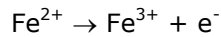
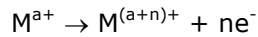


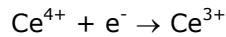
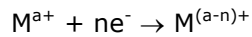
## Titration Reduksi – Oksidasi

Titration yang melibatkan reaksi redoks, dimana terjadi peristiwa oksidasi dan reduksi secara bersamaan

**Oksidasi** kehilangan elektron, keadaan oksidasi yang lebih tinggi (lebih positif)



**Reduksi** penambahan elektron, keadaan oksidasi yang lebih rendah (lebih negatif)



### Sel elektrokimia

**Galvanik** reaksi kimia (spontan) menghasilkan energi listrik

contoh: baterai

**Elektrolitik** energi listrik digunakan untuk mendorong reaksi kimia non-spontan

contoh: elektrolisis

### Persamaan Nernst

Untuk reaksi  $aOx + ne^{-} \rightarrow bRed$  dimana Ox=oksidator; Red=reduktor, potensial sel dapat dihitung menggunakan persamaan Nernst

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3026RT}{nF} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a}$$

E = potensial sel

$E^{\circ}$  = potensial standard (dalam bentuk reduksi)

R = konstanta gas (8,314 (V C)/(K mol))

T = suhu (K)

F = faraday (96.485 C/mol)

Pada suhu kamar, 25°C, maka persamaan tersebut menjadi:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a}$$

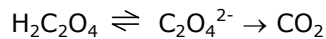
### Berat Ekuivalen

Berapa berat ekuivalen untuk  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

ion ferro dioksidasi menjadi ion ferri  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$

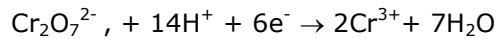
n = jumlah  $e^{-}$  = 1

BE = BM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  / 1 = 278 g



Suatu larutan  $10^{-3}$  M dalam  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dan  $10^{-2}$  M dalam  $\text{Cr}^{3+}$

Jika  $\text{pH}=2$  berapakah potensial dari setengah reaksi?



$$E = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}} - \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

$$E = 1,33 - \frac{0,059}{6} \log \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-3})(10^{-2})^{14}}$$

$$E = 1,33 - \frac{0,059}{6} \log 10^{27} = 1,33 - 27 (0,059/6)$$

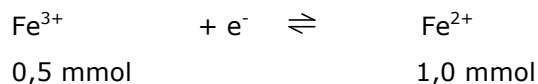
$$E = 1,06\text{V}$$

5 mL 0,1 M larutan  $\text{Ce}^{4+}$  ditambahkan dengan 5 mL 0,3M larutan  $\text{Fe}^{2+}$ . Hitung potensial elektroda platina yang dicelupkan dalam larutan

$$\text{mmol Fe}^{2+} = (0,3 \times 5,0) = 1,5 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Ce}^{4+} = (0,1 \times 5,0) = 0,5 \text{ mmol}$$

Jadi, ada  $\text{Fe}^{2+}$  yang teroksidasi menghasilkan  $\text{Fe}^{3+}$  sebanyak 0,5 mmol dan yang tidak bereaksi sebanyak 1,0 mmol. Maka pada kesetimbangan sistem Fe:



$$E = 0,771 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = 0,771 - 0,059 \log \frac{(1,0 \text{ mmol}/10\text{ml})}{(0,5 \text{ mmol}/10\text{ml})}$$

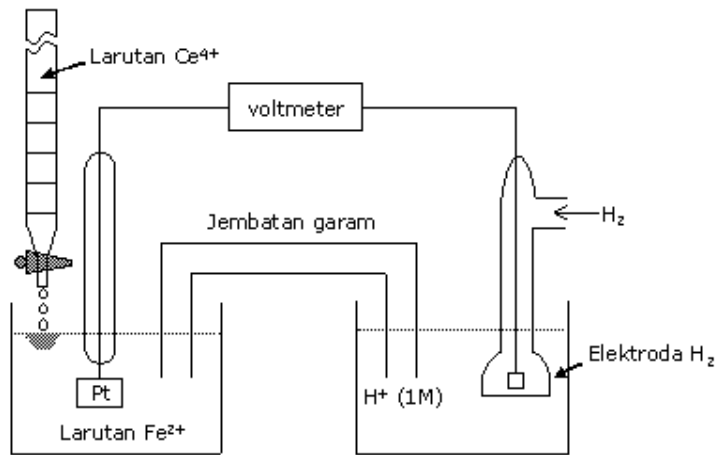
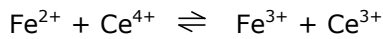
$$E = 0,771 - 0,059 \log 2 = 0,753 \text{ V}$$

