

Titration Potentiometry

Dr. Sutanto, M.Si.



PENDAHULUAN

Pada kegiatan praktikum ini kita akan mempelajari dan melaksanakan analisis potensiometri untuk menetapkan konsentrasi suatu larutan dan menetapkan tetapan asam lemah. Metode analisis kimia ada beberapa macam seperti titrimetri, spektrofotometri, potensiometri, gravimetri. Pada kegiatan belajar ini, Anda akan menggunakan metode Potensiometri. Analisis potensiometri merupakan salah satu metode (cara) menentukan kadar suatu zat dalam larutan menggunakan hubungan antara kadar suatu zat dengan potensial listrik larutan. Praktikum ini akan memberikan pengalaman kepada Anda untuk melakukan analisis kimia. Analisis kimia seperti kandungan suatu zat dalam sampel, jenis zat yang ada dalam sampel, atau komposisi zat merupakan pekerjaan analisis kimia penting baik dibidang industri maupun kegiatan ilmiah.

Analisis kimia sangat diperlukan guna memastikan kualitas suatu bahan yang diproduksi di industri (*quality control*), menetapkan kualitas lingkungan, maupun untuk tujuan penelitian dalam rangka pengembangan ilmu maupun mengungkap rahasia alam. Dengan pengetahuan dan keterampilan melakukan analisis kita dapat memperoleh data hasil analisis yang valid (benar atau absah) sehingga bermanfaat untuk memastikan mutu suatu bahan, atau keabsahan data ketika kita melakukan penelitian. Data analisis yang benar harus diperoleh dengan melakukan proses analisis dan alat-alat analisis yang benar. Proses analisis tersebut merupakan kerja ilmiah yang harus dapat dipertanggungjawabkan. Oleh karena itu kita perlu melatih diri dengan sebaik-baiknya melakukan kegiatan praktikum analisis kimia. Demikian pula pada analisis potensiometri Anda harus melakukan dengan benar.

Metoda Potensiometri adalah metoda analisis kimia yang didasarkan kepada hubungan antara konsentrasi zat dengan potensial listrik larutan. Secara garis besar metoda potensiometri dibagi dua yaitu metoda potensiometri langsung, dan metoda potensiometri tidak langsung atau dikenal dengan istilah titrasi potensiometri. Pada potensiometri langsung, harga potensial larutan langsung

mencerminkan konsentrasi zat. Misalnya, pengukuran pH larutan dengan pH-meter. Pada titrasi potensiometri, konsentrasi zat yang dianalisis (analit) ditemukan setelah dilakukan pengolahan data titrasi termasuk perhitungannya. Keuntungan penerapan titrasi potensiometri adalah selain diperoleh aspek kuantitatif juga dapat dimanfaatkan untuk memperoleh aspek kualitatif, dapat diterapkan untuk zat kimia yang bersifat asam atau basa sangat lemah, tanpa harus menggunakan indikator visual seperti pada titrasi konvensional.

Seperti kita ketahui, titrasi merupakan metoda analisis konvensional yang didasarkan kepada pengukuran volume yang menjadi dasar keterampilan laboratorium. Beberapa keterampilan dasar yang diharapkan dari praktikum kita kali ini adalah keterampilan menggunakan alat gelas, peralatan ukur volume, membaca volume, keterampilan menimbang dengan neraca analitik, keterampilan melakukan kalibrasi pH meter, keterampilan mengolah data hasil percobaan menjadi data yang dapat dianalisis, membuat grafik, serta keterampilan menyimpulkan hasil percobaan dan mengomunikasikannya dalam bentuk laporan tertulis.

Kegiatan praktikum yang bersifat eksplorasi ini dapat dilakukan dalam waktu 4 x 60 menit dan dilakukan secara individu atau kelompok (satu kelompok 2-3 mahasiswa). Untuk menjamin kesiapan dalam melaksanakan praktikum perlu kita pahami lebih dulu tentang pengetahuan yang diperlukan seperti: asam dan basa, pH, pK_a asam, elektroanalisis; potensial sel, dan pH-meter/potensiometer. Keterampilan prasyarat kegiatan ini adalah telah melakukan praktikum titrasi secara konvensional yaitu titrasi dengan menggunakan indikator visual dalam menentukan titik akhir titrasi.

Melalui kegiatan praktikum ini diharapkan Anda akan mampu melakukan praktikum kimia yang berhubungan dengan analisis kimia yaitu titrasi asam basa secara potensiometri, menghitung aspek kuantitatif yaitu konsentrasi zat yang dititrasi, dan menemukan aspek kualitatifnya, dalam hal ini nilai tetapan disosiasi asam lemah (pK_a).

Secara rinci, tujuan yang diharapkan setelah mengikuti kegiatan praktikum Modul 1 ini, Anda dapat:

1. melakukan kalibrasi dan menggunakan pH meter;
2. melakukan pembakuan/standarisasi larutan KOH;
3. menentukan nilai pK_a asam asetat, asam format, dan asam sitrat berdasarkan data percobaan;
4. mengomunikasikan hasil percobaan dalam bentuk laporan tertulis.

Untuk mencapai tujuan tersebut maka modul 1 ini dibagi menjadi 2 Kegiatan Praktikum yaitu:

Kegiatan Praktikum 1: Pembakuan Larutan KOH dengan Titrasi Potensiometri;

Kegiatan Praktikum 2: Penentuan Tetapan Disosiasi (pK_a) Asam Lemah dengan Titrasi Potensiometri

Kegiatan Praktikum 1 bertujuan untuk menetapkan konsentrasi larutan KOH sebagai larutan baku sekunder atau penitar yang kita kenal sebagai titran menggunakan larutan baku primer asam oksalat. Pada Kegiatan Praktikum 2 bertujuan untuk menetapkan tetapan disosiasi beberapa asam lemah yaitu asam asetat, asam format, dan asam sitrat.

