14 HASIL KALI KELARUTAN

14.1. Tetapan hasil kali kelarutan, K_{sp}

14.2. Hubungan Kelarutan dengan K_{sp}

14.3. Keterbatasan Konsep K_{sp}

14.4. Reaksi Pengendapan

14.5. Reaksi Pengendapan dalam Analisis Kuantitatif

14.6. pH dan kelarutan

Peraturan tentang kelarutan pada Bab 5 menyebutkan bahwa kalsium karbonat akan mengendap dari larutan yang terdiri atas Ca^{2+} dan CO_3^{2-}. Persamaan ionik total untuk reaksi tentu saja sangat mudah untuk dituliskan yaitu

$$Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CaCO_{3(p)}$$

Apakah reaksi antara Ca^{2+} dan CO_3^{2-} pasti menghasilkan endapan $CaCO_3$? Jawabannya adalah tidak selalu, ada keadaan dimana $CaCO_3$ **tidak** mengendap. Terjadinya pengendapan tergantung kepada konsentrasi dari ion-ion Ca^{2+} dan CO_3^{2-}. Sedangkan konsentrasi ion CO_3^{2-} tergantung kepada pH larutan. Untuk lebih memahami kelarutan dari $CaCO_3$, dan keadaan dimana akan terjadi pengendapan, perlu dipertimbangkan hubungan **kesetimbangan** antara Ca^{2+} dan CO_3^{2-}, dan antara CO_3^{2-}, H_3O^+, dan HCO_3^-. Untuk itu harus digabungkan ide tentang kesetimbangan asam basa pada Bab 12 dan 13. Perilaku $CaCO_3$ (batu kapur) terhadap kelarutan dan pengendapan menggarisbawahi beberapa fenomena, dari pembentukan gua batu kapur sampai netralisasi hujan asam pada tanah batu kapur dan penghilangan kerak ketel uap dari mesin pembuat kopi otomatis dengan menggunakan cuka. Di laboratorium kimia dasar, perak klorida merupakan endapan yang cukup dikenal, dan pembentukannya tergantung pada pH. Meskipun demikian, perak klorida tidak mengendap pada larutan yang memiliki konsentrasi $NH_{3(aq)}$ sedang sampai tinggi, karena ion perak membentuk ion kompleks yang stabil dengan amonia dan tetap tinggal dalam larutan.

14-1 Tetapan Hasil Kali Kelarutan, K_{sp}

Gipsum, $CaSO_4.2H_2O$, adalah mineral kalsium penting yang dapat ditemukan di seluruh bumi. Gipsum sedikit larut dalam air, dan air tanah yang bersentuhan dengan gipsum seringkali mengandung kalsium sulfat terlarut. Air jenis ini tidak dapat digunakan untuk hal-hal tertentu, seperti sistem pendingin uap pada pembangkit tenaga, karena dapat terbentuk padatan yang mengendap. Kesetimbangan antara $Ca^{2+}_{(aq)}$ dan $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ dan $CaSO_4$ yang tidak larut dapat dinyatakan sebagai

$$CaSO_{4(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

Untuk menuliskan tetapan kesetimbangan reaksi di atas, perlu diingat kembali bahwa senyawa $CaSO_4$ dalam bentuk padatan tidak dituliskan., maka

$K_c = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$

Simbol yang biasa digunakan untuk **tetapan kesetimbangan** yang menyatakan kesetimbangan antara zat terlarut yang tidak larut dan ionnya dalam **larutan jenuh** adalah $\mathbf{K_{sp}}$, yang disebut **tetapan hasil kali kelarutan**. Sebagai contoh $K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 9{,}1 \times 10^{-6}$ (pada 25°C). Harga beberapa tetapan hasil kali kelarutan yang khas dapat dilihat pada Tabel 14.1.

Tabel 14-1
Tetapan Hasil Kali Kelarutan pada 25°C.

Zat Terlarut	Kesetimbangan Kelarutan	K_{sp}
aluminium hidroksida	$Al(OH)_{3\,(p)} \rightleftarrows Al^{3+}{}_{(aq)} + 3\,OH^{-}{}_{(aq)}$	$1{,}3 \times 10^{-33}$
barium karbonat	$BaCO_{3\,(p)} \rightleftarrows Ba^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$	$5{,}1 \times 10^{-9}$
barium hidroksida	$Ba(OH)_{2\,(p)} \rightleftarrows Ba^{2+}{}_{(aq)} + 2\,OH^{-}{}_{(aq)}$	5×10^{-3}
barium sulfat	$BaSO_{4\,(p)} \rightleftarrows Ba^{2+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
bismut (III) sulfida	$Bi_2S_{2\,(p)} \rightleftarrows 2\,Bi^{3+}{}_{(aq)} + 3\,S^{2-}{}_{(aq)}$	1×10^{-97}
kadmium sulfida	$CdS_{(p)} \rightleftarrows Cd^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	8×10^{-27}
kalsium karbonat	$CaCO_{3\,(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$	$2{,}8 \times 10^{-9}$
kalsium fluorida	$CaF_{2\,(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2\,F^{-}{}_{(aq)}$	$5{,}3 \times 10^{-9}$
kalsium hidroksida	$Ca(OH)_{2\,(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2\,OH^{-}{}_{(aq)}$	$5{,}5 \times 10^{-6}$
kalsium sulfat	$CaSO_{4\,(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$9{,}1 \times 10^{-6}$
kromium (III) hidroksida	$Cr(OH)_{3\,(p)} \rightleftarrows Cr^{3+}{}_{(aq)} + 3\,OH^{-}{}_{(aq)}$	$6{,}3 \times 10^{-31}$
kobalt (II) sulfida	$CoS_{(p)} \rightleftarrows Co^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	4×10^{-21}
tembaga (II) sulfida	$CuS_{(p)} \rightleftarrows Cu^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	6×10^{-36}
besi (II) sulfida	$FeS_{(p)} \rightleftarrows Fe^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	6×10^{-18}
besi (III) hidroksida	$Fe(OH)_{3\,(p)} \rightleftarrows Fe^{3+}{}_{(aq)} + 3\,OH^{-}{}_{(aq)}$	4×10^{-38}
timbal (II) klorida	$PbCl_{2\,(p)} \rightleftarrows Pb^{2+}{}_{(aq)} + 2\,Cl^{-}{}_{(aq)}$	$1{,}6 \times 10^{-5}$
timbal (II) kromat	$PbCrO_{4\,(p)} \rightleftarrows Pb^{2+}{}_{(aq)} + CrO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$2{,}8 \times 10^{-13}$
timbal (II) yodida	$PbI_{2\,(p)} \rightleftarrows Pb^{2+}{}_{(aq)} + 2\,I^{-}{}_{(aq)}$	$7{,}1 \times 10^{-9}$
timbal (II) sulfat	$PbSO_{4\,(p)} \rightleftarrows Pb^{2+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$1{,}6 \times 10^{-8}$
timbal (II) sulfida	$PbS_{(p)} \rightleftarrows Pb^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	8×10^{-28}
litium fosfat	$Li_3PO_{4\,(p)} \rightleftarrows 3\,Li^{+}{}_{(aq)} + PO_4^{3-}{}_{(aq)}$	$3{,}2 \times 10^{-9}$
magnesium karbonat	$MgCO_{3\,(p)} \rightleftarrows Mg^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$	$3{,}5 \times 10^{-8}$
magnesium fluorida	$MgF_{2\,(p)} \rightleftarrows Mg^{2+}{}_{(aq)} + 2\,F^{-}{}_{(aq)}$	$3{,}7 \times 10^{-8}$
magnesium hidroksida	$Mg(OH)_{2\,(p)} \rightleftarrows Mg^{2+}{}_{(aq)} + 2\,OH^{-}{}_{(aq)}$	$1{,}8 \times 10^{-11}$
magnesium fosfat	$Mg_3(PO_4)_{2\,(p)} \rightleftarrows 3\,Mg^{2+}{}_{(aq)} + 2\,PO_4^{3-}{}_{(aq)}$	1×10^{-25}
mangan (II) sulfida	$MnS_{(p)} \rightleftarrows Mn^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	2×10^{-13}
air raksa (I) klorida	$Hg_2Cl_{2\,(p)} \rightleftarrows Hg_2^{2+}{}_{(aq)} + 2\,Cl^{-}{}_{(aq)}$	$1{,}3 \times 10^{-18}$
air raksa (II) sulfida	$HgS_{(p)} \rightleftarrows Hg^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	2×10^{-52}
nikel (II) sulfida	$NiS_{(p)} \rightleftarrows Ni^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	3×10^{-19}
perak bromida	$AgBr_{(p)} \rightleftarrows Ag^{+}{}_{(aq)} + Br^{-}{}_{(aq)}$	5×10^{-13}
perak karbonat	$Ag_2CO_{3\,(p)} \rightleftarrows 2\,Ag^{+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$	$8{,}1 \times 10^{-12}$
perak klorida	$AgCl_{(p)} \rightleftarrows Ag^{+}{}_{(aq)} + Cl^{-}{}_{(aq)}$	$1{,}8 \times 10^{-10}$
perak kromat	$Ag_2CrO_{4\,(p)} \rightleftarrows 2\,Ag^{+}{}_{(aq)} + CrO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$2{,}4 \times 10^{-12}$
perak yodida	$AgI_{(p)} \rightleftarrows Ag^{+}{}_{(aq)} + I^{-}{}_{(aq)}$	$8{,}5 \times 10^{-17}$
perak sulfat	$Ag_2SO_{4\,(p)} \rightleftarrows 2\,Ag^{+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$1{,}4 \times 10^{-5}$
perak sulfida	$Ag_2S_{(p)} \rightleftarrows 2\,Ag^{+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	6×10^{-50}
strotium karbonat	$SrCO_{3\,(p)} \rightleftarrows Sr^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
strontium sulfat	$SrSO_{4\,(p)} \rightleftarrows Sr^{2+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	$3{,}2 \times 10^{-7}$
timah sulfida	$SnS_{(p)} \rightleftarrows Sn^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	1×10^{-25}
seng sulfida	$ZnS_{(p)} \rightleftarrows Zn^{2+}{}_{(aq)} + S^{2-}{}_{(aq)}$	1×10^{-21}

