

Kimia Analitik I



TEORI DASAR KIMIA ANALITIK

Penyusun :
Dr. Hasri, M.Si

e - Modul

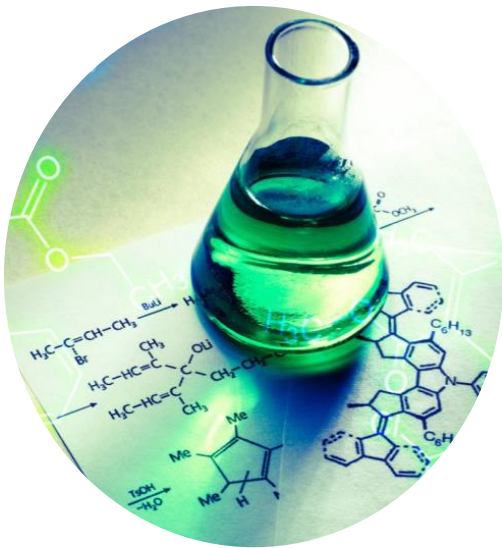


Jurusan Kimia - FMIPA
Universitas Negeri Makassar

KONSENTRASI LARUTAN

PENDAHULUAN

Larutan adalah suatu sistem homogen yang tersusun atas zat pelarut (solvent) dan zat terlarut (solute). Zat terlarut dapat berupa zat tunggal ataupun campuran. Pada buku ini hanya dibahas larutan dengan pelarut air (aqueous).



Secara kualitatif, larutan dalam wujud cair diberi nama larutan encer, pekat atau jenuh, lewat jenuh dan belum jenuh. Untuk menyatakan kepekatan larutan secara kuantitatif digunakan satuan konsentrasi. Demikian pula banyaknya suatu zat tertentu dalam sampel biasanya dinyatakan sebagai kadar atau konsentrasi.

Berdasarkan tujuan dan kegunaannya, konsentrasi larutan dapat dinyatakan dalam berbagai satuan, misalnya:

1. molaritas dan normalitas sering digunakan karena didasarkan pada volume larutan;
2. persentase digunakan secara umum untuk menyatakan konsentrasi pereaksi;
3. bagian per juta (ppm) atau bagian per milyar (ppb) digunakan untuk larutan yang sangat encer.

MOLARITAS

Molaritas (M) didefinisikan sebagai jumlah mol zat terlarut per liter larutan. Molaritas dapat juga dinyatakan dalam milimol zat terlarut per mililiter larutan.

$$\text{Molaritas (M)} = \frac{\text{mol zat terlarut}}{\text{liter larutan}}$$

$$\text{Molaritas (M)} = \frac{\text{milimol zat terlarut}}{\text{mililiter larutan}}$$

$$\text{Mol zat terlarut} = \frac{\text{massa zat terlarut (gram)}}{\text{massa molar zat terlarut}}$$

NORMALITAS

Normalitas (N) didefinisikan sebagai jumlah mol ekuivalen zat terlarut per liter larutan.

$$\text{Normalitas (N)} = \frac{\text{mol ekuivalen zat terlarut}}{\text{liter larutan}}$$

$$\text{Mol ekuivalen zat terlarut} = \frac{\text{massa zat terlarut}}{\text{berat ekuivalen (BE) zat terlarut}}$$

Berat ekuivalen (BE) ditentukan berdasarkan jenis reaksi.

a. Untuk reaksi netralisasi :

$$\text{BE} = \frac{\text{massa molar zat}}{\text{jumlah atom H yang dilepaskan atau diterima}}$$

b. Untuk reaksi pengendapan dan pengkompleksan :

$$BE = \frac{\text{massa molar zat}}{\text{valensi zat}}$$

c. Untuk reaksi reaksi reduksi-oksidasi :

$$BE = \frac{\text{massa molar zat}}{\text{jumlah elektron yang dilepaskan atau diterima}}$$

FRAKSI MOL

Fraksi mol disimbolkan dengan huruf kapital X , menyatakan banyaknya bagian mol suatu komponen zat dalam suatu campuran atau larutan

$$\text{Fraksi mol zat terlarut } (X_t) = \frac{\text{mol zat terlarut}}{\text{mol zat terlarut} + \text{mol pelarut}}$$

$$\text{Fraksi mol pelarut } (X_p) = \frac{\text{mol pelarut}}{\text{mol zat terlarut} + \text{mol pelarut}}$$

Hubungan antara fraksi mol zat terlarut dengan fraksi mol pelarut adalah sebagai berikut :

$$X_t + X_p = 1$$

PERSENTASE

A. Persentase Massa

Persentase massa menyatakan jumlah massa (gram) zat terlarut dalam 100 gram larutan

$$\text{Persen massa zat terlarut} = \frac{\text{massa zat terlarut (gram)}}{\text{massa larutan (gram)}} \times 100 \%$$

B. Persentase Volume

Persentase volume menyatakan volume (mL) zat terlarut dalam 100 mL larutan

$$\text{Persen volume zat terlarut} = \frac{\text{volume zat terlarut (mL)}}{\text{volume larutan (mL)}} \times 100 \%$$

C. Persentase Massa per Volume

Persentase massa per volume menyatakan massa (gram) zat terlarut dalam 100 mL larutan

$$\text{Persen massa per volume zat terlarut} = \frac{\text{massa zat terlarut (gram)}}{\text{volume larutan (mL)}} \times 100 \%$$

PART PER MILLION (ppm)

Part per million (ppm) adalah salah satu satuan konsentrasi yang menyatakan perbandingan bagian dalam satu juta bagian yang lain.