Dalam mempelajari Modul 1 ini kita harus membaca setiap topik/subtopik yang tersedia, memahami isinya, melaksanakan percobaan, mencatat data yang diperoleh; melakukan analisis data dan membuat grafik titrasi, menuliskan persamaan reaksi, melakukan perhitungan, menarik kesimpulan dari setiap percobaan, serta menjawab pertanyaan yang tersedia pada setiap akhir kegiatan praktikum.

Selamat belajar, semoga Anda berhasil.

KEGIATAN PRAKTIKUM 1

Pembakuan Larutan KOH dengan Titrasi Potensiometri

A. TUJUAN:

Menetapkan konsentrasi larutan KOH dengan teliti.

B. DASAR TEORI

Pada kegiatan praktikum ini, Anda akan melakukan pembakuan larutan KOH, yang selanjutnya (pada kegiatan praktikum 2) akan digunakan untuk titrasi asam lemah guna menetapkan tetapan disosiasi asam.

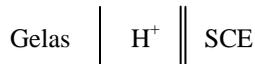
Larutan KOH dapat menyerap gas karbondioksida dari udara sehingga sebagian KOH dalam larutan akan membentuk garam karbonat atau bikarbonat. Keadaan tersebut dapat mengurangi kadar KOH dalam larutan sehingga konsentrasi larutan ketika dibuat akan lebih rendah setelah dibiarkan beberapa lama. Dalam arti lain, konsentrasi larutan KOH tidak dapat dihitung berdasarkan bobot padatan KOH yang dilarutkan ketika larutan itu dibuat. Oleh sebab itu, untuk mengetahui konsentrasi larutan KOH yang sebenarnya perlu dilakukan dengan suatu larutan baku (standar). Larutan baku adalah larutan yang tidak berubah konsentrasinya ketika dibuat.

Pembakuan atau standarisasi larutan KOH adalah titrasi larutan KOH dengan larutan baku/standar primer (asam oksalat). Tujuan pembakuan adalah untuk menentukan konsentrasi larutan KOH dengan teliti. Larutan KOH akan digunakan sebagai titran sehingga perlu diketahui konsentrasinya dengan teliti.

Titrasi potensiometri adalah titrasi yang diikuti dengan mengamati besaran potensial larutan pada setiap penambahan sejumlah volume titran. Berbeda dengan titrasi konvensional yang menggunakan indikator visual dalam menentukan titik akhir titrasi, pada titrasi potensiometri tidak memerlukan indikator visual dan akan diperoleh titik ekuivalen titrasi dengan metoda grafik. Dengan menggunakan titik ekuivalen sebagai dasar perhitungan maka diperoleh hasil analisis yang lebih akurat. Titrasi potensiometri dapat diaplikasikan pada titrasi asam-basa, titrasi redoks (reduksi-oksidasi), titrasi pembentukan kompleks, dan titrasi pengendapan.

Peralatan utama yang digunakan pada titrasi potensiometri pada prinsipnya sama dengan peralatan titrasi konvensional (buret dan labu erlenmeyer) ditambah alat potensiometer dan elektroda pengindera potensial (elektroda kerja dan elektroda pembanding). Peralatan yang lebih lengkap untuk keperluan titrasi ini melibatkan pengaduk magnetik sehingga pekerjaan menjadi lebih mudah dan cepat. Pada praktikum kali ini akan menggunakan satu set peralatan titrasi potensiometri dengan pH-meter untuk mengukur pH larutan dengan pasangan elektroda membran kaca sebagai elektroda kerja yang merespon ion H^+ dan elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Untuk titrasi redoks, pH-meter dapat dioperasikan dalam mode mV dan pasangan elektroda membran kaca – elektroda kalomel jenuh diganti dengan pasangan elektroda lain yang sesuai, misalnya elektroda platina sebagai elektroda kerja dan elektroda kalomel jenuh sebagai elektroda pembanding.

Pada praktikum kali ini digunakan pH-meter sebagai pengganti voltmeter karena titrasi potensiometri ini diterapkan untuk titrasi asam basa. Sebuah pH-meter terdiri dari: alat ukur beda potensial (potensiometer), dua buah elektroda dan sumber arus. Harga potensial terukur, Esel adalah selisih antara potensial elektroda pembanding dengan elektroda kerja membran kaca. Persamaan sel dapat ditulis sebagai berikut:



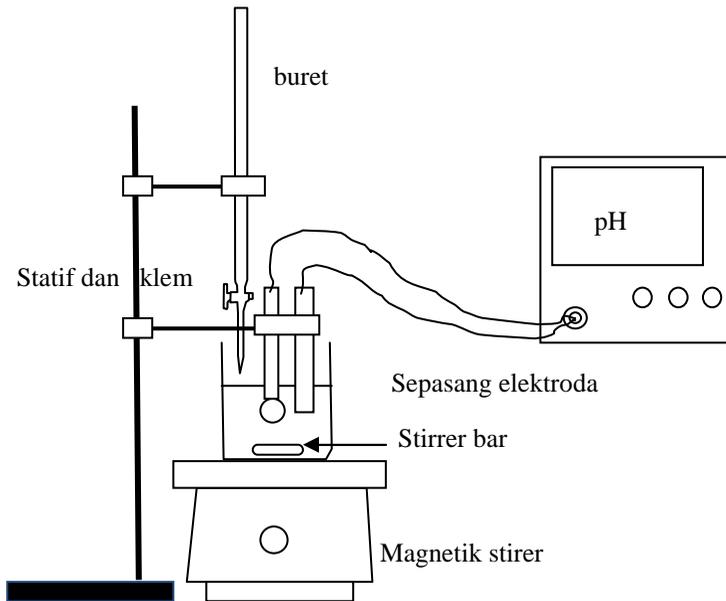
GELAS = elektroda membran kaca

SCE = elektroda penunjuk kalomel (*standard calomel electrode*)

$$\begin{aligned} E_{\text{sel}} &= E_{\text{kanan}} - E_{\text{kiri}} \\ &= E_{\text{sce}} - E_{\text{GELAS}} \\ &= (E_{\text{SCE}} + E_j) - E_{\text{GELAS}} - 0,059 \log [H^+] \\ &= E^* - 0,059 \log [H^+] \\ &= E^* + 0,059 \text{pH} \end{aligned}$$

$$\text{Sehingga: } \text{pH} = \frac{E_{\text{sel}} - E^*}{0,059} = \quad \text{(pada suhu } 25^{\circ}\text{C)}$$

