$

- 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 :