Seperti tetapan kesetimbangan lainnya, harga K_{sp} tergantung pada temperatur.

Tetapan hasil kali kelarutan adalah **hasil kali konsentrasi dari ion-ion** yang muncul dalam persamaan kimia untuk kesetimbangan kelarutan, **dengan masing-masing konsentrasi dipangkatkan dengan koefisien reaksi dalam persamaan kimia.**

Contoh 14-1

Tuliskan tetapan hasil kali kelarutan dari larutan jenuh kalsium klorida, CaF_2.

Kunci dari penulisan yang benar untuk tetapan hasil kali kelarutan adalah dimulai dengan persamaan kesetimbangan kelarutan untuk satu mol zat terlarut. Kemudian tuliskan tetapan kesetimbangan untuk persamaan tersebut.

$$CaF_{2(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,F^{-}_{(aq)} \qquad K_{sp} = [Ca^{2+}]\,[F^{-}]^2$$

Latihan 14-1

Tuliskan tetapan hasil kali kelarutan dari larutan jenuh bismut sulfida, Bi_2S_3.

14-2 Hubungan Kelarutan dengan K_{sp}

Karena istilah **kelarutan**, maka diharapkan **hubungan** antara **tetapan hasil kali kelarutan (K_{sp})** dari zat terlarut dengan **kelarutan molarnya** (konsentrasi molaritasnya dalam larutan air jenuh). Pada Contoh 14-2 dan 14-3 di bawah ini dapat dilihat bahwa memang ada hubungan antara keduanya, karena masing-masing dapat dihitung satu sama lain. Meskipun demikian, ada asumsi yang terkandung di dalamnya yang terlibat pada perhitungan, misal asumsi bahwa zat terlarut yang larut hanya ada sebagai kation dan anion bebas sederhana. Tidak seperti asumsi yang dibuat pada kasus lain, asumsi ini seringkali **tidak sah**. hal ini akan dibahas lebih jauh. Pada contoh soal berikut ini dipertimbangkan perhitungan sederhana yang memungkinkan.

Contoh 14-2

100 mL contoh dipisahkan dari larutan air jenuh dengan $CaSO_4$ pada 25°C. Contoh dipanaskan sehingga semua air menguap dan diperoleh 0,24 g endapan $CaSO_4$. Hitung K_{sp} $CaSO_4$ pada 25°C. M_r $CaSO_4$ = 136.

$$CaSO_{4(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{\ 2-}{}_{(aq)} \qquad K_{sp} = ?$$

Pertama nyatakan kelarutan dalam molaritas.

$$\text{mol } CaSO_4/L \text{ larutan jenuh} = \frac{0{,}24 \text{ g } CaSO_4}{0{,}1 \text{ L larutan}} \times \frac{1 \text{ mol } CaSO_4}{136 \text{ g } CaSO_4} = 0{,}018 \text{ M } CaSO_4$$

Faktor kunci dari perhitungan berikutnya menunjukkan bahwa satu mol Ca^{2+} dan satu mol SO_4^{2-} muncul dalam larutan untuk setiap mol $CaSO_4$ yang terlarut. Konsentrasi senyawa lainnya dapat dihitung dengan menggunakan koefisien reaksi.

$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}018 \text{ mol } CaSO_4}{L} \times \frac{1 \text{ mol } Ca^{2+}}{1 \text{ mol } CaSO_4} = 0{,}018 \text{ M } Ca^{2+}$$

$$[SO_4^{\ 2-}] = \frac{0{,}018 \text{ mol } CaSO_4}{L} \times \frac{1 \text{ mol } SO_4^{\ 2-}}{1 \text{ mol } CaSO_4} = 0{,}018 \text{ M } SO_4^{2-}$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = (0{,}018 \text{ M})\,(0{,}018 \text{ M}) = 3{,}2 \times 10^{-4}$$

Latihan 14-2

100 mL contoh dipisahkan dari larutan air jenuh dengan PbI_2 pada 25°C. Contoh dipanaskan sehingga semua air menguap dan diperoleh 0,38 g PbI_2 endapan. Hitung K_{sp} PbI_2 pada 25°C. M_r PbI_2 = 414.

$$PbI_{2(p)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} \qquad K_{sp} = ?$$

Contoh 14-3

Hitung kelarutan timbal yodida dalam air pada 25°C, bila diberikan

$$PbI_{2(p)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} \qquad K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

Tetapan hasil kali kelarutan menunjukkan bahwa **satu** mol Pb^{2+} dan **dua** mol I^- muncul dalam larutan untuk setiap mol $PbI_{2(p)}$ yang terlarut. Misalkan x sebagai jumlah mol PbI_2 yang terlarut per liter larutan jenuh, maka dalam larutan

$[Pb^{2+}] = x$ dan $[I^-] = 2\,x$

Konsentrasi ini juga harus memenuhi K_{sp}

$$K_{sp} = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2 = (x)\,(2\,x)^2 = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

$4\ x^3 = 7{,}1\ x\ 10^{-9} \rightarrow x^3 = \frac{7{,}1\ x\ 10^{-9}}{4} = 1{,}8\ x\ 10^{-9} \rightarrow x = \sqrt[3]{1{,}8\ x\ 10^{-9}} = 1{,}2\ x\ 10^{-3}$

x = kelarutan = $1{,}2\ x\ 10^{-3}$ M PbI_2

Latihan 14-3

Hitung kelarutan kalsium sulfat dalam air pada 25°C, bila diberikan

$CaSO_{4(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{\ 2-}{}_{(aq)}$ $K_{sp} = 3{,}2\ x\ 10^{-4}$