1 ppm dapat diartikan sebagai 1 mg zat terlarut dalam 1 kg larutan

$$\text{ppm} = \frac{\text{massa zat terlarut (mg)}}{\text{massa larutan (kg)}}$$

PART PER BILLION (ppb)

Part per billion (ppb) adalah salah satu satuan konsentrasi yang menyatakan perbandingan bagian dalam satu milyar bagian yang lain.

1 ppb dapat diartikan sebagai 1 μg zat terlarut dalam 1 kg larutan

$$\text{ppb} = \frac{\text{massa zat terlarut } (\mu\text{g})}{\text{massa larutan (kg)}}$$

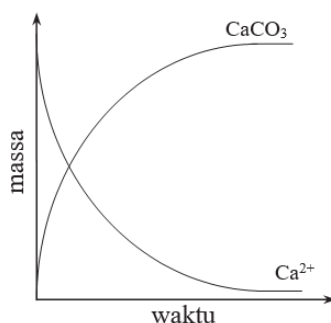
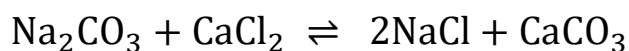
LATIHAN SOAL

- 1) Hitunglah molaritas larutan yang mengandung 6,00 g NaCl dalam 200 mL larutan.
- 2) Suatu sampel air garam dengan kerapatan 1,02 g/mL mengandung 17,8 ppm nitrat. Hitunglah molaritas nitrat dalam air.
- 3) Suatu sampel NaOH dengan massa 5,0 g dilarutkan dalam 45 g air (volume 1 g air kira-kira 1 mL). Hitunglah persen massa NaOH dalam larutan tersebut.

KESETIMBANGAN KIMIA

PENDAHULUAN

Apabila kita mencampurkan larutan Na_2CO_3 dan CaCl_2 , keduanya akan bereaksi menghasilkan NaCl dan CaCO_3 . Jika massa Ca^{2+} yang tersisa dan massa CaCO_3 yang terbentuk selama reaksi dihitung dan disajikan dalam suatu grafik maka akan diperoleh grafik seperti pada Gambar 1. Pada awal reaksi massa Ca^{2+} berkurang dan massa CaCO_3 bertambah. Selanjutnya reaksi akan mencapai suatu titik dimana tidak ada lagi perubahan massa kedua spesies itu. Kondisi ini disebut dengan kesetimbangan.



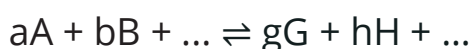
Gambar 1. Perubahan massa Ca^{2+} dan padatan CaCO_3 selama pengendapan CaCO_3

Secara makroskopik sistem yang telah setimbang akan terlihat statis, namun secara mikroskopik reaksi tetap berlangsung karena reaksi ini bersifat *reversible* (dapat balik). Reaksi *reversible* berlangsung dalam dua arah yang ditunjukkan dengan dua anak panah pada persamaan reaksinya

KONSTANTA KESETIMBANGAN

Pada awalnya, ketika Na_2CO_3 dan CaCl_2 dicampurkan hanya reaksi ke kanan yang berlangsung, akan tetapi sesaat setelah CaCO_3 terbentuk, reaksi baliknya segera terjadi. Selanjutnya laju reaksi ke kanan akan semakin menurun karena konsentrasi Na_2CO_3 dan CaCl_2 semakin berkurang. Sebaliknya, laju reaksi ke kiri semakin cepat sehingga pada suatu waktu reaksi ke arah kanan dan ke arah kiri akan berlangsung dengan laju yang sama. Kondisi ini disebut dengan kesetimbangan dinamik.

Rasio konsentrasi produk dan reaktan untuk setiap reaksi pada kondisi kesetimbangan nilainya konstan pada temperatur tetap. Rasio ini disebut dengan konstanta kesetimbangan (K). Untuk reaksi:



Konstanta kesetimbangan (K) dinyatakan sebagai :

$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Subscript "c" mengindikasikan konsentrasi

AKTIVITAS DAN KOEFISIEN AKTIVITAS

Sebenarnya, konstanta kesetimbangan lebih tepat dinyatakan dengan aktivitas (a), bukan konsentrasi. Penggunaan konsentrasi seperti pada persamaan di atas, artinya pengaruh kekuatan ion pada suatu reaksi kimia diabaikan. Pendekatan ini dapat dilakukan pada larutan encer. Aktivitas suatu spesi x (a_x) adalah hasil kali konsentrasi x (C_x) dengan koefisien aktivitasnya (γ_x). Aktivitas adalah besaran termodinamika yang diperkenalkan oleh Gilbert N. Lewis.

$$a_x = C_x \gamma_x$$

Koefisien aktivitas menunjukkan besarnya deviasi dari keadaan ideal. Jika koefisien aktivitas suatu spesi 1 (satu), artinya dalam keadaan ideal, sehingga $a = C$.

KEKUATAN ION

Kekuatan ion (μ) adalah hasil perhitungan dari konsentrasi total ion-ion dalam larutan. Semakin tinggi muatan suatu ion maka pengaruhnya terhadap kekuatan ion akan semakin besar. Pada kekuatan ion yang rendah, koefisien aktivitas akan mendekati 1 sehingga konstanta kesetimbangan termodinamika akan mendekati konstanta kesetimbangan 'konsentrasi' (K_c).

