

Titration Redox

Disampaikan pada Kuliah

Analisis Senyawa Kimia

siti_marwati@uny.ac.id



TITRASI REDOKS

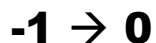
Titrimetri → melibatkan reaksi ***oksidasi*** dan ***reduksi*** yg berkaitan dg ***perpindahan elektron***

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 :



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 → 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 :

- **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°** = 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 redoks.

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 Fe²⁺ /Fe³⁺** dan **MnO₄⁻/Mn²⁺** → untuk menghitung **E** menggunakan **pers 2 atau 3**

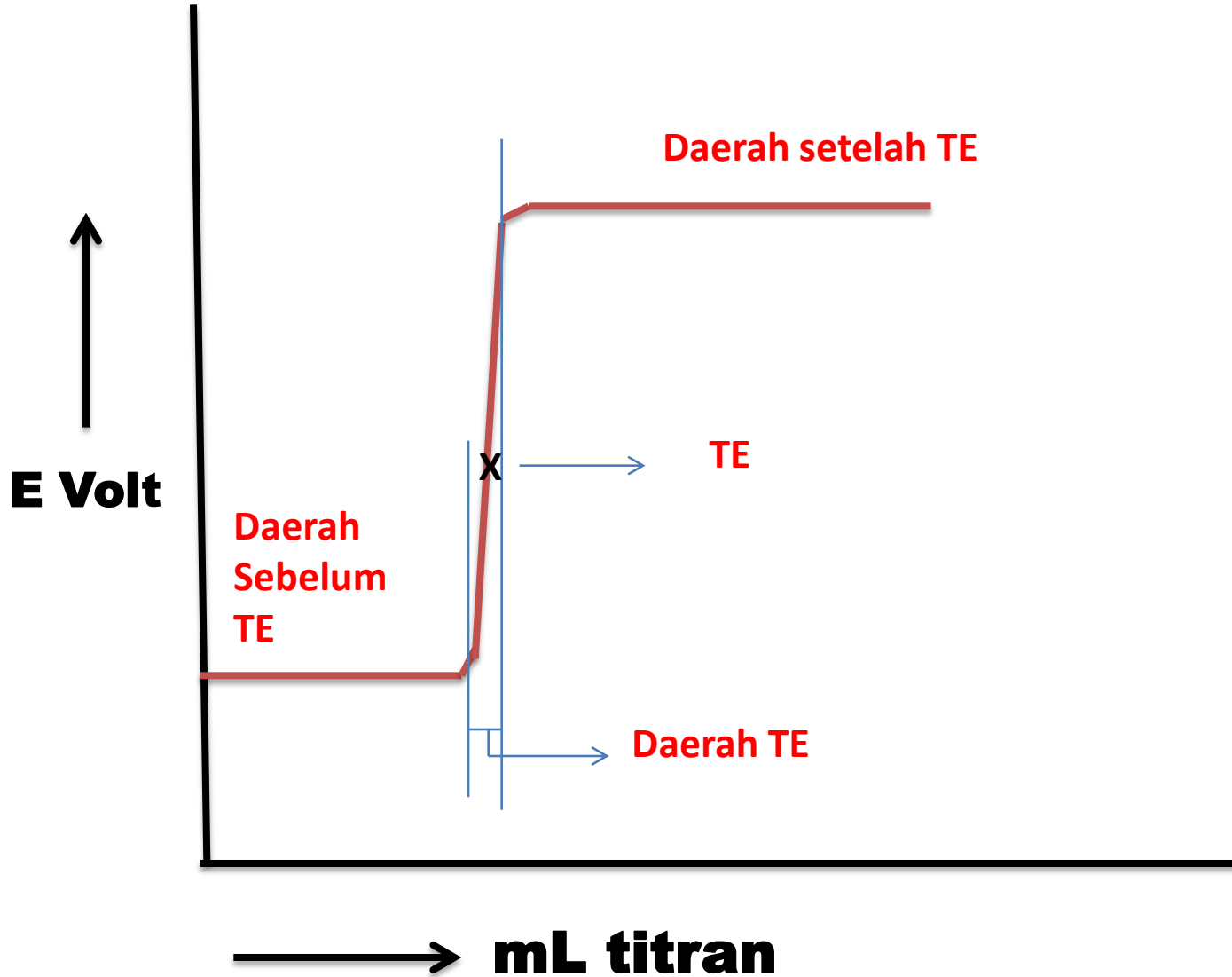
$$\text{Pers (2)} \quad E = 0,771 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