Persamaan ini memperlihatkan hubungan langsung antara potensial dengan pH larutan, dengan demikian pH-meter adalah suatu potensiometer. Gambar 1.1 memperlihatkan satu set peralatan titrasi potensiometri yang akan kita gunakan untuk titrasi pembakuan larutan KOH.



Gambar 1.1
Peralatan Titrasi Potensiometri

Catatan: magnetik stirer tidak harus ada, pengadukan dapat dilakukan dengan batang pengaduk kaca

Prinsip kerja titrasi potensiometri: Larutan sampel (larutan KOH) dengan volume tertentu ditempatkan dalam gelas Beaker atau erlenmeyer dan larutan penitar (larutan baku/titran) larutan asam oksalat ditempatkan dalam buret. Larutan baku dari dalam buret dilepaskan (dibuka kran buret) dan diukur potensial larutan pada setiap mL penambahan titran dan dicatat. Semakin kecil volume titran yang ditambahkan dan potensial larutan diukur akan menghasilkan data yang teliti. Keadaan sebelum titik ekuivalen titrasi dicapai, penambahan titran akan menyebabkan kenaikan potensial larutan secara perlahan. Pada keadaan disekitar titik ekuivalen, sedikit penambahan titran akan menyebabkan lonjakan harga potensial larutan. Pada keadaan setelah titik ekuivalen, penambahan ml titran hanya akan menyebabkan sedikit peningkatan potensial

larutan. Titrasi dihentikan apabila telah didapat cukup data, dan penambahan titran tak lagi menaikkan potensial larutan.

Hasil titrasi berupa catatan dalam bentuk tabel yang minimal terdiri dari dua kolom yaitu kolom **mL Titran** yang ditambahkan dan satu lagi kolom parameter yang diukur, misalnya **pH terukur** atau **mV terukur**. Data yang diperoleh kemudian diplot untuk mendapatkan titik ekuivalen titrasi yaitu pada mL ke berapa larutan titran yang ditambahkan mencapai tepat pada keadaan ekuivalen dengan analit.

Terdapat tiga cara mendapatkan data titrasi potensiometri, *pertama* data hasil pencatatan titrasi berupa mL titran yang ditambahkan dan parameter yang diukur. *Kedua*, data parameter terukur diturunkan melalui perhitungan dengan ml titran yang ditambahkan. *Ketiga*, data turunan pertama tersebut diturunkan lagi menjadi data turunan kedua dengan mL titran yang ditambahkan. Untuk dapat memahami ini perhatikan ilustrasi Tabel 1.1 berikut ini.

Tabel 1.1
Contoh Tabel Hasil Titrasi Potensiometri

No.	Volume Titran (mL)	Potensial larutan (mV)	$\Delta mV/\Delta Vol$ (0,1mL)	mL Titran	$\Delta mV^2/\Delta Vol^2$ (0,1mL)	mL Titran
	1	2	3	4	5	6
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
dst						

Keterangan:

Data kolom 1 dan 2 didapat dari penacatatan langsung saat titrasi.

Data kolom 3 dan 4 dihitung berdasarkan data kolom 1 dan 2.

Data kolom 5 dan 6 dihitung dari data kolom 3 dan 4.

Data kolom 3, $\Delta mV/\Delta Vol$ = selisih data mV antara baris kedua dan kesatu dan dibagi dengan jumlah mL yang ditambahkan per 0,1 ml dari baris kedua dan kesatu. Data kolom 4 adalah rata-rata mL baris kedua dan kesatu. Kolom 5, $\Delta mV/\Delta Vol$ = selisih data antara baris ketiga dan kedua pada kolom 3 dan 4 dan dibagi dengan jumlah mL yang ditambahkan per 0,1 mL dari baris ketiga dan kedua. Data kolom 4,5 adalah rata-rata mL baris ketiga dan kedua. Ilustrasi hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 1.2.