Membandingkan Kelarutan. Dalam kesetimbangan kelarutan, seringkali muncul permintaan untuk membandingkan kelarutan zat terlarut yang berbeda, misal untuk menentukan kelompok zat terlarut mana yang paling larut. Untuk menentukan hal ini, membandingkan pangkat angka 10 dari K_{sp} saja tidak cukup. Ide dasarnya adalah

- Apabila zat terlarut dari **jenis yang sama**, hubungan kelarutan dengan K_{sp} akan sama untuk setiap zat terlarut, kelarutan relatif akan sama dengan harga relatif K_{sp}. Zat terlarut dengan harga **K_{sp} terbesar** akan memiliki **kelarutan terbesar**. Yang dimaksud dengan jenis yang 'sama' adalah zat terlarut dengan rumus kimia dimana perbandingan kation dan anionnya sama, misal semua zat terlarut dengan rumus MX (seperti AgCl, $CaSO_4$, dan $AlPO_4$) atau MX_2 (seperti $MgCl_2$ dan CaF_2), atau M_2X (seperti Ag_2CrO_4 dan K_2SO_4) dan seterusnya.
- Apabila zat terlarut dari **jenis yang berbeda**, **kelarutan molar harus didapat dari harga** K_{sp} kemudian dibandingkan.

Contoh 14-4

Untuk membuat larutan jenuh senyawa perak dengan konsentrasi ion perak tertinggi, mana yang harus dipilih

a. AgCl $K_{sp} = 1{,}8\ x\ 10^{-10}$ atau

b. Ag_2CrO_4 $K_{sp} = 2{,}4\ x\ 10^{-12}$ atau

c. AgBr $K_{sp} = 5\ x\ 10^{-13}$

Karena AgCl dan AgBr adalah zat terlarut dengan jenis yang sama, maka dapat langsung dibandingkan harga kelarutannya dari K_{sp}. Kelarutan AgBr ($K_{sp} = 5\ x\ 10^{-13}$) lebih kecil

dibandingkan dengan kelarutan AgCl (K_{sp} = 1,8 x 10^{-10}). Oleh karena itu AgBr dapat dikeluarkan dari kemungkinan.

AgCl dan Ag_2CrO_4 adalah zat terlarut dari jenis yang berbeda. Maka untuk membandingkan kelarutannya tidak dapat dilihat dari K_{sp}, harus dibandingkan kelarutannya dengan cara menghitung.

Misalkan kelarutan AgCl = x. Maka $[Ag^+] = [Cl^-] = x$, dan

$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = x^2 = 1{,}8 \times 10^{-10}$

$x = [Ag^+] = \sqrt{1{,}8 \times 10^{-10}} \approx 1 \times 10^{-5}$

Misalkan kelarutan Ag_2CrO_4 = y. Maka $[CrO_4^{2-}] = y$ dan $[Ag^+] = 2\,y$, dan

$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}Cl^-] = (2\,y)^2\,(y) = 4\,y^3 = 1{,}1 \times 10^{-12} \rightarrow y^3 = \dfrac{1{,}1 \times 10^{-12}}{4} = 2{,}8 \times 10^{-13}$

$y = \sqrt[3]{2{,}8 \times 10^{-13}} \approx 6{,}5 \times 10^{-5} \rightarrow [Ag^+] = 2\,y = 2\,(6{,}5 \times 10^{-5}) = 1{,}3 \times 10^{-4}$

Dari perhitungan di atas dapat dilihat bahwa $[Ag^+]$ dalam Ag_2CrO_4 (1,3 x 10^{-4}) lebih besar dari pada $[Ag^+]$ dalam AgCl (1 x 10^{-5}), maka yang memiliki konsentrasi ion perak tertinggi adalah Ag_2CrO_4.

Latihan 14-4

Mana dari ketiga larutan air jenuh ini yang memiliki konsentrasi ion Mg^{2+} tertinggi?

a. $MgCO_3$ K_{sp} = 3,5 x 10^{-8} atau

b. MgF_2 K_{sp} = 3,7 x 10^{-8} atau

c. $Mg_3(PO_4)_2$ K_{sp} = 1 x 10^{-25}

Efek Ion Senama. Pada Contoh 14-2 dan 14-3, ion dalam larutan jenuh berasal dari sumber **tunggal**, zat terlarut murni padat. Seperti pada ionisasi asam lemah dan basa lemah, **ion senama** mengurangi kelarutan zat terlarut yang hanya sedikit larut. Misalkan dalam larutan jenuh PbI_2 pada Contoh 14-3 ditambahkan ion senama I^- dari sumber seperti $KI_{(aq)}$. Prinsip Le Châtelier menyebutkan bahwa kesetimbangan campuran bereaksi terhadap penambahan

konsentrasi dari salah satu reaktannya dengan bergeser ke arah dimana reaktan dikonsumsi. Pada kesetimbangan kelarutan timah yodida

$$PbI_{2(p)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2\ I^{-}_{(aq)}$$

kalau sejumlah ion senama, I^-, ditambahkan, maka reaksi sebaliknya lebih disukai, menuju kepada kesetimbangan baru dimana,

sejumlah PbI_2 mengendap	$[Pb^{2+}]$ lebih kecil dari pada dalam kesetimbangan awal	$[I^-]$ lebih besar dari pada dalam kesetimbangan awal

Kelarutan senyawa ionik yang hanya sedikit larut lebih kecil dengan adanya zat terlarut kedua yang bertindak sebagai ion senama.

Contoh 14-5

Berapa kelarutan dari PbI_2 dalam $KI_{(aq)}$ 0,1 M ($K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-9}$).

Disini dapat dipikirkan untuk menghasilkan larutan jenuh PbI_2, akan tetapi sebagai pelarut tidak digunakan air murni melainkan $KI_{(aq)}$ 0,1 M. Seperti pada Contoh 14-3, digunakan x sebagai jumlah mol PbI_2 per liter larutan jenuh. Kalau x mol PbI_2 larut, maka x mol Pb^{2+} dan 2x mol I^- akan muncul dalam larutan. Akan tetapi larutan mempunyai tambahan 0,1 mol I^- per liter yang berasal dari $KI_{(aq)}$ 0,1 M. Informasi ini dapat diringkas dalam format yang sudah dikenal seperti pada asam-basa.

reaksi	:	$PbI_{2(p)}$	$\rightleftarrows$	$Pb^{2+}_{(aq)}$	+	$2\ I^-_{(aq)}$
dari PbI_2	:			x mol/L		2x mol/L
dari KI 0,1 M	:			–		0,1 mol/L
setimbang	:			x mol/L		(0,1 + 2x) mol/L

Seperti biasanya, kaitan dalam K_{sp} harus dipenuhi, yaitu

$K_{sp} = [Pb^{2+}]\ [I^-]^2 = (x)\ (0{,}1 + 2\ x)^2 = 7{,}1 \times 10^{-9}$

Untuk menyederhanakan larutan pada persamaan ini, asumsikan x jauh lebih lecil dari 0,1 M, maka $(0{,}1 + 2\ x) \approx 0{,}1$

$$(x)\ (0{,}1)^2 = 7{,}1 \times 10^{-9} \rightarrow x = \frac{7{,}1 \times 10^{-9}}{(0{,}1)^2} = 7{,}1 \times 10^{-7}\ PbI_2$$

Karena x didefinisikan sebagai jumlah mol PbI_2 yang larut per liter $KI_{(aq)}$ 0,1 M, maka x adalah jumlah yang dicari.

x = kelarutan = 7,1 x 10^{-7} M

Latihan 14-5

Berapa kelarutan molar dari $Mg(OH)_{2(p)}$ dalam $MgCl_{2(aq)}$ 0,015 M (K_{sp} = 1,8 x 10^{-11}).