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

C_i adalah konsentrasi ion ke- i dan z_i adalah muatannya. Kekuatan ion suatu larutan akan naik apabila ditambah dengan garam inert, yaitu garam yang tidak bereaksi dengan senyawa yang diamati

DISOSIASI AIR

SWA-IONISASI

Air, H_2O sekalipun murni mengandung ion-ion dengan konsentrasi yang sangat kecil. Dissosiasi air menjadi ion-ionnya disebut dengan swa-ionisasi dan menghasilkan ion hidronium (H_3O^+) dan ion hidroksida (OH^-).



Basa(1) asam (2) asam(1) basa (2)

Reaksi disosiasi ini bersifat dapat balik (*reversible*), namun faktanya reaksi ke kiri lebih signifikan daripada reaksi ke kanan. Pada persamaan reaksi tersebut, asam (1) dan basa (2) jauh lebih kuat daripada asam (2) dan basa (1).

KONSTANTA KESETIMBANGAN DISSOSIASI

Konstanta kesetimbangan reaksi disosiasi air dapat dituliskan sebagai :

$$K_c = [H_3O^+][OH^-]$$

Konstanta kesetimbangan disosiasi air ini disimbolkan dengan K_w . Pada air murni $[H_3O^+] = [OH^-]$ dan pada $25^\circ C$ besarnya adalah $1,0 \times 10^{-7} M$, sehingga pada $25^\circ C$,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Nilai K_w ini berlaku tidak hanya untuk air murni, tetapi untuk semua larutan dalam air pada $25^\circ C$.

Reaksi disosiasi air tidak selalu menghasilkan 10^{-7} M H^+ dan 10^{-7} M OH^- . Faktanya, konsentrasi 10^{-7} M tersebut diperoleh hanya pada air murni tanpa adanya asam atau basa. Pada larutan HBr 10^{-4} M dan pH larutan = 4, maka konsentrasi OH^- dapat dihitung dengan persamaan :

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-10} \text{ M}$$

Dalam larutan HBr tersebut, satu-satunya sumber OH^- dalam larutan adalah dari disosiasi air. Jadi, jika air menghasilkan 10^{-10} M OH^- , maka H^+ dari air juga 10^{-10} M karena satu H^+ untuk setiap satu OH^- . Dalam larutan HBr 10^{-4} M, disosiasi air hanya menghasilkan 10^{-10} M OH^- dan 10^{-10} M H^+ , bukan 10^{-7} M.

LATIHAN SOAL

- 1) Apakah disosiasi air selalu menghasilkan 10^{-7} M H^+ dan 10^{-7} M OH^- ? Jelaskan.
- 2) Berapakah konsentrasi H^+ dan OH^- yang dihasilkan dari disosiasi H_2O dalam larutan HBr 10^{-4} M?

KESETIMBANGAN ION KOMPLEKS

PENDAHULUAN

Ion kompleks adalah suatu kation atau anion poliatomik yang tersusun oleh ion logam sebagai ion pusat yang mengikat molekul-molekul atau ion-ion lain melalui mekanisme donor-akseptor elektron (Gambar 2). Molekul atau ion yang diikat oleh ion pusat disebut dengan ligan.



Gambar 2. Ion kompleks $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Ion kompleks $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ terdiri dari Zn^{2+} sebagai ion pusat dan 4 molekul NH_3 sebagai ligan. Masing-masing molekul NH_3 membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan Zn^{2+} melalui pasangan elektron bebas pada atom nitrogen.

KONSTANTA KESETIMBANGAN ION KOMPLEKS

Konstanta kesetimbangan ion kompleks dinyatakan dengan konstanta pembentukan (K_f). Konstanta pembentukan ion kompleks adalah konstanta kesetimbangan yang menjelaskan pembentukan suatu ion kompleks dari ion pusat dan ligananya. Misalkan untuk reaksi : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq})$

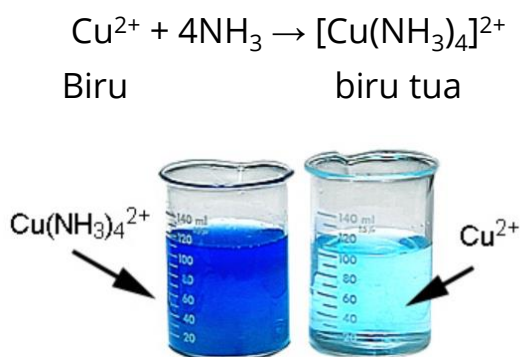
$$K_f = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^{-}]^6} = 1 \times 10^{42}$$

Kebalikan dari reaksi di atas adalah suatu reaksi disosiasi dan konstanta kesetimbangannya disebut dengan konstanta disosiasi, K_d , yang merupakan kebalikan dari K_f .