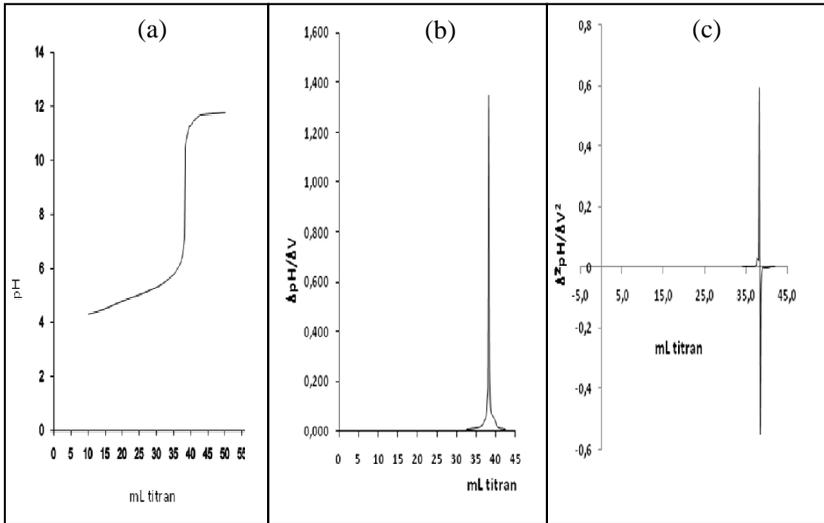
1. Penentuan titik ekuivalen

Titik ekuivalen titrasi potensiometri ditentukan dengan metoda grafik. Grafik dapat diperoleh dengan mengalurkan data kolom 1 sebagai sumbu mendatar (X), dan data kolom kedua sebagai sumbu tegak (Y). Kurva yang diperoleh menyerupai bentuk S dan dapat ditentukan titik ekuivalennya dengan metoda tangensial atau metoda ekstrapolasi, atau metoda *fit circle*. Jika data kolom 3 dialurkan (diplot) terhadap data kolom 4 akan diperoleh bentuk grafik yang khas, ketika puncak grafik diproyeksikan ke sumbu X akan diperoleh titik ekuivalen. Gambar 1.2 memperlihatkan bentuk-bentuk kurva hasil plot data titrasi potensiometri.

Tabel 1.2
Hasil Titrasi Potensiometri ...mL Analit vs N Larutan Standar

No.	Volume Titran (mL)	Potensial larutan (mV)	$\Delta mV/\Delta Vol$ (0,1mL)	ml Titran	$\Delta mV^2/\Delta Vol^2$ (0,1mL)	ml Titran
	1	2	3	4	5	6
1.	5	0,250				
2.	10	0,350	0,002	7,5		
3.	15	0,450	0,002	12,5	0	10
4.	17	0,480	0,0015	16	$-1,4 \times 10^{-5}$	14,25
5.	19	0,550	0,0035	18	$1,0 \times 10^{-4}$	17
6.	21	0,600	0,0025	20
7.	22	0,680	0,0040	21,5
dst						

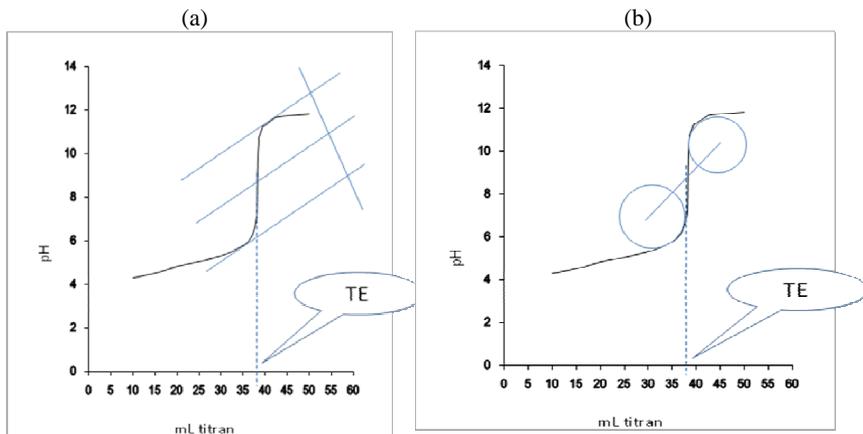
Keterangan: Angka 0,002 diperoleh dari: $(0,350-0,250)/((10-5)/0,1)$



Gambar 1.2
Contoh Grafik Plot Data Titrasi Potensiometri
 (a) Plot pH vs mL titran; (b) Plot $\Delta\text{pH}/\Delta\text{Volume}$ vs ml titran
 dan (c) Plot $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ vs ml Titran

Metoda tangensial untuk menentukan titik ekuivalen dilakukan dengan cara membuat garis singgung sejajar pada kedua belokan kurva titrasi. Jarak kedua garis singgung dibagi dua kemudian pada titik tengahnya ditarik garis sejajar dengan garis singgung tersebut sehingga memotong kurva titrasi. Titik potong kurva titrasi diproyeksikan ke sumbu mL titran untuk memperoleh titik ekuivalen titrasi.

Metoda *fit circle* untuk menentukan titik ekuivalen dilakukan dengan bantuan lingkaran dengan berbagai ukuran yang diketahui titik pusatnya. Pada kedua lingkungan/belokan kurva titrasi ditempatkan lingkaran yang diameternya sesuai. Selanjutnya ditarik garis antara kedua titik pusat sehingga memotong kurva titrasi. Titik potong kurva titrasi diproyeksikan ke sumbu mL titran dan diperoleh Titik Ekuivalen titrasi. Gambar 1.3 (a) memperlihatkan kurva titrasi dan penentuan titik ekuivalen titrasi menggunakan cara tangensial. Gambar 1.3 (b) memperlihatkan kurva titrasi dan penentuan titik ekuivalen dengan cara *fit circle*. Keduanya akan menghasilkan titik ekuivalen yang sama.



Gambar 1.3
Metoda Tangensial (a) dan Metoda *Fit Cyrclc* (b)
untuk menentukan Titik Ekuivalen Titrasi

2. Perhitungan Hasil Titrasi Standarisasi

Dari data titrasi yang telah diplot diperoleh kurva/grafik dan dengan grafik ini dapat ditentukan titik ekuivalen. Titik ekuivalen yang diperoleh digunakan untuk menghitung konsentrasi analit dengan rumus dasar:

$$V_1 \times N_1 = V_2 \times N_2$$

Keterangan: V_1 = volume titran yang ditambahkan (TE=titik ekuivalen)

N_1 = konsentrasi titran

V_2 = volume analit

N_2 = normalitas analit yang dicari.

