
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 2004/2005

Mac 2005

KAA 504 – Kaedah Elektrokimia

Masa: 3 jam

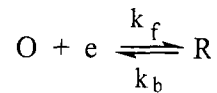
Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi TUJUH muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

Jawab LIMA soalan sahaja. Kertas ini mengandungi ENAM soalan.

Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Senarai simbol dilampirkan.

1. Pertimbangkan satu proses elektrod sederhana yang mana spesies O dan R terlibat dalam pemindahan satu elektron pada antaramuka. Proses ini tidak terlibat dalam sebarang langkah kimia yang lain.



- (a) Dengan menggunakan teori kompleks yang diaktifkan, terangkan dengan jelas bagaimana keupayaan gunaan mempengaruhi pemalar kadar bagi tindak balas pemindahan elektron. Lukiskan keluk tenaga bebas dan gunakan persamaan yang sesuai untuk keterangan anda.

(7 markah)

- (b) Terbitkan persamaan arus-keupayaan lampau.

$$i = i_0 \left[\frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{-\alpha f \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) f \eta} \right]$$

dimana i = arus anodik atau katodik

i_0 = arus pertukaran

C_O^* , C_R^* = kepekatan pukal bagi spesies O atau R.

$C_O(0,t)$, $C_R(0,t)$ = kepekatan spesies O atau R pada permukaan elektrod pada masa t ,

α = pekali pemindahan

η = keupayaan lampau, $E - E_{eq}$

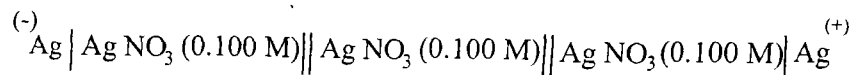
$f = F/RT$

(8 markah)

- (c) Lukiskan keluk pengutuban yang menunjukkan kesandaran ketumpatan arus relatif j_a/j_o , j_c/j_o dan j/j_o terhadap keupayaan lampau. Bagaimana perubahan pekali pemindahan mempengaruhi keluk pengutuban?

(5 markah)

2. (a) Pertimbangkan sel tiga petak:



Simbol || menandakan cakera kaca bersinter yang membahagikan petak dan mencegah pencampuran, tetapi bukan pergerakan ion. Isipadu larutan AgNO_3 di dalam setiap petak ialah 25.00 mL. Suatu bekalan kuasa luar disambungkan kepada sel sehingga 96.5 C telah melalui dan mengakibatkan Ag diendapkan pada katod serta Ag melarut daripada anod.

- (i) Berapakah gram Ag telah mengendap pada katod?
- (ii) Jika nombor transferens bagi Ag^+ ialah 1.00 (iaitu, $t_{\text{Ag}^+} = 1.00$, $t_{\text{NO}_3^-} = 0.00$), kiralah kepekatan Ag^+ dalam setiap petak selepas elektrolisis?
- (iii) Jika nombor transferens bagi Ag^+ ialah 0.00 (iaitu, $t_{\text{Ag}^+} = 0.00$, $t_{\text{NO}_3^-} = 1.00$), kiralah kepekatan Ag^+ dalam setiap petak selepas elektrolisis?
- (iv) Didalam eksperimen yang sebenar seperti ini, didapati secara eksperimen bahawa kepekatan Ag^+ di dalam petak anod telah ditambahkan ke 0.121 M. Kiralah t_{Ag^+} and $t_{\text{NO}_3^-}$.

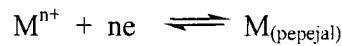
(12 markah)

- (b) Di dalam satu eksperimen terhadap elektrod $\text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}^+$ dalam H_2SO_4 cair, ketumpatan arus yang berikut telah diperhatikan pada 25 °C. Tentukan pekali pemindahan, α dan ketumpatan arus pertukaran, j_0 , untuk elektrod.

η/mV	50	100	150	200	250
$j/\text{mA cm}^{-2}$	2.66	8.91	29.9	100	355

(8 markah)

3. (a) Dapatkan voltammogram arus-tersampel bagi penurunan suatu ion logam yang mudah kepada suatu logam yang tersadur atas elektrod. Tindak balas elektrod ialah



Anggap tindak balas itu adalah berbalik dan keaktifan pepejal M adalah malar dan sama dengan 1. Bagaimanakah $E_{1/2}$ berubah dengan masing-masing I_d dan kepekatan M^{n+} ?

(10 markah)

- (b) Pengukuran berikut telah dibuat pada 25 °C terhadap voltammogram arus-tersampel berbalik bagi penurunan suatu ion kompleks logam kepada logam amalgam ($n=2$):

Kepekatan garam ligan, NaX (M)	$E_{1/2}$ (V vs SCE)
0.10	-0.448
0.50	-0.531
1.00	-0.566

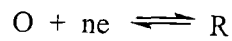
- (i) Kira jumlah ligan X^- yang bersekutu dengan ion logam M^{2+} dalam kompleks.
- (ii) Kira pemalar kestabilan kompleks jika $E_{1/2}$ bagi penurunan berbalik ion logam sederhana ialah +0.081 V vs SCE. Anggap nilai D bagi ion kompleks dan atom logam adalah sama, dan semua pekali keaktifan adalah unit.