14-3 Keterbatasan Konsep K_{sp}

Seperti telah dinyatakan pada bagian sebelumnya, perhitungan yang didasarkan pada harga K_{sp} seringkali melibatkan asumsi yang tidak sah. Oleh karena itu perlu dipelajari keterbatasan konsep K_{sp} dan bagaimana keterbatasan ini akan dihadapi.

Keterbatasan K_{sp} terhadap zat terlarut yang sedikit larut. Berulang kali digunakan istilah 'sedikit larut' dalam menggambarkan zat terlarut yang digunakan sebagai contoh pada Bab ini. Apakah pernyataan yang sama tidak dapat dituliskan untuk senyawa ionik yang kelarutannya sedang atau tinggi, seperti NaCl, KNO_3, dan NaOH? Untuk zat-zat terlarut ini dapat dituliskan tetapan kesetimbangan **termodinamis**, akan tetapi yang tidak dapat dilakukan adalah menggantikan konsentrasi ionik untuk aktivitas ionik. Larutan jenuh dari senyawa ionik yang kelarutannya sedang atau tinggi, jauh lebih pekat untuk dapat diasumsikan bahwa konsentrasi aktivitas dan konsentrasi molaritas adalah sama. Tanpa asumsi ini, kebanyakan nilai dari konsep hasil kali kelarutan menjadi hilang. Jadi, dapat diharapkan bahwa setiap kali diberikan harga K_{sp}, adalah untuk zat terlarut yang 'sedikit larut'.

Kebalikan efek ion 'tidak senama', efek garam. Telah diketahui apa yang akan terjadi kalau ion senama terlibat dalam kesetimbangan kelarutan, yaitu bahwa ion senama akan mengurangi kelarutan dari zat terlarut yang sedikit larut. Pertanyaan berikutnya adalah, apakah ion-ion yang **berbeda** dari ion-ion yang terlibat dalam kesetimbangan (disebut ion **'tidak senama'**) mempunyai efek pada kelarutan dari senyawa ionik yang larut yang menjadi partnernya. Jawabannya adalah ya, akan tetapi efeknya tidak seperti efek ion senama. Lebih jauh, keberadaan ion 'tak senama' cenderung **meningkatkan** dari pada mengurangi kelarutan.

Dengan meningkatnya konsentrasi ion total dari larutan, tarik menarik antar ion menjadi penting. Aktivitas (konsentrasi efektif) menjadi lebih kecil dari stoikiometri atau konsentrasi yang diukur. Untuk ion yang terlibat dalam proses larutan, konsentrasi yang lebih tinggi harus muncul dalam larutan sebelum dicapai kesetimbangan, maka kelarutan **meningkat**. 'Ion tidak senama' atau kebalikan ion senama biasa disebut **efek garam**. Karena efek garam, harga K_{sp} yang didasarkan pada konsentrasi molaritas akan bervariasi tergantung pada atmosfer ionik. Tabel harga K_{sp} biasanya adalah tetapan hasil kali kelarutan termodinamis, yaitu didasarkan pada aktivitas. Ketika harga K_{sp} digunakan dengan molaritas, bukan aktivitas, seringkali hasil yang diperoleh tidak akurat.

Faktor lain yang mempengaruhi pasangan senyawa ionik yang larut. Perhitungan pada sub-bagian 14-2 **diasumsikan** bahwa semua zat terlarut yang larut muncul dalam larutan sebagai kation dan anion yang terpisah, dan asumsi ini seringkali **tidak sah**. Sebagai contoh, larutan jenuh magnesium fluorida, pada penambahan individual ion Mg^{2+} dan F^- terjadi kombinasi yang terdiri atas satu Mg^{2+} dan satu F^-, yang merupakan **pasangan ion**, $\mathbf{MgF^+}$. Sepanjang terbentuknya pasangan ion, konsentrasi ion bebas berkurang. Artinya, jumlah zat terlarut, yang seharusnya terlarut untuk menjaga konsentrasi ion bebas yang diperlukan untuk memenuhi K_{sp}, akan meningkat. **Kelarutan meningkat ketika terjadi pembentukan pasangan ion dalam larutan**. Faktor lain yang dapat secara berarti mempengaruhi kelarutan zat terlarut adalah kesetimbangan asam – basa atau kesetimbangan ion kompleks yang mungkin terjadi secara terus menerus dengan kesetimbangan kelarutan.

Menghadapi keterbatasan K_{sp}. Beberapa hal yang telah dibahas adalah substitusi molaritas untuk aktivitas, efek garam, dan pembentukan pasangan ion. Semua ini dapat diterapkan pada $CaSO_4$. Pada Contoh 14-2 telah dihitung K_{sp} untuk $CaSO_4$, berdasarkan kelarutan terukur. Hasilnya adalah $K_{sp} = 3{,}2 \times 10^{-4}$. Harga ini 35 kali lebih besar dari pada harga pada Tabel 14.1 dimana $K_{sp} = 9{,}1 \times 10^{-6}$. Jelas bahwa hasilnya benar hanya pada besaran tingkat umum (dengan faktor 10 sampai 100). Kalau diperlukan untuk mencapai hasil yang lebih tepat, harus diambil beberapa faktor tambahan, akan tetapi perhitungan yang melibatkan faktor ini adalah di luar bidang pada Bab ini.

14-4 Reaksi Pengendapan

Perak yodida (materi yang peka terhadap sinar) digunakan dalam film fotografi dan dalam penyemaian awan supaya menghasilkan hujan. Kesetimbangan kelarutannya dapat dinyatakan sebagai

$$AgI_{(p)} \rightleftarrows Ag^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)} \qquad K_{sp} = [Ag^{+}][I^{-}] = 8{,}5 \times 10^{-17}$$

Misal dicampurkan larutan $AgNO_{3(aq)}$ dan $KI_{(aq)}$, sehingga dicapai campuran larutan yang memiliki $[Ag^{+}] = 0{,}01$ M dan $[I^{-}] = 0{,}015$ M. Larutan ini tak jenuh, jenuh, atau superjenuh? Masih ingat hasil bagi reaksi, Q, pada Bab 10. Bentuknya sama dengan tetapan kesetimbangan akan tetapi digunakan konsentrasi mula-mula (awal) dari pada konsentrasi pada kesetimbangan.

$Q = [Ag^{+}]_{mula\text{-}mula}\,[I^{-}]_{mula\text{-}mula} = (0{,}01)\,(0{,}015) = 1{,}5 \times 10^{-4}$, harga ini $> K_{sp}$

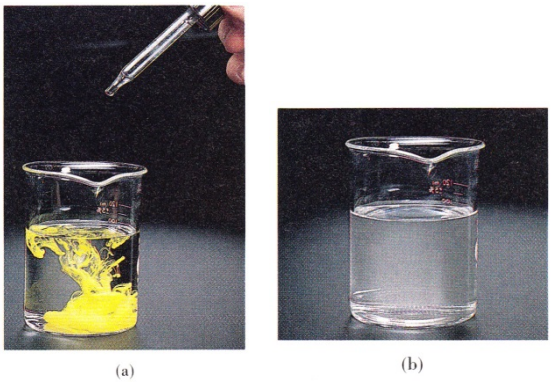
Fakta bahwa $Q > K_{sp}$ menunjukkan bahwa konsentrasi Ag^{+} dan I^{-} lebih besar dari pada kalau ion-ion tersebut berada dalam larutan jenuh. Jadi larutan ini **superjenuh**, dan seperti pada umumnya kasus larutan superjenuh, AgI berlebih akan mengendap sampai larutan menjadi jenuh. Kalau $Q < K_{sp}$, larutan **tak jenuh**, tidak ada endapan akan terbentuk dari larutan tak jenuh. Kalau diterapkan pada kesetimbangan kelarutan, Q biasanya disebut **hasil kali ion**, karena bentuknya adalah hasil kali konsentrasi ion dipangkatkan dengan pangkat yang sesuai. Kriteria yang menentukan apakah ion-ion dalam larutan akan bergabung membentuk endapan, adalah dengan membandingkan hasil kali ion dengan K_{sp}. Hal ini menghasilkan pernyataan sebagai berikut

Pengendapan **terjadi** kalau $Q > K_{sp}$

Pengendapan **tidak terjadi** kalau $Q < K_{sp}$

Larutan hanya **jenuh** saja kalau $Q = K_{sp}$

Kriteria ini digambarkan pada Gambar 14-1 dan Contoh 14-6, yang menekankan bahwa **semua pengenceran yang mungkin terjadi harus dipertimbangkan sebelum kriteria untuk pengendapan diterapkan**.