Perhitungan hasil titrasi standarisasi lazimnya dihitung dengan rumus:

$$\text{Normalitas KOH, } N = \frac{\text{Bobot as. oksalat (g)}}{\text{Bst as. Oksalat} \times \text{Vol KOH (ml)} \times \text{fp}}$$

fp = faktor pengenceran larutan

C. ALAT DAN BAHAN

1. pH meter
2. Erlenmeyer 250ml
3. Buret 50 ml
4. Statip dan magnetik stirrer
5. Kertas tissue netral
6. Botol semprot
7. Gelas piala 150 mL
8. Padatan KOH
9. Serbuk Asam oksalat
10. Air suling

D. PROSEDUR KERJA

1. Kalibrasi pH meter
 - a. siapkan pH meter dan larutan buffer pH: 7,0; 4,0; dan 10;
 - b. siapkan kertas tissue, botol semprot berisi air suling;
 - c. hidupkan pH meter pada tegangan yang sesuai;
 - d. bilas elektroda gelas dengan air suling dan lap dengan tissue netral
 - e. masukkan elektroda ke dalam buffer pH 7,0 dan atur tombol kalibrasi agar menunjukkan pembacaan pH = 7;
 - f. angkat elektroda gelas, bilas dengan air suling dan lap dengan tissue netral;
 - g. masukkan elektroda ke larutan buffer pH 4,0 dan atur tombol slope atau kalibrasi sehingga pH = 4,0;
 - h. angkat elektroda gelas, bilas dengan air suling dan lap dengan tissue netral;
 - i. masukkan elektroda gelas ke dalam larutan buffer pH 10 dan atur tombol *slope* atau kalibrasi sehingga pembacaan pH = 10;
 - j. ulangi langkah-langkah tersebut sehingga pH meter dapat mengukur pH 4; 7; dan 10 tanpa harus mengubah tombol. Sekarang pH meter siap digunakan.
2. Pembuatan larutan asam oksalat 0,1N
 - a. Ambil sejumlah asam oksalat atau natrium oksalat dan keringkan dalam oven 100 °C selama ±30 menit, kemudian dinginkan dalam eksikator.
 - b. Timbang asam oksalat yang telah dikeringkan dengan teliti (sampai 4 angka dibelakang koma) lebih kurang 0,63 g untuk asam oksalat atau ± 0,85 g untuk natrium oksalat (catat).

- c. Pindahkan asam oksalat yang telah ditimbang ke labu volumetrik 100 mL, bilas dengan air suling secukupnya, kocok hingga larut.
 - d. Tepatkan dengan air suling hingga tanda tera.
 - e. Diperoleh larutan asam oksalat 0,1N.
3. Pembuatan larutan KOH 0,1N
- a. Timbang padatan KOH sebanyak 50 g, tempatkan dalam labu dan tambahkan 50 mL air suling. Diperoleh larutan Sorensen dengan kepekatan ± 19 N. (hati-hati, larutan pekat).
 - b. Biarkan terjadi pengendapan sesaat, kemudian pipet sebanyak 3 mL larutan KOH pekat dan masukan ke labu volumetrik 500 mL yang telah diisi air suling setengahnya. Kocok dan kemudian tepatkan sampai tanda tera dengan air suling. Diperoleh larutan KOH $\pm 0,1$ N.
4. Titrasi pembakuan larutan KOH
- a. Siapkan rangkaian peralatan titrasi seperti pada Gambar 1.1
 - b. Pipet 40 mL larutan asam oksalat kedalam gelas piala 150 mL (atau labu Erlenmeyer jika tak tersedia *magnetic stirrer*).
 - c. Isi buret dengan larutan KOH 0,1 N sebagai titran.
 - d. Masukkan *stirrer bar* (jika ada) kedalam gelas piala yang berisi larutan standar asam oksalat.
 - e. Putar *stirrer bar*, hentikan, kemudian ukur pH larutan.
 - f. Lakukan titrasi, dan amati pH larutan setiap kali penambahan titran.

Disarankan pengamatan pH dilakukan setiap penambahan 0,5 mL terutama di daerah sekitar titik ekuivalen. Catat setiap volume titran ditambahkan dan pH larutan terukur. Saat pengadukan, yakinkan *stirrer bar* tidak menyentuh elektroda pH. Pembacaan/pengukuran pH dilakukan saat larutan dalam keadaan diam.

- g. Hentikan titrasi jika larutan telah mencapai pH 11,5 lebih dan penambahan 5 mL titran berikutnya tidak menaikkan pH larutan secara nyata.

E. DATA PENGAMATAN

Bobot asam oksalat = gram

Volume larutan asam = gram

Tabel 1.3
Data Titrasi mL Asam Oksalat N vs KOH

No.	Vol.KOH (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{Vol}$ (0,1mL)	Vol KOH (mL)	$\Delta\text{pH}^2/\Delta\text{Vol}^2$ (0,1mL)	mL Titran
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
9.						
10.						
11.						
12.						
13.						
14.						
15.						
16.						
17.						
18.						
19.						
20.						

F. TUGAS

1. Lengkapi Tabel data pengamatan sesuai dengan hasil praktikum.
2. Alurkan mL KOH sebagai sumbu mendatar (X) dan pH terukur sebagai sumbu tegak (Y), atau alurkan data $\Delta\text{pH}/\Delta\text{Vol}$ sebagai sumbu tegak vs mL KOH sebagai sumbu mendatar, atau data $\Delta\text{pH}^2/\Delta\text{Vol}^2$ sebagai sumbu tegak vs mL KOH sebagai sumbu mendatar. Gunakan kertas grafik (mm blok skala normal).
3. Temukan titik ekivalen (TE) dengan metoda grafik.

KEGIATAN PRAKTIKUM 2

Penentuan Tetapan Dissosiasi Asam Lemah dengan Titrasi Potensiometri

A. TUJUAN PERCOBAAN

1. Menetapkan asam lemah dengan metoda grafik sebagai penentuan titik ekuivalen.
2. Menetapkan tetapan dissosiasi asam lemah, pK_a asam, dengan metoda grafik.