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

RT

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

KURVE TITRASI

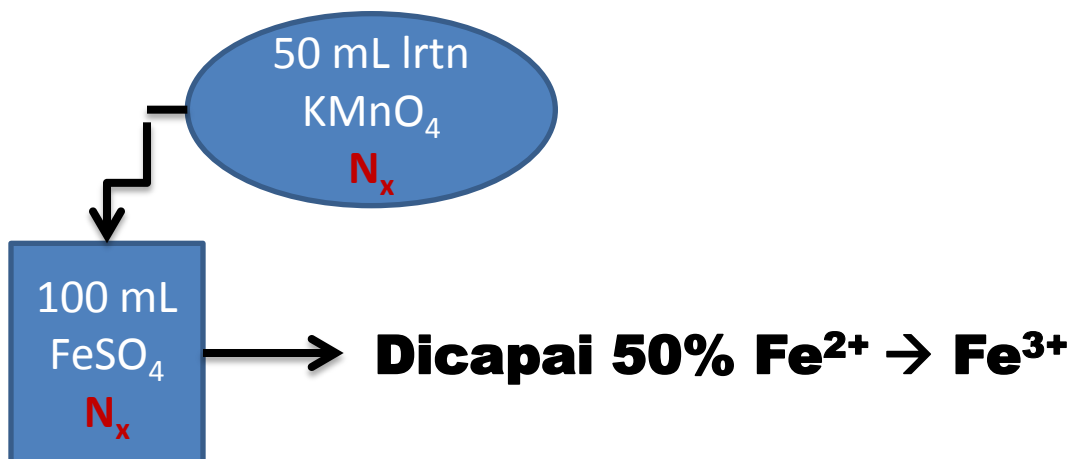


Pers (1) dan (2) dapat digunakan untuk perhitungan selanjutnya.

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

Sedang pers (2) dipakai untuk menghitung E 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 $[H^+] = 1 M$, \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 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 :

0,0591

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

Rentang E
0,73 \rightarrow 0,79 volt

0,0591

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

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.volt	Kondisi Irtn
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



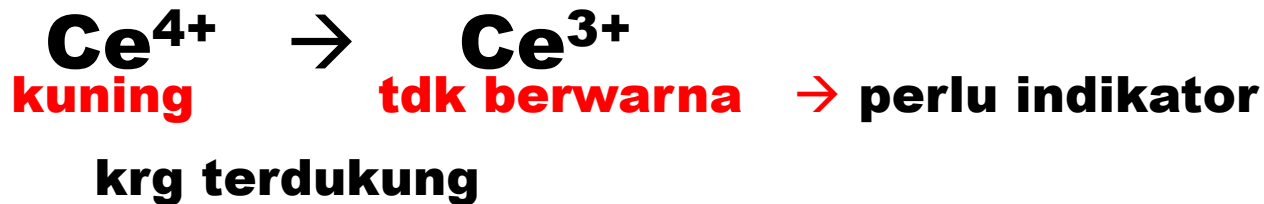
Jika semua klor ada di larutan, banyaknay besi yang teroksidasi ekuivalen dengan banyaknya permanganat yg diperlukan dlm pembentukan reaksi samping Cl_2 .