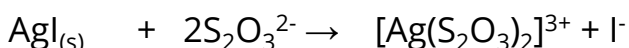
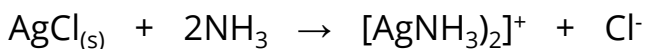
$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^{-}]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

Dibandingkan dengan konstanta kesetimbangan lain, K_f biasanya memiliki nilai yang sangat besar. Hal ini mempengaruhi pendekatan yang digunakan dalam perhitungannya. Dengan nilai K_f yang tinggi, maka reaksi yang terjadi dapat diasumsikan berlangsung sempurna (ke arah produk) dan perubahan yang terjadi pada arah sebaliknya adalah sangat kecil

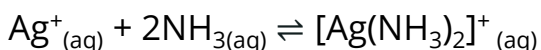
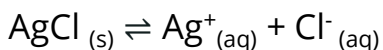
Analisis kualitatif seringkali melibatkan pembentukan ion kompleks yang biasanya dapat diamati dengan perubahan warna larutan. Misalnya :



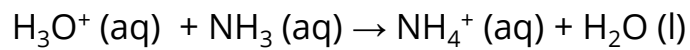
Pembentukan ion kompleks juga dapat meningkatkan kelarutan sehingga suatu endapan yang telah terbentuk dapat larut kembali karena membentuk ion kompleks, misalnya:



$\text{AgCl}_{(s)}$ tidak larut dalam air. Namun, apabila $\text{NH}_3_{(aq)}$ ditambahkan ke dalam $\text{AgCl}_{(s)}$, maka akan membentuk senyawa koordinasi $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{(s)}$. Senyawa ini larut dalam air dengan membentuk ion kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Reaksi yang terjadi sebenarnya melibatkan dua kesetimbangan sekaligus yaitu :



Selanjutnya, apabila pada sistem ini ditambahkan asam nitrat, $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, maka NH_3 bebas dalam larutan akan dinetralkan oleh asam kuat HNO_3 .



Untuk mengganti NH_3 yang hilang akibat reaksi netralisasi di atas, kesetimbangan kedua akan bergeser ke kiri yang akan menaikkan $[\text{Ag}^+]$. Apabila kenaikan $[\text{Ag}^+]$ cukup tinggi dan $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ mampu melewati harga K_{sp} AgCl maka endapan AgCl akan kembali terbentuk. Reaksi-reaksi ini digunakan dalam identifikasi dan pembuktian keberadaan kation Ag^+ dalam analisis kualitatif.



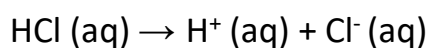
KONSEP ASAM-BASA

TEORI ASAM-BASA

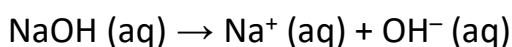
A. Asam-Basa Arrhenius

Arrhenius mengemukakan suatu teori dalam disertasinya (1883) yaitu bahwa senyawa ionik dalam larutan akan terdissosiasi menjadi ion-ion penyusunnya. Menurut Arrhenius :

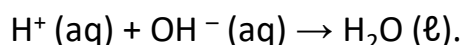
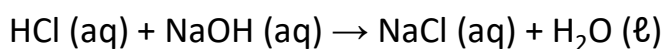
- Asam merupakan zat/senyawa yang dapat menghasilkan H^+ dalam air



- Basa merupakan zat/senyawa yang dapat menghasilkan OH^- dalam air



- Reaksi netralisasi adalah reaksi antara asam dengan basa yang menghasilkan garam:



Meskipun cukup berhasil dalam membedakan antara asam dan basa, teori ini memiliki keterbatasan. Keterbatasan teori ini disebabkan oleh tidak diperhitungkannya peran pelarut dalam ionisasi zat terlarut. Untuk mengatasi keterbatasan ini, dikembangkanlah teori asam-basa lain yang diharapkan mampu mengatasikelemahan teori yang sudah ada.

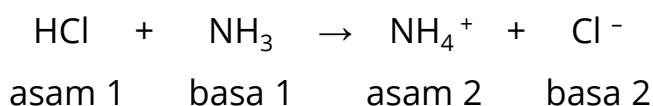
TEORI ASAM-BASA

B. Asam-Basa Bronsted-Lowry

Pendekatan teori asam basa Bronsted-Lowry tidak terbatas hanya pada larutan berair, tetapi mencakup semua sistem yang mengandung proton (H^+). Menurut Bronsted-Lowry :

- Asam merupakan zat yang dapat mendonorkan proton (H^+) bisa berupa kation atau molekul netral.
- Basa merupakan zat yang dapat menerima proton (H^+), bisa berupa anion atau molekul netral.

Mengacu teori asam-basa Bronsted-Lowry akan terjadinya transfer proton, maka dikenal istilah pasangan asam – basa konjugasi



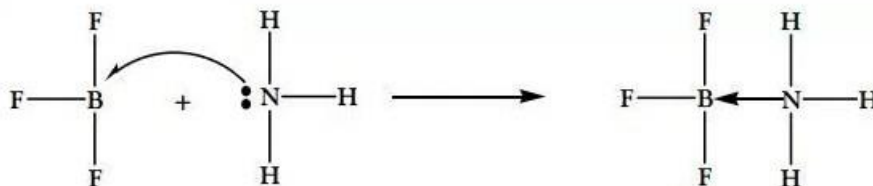
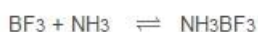
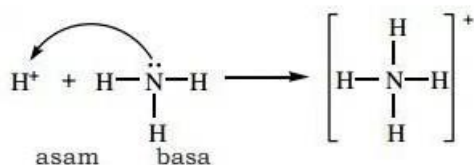
Pada persamaan reaksi di atas, NH_3/NH_4^+ dan HCl/Cl^- masing-masing disebut sebagai pasangan asam-basa konjugasi. Pada pasangan pertama, NH_3 berperan sebagai basa dan NH_4^+ sebagai asam konjugasinya. Sementara pada pasangan kedua, HCl adalah asam dan Cl^- adalah basa konjugasinya.