B. DASAR TEORI

Pada kegiatan praktikum kali ini, kita akan menetapkan konsentrasi asam lemah dan sekaligus menetapkan tetapan disosiasi asam lemah (K_a). Penetapan konsentrasi maupun nilai K_a ini akan kita laksanakan secara titrasi potensiometri.

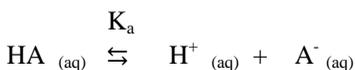
Nilai K_a adalah khas untuk setiap jenis asam, dan oleh karena itu dapat digunakan untuk tujuan identifikasi suatu asam dengan membandingkan nilai K_a standar. Tabel 1.3 memperlihatkan beberapa asam dan basa lemah dengan nilai K_a yang dapat digunakan sebagai pembanding.

Tabel 1.3
Tetapan Dissosiasi Beberapa Asam dan Basa

Nama Asam	Reaksi Ionisasi (disederhanakan)	K_a
Asam format	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,8 \times 10^{-4}$
Asam asetat	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Asam nitrit	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$5,1 \times 10^{-4}$
Asam hipoklorit	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$3,0 \times 10^{-8}$
Asam sulfida	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$1,1 \times 10^{-7}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,0 \times 10^{-14}$

Nama Asam	Reaksi Ionisasi (disederhanakan)	K_b
Dimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{NH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$5,9 \times 10^{-4}$
Metilamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4,2 \times 10^{-4}$
Amonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \times 10^{-5}$

Asam lemah dalam air mengalami ionisasi sebagian. Besarnya bagian asam yang mengalami ionisasi menunjukkan kekuatan asam itu. Semakin besar bagian asam dari suatu asam yang mengalami ionisasi maka semakin kuat sifat keasaman asam itu. Tingkat kekuatan asam atau sering disebut tingkat keasaman suatu asam dinyatakan dalam tetapan keasaman. Ionisasi suatu asam lemah dapat diungkapkan berdasarkan persamaan:



K_a = tetapan ionisasi asam lemah yang harganya khas untuk setiap asam. Tetapan disosiasi asam lemah dapat ditentukan melalui metoda grafik berdasarkan data titrasi potensiometri.

Harga K_a dapat diungkapkan dengan persamaan:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots\dots\dots 1$$

Jika kedua suku di log kan diperoleh persamaan

$$\text{Log } K_a = \text{log} [\text{H}^+] + \text{log} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Disusun ulang, diperoleh persamaan:

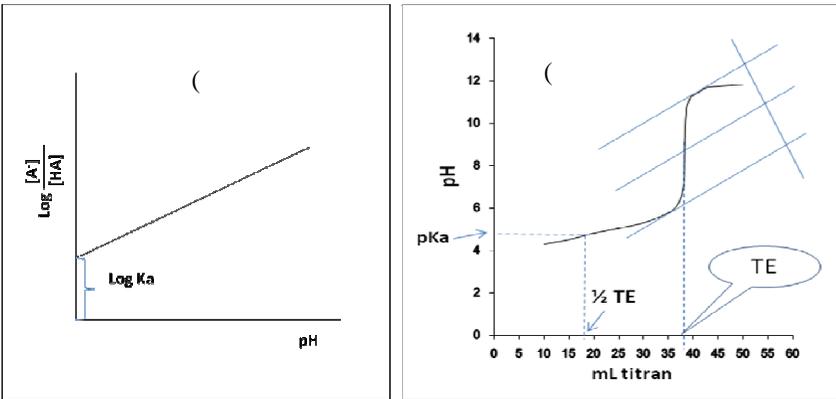
$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = \text{Log } K_a + \text{pH} \quad \dots\dots\dots 2$$

Persamaan 1 merupakan persamaan linier pangkat satu yang dapat dialurkan antara $\log [A^-]/[HA]$ sebagai sumbu tegak terhadap pH sebagai sumbu mendatar untuk menghasilkan kurva linier dengan intersep sebesar $\log K_a$. Gambar 1.4 (a) mengilustrasikan bentuk kurva linier yang dimasud dari persamaan 2.

Persamaan 1 dapat juga diubah bentuknya menjadi persamaan 3. Persamaan ini menjelaskan bahwa jika konsentrasi $[A^-]$ tepat sama dengan $[HA]$ maka $\log [A^-]/[HA]$ nilainya nol sehingga nilai pH sama dengan nilai pK_a . Kondisi ini tercapai manakala titrasi tepat mencapai $1/2$ titiki ekuivalen. Dengan mengalurkan data titrasi dan menentukan titik ekuivalen maka pH pada $1/2$ titik ekuivalen dapat ditentukan sebagaimana diilustrasikan pada Gambar 1.4 (b).

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \text{ph} = -\log [H^+]$$

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \dots\dots\dots 3$$



Gambar 1.4
Penentuan Harga pK_a Metoda Grafik

Jika asam lemah dititrasi dengan basa kuat secara berangsur-angsur pH larutan naik sejalan dengan penambahan basa dan sejalan dengan perubahan

perbandingan rasio $[A^-]/[HA]$. Pada saat perbandingan ini berharga satu berarti setengah dari asam telah dinetralkan oleh basa dan berarti $pH = pK_a$. Penambahan titiran lebih lanjut sampai reaksi sempurna menyebabkan terjadi lonjakan pH pada daerah di sekitar titik ekuivalen. Titik ekuivalen (TE) dapat ditemukan dengan cara grafik dari plot pH vs mL titran.