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 lrt n
stand **Na.Oksalat**

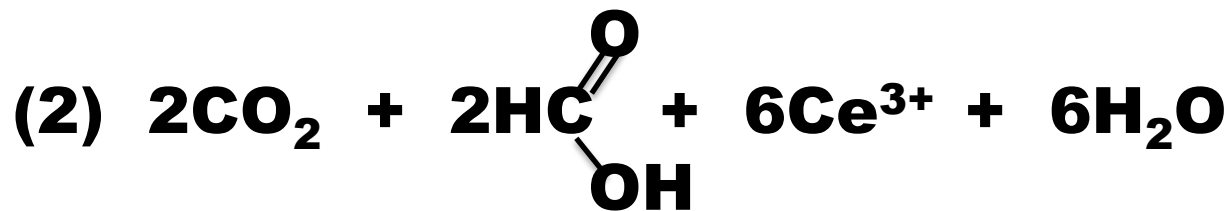
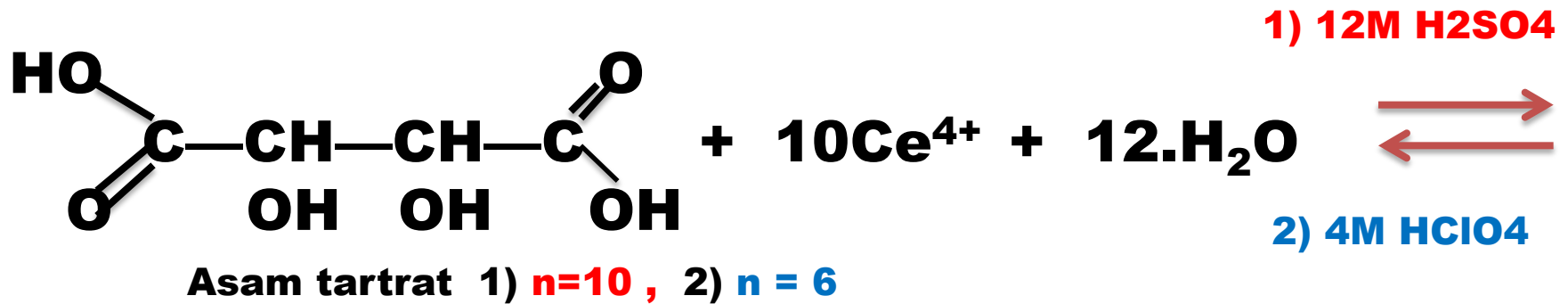


Amonium Heksa Nitro Serat dlm HClO_4

Indikator : α Penantrolin , Ferroin .

Rentang E_{ind} 1,0 → 1,2 volt /SHE

Dalam titrasi dibutuhkan senyawa organik utk mengoksidasi dg membentuk CO₂

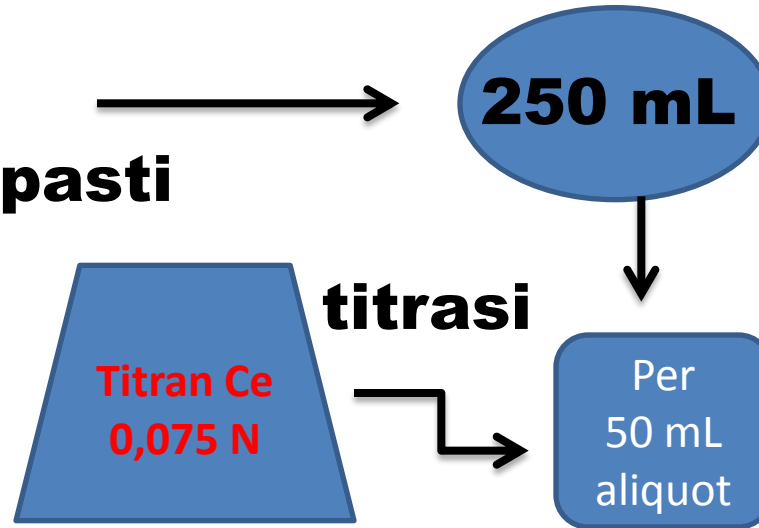


Contoh aplikasi titrasi Cerimetri.

**Fe²⁺
&
Ti⁴⁺**

**suasana asam
dilarutkan scr pasti**

W_o = 1,75gr



a) metoda Walden Reduktor (Ag reduktor)

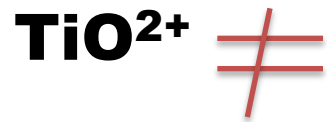
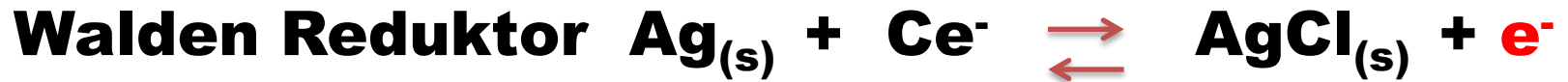
→ membutuhkan titran 18,2 mL

b) metoda John Reduktor (Zn reduktor) →

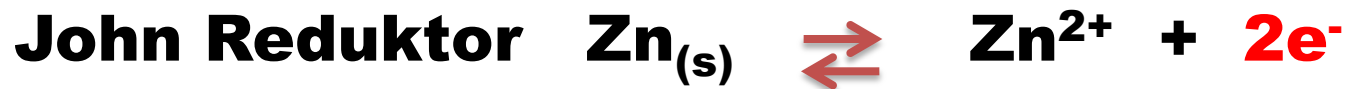
membutuhkan titran 46,2 mL

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

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

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

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

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

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 merah muda \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