Teori Bronsted-Lowry mampu menjelaskan keberadaan suatu spesi yang dapat berperan sebagai asam maupun sebagai basa, yang disebut dengan amfiprotik. Hal ini tidak dapat ditunjukkan oleh Teori Arrhenius. Contoh yang paling umum dari spesi amfiprotik adalah air.

TEORI ASAM-BASA

C. Asam-Basa Lewis

Gilbert. N. Lewis mengusulkan konsep asam-basa yang lebih umum. Lewis mengamati bahwa ketika suatu basa menerima proton (H^+), basa tersebut akan membagi pasangan elektron bebasnya untuk membentuk ikatan kovalen dengan proton.

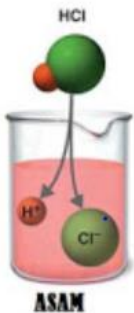


Dengan demikian, menurut teori Lewis, asam adalah akseptor pasangan elektron, sedangkan basa adalah donor pasangan elektron. Dengan definisi ini, asam bukan hanya H^+ atau spesi yang menghasilkan H^+ . Semua spesi yang dapat menerima pasangan elektron, termasuk kation-kation dan molekul netral yang memiliki orbital kosong dapat disebut sebagai asam Lewis.

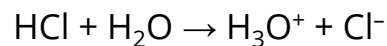
KEKUATAN ASAM-BASA

A. Asam kuat

Asam kuat adalah suatu larutan yang dapat melepaskan semua ion H^+ nya kepada H_2O , dan mengalami ionisasi sempurna dengan nilai $\alpha = 1$. Contoh dari asam kuat adalah HCl.



Reaksi ionisasi asam kuat merupakan reaksi berkesudahan, sehingga seluruh molekulnya berubah menjadi ion-ion. Dengan demikian, untuk HCl :



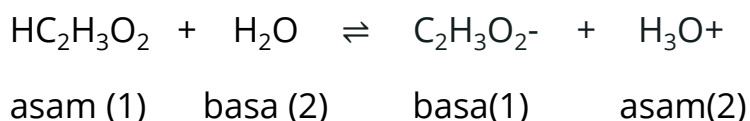
Bila $[HCl]$ adalah 1 M, maka terbentuk ion H_3O^+ sebesar 1 M, sehingga berlaku : $[H_3O^+] = a \cdot M_{\text{asam}}$

Dimana : $a = \text{jumlah ion } H_3O^+$

$M_{\text{asam}} = \text{konsentrasi larutan asam kuat}$

B. Asam Lemah

Asam lemah tidak terdissosiasi sempurna, hanya sebagian proton yang didonorkan kepada pelarut H_2O . Persamaan reaksinya dituliskan dengan anak panah dua arah. Contoh umum asam lemah adalah asam asetat, dapat dituliskan :



KEKUATAN ASAM-BASA

Pada reaksi tersebut ion asetat $C_2H_3O_2^-$ adalah basa konjugasi dari asam asetat $HC_2H_3O_2$. H_2O berperan sebagai basa dan sebagai asam konjugasinya adalah ion hidronium H_3O^+ . Konstanta kesetimbangannya dapat dituliskan sebagai berikut:

$$K_a = \frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

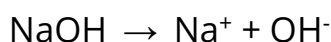
Konstanta kesetimbangan K_a disebut konstanta ionisasi asam. Konsentrasi H_2O dihilangkan dari perhitungan K_a karena nilainya yang sangat besar sehingga tidak terpengaruh oleh reaksi disosiasi yang terjadi.

Asam lemah monoprotik seperti asam asetat hanya memiliki satu proton dan satu konstanta disosiasi asam. Beberapa asam, seperti asam fosfat (H_3PO_4) dapat mendonorkan lebih dari satu proton dan disebut sebagai asam poliprotik. Asam-asam poliprotik ini terdisosiasi secara bertahap dan masing-masing tahap memiliki konstanta disosiasi asam

C. Basa Kuat

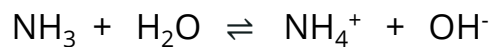
Jika kekuatan asam diukur dari konsentrasi H_3O^+ , kekuatan basa dihitung dari konsentrasi ion hidroksida, OH^- .

Contoh dari basa kuat adalah $NaOH$, yang terdisosiasi sempurna menghasilkan ion hidroksida.



D. Basa Lemah

Basa lemah hanya menerima sebagian proton dari pelarut yang dinyatakan dengan konstanta disosiasi basa, K_b . Misalnya, reaksi disosiasi basa dan konstanta disosiasi basa untuk amonia, NH_3 adalah sebagai berikut:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

Molekul H_2O sebagai pelarut jumlahnya jauh lebih banyak dibandingkan molekul NH_3 dan ion NH_4^+ dan OH^- sehingga relatif tidak terpengaruh oleh reaksi disosiasi yang terjadi. Pelarut ini merupakan zat murni dengan aktivitas = 1. Dengan demikian konstanta kesetimbangan dapat dituliskan sebagai :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Nilai K_b dan K_a memberikan informasi tentang kekuatan relatif suatu basa atau asam lemah. Semakin kecil nilai K_a atau K_b maka sifat keasaman atau kebasaannya semakin lemah.