Gambar 14-1
Kriteria Untuk Pengendapan dari Larutan.

(a) Ketika tiga tetes KI 0,2 M ditambahkan pada 100 mL $Pb(NO_3)_2$ 0,01 M, pada mulanya terbentuk endapan karena K_{sp} lebih besar di daerah sekitar tetesan.
(b) Ketika KI dicampur secara merata dalam $Pb(NO_3)_2$, K_{sp} tidak lagi lebih besar dan endapan menghilang. Kriteria untuk pengendapan harus diterapkan **sesudah** terjadinya pelarutan.

Contoh 14-6

Tiga tetes KI 0,2 M ditambahkan pada 100 ml larutan $Pb(NO_3)_2$ 0,01 M. Apakah terbentuk endapan timah yodida (Asumsikan 1 tetes = 0,05 mL).

$$PbI_{2(p)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} \qquad K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

Perlu dibandingkan hasil kali $[Pb^{2+}][I^-]^2$, yang didasarkan pada konsentrasi mula-mula, dengan K_{sp} untuk PbI_2. Untuk $[Pb^{2+}]$ secara sederhana dapat digunakan 0,01 M. Akan tetapi untuk $[I^-]$, harus dipertimbangkan pengurangan yang besar dalam konsentrasi yang terjadi ketika tiga tetes KI 0,2 M diencerkan dalam 100 mL.

Perhitungan pengenceran

$$\text{mol } I^- = 3 \text{ tetes} \times \frac{0{,}05 \text{ ml}}{1 \text{ tetes}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{0{,}2 \text{ mol KI}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol } I^-}{1 \text{ mol KI}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol } I^-$$

$$[I^-] = \frac{3 \times 10^{-5} \text{ mol } I^-}{0{,}1 \text{ L}} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol } I^-/\text{L}$$

Penerapan kriteria pengendapan

$Q = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (0{,}01)\,(3 \times 10^{-4})^2 = 9 \times 10^{-10}$

Karena Q (9×10^{-10}) **lebih kecil** dari K_{sp} ($7{,}1 \times 10^{-9}$), maka dapat diambil kesimpulan bahwa $PbI_{2(p)}$ tidak akan mengendap.

Latihan 14-6

Apakah akan terjadi pengendapan dalam larutan dengan konsentrasi $[Mg^{2+}]$ = 0,015 M dan $[CO_3^{2-}]$ 0,0072 M.

Pengendapan Sempurna. Dalam menerapkan kriteria untuk pengendapan, beberapa pertanyaan penting belum terjawab, misal berapa banyak endapan yang terbentuk, dan berapa banyak zat terlarut yang tertinggal dalam larutan? Mengikuti peraturan dalam hampir semua penerapan, bahwa pengendapan dikatakan sempurna kalau 99,9% atau lebih dari zat terlarut mengendap dan kurang dari satu per seribu (0,1%) tertinggal dalam larutan.

Contoh 14-7

50 mL $Na_2SO_{4(aq)}$ 0,0152 M ditambahkan pada 50 mL $Ca(NO_3)_{2(aq)}$ 0,0125 M.

$$CaSO_{4(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{\ 2-}{}_{(aq)} \qquad K_{sp} = 9{,}1 \times 10^{-6}$$

a. Apakah akan terjadi pengendapan $CaSO_{4(p)}$?
b. Kalau terjadi pengendapan $CaSO_{4(p)}$, apakah pengendapannya sempurna?

a. Untuk dapat mengetahui terjadinya endapan, harus dihitung harga Q yang kemudian dibandingkan dengan harga K_{sp}. Terlebih dahulu harus dihitung konsentrasi ion yang ada sesudah pencampuran, yaitu ion Ca^{2+} dan SO_4^{2-}. Volume akhir campuran adalah volume total yaitu 100 mL = 0,1 L.

$$[Ca^{2+}] = 0{,}05\ L \times \frac{0{,}0125\ mol\ Ca^{2+}}{L} \times \frac{1}{0{,}1\ L} = 6{,}25 \times 10^{-3}\ M$$

$$[SO_4^{\ 2-}] = 0{,}05\ L \times \frac{0{,}0152\ mol\ SO_4^{\ 2-}}{L} \times \frac{1}{0{,}1\ L} = 7{,}6 \times 10^{-3}\ M$$

$Q = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (6{,}25 \times 10^{-3})\ (7{,}6 \times 10^{-3}) = 4{,}75 \times 10^{-5}$

$Q\ (4{,}75 \times 10^{-5}) > K_{sp}\ (9{,}1 \times 10^{-6})$ → Terjadi pengendapan $CaSO_{4(p)}$.

b. Untuk mengetahui pengendapan sempurna atau tidak, harus dihitung berapa persen sisa dari ion kalsium dalam larutan. Bagan untuk reaksi pengendapan dapat disusun seperti di bawah ini. Pada bagan ini molaritas Ca^{2+} dalam kesetimbangan dengan $CaSO_{4(p)}$ sama dengan x, dan yang harus dicari adalah x.

reaksi	:	$CaSO_{4(p)}$	⇄	$Ca^{2+}{}_{(aq)}$	+	$SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
konsentrasi mula-mula dari a	:			0,00625 M		0,0076 M
perubahan	:			– (0,00625 – x)		– (0,00625 – x)
setimbang	:			x		0,0076 – (0,00625 – x) = 0,0076 – 0,00625 + x = 0,00135 + x

Dari bagan di atas dapat dilihat bahwa kalau $[Ca^{2+}]$ berkurang dari 0,00625 M menjadi x, maka pengendapan $CaSO_{4(p)}$ mengkonsumsi konsentrasi Ca^{2+} yang sama dengan (0,00625 – x). Satu SO_4^{2-} dipindahkan dari larutan untuk setiap ion Ca^{2+}, maka dengan stoikiometri dapat dihitung pengurangan $[SO_4^{2-}]$ yang juga harus 0,00625 – x. Maka $[SO_4^{2-}]$ yang **tertinggal** dalam larutan pada saat setimbang adalah

0,0076 – (0,00625 – x) = 0,00135 + x

Sekarang substitusi konsentrasi kesetimbangan kedalam K_{sp} dan cari x.