## Kurva Titrasi

Bentuk kurva titrasi dapat diperkirakan dari nilai  $E^{\circ}$  setengah reaksi analit dan setengah reaksi titran

**Contoh** suatu titrasi redoks sederhana, titrasi 100 mL 0,1 M  $\text{Fe}^{2+}$  dengan 0,1 M  $\text{Ce}^{4+}$  dalam 1 M  $\text{HNO}_3$ . Setiap mmol  $\text{Ce}^{4+}$  akan mengoksidasi satu mmol  $\text{Fe}^{2+}$ . Dengan demikian titik ekuivalen akan terjadi pada penambahan 100mL.

Reaksi yang berlangsung



### Awal titrasi

ditetapkan oleh angka banding  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$

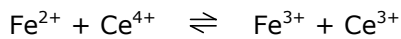
$$E = 0,771 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$\text{Fe}^{2+}$  sangat mudah teroksidasi oleh udara, diandaikan pada awal titrasi tidak lebih dari 0,1%  $\text{Fe}^{2+}$  teroksidasi, sehingga angka banding  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  adalah 1000:1

$$E = 0,771 - 0,059 \log 1000 = 0,594\text{V}$$

### Setelah penambahan 10 mL $\text{Ce}^{4+}$

terbentuk kesetimbangan

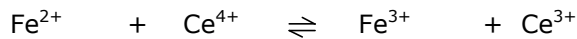


potensial dapat dihitung dari salah satu sistem redoks

$$E = 0,771 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = 1,61 - 0,059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Adalah lebih mudah menggunakan sistem  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$



10 mmol      1mmol

1 mmol      1mmol

---

9 mmol                  0                  1 mmol    1 mmol

$$E = 0,771 - 0,059 \log (9,0/1,0)$$

$$= 0,715\text{V}$$

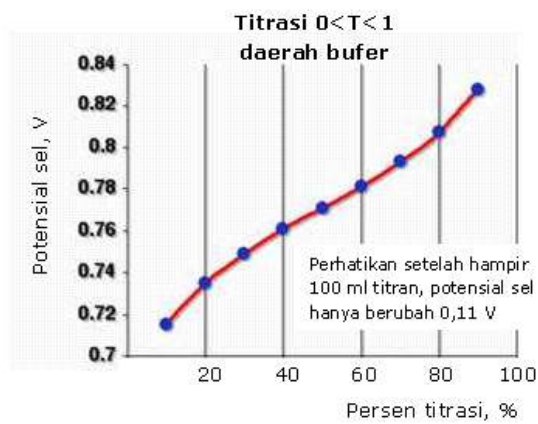
### Setelah penambahan 50 mL $\text{Ce}^{4+}$

separoh  $\text{Fe}^{2+}$  berubah mjd  $\text{Fe}^{3+}$

$$E = 0,771 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0,771 - 0,059 \log (5,0/5,0) = 0,771\text{V}$$

### Kurva titrasi sebelum titik ekuivalen tercapai (daerah bufer)

Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	E
10	90	9	0,715
20	80	4	0,735
30	70	2,33	0,749
40	60	1,5	0,761
50	50	1	0,771
60	40	0,67	0,781
70	30	0,43	0,793
80	20	0,25	0,807
90	10	0,11	0,828



**Setelah penambahan 100 mL Ce<sup>4+</sup> (titik ekuivalen)**

**Fe<sup>3+</sup>** = 10 - x mmol ≈ 10 mmol      **Fe<sup>2+</sup>** = x

**Ce<sup>3+</sup>** = 10 - x mmol ≈ 10 mmol      **Ce<sup>4+</sup>** = x

Pada saat titik ekuivalen, besarnya potensial setengah reaksi oksidasi = potensial setengah reaksi reduksi

$$0,771 - 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 1,61 - 0,059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$- 0,84 = - 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} = - 0,059 \log K_{eq}$$

Diperoleh harga perbandingan

$$\frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} = 1,7 \times 10^{14}$$