Harga pK_a asam dapat dicari dengan membuat plot pH vs $\log [A^-]/[HA]$ dimana intercept kurva = pK_a . (Gambar 1.4 (a)). Cara ini dapat dilakukan jika konsentrasi asam yang dititrasi telah diketahui dengan pasti. Selanjutnya, nilai pK_a yang diperoleh kemudian dihitung dengan rumus:

$$K_a = - \text{anti log } pK_a$$

Cara lain adalah dengan memproyeksikan dari setengah titik ekuivalen kurva kepada sumbu pH (Gambar 1.4 (b)). Cara ini lebih mudah karena tidak diperlukan perhitungan jumlah asam tertitrasi $[A^-]$ dan sisanya $[HA]$. Dengan diketemukan nilai pK_a maka K_a asam dapat dihitung yaitu sama dengan anti log pK_a .

C. ALAT DAN BAHAN

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| 1. pH meter | 7. Larutan KOH 0,01 N |
| 2. Erlenmeyer 250ml | 8. Larutan asam asetat 0,1 N |
| 3. Buret 50 ml | 9. Larutan asam sitrat 0,1 N |
| 4. Statif dan <i>magnetic stirrer</i> | 10. Larutan asam format 0,1 N |
| 5. Botol semprot | 11. Larutan buffer pH 4, 7, dan 10 |
| 6. Kertas tissue netral | 12. Larutan sampel X |

D. PROSEDUR KERJA

1. Kalibrasi pH meter
 - a. Siapkan pH meter dan buffer standart pH 7,0 4,0 dan 10.
 - b. Siapkan kertas tissue, botol semprot + air suling.
 - c. Hidupkan pH meter pada tegangan yang sesuai.
 - d. Bilas elektroda gelas dengan air suling dan lap dengan tissue.
 - e. Masukkan elektroda ke dalam buffer pH 7,0 dan atur tombol kalibrasi agar menunjukkan pembacaan $pH = 7$.
 - f. Angkat elektroda gelas, bilas dengan air suling, dan lap dengan tissue.

- g. Masukkan elektroda ke larutan buffer standart pH 4,0 dan atur tombol slope kalibrasi sehingga pH = 4,0.
 - h. Angkat elektroda gelas, bilas dengan air suling dan lap.
 - i. Masukkan elektroda gelas ke dalam larutan buffer pH 10 dan atur tombol slope atau kalibrasi sehingga pembacaan pH = 10.
 - j. Ulangi langkah-langkah tersebut sehingga pH meter dapat mengukur pH 4,7 dan 10 tanpa harus mengubah tombol.
2. Pembuatan larutan asam asetat 0,1 N
Larutan asam asetat 0,1 N dibuat dari asam asetat glacial 99,5% yang memiliki konsentrasi ± 17 N. Reaksi dengan air bersifat eksotermik maka pengenceran dilakukan dengan memasukkan asam asetat glacial ke dalam sejumlah air suling. Pembuatan larutan dilakukan dua tahap
 - a. Siapkan gelas piala 250 mL yang berisi air suling 100 mL.
 - b. Pipet 5 mL asam asetat glacial dan masukkan perlahan ke dalam gelas piala tersebut.
 - c. Homogenkan dengan pengadukan.
 - d. Pipet larutan asam asetat 10 ml dan encerkan dengan air suling menjadi 100 ml.Diperoleh larutan asam asetat $\pm 0,09$ N.
3. Pembuatan larutan asam format 0,1 N
Larutan asam format 0,1 N dibuat dari asam format pekat 27% yang memiliki konsentrasi ± 6 N.
 - a. Siapkan gelas piala 250 mL yang berisi air suling 100 mL.
 - b. Pipet 10 mL asam format dan masukkan ke dalam gelas piala yang telah berisi air suling tersebut.Diperoleh larutan asam format 0,1N.
4. Pembuatan larutan asam sitrat
Asam sitrat monohidrat berupa padatan Kristal putih memiliki bobot molekul 210,14 g/mol, meleleh pada 175⁰C.
 - a. Larutkan 21,014 g asam sitrat monohidrat ke dalam 50 mL air suling.
 - b. Pindahkan ke dalam labu ukur 100 mL, dan tambahkan akuadest sampai tanda tera.

5. Penetapan konsentrasi dan nilai pK_a asam
 - a. Siapkan 3 macam larutan:
0,1 N asam asetat; 0,1 N asam sitrat; dan 0,1 N asam format.
 - b. Siapkan larutan 0,1 N KOH yang telah dibakukan pada kegiatan praktikum 1.
 - c. Lakukan titrasi masing-masing asam yang telah disiapkan dengan larutan KOH dan catat pH pada setiap 0,1 ml titran yang ditambahkan. Lakukan pengadukan saat penambahan titran (ingat, elektroda gelas tidak boleh bersentuhan dengan *magnetic bar*).
 - d. Lakukan titrasi asam lemah X yang ditugaskan instruktur seperti di.atas.

E. DATA PENGAMATAN

Tabel 1.4
Data Titrasi mL Asam Asetat N vs KOH

No.	Vol.KOH (mL)	pH	$\Delta pH/\Delta Vol$ (0,1mL)	Vol KOH (mL)	$\Delta pH^2/\Delta Vol^2$ (0,1mL)	mL Titran
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
9.						
10.						
11.						
12.						
13.						
14.						
15.						
16.						
17.						