$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (x)\ (0{,}00135 + x) = 9{,}1 \times 10^{-6}$

Hasilnya adalah persamaan kuadrat: $x^2 + 0{,}00135\ x - 9{,}1 \times 10^{-6} = 0$

$$x = \frac{-\ 0{,}00135\ \pm\ \sqrt{(0{,}00135)^2\ -\ (4)\ (1)\ (-\ 9{,}1 \times 10^{-6})}}{2\ (1)}$$

$$= \frac{-\ 0{,}00135\ \pm\ \sqrt{(1{,}35 \times 10^{-3})^2\ +\ (36{,}4 \times 10^{-6})}}{2}$$

$$= \frac{-\ 0{,}00135\ \pm\ \sqrt{(1{,}82 \times 10^{-6})\ +\ (36{,}4 \times 10^{-6})}}{2}$$

$$= \frac{-\ 0{,}00135\ \pm\ \sqrt{(38{,}22 \times 10^{-6})}}{2}$$

$$= \frac{-\ 0{,}00135\ \pm\ 6{,}2 \times 10^{-3}}{2}$$

$$= \frac{(-\ 1{,}35 \times 10^{-3}) +\ (6{,}2 \times 10^{-3})}{2}$$

$$= \frac{4{,}8 \times 10^{-3}}{2} = 2{,}4 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

Persen ion kalsium yang tertinggal dalam larutan adalah jumlah ion kalsium yang masih ada dalam larutan dibandingkan terhadap jumlah ion kalsium mula-mula, yang dapat dinyatakan sebagai

$$\% \ Ca^{2+} \text{ tersisa} = \frac{2{,}4 \ x \ 10^{-3} \ M \ Ca^{2+}}{6{,}25 \ x \ 10^{-3} \ M \ Ca^{2+}} x \ 100 = 38\%$$

Pengendapan Ca^{2+} tidak sempurna.

Latihan 14-7

40 mL $BaCl_{2(aq)}$ 0,015 M ditambahkan pada 30 mL $K_2SO_{4(aq)}$ 0,0072 M.

$$BaSO_{4(p)} \rightleftarrows Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{\ 2-}{}_{(aq)} \qquad K_{sp} = 1{,}1 \ x \ 10^{-10}$$

a. Apakah akan terjadi pengendapan $BaSO_{4(p)}$?

b. Kalau terjadi pengendapan $BaSO_{4(p)}$, apakah pengendapannya sempurna?

14-5 Reaksi Pengendapan dan Analisis Kuantitatif

Pada Bab 3 telah dipelajari bagaimana pengendapan zat padat dapat digunakan untuk menentukan komposisi yang tepat dari suatu contoh materi. Apa yang harus dilakukan untuk melakukan analisis pengendapan yang baik? Salah satu kunci faktornya telah dijelaskan pada Contoh 14-7, yaitu **kesempurnaan pengendapan**. Prinsip kesetimbangan larutan lainnya digunakan ketika memurnikan endapan melalui pencucian. Seringkali pencucian dilakukan bukan dengan air murni, akan tetapi dengan larutan air yang mengandung ion senama, untuk mengurangi kelarutan dari endapan. Gambar 14-2 merupakan penerapan ide-ide tersebut kedalam penetapan kalsium dengan gravimetri (penetapan melalui penimbangan).

$Ca^{2+}_{(aq)}$ [dari contoh yang dianalisis]

↓ ditambahkan $(NH_4)_2C_2O_{4\ (aq)}$ berlebih

$CaC_2O_4.H_2O_{\ (p)}$ [tidak murni]

↓ dicuci dengan $(NH_4)_2C_2O_{4\ (aq)}$ encer, disaring, dikeringkan

$CaC_2O_4.H_2O_{\ (p)}$ [murni]

↓ dipanaskan sampai 500ºC

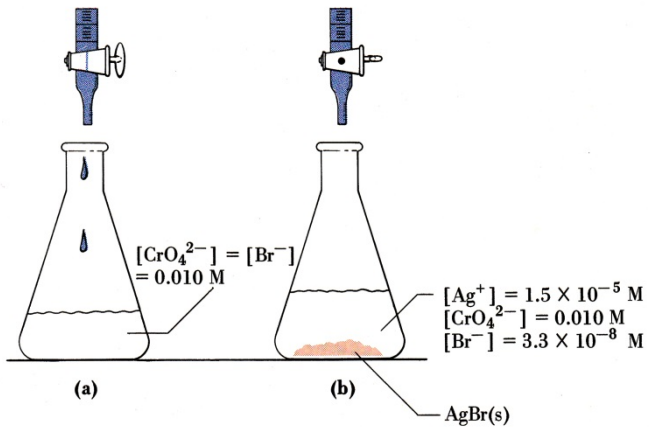
$CaCO_{3\ (p)}$ [murni]

Gambar 14-2
Bagan Analisis Gravimetri untuk Kalsium.

Sejumlah contoh dilarutkan (biasanya dalam $HCl_{(aq)}$) untuk mendapatkan $Ca^{2+}_{(aq)}$. Larutan dicampur dengan $(NH_4)_2C_2O_{4(aq)}$ berlebih dan hidratnya, $CaC_2O_4.H_2O$, akan mengendap. Endapan dimurnikan dengan dicuci dengan $(NH_4)_2C_2O_{4(aq)}$. Ketika dipanaskan dengan kuat, $CaC_2O_4.H_2O_{(p)}$ diubah menjadi $CaCO_{3(p)}$, kemudian kalsium ditimbang dari endapan ini.

Pada proses pencucian, perlu digunakan larutan yang menyediakan ion senama untuk mengurangi kelarutan $CaC_2O_4.H_2O_{(p)}$, akan tetapi ion senama tersebut yang tidak meninggalkan sisa, karena akan mengotori $CaCO_{3(p)}$. Melalui pemanasan, $(NH_4)_2C_2O_4$ mengalami penguraian menjadi produk gas, NH_3, H_2O, CO, dan CO_2.

Pengendapan Bertahap. Pada metoda pengendapan bertingkat, dua atau lebih ion, dimana masing-masing ion dapat diendapkan dengan reagen yang sama, akan **dipisahkan** dengan menggunakan reagen tersebut: **satu ion diendapkan sementara ion lainnya tetap berada dalam larutan**. Kondisi utama supaya pengendapan bertingkat berhasil dengan baik adalah adanya **perbedaan kelarutan yang berarti** dari senyawa yang dipisahkan. Biasanya hal ini berarti juga ada perbedaan yang berarti dari harga K_{sp} nya. Contoh berikut ini menggambarkan pemisahan $CrO_4^{2-}{}_{(aq)}$ dan $Br^-{}_{(aq)}$ dengan memakai $Ag^+{}_{(aq)}$.



Gambar 14-3
Pengendapan Bertahap.

(a) $AgNO_{3(aq)}$ 0,1 M ditambahkan secara perlahan-lahan ke dalam larutan Br^- 0,01 M dan CrO_4^{2-} 0,01 M.
(b) Pada titik ini, Ag_2CrO_4 yang berwarna merah-coklat mulai mengendap. Semua Br^- telah mengendap sebagai $AgBr_{(p)}$ berwarna kuning pucat, meninggalkan $[Br^-]$ = 3,3 x 10^{-8} M dalam larutan. Br^- dan CrO_4^{2-} telah dipisahkan.

Contoh 14-8

Kedalam larutan yang mengandung $[CrO_4^{2-}]$ = 0,01 M dan $[Br^-]$ = 0,01 M ditambahkan $AgNO_{3(aq)}$ 0,1 M secara perlahan-lahan.

$$Ag_2CrO_{4(p)} \rightleftarrows 2\,Ag^+_{(aq)} + CrO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad K_{sp} = 2{,}4 \times 10^{-12}$$

$$AgBr_{(p)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Br^-{}_{(aq)} \qquad K_{sp} = 5 \times 10^{-13}$$

a. Tunjukkan bahwa $AgBr_{(p)}$ akan mengendap terlebih dahulu sebelum $Ag_2CrO_{4(p)}$.

b. Pada titik dimana $Ag_2CrO_{4(p)}$ mulai mengendap, berapa $[Br^-]$ yang tertinggal dalam larutan?

c. Apakah pemisahan $Br^-{}_{(aq)}$ dan $CrO_4^{2-}{}_{(aq)}$ dengan pengendapan bertingkat mungkin dilakukan?