Masukkan nilai konsentrasi masing-masing spesi

$$\{(10)(10)\} / x^2 = 1,7 \times 10^{14}$$

Maka diperoleh nilai x = 7,7 × 10<sup>-7</sup>

$$x = 7,7 \times 10^{-7} \text{ mmol Fe}^{2+} = \text{mmol Ce}^{4+}$$

masukkan nilai tersebut ke dalam persamaan Nernst setengah reaksi oksidasi atau setengah reaksi reduksi. Nilai yang diperoleh adalah sama

$$0,771 - 0,059 \log \frac{7,7 \times 10^{-7}}{10} = 1,19V$$

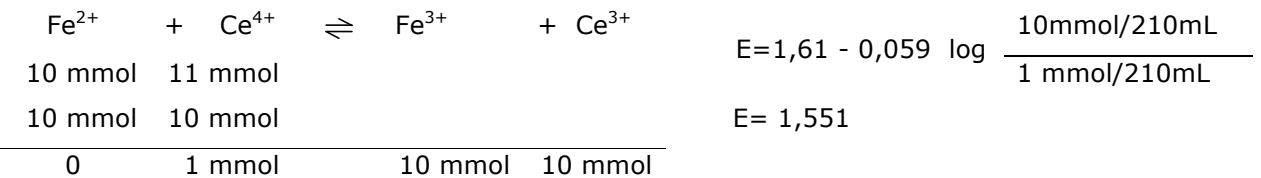
$$1,61 - 0,059 \log \frac{10}{7,7 \times 10^{-7}} = \mathbf{1,19V}$$

**Perhitungan over-titrasi**

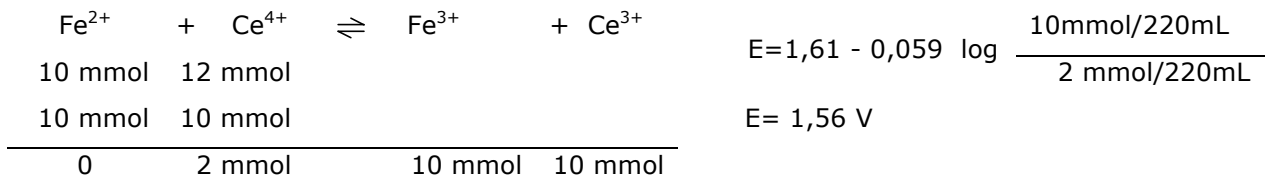
Pada saat over titrasi, banyaknya Ce<sup>4+</sup> akan melebihi Fe<sup>2+</sup>, sehingga yang habis bereaksi adalah Fe<sup>2+</sup>, maka perhitungan menggunakan sistem Ce.

$$E = 1,61 - 0,059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

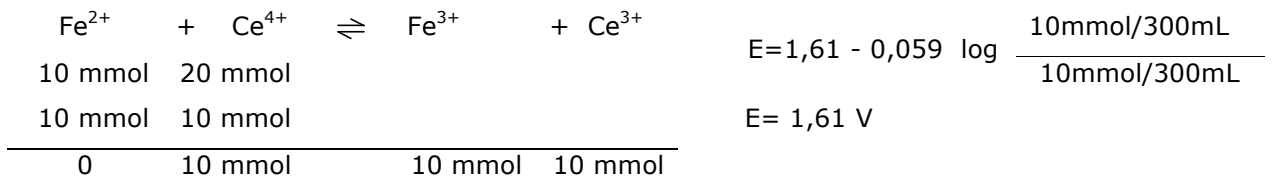
**Setelah penambahan 110 mL Ce<sup>4+</sup>**



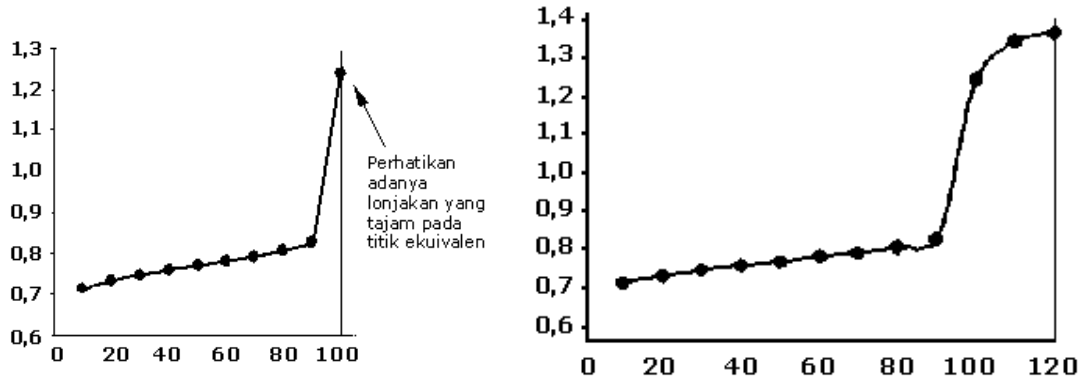
### Setelah penambahan 120 mL Ce<sup>4+</sup>



### Setelah penambahan 200 mL Ce<sup>4+</sup>



### Pada titik ekuivalen



### Potensial Formal

E<sup>o</sup> yang tertera pada tabel potensial standard adalah hanya untuk kasus dimana semua spesi dianggap memiliki konsentrasi = 1 M. Besarnya potensial tersebut dapat berubah dengan perbedaan asam yang digunakan. Karena asam membentuk kompleks dengan ion, dan menurunkan konsentrasi ion.