DERAJAT IONISASI

Derajat ionisasi dapat digunakan untuk menentukan berapa besar suatu asam lemah atau basa lemah terionisasi menjadi ion-ionnya. Nilai derajat ionisasi ini menyatakan perbandingan antara zat yang terionisasi dengan banyaknya zat mula-mula. Misalnya, jika ionisasi suatu asam lemah HA 1,00 M menghasilkan $[H_3O^+] = [A^-] = 0,05 \text{ M}$, maka derajat ionisasinya :

$$\alpha = \frac{\text{molaritas } H_3O^+ \text{ yang diturunkan dari HA}}{\text{molaritas HA mula - mula}} = \frac{0,05 \text{ M}}{1,00 \text{ M}} = 0,05$$

Derajat ionisasi dapat juga dinyatakan dalam persen yang disebut dengan persen ionisasi. Pada contoh asam lemah HA di atas, persen ionisasinya adalah $0,05 \times 100 \% = 5 \%$. Derajat ionisasi suatu asam lemah atau basa lemah akan bertambah apabila larutannya semakin encer.

KONSEP pH

Pada larutan encer, konsentrasi spesi-spesi yang ada, termasuk H^+ , memiliki harga yang relatif kecil, bahkan sangat kecil. Biasanya nilainya kurang dari 1 M, sehingga akan lebih mudah jika dinyatakan atau ditulis dalam bentuk pH yang merupakan eksponen ion hidrogen. pH ini didefinisikan sebagai logaritma negatif dari $[H^+]$ atau $[H_3O^+]$.

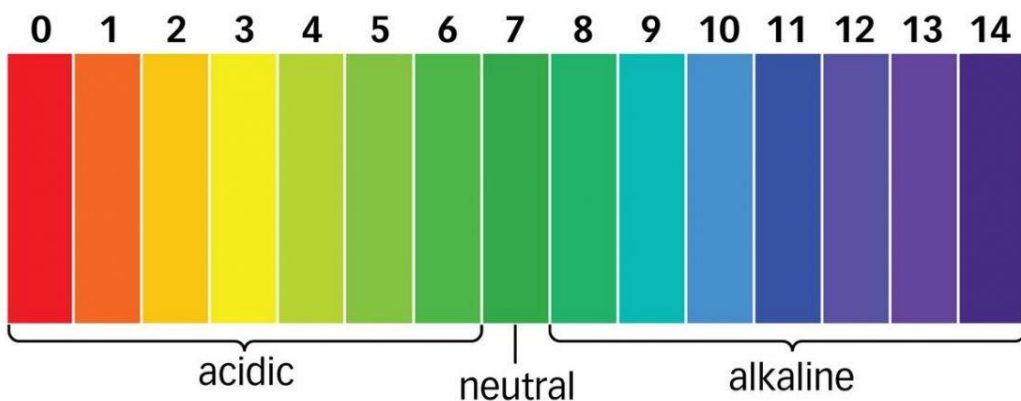
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Perhitungan pH lebih tepatnya dilakukan menggunakan nilai aktivitas H_3O^+ ($a_{H_3O^+}$), yang merupakan besaran tanpa satuan. Kita menggantinya dengan molaritas H_3O^+ , sehingga perhitungan pH ini hanyalah suatu pendekatan. Dalam praktiknya, skala pH yang sering digunakan adalah pada kisaran $2 < pH < 12$. Hal ini dikarenakan pada asam atau basa berkonsentrasi tinggi molaritas H_3O^+ atau OH^- dapat berbeda secara signifikan dengan nilai aktivitasnya (sesuai dengan konsep awal pH). Selain itu, konsep awal pH adalah untuk larutan encer.

Kita dapat juga mendefinisikan besaran pOH.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Suatu larutan yang memiliki $[H_3O^+] = [OH^-]$ disebut sebagai larutan netral. Karena pada $25^\circ C$ air murni memiliki $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$ dan $pH = 7$, maka pada $25^\circ C$ semua larutan dalam air dengan $pH = 7$ adalah netral. Larutan dengan pH kurang dari 7 adalah asam dan jika pH lebih dari 7 disebut basa atau alkali



LATIHAN SOAL

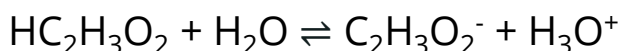
- 1) Berapakah konsentrasi ion H_3O^+ dalam larutan asam lemah $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $1,0 \times 10^{-2}$ M? Jika diketahui pada temperatur tertentu $K_a \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 2) Berapakah persen ionisasi asam asetat dalam $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 1 M dan 0,01 M?
- 3) Hitunglah pH (a) HCl 0,10 M dan (b) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,10 M
- 4) Berapakah pH larutan KOH $1,0 \times 10^{-8}$ M?

BUFFER, HIDROLISIS, DAN KELARUTAN

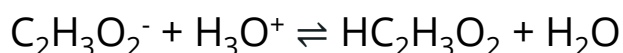
LARUTAN BUFFER

Larutan penyangga (buffer) adalah larutan yang dapat mempertahankan harga pH dengan penambahan sedikit asam atau basa kuat. Larutan penyangga dapat berupa campuran suatu asam lemah dengan basa konjugasinya atau suatu basa lemah dengan asam konjugasinya.

Suatu campuran asam asetat dan natrium asetat adalah contoh larutan buffer yang terdiri dari asam lemah dan basa konjugasinya. Pada larutan ini garam natrium asetat akan terdissosiasi sempurna, sedangkan asam asetat akan mengalami kesetimbangan



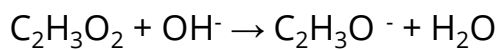
Kesetimbangan ini akan cenderung ke kiri menuju ke arah pembentukan asam asetat yang tak terdissosiasi karena adanya ion asetat hasil dari dissosiasi natrium asetat. Apabila asam kuat (H_3O^+) ditambahkan ke dalam sistem ini, pH larutan tidak akan berubah secara signifikan. Ion hidronium akan berreaksi dengan ion asetat dalam larutan membentuk asam asetat yang tak terdissosiasi



LARUTAN BUFFER

Konsentrasi ion hidronium hampir tidak berubah, perubahan yang terjadi adalah berkurangnya ion asetat dan bertambahnya asam asetat yang tak terdissosiasi.