a. Pengendapan terjadi apabila $Q > K_{sp}$, oleh karena itu senyawa yang harga Q nya melebihi K_{sp} pertama kali merupakan senyawa yang mengendap terlebih dahulu. Ketika tetesan $AgNO_{3(aq)}$ masuk ke larutan, $[Ag^+]$ terbentuk dari harga nol sampai titik dimana salah satu hasil kali ion Q melebihi K_{sp}. Dan pengendapan dimulai. Harga $[Ag^+]$ yang diperlukan untuk pengendapan adalah

AgBr : $Q = K_{sp} \rightarrow [Ag^+][Br^-] = [Ag^+](0{,}01) = 5 \times 10^{-13}$

$$[Ag^+] = \frac{(5 \times 10^{-13})}{(0{,}01)} = 5 \times 10^{-11}\ M$$

Ag_2CrO_4 : $Q = K_{sp} \rightarrow [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = [Ag^+]^2\,(0{,}01) = 2{,}4 \times 10^{-12}$

$$[Ag^+]^2 = \frac{(2{,}4 \times 10^{-12})}{(0{,}01)} = 2{,}4 \times 10^{-10}\ M$$

$$[Ag^+] = \sqrt{2{,}4 \times 10^{-10}} = 1{,}5 \times 10^{-5}$$

Karena $[Ag^+]$ yang diperlukan untuk memulai pengendapan dari $AgBr_{(p)}$ jauh lebih kecil dibandingkan dengan $[Ag^+]$ yang diperlukan untuk memulai pengendapan dari $Ag_2CrO_{4(p)}$, maka $AgBr_{(p)}$ akan mengendap terlebih dahulu. Selama $AgBr_{(p)}$ dalam proses pembentukan, konsentrasi ion bebas perak tidak dapat mencapai harga yang diperlukan untuk pengendapan $Ag_2CrO_{4(p)}$.

b. Dengan semakin banyaknya $AgBr_{(p)}$ yang mengendap, $[Br^-]$ berangsur-angsur berkurang, dan hal ini membuat $[Ag^+]$ bertambah. Ketika $[Ag^+]$ mencapai harga $1{,}5 \times 10^{-5}$ M,

pengendapan $Ag_2CrO_{4(p)}$ dimulai. Pertanyaan yang harus dijawab adalah, berapa $[Br^-]$ pada titik dimana $[Ag^+] = 1{,}5 \times 10^{-5}$ M. Untuk itu gunakan K_{sp} AgBr untuk mencari $[Br^-]$.

$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = (1{,}5 \times 10^{-5})[Br^-] = 5 \times 10^{-13}$

$$[Br^-] = \frac{(5 \times 10^{-13})}{(1{,}5 \times 10^{-5})} = 3{,}3 \times 10^{-8} \text{ M}$$

c. Sebelum $Ag_2CrO_{4(p)}$ mulai mengendap, $[Br^-]$ akan berkurang dari 1×10^{-2} menjadi $3{,}3 \times 10^{-8}$ M. Semua Br^- telah mengendap dari larutan sebagai $AgBr_{(p)}$ sedangkan CrO_4^{2-} tinggal dalam larutan. Oleh karena itu pengendapan bertahap mungkin dilakukan untuk memisahkan campuran Br^- dan CrO_4^{2-}.

Latihan 14-8

$KI_{(aq)}$ ditambahkan secara perlahan-lahan kedalam larutan yang mengandung Pb^{2+} 0,1 M dan Ag^+ 0,1 M.

$PbI_{2(p)}$	$\rightleftarrows$	$Pb^{2+}_{(aq)}$	+	$2\ I^-_{(aq)}$	$K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-9}$
$AgI_{(p)}$	$\rightleftarrows$	$Ag^+_{(aq)}$	+	$I^-_{(aq)}$	$K_{sp} = 8{,}5 \times 10^{-17}$

a. Mana yang akan mengendap terlebih dahulu $PbI_{2(p)}$ atau $AgI_{(p)}$?
b. Berapa $[I^-]$ yang diperlukan supaya kation kedua mulai mengendap?
c. Berapa konsentrasi kation yang pertama mengendap yang tersisa dalam larutan pada titik dimana kation kedua mulai mengendap?
d. Apakah pemisahan $Pb^{2+}_{(aq)}$ dan $Ag^+_{(aq)}$ dengan pengendapan bertahap dapat dilakukan dengan efektif?

14-6 pH dan Kelarutan

Kalau $Mg(OH)_{2(p)}$ dimasukkan dalam air, yang disebut sebagai '*milk of magnesia*', dikenal sebagai *antacid* (asam semut). Reaksi *antacid* melibatkan ion OH^-, yang berasal dari kesetimbangan kelarutan, bereaksi dengan H_3O^+ (asam lambung yang berlebih) membentuk H_2O.

$$Mg(OH)_{2(p)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^{-}_{(aq)} \quad K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$$
$$OH^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O$$

Le Châtelier mengatakan bahwa reaksi $Mg(OH)_{2(p)}$ bergerak ke arah kanan, dimana $Mg(OH)_2$ terlarut menggantikan ion OH^- yang diambil oleh reaksi netralisasi menjadi H_2O. Pada larutan asam, kedua reaksi di atas sempurna, $Mg(OH)_2$ sangat larut. Reaksi totalnya adalah,

$$Mg(OH)_{2(p)} + H_3O^{+}_{(aq)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 4\ H_2O$$

Sebagai ringkasan, garam yang sedikit larut yang memiliki anion basa [seperti $Mg(OH)_2$, $ZnCO_3$, MgF_2, $Ca_2C_2O_4$] menjadi lebih larut dalam larutan asam.

Persamaan Ionik Total. Meskipun sampai pada bagian ini sudah ditekankan pada penyelesaian masalah secara kuantitatif, perlu diperhatikan semua informasi tentang kesetimbangan larutan yang dapat dikemas kedalam persamaan kimia, terutama kalau dituliskan sebagai persamaan ionik total. Persamaan $Mg(OH)_{2(p)}$ ditambah $H_3O^{+}_{(aq)}$ adalah persamaan ionik total yang menunjukkan bahwa $Mg(OH)_{2(p)}$ larut dalam larutan asam. Contoh 14-9 menggambarkan kasus keterlibatan **tiga** jenis kesetimbangan larutan yang berbeda, kesetimbangan larutan, kesetimbangan asam-basa, dan pembentukan gas. Untuk menuliskan persamaan ionik total seperti pada Contoh 14-9,

- gunakan rumus **ionik** (tunjukkan ion yang terpisah) untuk elektrolit **kuat** dalam larutan air (asam kuat, basa kuat, dan garam).
- gunakan rumus **molekul** untuk **non elektrolit** (misal, H_2O), **elektrolit lemah** (misal, $HC_2H_3O_2$), **gas** (misal, CO_2), dan **padatan yang tidak larut** (misal, $CaCO_3$).
- kalau kesetimbangan bergeser jauh ke kanan, gunakan tanda panah **tunggal** untuk menunjukkan bahwa **'reaksi berjalan sempurna'**.
- kalau jumlah yang berarti dari reaktan dan produk kelihatannya akan ada dalam kesetimbangan, gunakan tanda panah **rangkap dua**.

Contoh 14-9

Tuliskan persamaan ionik total yang menggambarkan pelarutan kalsium karbonat, $CaCO_{3(p)}$, dalam asam asetat, $HC_2H_3O_{2(aq)}$.