(10 markah)

4. (a) Telah dicadangkan bahawa dengan mengukur $\frac{I_p}{\nu^{1/2}}$ bagi suatu kelok voltametri sapuan keupayaan linear Nernst dan dengan melakukan eksperimen tingkat keupayaan dalam larutan dan pada elektrod yang sama untuk mendapatkan isipadu menghadkan $I_t^{1/2}$, nilai n bagi suatu tindak balas elektrod boleh ditentukan tanpa perlu diketahui A, C_0^* , or D_0 . Tunjukkan bahawa ini adalah benar. Mengapakah kaedah ini tidak sesuai bagi tindak balas tak berbalik?

(10 markah)

- (b) Pengukuran berikut telah dilakukan terhadap suatu gelombang polarografi berbalik pada 25°C. Proses berkenaan bolehlah ditulis sebagai,



E(V vs SCE)	\bar{I} (μA)
-0.395	0.48
-0.406	0.97
-0.415	1.46
-0.422	1.94
-0.431	2.43
-0.445	2.92

Jika $\bar{I}_d = 3.24 \mu\text{A}$ kirakan,

- (i) Jumlah elektron yang terlibat dalam tindak balas elektrod, dan
- (ii) Keupayaan formal (vs NHE) bagi ganding yang terlibat dalam tindak balas elektrod, anggap $D_O = D_R$.

(10 markah)

5. Plotkan secara skematik keluk pengutuban bagi kakisan logam dwivalen M yang mempunyai parameter elektrokimia berikut:

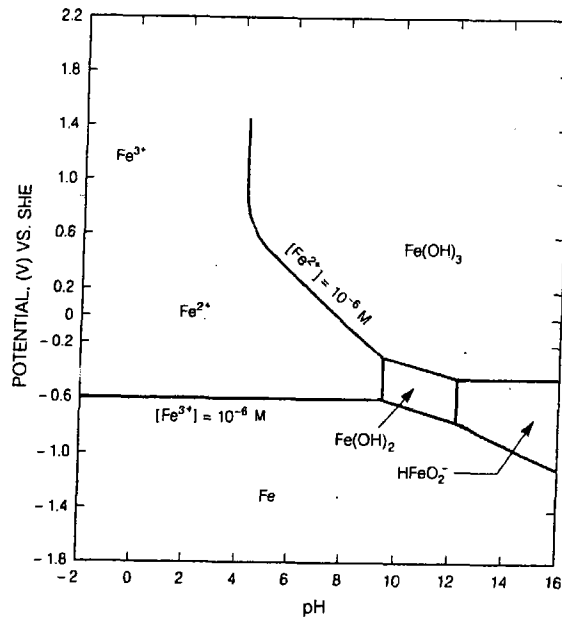
Keupayaan kakisan (E_{corr})	= -0.500 V terhadap SCE
Keupayaan kepasifan (E_{pass})	= -0.150 V terhadap SCE
Keupayaan keliangan (E_{pit})	= -0.950 V terhadap SCE
Keupayaan perlindungan (E_{pro})	= -0.410 V terhadap SCE
Ketumpatan arus kakisan (i_{corr})	= $2.50 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$

Andaikan nilai pemalar Tafel, β_a dan β_c , bagi keluk pengutuban tersebut ialah masing-masing $0.130 \text{ V dekad}^{-1}$ dan $0.145 \text{ V dekad}^{-1}$, hitunglah rintangan pengutuban (R_p) dan kadar kakisan (dalam mill per tahun) bagi logam M. Berat ekuivalen dan ketumpatan logam M ialah masing-masing 27.95 g eq^{-1} dan 7.60 g cm^{-3} .

(20 markah)

6. (a) Jelaskan maksud sebutan berikut yang berkaitan dengan diagram Pourbaix seperti yang ditunjukkan di bawah ini: keimunan; kakisan aktif dan kepasifan.

(4 markah)



- (b) Dengan menggunakan diagram Pourbaix dapatkan nilai keupayaan kakisan bagi besi di dalam air pada pH 6.
- (2 markah)
- (c) Hitunglah keupayaan kakisan besi pada pH 6 dengan menggunakan persamaan Nernst dan seterusnya jelaskan dengan ringkas peranan pH terhadap kakisan besi pada garis mendatar diagram Pourbaix.
- (5 markah)
- (d) Apakah kegunaan dan kebatasan diagram Pourbaix dalam situasi sebenar?
- (5 markah)
- (e) Berdasarkan diagram Pourbaix cadangkan dua kaedah yang mungkin bagi mengawal kakisan besi dalam air.

(4 markah)

SENARAI SIMBOL :

SIMBOL	MAKNA
i	arus anodik atau katodik
i_0	arus pertukaran
C_O^*, C_R^*	kepekatan pukal bagi spesies O atau R.
$C_O(0,t), C_R(0,t)$	kepekatan spesies O atau R pada permukaan elektrod pada masa t ,
α	pekali pemindahan
η	keupayaan lampau, $E - E_{eq}$
f	F/RT
j	Ketumpatan arus
j_0	Ketumpatan arus pertukaran
$E_{1/2}$	Keupayaan setengah
I_d	Arus bauran
n	Jumlah elektron terlibat dalam tindak balas redoks
D	Pekali bauran
I_p	Arus puncak
\bar{I}	Arus purata
\bar{I}_d	Arus bauran purata
v	Kadar imbasan
t	Masa
A	Luas permukaan geometri elektrod.
D_O	Pekali bauran spesies teroksida.
D_R	Pekali bauran spesies terturun
NHE	Elektrod hidrogen normal.