Apabila ke dalam sistem ditambahkan basa kuat (OH^-), ion hidroksi akan bereaksi dengan asam asetat



Konsentrasi H_3O^+ dan OH^- tidak akan berubah secara signifikan, perubahan yang terjadi hanya kenaikan konsentrasi ion asetat dan penurunan konsentrasi asam asetat.

Hal yang sama juga terjadi pada campuran antara basa lemah dan asam konjugasinya

Perhitungan pH larutan penyangga juga seringkali dilakukan dengan menggunakan suatu persamaan, yaitu **persamaan Henderson-Hasselbalch**. Persamaan ini menunjukkan hubungan pH suatu larutan penyangga dengan jumlah relatif dari asam lemah/basa lemah dengan basa/asam konjugasinya. Misalnya pada campuran antara suatu asam lemah HA dengan garamnya NaA :

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$$
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \qquad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Karena A^- adalah basa konjugasi dari asam lemah HA, maka persamaan diatas dapat dituliskan :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{basa konjugasi}]}{[\text{asam lemah}]}$$

Persamaan inilah yang disebut dengan **persamaan Henderson-Hasselbalch**.

Untuk larutan buffer yang terdiri dari suatu basa lemah dan asam konjugasinya,

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{asam konjugasi}]}{[\text{basa lemah}]}$$

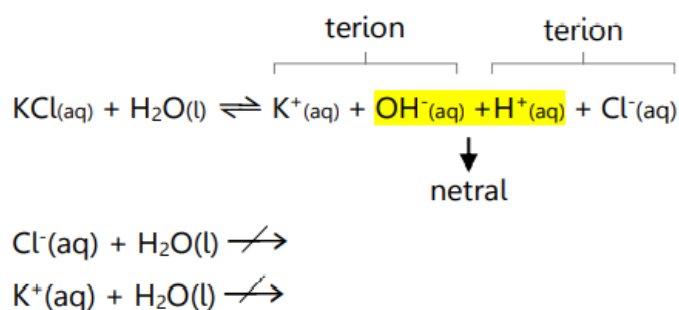
Larutan buffer sangat bermanfaat dalam analisis kimia, baik kualitatif maupun kuantitatif. Seringkali proses analisis menghendaki pH larutan yang tertentu. Apabila suatu analisis memerlukan pH sangat asam (pH 0 - 2) atau sangat basa (pH 12 - 14), pH larutan dapat di atur dengan penambahan sejumlah tertentu asam kuat atau basa kuat. Namun, apabila dikehendaki pH larutan 2 - 12, cara tersebut tidak dapat diterapkan. Yang diperlukan adalah penggunaan larutan buffer untuk menjaga pH larutan pada rentang itu. Secara umum, buffer tidak akan efektif apabila pH-nya lebih atau kurang 2-unit pH dari nilai pK_a dari pasangan asam lemah dan basa konjugasinya. Biasanya buffer dibuat dari zat-zat yang nilai pK_a -nya dekat dengan nilai pH buffer yang diinginkan

HIDROLISIS GARAM

Hidrolisis garam adalah reaksi peruraian yang terjadi antara kation dan anion garam dengan air dalam suatu larutan.

- A. Garam dari asam kuat dan basa kuat tidak terhidrolisis, dan garam bersifat netral.

Contoh :

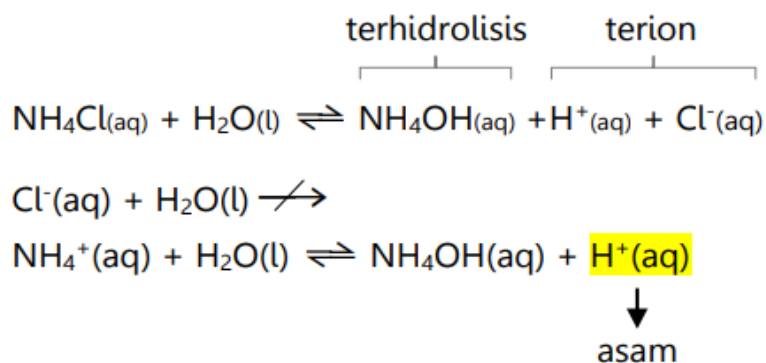


Yang terjadi dalam larutan hanya kesetimbangan disosiasi air, $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Oleh karena itu pH larutan garam ini sama dengan pH air murni yaitu 7

- B. Garam dari asam kuat dan basa lemah terhidrolisis sebagian (kation), dan garam bersifat asam

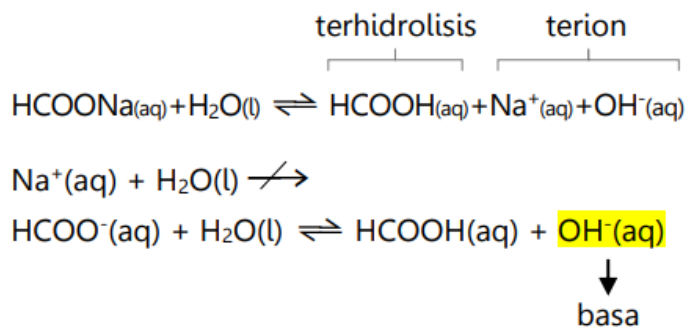
Contoh :