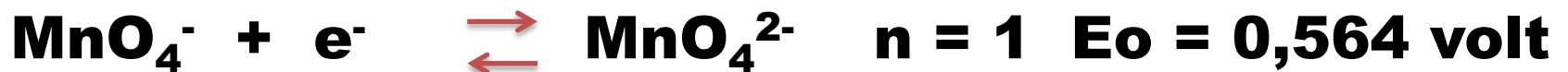
1. SUASANA ASAM 0,1 N



2. SUASANA NETRAL



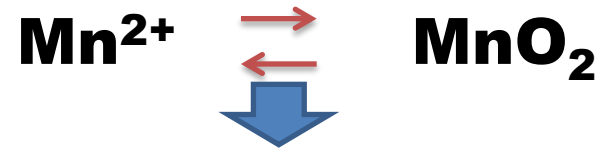
3. SUASANA BASA KUAT



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**

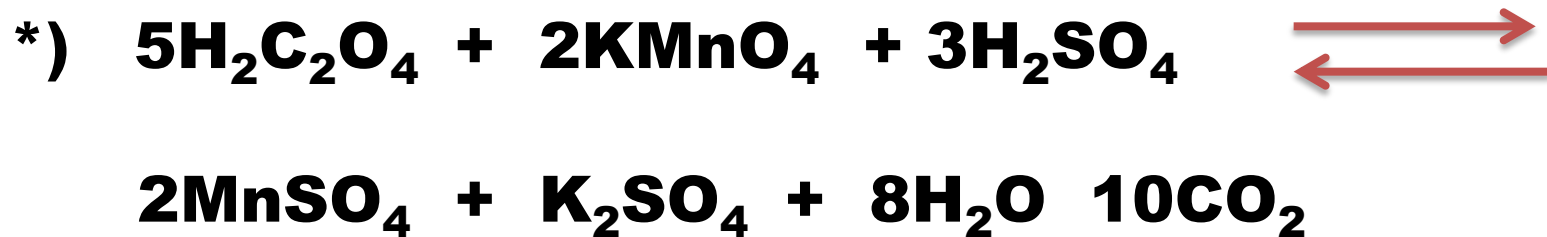
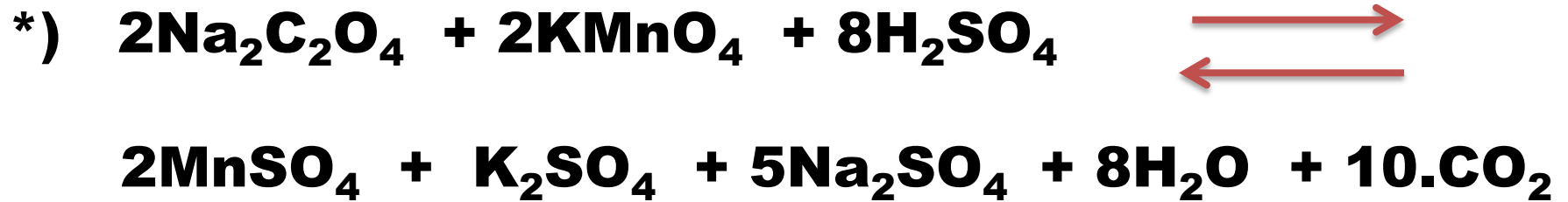
Larutan standar primer harus murni secara kimia, sesuai dengan rumus mol, mudah dimurnikan.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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

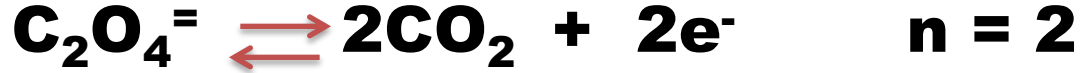
Contoh aplikasi analisa

- 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

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



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

Dalam suasana asam $\rightarrow n = 5$

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

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

Reaksi yg terjadi \rightarrow



$$n = 3$$

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

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

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

- 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 :

1. Dengan menambahkan KI berlebih pada $K_2Cr_2O_7$. Iodium yang dibebaskan dititrasi dengan 48,8 mL 0,1 N $Na_2S_2O_3$ untuk memperoleh titik titrasi. Hitung jumlah $K_2Cr_2O_7$ dalam larutan!
2. Hitunglah banyaknya besi dalam hematit(%) yang beratnya 0,71 g jika telah direduksi diperlukan 48,08 mL 0,1 N $KMnO_4$ untuk mengoksidasi besi