Ion karbonat dihasilkan oleh reaksi

$$CaCO_{3(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$$

Ion hidronium dihasilkan oleh ionisasi asam asetat

$$HC_2H_3O_{2(aq)} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + C_2H_3O_2^-{}_{(aq)}$$

Ion karbonat, CO_3^{2-}, adalah basa yang lebih kuat dibandingkan dengan ion asetat, $C_2H_3O_2^-$, dan menerima proton dari H_3O^+.

$$CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow HCO_3^-{}_{(aq)} + H_2O$$

Reaksi $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ mendukung ionisasi $HC_2H_3O_2$ dan pelarutan $CaCO_3$. Reaksi selanjutnya terjadi antara HCO_3^- dan H_3O^+.

$$HCO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow H_2CO_{3(aq)} + H_2O$$

Akhirnya, H_2CO_3 terurai.

$$H_2CO_{3(aq)} \rightarrow H_2O + CO_2$$

Reaksi total yang terjadi kalau kalsium karbonat dilarutkan dalam asam asetat, didapat melalui gabungan persamaan reaksi sebagai berikut

$$CaCO_{3(p)} + HC_2H_3O_{2(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + C_2H_3O_2^-{}_{(aq)} + H_2O + CO_{2(g)}$$

Latihan 14-9

Lengkapi dan setimbangkan persamaan ini. Kalau tidak terjadi reaksi beri tanda.

$$Cu^{2+}_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)} \rightarrow \text{.....}$$

Contoh yang dapat membantu menjelaskan. Ada tiga jenis perhitungan utama dalam keadaan dimana kesetimbangan kelarutan dan kesetimbangan asam – basa keduanya terlibat. Contoh 14-10 sampai 14-11 menggunakan ketiga jenis perhitungan tersebut. Contoh 14-10 paling mudah dan Contoh 14-12 sedikit sulit. Pada Contoh 14-11, dimana pengendapan $Mg(OH)_2$ dihalangi, perhatikan bagaimana larutan yang mengandung NH_3 dan garam amonium merupakan larutan *buffer*. Jadi dapat dilihat bagaimana larutan *buffer* **mengontrol** reaksi pengendapan.

Contoh 14-10

Apakah $Mg(OH)_2$ akan mengendap dari larutan $MgCl_2$ 0,01 M kalau larutan juga dibuat dalam NH_3 0,1 M?

Setiap kali ada pertanyaan tentang apakah pengendapan akan terjadi, maka harus dibandingkan antara Q dengan K_{sp}. Kuncinya disini adalah pemahaman bahwa konsentrasi ion hidroksida ditetapkan oleh reaksi ionisasi amonia.

Tahap 1: Kesetimbangan ionisasi $NH_{3(aq)}$

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \qquad K_b = 1{,}74 \times 10^{-5}$$

Kalau $x = [NH_4^+] = [OH^-]$ dan $[NH_3] = (0{,}1 - x) \simeq 0{,}1$, maka

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x \cdot x}{0{,}1} = 1{,}74 \times 10^{-5}$$

$x^2 = (0{,}1) \times (1{,}74 \times 10^{-5}) = 1{,}74 \times 10^{-6}$

$x = [OH^-] = \sqrt{1{,}74 \times 10^{-6}} = 1{,}3 \times 10^{-3}$ M

Tahap 2: Apakah $Mg(OH)_2$ akan mengendap dari larutan dengan $[Mg^{2+}] = 0{,}01$ M dan $[OH^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}$ M?

Bandingkan Q dengan K_{sp}

$$Mg(OH)_{2(p)} \rightarrow Mg^{2+}{}_{(aq)} + 2\,OH^-{}_{(aq)} \qquad K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$$

$Q = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (0{,}01)\,(1{,}3 \times 10^{-3})^2 = 1{,}7 \times 10^{-8}$

$Q\ (1{,}7 \times 10^{-8}) > K_{sp}\ (1{,}8 \times 10^{-11}) \rightarrow$ Terjadi pengendapan

Contoh 14-11

Konsentrasi NH_4^+ harus dipertahankan pada berapa M untuk mencegah pengendapan $Mg(OH)_{2(p)}$ dari larutan $MgCl_2$ 0,01 M dan NH_3 0,1 M.

Harga maksimum dari Q sebelum terjadi pengendapan adalah sama dengan $K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$. Ketentuan ini dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi maksimum OH^- yang masih dapat ditolerir.

$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = (0{,}01)\,[OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-11}$

$$[OH^-]^2 = \frac{1{,}8 \times 10^{-11}}{0{,}01} = 1{,}8 \times 10^{-9}$$

$$[OH^-] = \sqrt{1{,}8 \times 10^{-9}} = 4{,}2 \times 10^{-5}$$

Kemudian, tetapkan $[NH_4^+]$ yang harus ada dalam NH_3 0,1 M supaya $[OH^-] = 4{,}2 \times 10^{-5}$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+]\ (4{,}2 \times 10^{-5})}{0{,}1} = 1{,}74 \times 10^{-5}$$

$$[NH_4^+] = \frac{(0{,}1)\ (1{,}74 \times 10^{-5})}{(4{,}2 \times 10^{-5})} = 0{,}041\ M$$

Latihan 14-10

Suatu larutan buffer dibuat dengan mencampurkan $HC_2H_3O_2$ 0,5 M dan $NaC_2H_3O_2$ 0,25 M. Apakah ion Ca^{2+} dapat dipertahankan tidak mengendap sebagai hidroksida pada konsentrasi 0,1 M atau lebih.

Contoh 14-12

Hitung kelarutan $CaF_{2(p)}$ dalam larutan *buffer* dengan pH = 3.

CaF_2 larut sepanjang K_{sp} dipenuhi. Pada saat yang sama kesetimbangan ionisasi HF juga harus dipenuhi. Pendekatan yang paling langsung pada keadaan dimana dua atu lebih kesetimbangan harus dipertimbangkan secara terus menerus adalah dengan menggabungkannya menjadi tetapan kesetimbangan tunggal yang dapat diselesaikan.

$$CaF_{2(p)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,F^-_{(aq)} \qquad K_{sp} = 5{,}3 \times 10^{-9}$$

$$2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,F^-_{(aq)} \rightleftarrows 2HF_{(aq)} + 2\,H_2O \qquad K = \frac{1}{(K_a)^2} = \frac{1}{(6{,}7 \times 10^{-4})^2}$$

$$CaF_{2(p)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2HF_{(aq)} + 2\,H_2O$$

$$K = \frac{K_{sp}}{(K_a)^2} = \frac{(5{,}3 \times 10^{-9})}{(6{,}7 \times 10^{-4})} = 1{,}2 \times 10^{-2}$$

Sekarang persamaan K di atas dapat dituliskan sebagai bagan seperti biasanya. Kalau kelarutan CaF_2 = x mol/L dan $[H_3O^+]$ tetap pada 1 x 10^{-3} (dari pH = 3), maka

reaksi	:	$CaF_{2(p)}$	+	$2\ H_3O^+_{(aq)}$	⇄	$Ca^{2+}_{(aq)}$	+	$2\ HF_{(aq)}$	+	$2\ H_2O$
konsentrasi mula-mula	:			1 x 10^{-3} M		–		–		
perubahan	:			–		+ x M		+ x M		
setimbang	:			1 x 10^{-3} M		x M		x M		

$$K = \frac{[Ca^{2+}][HF]^2}{[H_3O^+]^2} = \frac{x\ .\ (2x^2)}{(1\ x\ 10^{-3})^2} = 1{,}2\ x\ 10^{-2}$$

$$4\ x^3 = (1{,}2\ x\ 10^{-2})\ (1\ x\ 10^{-3})^2 = 1{,}2\ x\ 10^{-8}$$

$$x^3 = \frac{(1{,}2\ x\ 10^{-8})}{4} = 0{,}3\ x\ 10^{-8} \rightarrow x = \sqrt[3]{3\ x\ 10^{-9}} = 1{,}4\ x\ 10^{-3}$$

Kelarutan molar dari $CaF_{2(p)}$ dalam larutan *buffer* dengan pH = 3 adalah 1,4 x 10^{-3}.

Latihan 14-11

Kelarutan $Mg(OH)_2$ dalam larutan *buffer* tertentu adalah 0,95 g/L. Hitung pH larutan *buffer*.