No.	Vol.KOH (mL)	pH	$\Delta\text{pH}/\Delta\text{Vol}$ (0,1mL)	Vol KOH (mL)	$\Delta\text{pH}^2/\Delta\text{Vol}^2$ (0,1mL)	mL Titran
18.						
19.						
20.						
21.						
22.						
dst						

F. TUGAS

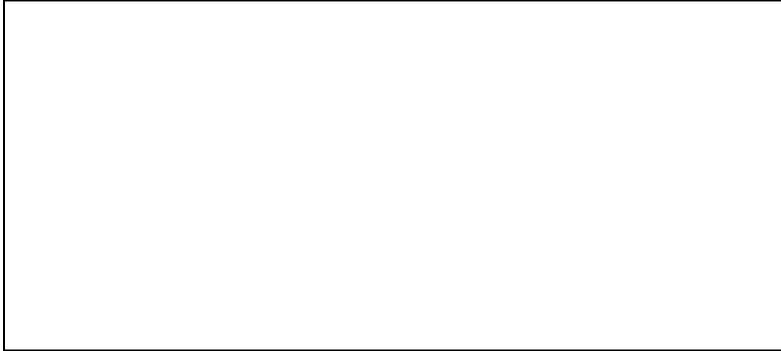
1. Lengkapi tabel data pengamatan sesuai dengan hasil praktikum.
2. Buat plot mL titran sebagai sumbu mendatar (X) dan pH terukur sebagai sumbu tegak (Y).
3. Temukan titik ekuivalen dan hitung kadar asam lemah.
4. Temukan $\frac{1}{2}$ titik ekuivalen, proyeksikan keatas mencapai kurva titrasi, dan dari titik ini proyeksikan ke sumbu Y sehingga diperoleh nilai pH, $\text{pH} = \text{pK}_a$.

pK_a asam asetat:	K_a asam asetat :
pK_a asam format:	K_a asam format:
pK_a asam sitrat :	K_a asam sitrat :

G. PERTANYAAN

1. Apa manfaat melakukan percobaan penentuan harga pK_a asam?
2. Bagaimana urutan kekuatan keasaman diantara asam-asam yang diselidiki dalam percobaan tersebut?
3. Adakah perbedaan harga pK_a asam yang ditentukan dari plot pH vs ml titran dengan pK_a yang diperoleh dari plot pH vs $\log [A^-] / [HA]$
4. Larutan apakah yang dimaksud dengan larutan X (sampel)?

H. KESIMPULAN



Petunjuk Menjawab Pertanyaan

Kegiatan Praktikum 1

- 1) Ingat bahwa alat ukur elektronik dapat menghasilkan data yang benar jika kalibrasinya benar. Kebenaran hasil ukur pH mater ada di respon elektroda selain jembatan garan KCl. Pengaruh waktu dan perawatan alat menentukan hasil ukur yang teliti dan benar.
- 2) Ingat bahwa pH meter harus merespon H^+ dengan benar dan linier dari pH 4, sampai 10.
- 3) Ingat bahwa kepekaan dan respon elektroda membran kaca sangat penting, selain itu jembatan garan KCl jenuh.
- 4) Ingat bahwa hanya larutan baku primer yang konsentrasinya dapat dipastikan dari bobot penimbangan.
- 5) Pelajari kesalahan-kesalahan alkali dalam pengukuran larutan pH tinggi dengan titran NaOH.

Kegiatan Praktikum 2

- 1) Ingat bahwa setiap asam memiliki sifat yang khas, dan kekuatan keasaman dinyatakan dengan nilai K_a atau pK_a .
- 2) Perhatikan derajat ionisasi masing-masing asam, padukan dengan hasil praktikum.
- 3) Ingat metoda penentuan K_a yang satu tidak memerlukan perhitungan, dan yang satu memerlukan perhitungan yang agak rumit..
- 4) Larutan X dalam sampel ditentukan oleh instruktur praktikum laboratorium. Oleh karena itu Anda harus menanyakan kepada instruktur praktikum. Jika instruktur tidak memberitahu, bandingkan nilai K_a asam X hasil praktikum dengan data pada tabel K_a asam (cari literaturnya).

Glosarium

- KOH : Kalium hidroksida, suatu basa kuat
- NaOH : Natrium hidroksida, suatu basa kuat
- pH : $-\log [H^+]$, derajat keasaman larutan
- pKa : $-\log K_a$, K_a = tetapan kesetimbangan asam
- Potensiometri : metoda analisis yang didasarkan kepada hubungan antara potensial listrik larutan dan konsentrasinya
- Titran : larutan baku (diketahui konsentrasinya dengan teliti) yang digunakan untuk titrasi
- Titrasi : titrimetri, metoda analisis volumetri. Larutan baku dalam buret ditambahkan sedikit-demi sedikit ke dalam larutan uji sampai titik akhir titrasi dicapai.
- TE : titik ekuivalen titrasi, = jumlah mL titran yang ditambahkan tepat sama/ekuivalen dengan jumlah analit yang diuji/dianalisis.
- Baku primer : standar primer, larutan yang dapat dibuat dengan konsentrasi tepat sesuai dengan bobot zat yang ditimbang. Contoh zat baku primer: Asam oksalat, Natrium karbonat, dan lain-lain.
- Baku sekunder : standar sekunder, larutan yang digunakan untuk titran, konsentrasinya tidak dapat dipastikan berdasarkan bobot/jumlah zat yang dilarutkan, tetapi dapat diketahui dengan teliti melalui titrasi pembakuan. Contoh: larutan KOH, NaOH, HCl, dan lain-lain.

Daftar Pustaka

- Chang, R. 1994. *Chemistry*. 7th ed. New York: Mc Graw Hill, Inc.
- Day, R.A. & Underwood, A.L.1994. *Kimia Analisa Kimia Kuantitatif*. 4th ed. A.b. Soendoro. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Dick, J.G. 1973. *Analytical Chemistry*. Tokyo: McGraw-Hill, Kogashuka, Ltd.
- Jones , M., John, T.N., David, O J., James, L. W.1976. *Laboratory Manual for Chemistry*. Philadelphia: Man and Society W B Saunders Co.
- Roth, H.J. & Blacshke,G. 1988. *Analisis Farmasi*, a.b. Kisman dkk, editor Dr. Sri woelan S. Yogyakarta: Gajah Mada University Press.