$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

C. Garam dari basa kuat dan asam lemah terhidrolisis sebagian (anion), dan garam bersifat basa.

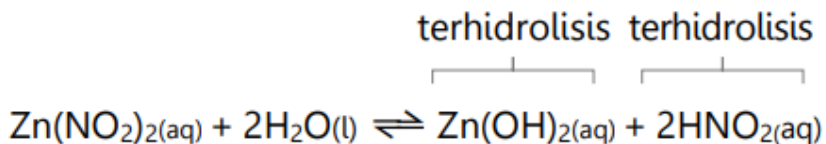
Contoh :



$$K_h = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

D. Garam dari asam lemah dan basa lemah terhidrolisis sempurna/total, dan garam sifatnya bergantung pada K_a dan K_b

Contoh :

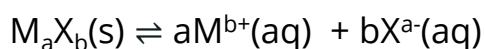


- 1) **Jika $K_a = K_b$** , maka garam bersifat netral.
- 2) **Jika $K_a > K_b$** , maka garam bersifat asam.
- 3) **Jika $K_b > K_a$** , maka garam bersifat basa.

KELARUTAN DAN K_{sp}

Banyaknya zat yang larut dan membentuk larutan tepat jenuh menunjukkan besarnya kelarutan zat tersebut. Jadi, **kelarutan** (*solubility, s*) suatu garam yang sukar larut adalah jumlah maksimum (gram atau mol) garam tersebut yang dapat larut dalam satu satuan volume larutan, misal liter.

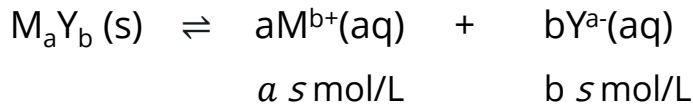
Larutan jenuh garam yang sukar larut (M_aX_b) memiliki hasil kali konsentrasi ion-ion yang tetap selama tidak terjadi perubahan temperatur.



Pada kondisi setimbang ini, larutan dalam keadaan jenuh, menurut Nernst berlaku : $[M^{b+}]^a \times [X^{a-}]^b = K_{sp}$

K_{sp} (tetapan hasil kali kelarutan, *solubility product constant*) adalah konstanta kesetimbangan untuk kesetimbangan yang terbentuk antara suatu padatan zat terlarut dengan ion-ionnya dalam suatu larutan jenuh. Sebagai suatu tetapan kesetimbangan maka K_{sp} merupakan fungsi temperatur.

Misal kelarutan garam $M_aY_b = s$ mol/L, maka kesetimbangan kelarutannya :



maka, $K_{sp} = [M^{b+}]^a \times [Y^{a-}]^b = (a s)^a \times (b s)^b = a^a \times b^b \times s^{a+b}$

$$s = \sqrt[a+b]{\frac{K_{sp}}{a^a + b^b}}$$

Apabila $K_{sp} > [M^{b+}]^a \times [Y^{a-}]^b$, berarti larutan belum jenuh

Apabila $K_{sp} < [M^{b+}]^a \times [Y^{a-}]^b$, berarti larutan lewat jenuh (terjadi pengendapan)

Apabila $K_{sp} = [M^{b+}]^a \times [Y^{a-}]^b$, berarti larutan tepat jenuh

Daftar K_{sp} dari beberapa senyawa ionik pada 25°C dapat dilihat pada Tabel 1.

Rumus	Reaksi Kesetimbangan	Rumus K_{sp}	K_{sp}
AgI	$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$	$K_{sp} = [Ag^+][I^-]$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
AgCl	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2 F^-(aq)$	$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$	$3,9 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CrO ₄	$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2 Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$	$9,0 \cdot 10^{-12}$
Mg(OH) ₂	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2 OH^-(aq)$	$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
CaCO ₃	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$	$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$	$2,27 \cdot 10^{-9}$
PbI ₂	$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2 I^-(aq)$	$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(aq) + 2 PO_4^{3-}(aq)$	$K_{sp} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$1 \cdot 10^{-25}$
BaSO ₄	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
PbCl ₂	$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2 Cl^-(aq)$	$K_{sp} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$	$1,7 \cdot 10^{-5}$

Sumber: Holtzclaw, General Chemistry with Qualitative Analysis

LATIHAN SOAL

- 1) Suatu larutan buffer sebanyak 300 mL mengandung 0,25 M $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ dan 0,56 M $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Berapakah pH larutan tersebut (a) tanpa penambahan asam/basa kuat, (b) jika ditambah 1 mL HCl 6 M, (c) jika ditambah 1 mL NaOH 6 M?
- 2) NaCN adalah zat yang sangat beracun, namun banyak dipakai pada proses elektroplating logam. Larutan sianida beracun, karena apabila diasamkan akan melepaskan gas hidrogen sianida yang beracun, $\text{HCN}(\text{g})$. Hitunglah pH larutan NaCN 0,50 M ($K_a \text{ HCN} = 6,2 \times 10^{-10}$).
- 3) Jika pada temperatur tertentu $K_{sp} \text{ AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$, hitunglah (a) kelarutan AgCl dalam air, dan (b) kelarutan AgCl dalam larutan 0,05 M NaCl, pada temperatur yang sama.