Oleh itu, digunakan **potensial formal**, yaitu potensial standar pasangan redoks dimana kedua spesi memiliki konsentrasi 1 M, **dengan kondisi larutan yang tertentu**.

Contoh: potensial standard (E<sup>o</sup>)  $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$  adalah 1,61V

potensial formalnya dalam 1 M HCl adalah 1,28V

### Penentuan titik akhir

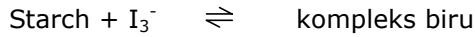
#### Indikator diri

apabila titran memiliki warna yang kuat, dapat digunakan dalam mendeteksi titik akhir. Contohnya pada kalium permanganat 0,02 M berwarna ungu tua sedangkan untuk larutan yang lebih encer berwarna pink. Hasil reduksinya tidak berwarna, atau pink

samar2. Selama berlangsungnya titrasi dengan kalium permanganat, warna ungu dari  $\text{MnO}_4^-$  menghilang begitu ditambahkan karena tereduksi menjadi  $\text{Mn}^{2+}$ . Ketika titrasi komplit, tetesan dari  $\text{MnO}_4^-$  yang berlebih akan menghasilkan warna pink yang menandakan titik akhir titrasi.

**Indikator pati (starch)**

digunakan dalam titrasi yang melibatkan iodin.

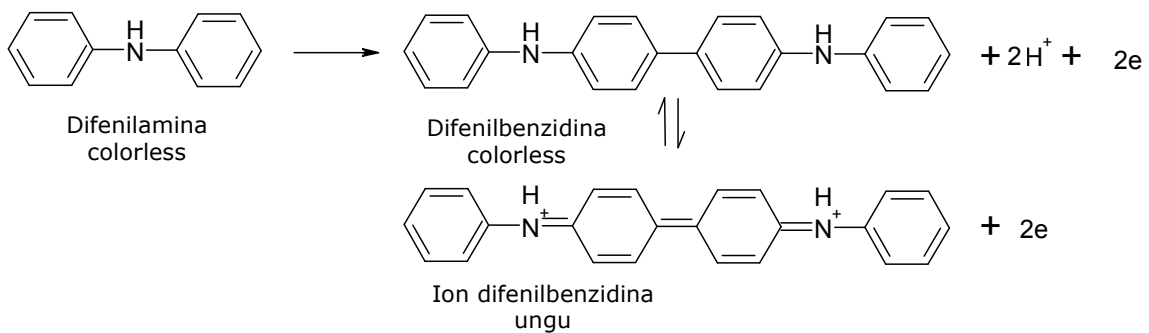


reaksinya berlangsung cepat dan mudah diamati, itu sebabnya iodin banyak dipakai sebagai titran meski ianya merupakan oksidator lemah

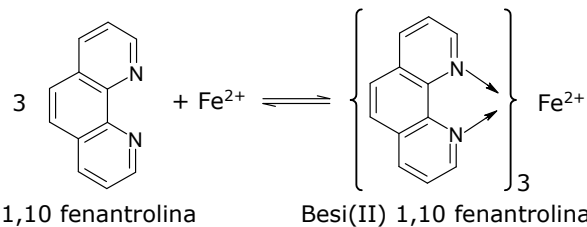
**Indikator redoks**

indikator yang sendirinya mengalami oksidasi-reduksi

**Struktur kimia indikator redoks**

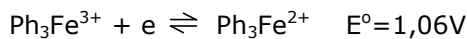


Hadirnya sistem terkonjugasi yang panjang, pada ion difenilbenzidina menyebabkan penyerapan cahaya pada daerah tampak



Indikator ferroin adalah kompleks besi (II) senyawa 1,10 fenantrolina. 3 molekul semacam itu mengikatkan diri ke ion besi membentuk ion kompleks merah darah.

Ion besi(II) dapat dioksidasi menjadi besi(III). Warna kompleks besi(III) adalah biru muda.



(feroin) (feriin)  
biru muda merah tua