

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama
Sidang Akademik 2001/2002

September 2001

KAT 347 - Kaedah Elektroanalisis

[Masa : 3 jam]

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

Jawab sebarang **LIMA** soalan.

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

Maklumat penting ada diberikan dalam lampiran. Terdapat 3 lampiran kesemuanya.

1. (a) Berikan satu skema sel bagi setiap sel berikut. Terbitkan satu persamaan yang mengaitkan keupayaan sel kepada fungsi p setiap analit. Anggaplah elektrod penunjuk sebagai katod dan keupayaan simpangan cecair amat kecil dan setiap kepekatan yang diperlukan bernilai $1.00 \times 10^{-4} M$.

(i) Suatu sel dengan elektrod indikator merkuri bagi penentuan pCl .

(ii) Suatu sel dengan elektrod indikator argentum bagi penentuan pCO_3

(12 markah)

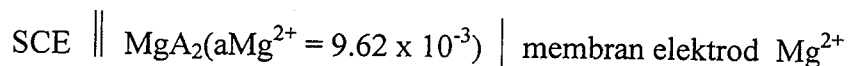
(b) Jelaskan sumber kepada beberapa keupayaan di bawah :

(i) Keupayaan simpangan cecair dalam sistem elektrod kaca/kalomel.

(ii) Keupayaan sempadan dalam elektrod membran kaca.

(8 markah)

2. (a) Sel berikut mempunyai keupayaan 0.367 V.



- (i) Apabila larutan anu Mg^{2+} digunakan, keupayaan sel ialah + 0.544 V. Apakah nilai pMg larutan anu ini ?
- (ii) Sekiranya ketidaktentuan dalam keupayaan simpangan cecair ialah ± 0.002 V, apakah julat aktiviti Mg^{2+} dimana nilai sebenar mungkin wujud?

(6 markah)

- (b) Buktikan bahawa penggunaan pengubah kekuatan ion atau ISA, membolehkan kita mengguna nilai kepekatan bukan lagi keaktifan dalam sesuatu analisis potensiometri.

(4 markah)

- (c) (i) Lakarkan dan labelkan kesemua komponen perlu bagi tujuan membentuk satu elektrod pemilih ion membran cecair yang melibatkan sebatian penukar ion.
- (ii) Perikan dengan ringkas bagaimana ion sesium boleh menjadi ion pengganggu kepada gerakbalas elektrod pemilih ion kalium yang menggunakan pembawa neutral valinomisin bagi komponen aktif.

(10 markah)

3. (a) Di dalam pentitratan 100 mL larutan klorida dengan satu larutan 2.00×10^{-3} M argentums nitrat, keupayaan larutan tindak balas disukat menggunakan sistem elektrod pemilih ion Ag^+ / rujukan. Keputusan berikut telah diperolehi :

Isipadu AgNO_3 (mL)	Keupayaan (mV)
2.50	262
3.00	273
3.50	282
4.00	288
4.50	294
5.00	297
5.50	300
6.00	304

Dengan menggunakan kaedah plot Gran, tentukan takat akhir pentitratan dan kepekatan larutan klorida.

(10 markah)

- (b) Data berikut diperolehi melalui penggunaan elektrod penunjuk kalsium dan elektrod rujukan kalomel.

$[\text{Ca}^{2+}]$	E_{sel}
1.104×10^{-1}	0.315
1.167×10^{-2}	0.288
9.985×10^{-4}	0.231
1.006×10^{-5}	0.200
anu	0.226

- Kira kepekatan larutan anu kalsium.
- Apakah elektrod ini bersifat Nernst?
- Apakah nilai kepekatan anu ini sekiranya kaedah bacaan terus persamaan Nernst digunakan ?
- Kenapakah kepekatan Ca^{2+} daripada bahagian (i) dan (iii) berbeza? Nilai manakah yang lebih hampir kepada nilai sebenar ?

(10 markah)

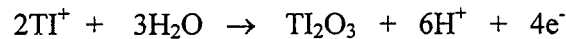
4. (a) Jelaskan melalui beberapa persamaan yang bersesuaian kenapa kaedah kulometri memerlukan luas elektrod yang besar dan perlu dikacau.

(3 markah)

- (b) Jelaskan kenapa reagen pembantu sentiasa diperlukan dalam sesuatu pentitratan kulometri.

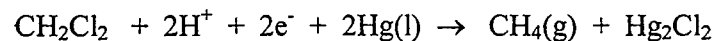
(4 markah)

- (c) Kira masa yang diperlukan bagi satu arus malar 1.20 A untuk mengendapkan 0.500 g TI sebagai Tl_2O_3 pada suatu anod sekiranya tindak balas yang terlibat ialah :



(5 markah)

- (d) Suatu sampel seberat 0.1309 g yang mengandungi hanya $CHCl_3$ dan CH_2Cl_2 dilarutkan di dalam metanol. Ia kemudiannya dielektrolisis dalam suatu sel menggunakan katod merkuri yang keupayaannya ditetapkan pada -1.80 V lawan SCE. Kedua-dua sebatian diturunkan kepada CH_4 berdasarkan persamaan di bawah :



Kira peratus $CHCl_3$ dan CH_2Cl_2 dalam sampel tersebut sekiranya 306.7C diperlukan untuk penurunan sepenuhnya.

(8 markah)

5. (a) Berdasarkan persamaan Cottrell di bawah, terbitkan persamaan Ilkovic yang menjadi asas analisis kuantitatif untuk polarografi.

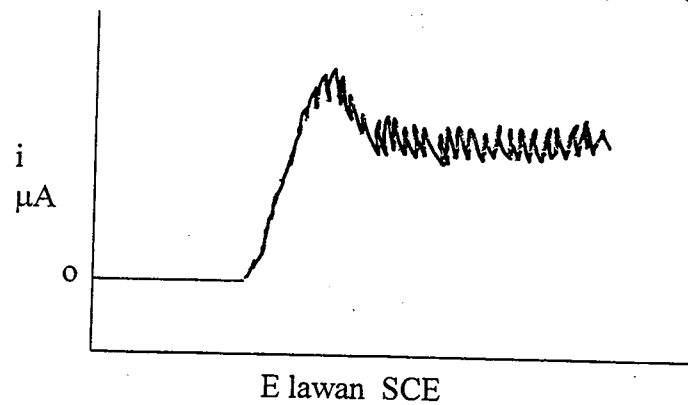
$$i_t = nFACD^{1/2}/(\pi t)^{1/2}$$

- n = bilangan elektron terlibat
 F = pemalar Faraday 96487C
 C = kepekatan analit, mmol L
 D = pekali pembauran, cm^2, s^{-1}
 t = masa, saat
 A = luas permukaan elektrod cm^2

(10 markah)

.../5-

- (b) Di bawah adalah suatu polarogram daripada kaedah polarografi arus terus.



- (i) Kenapakah terdapat ayunan arus di dalam polarogram di atas ?
- (ii) Jelaskan cara mengatasi masalah polarografi maksima di dalam polarogram tersebut.
- (iii) Kenapakah had pengesanan kaedah ini sentiasa tidak kurang daripada 10^{-5} M?

(10 markah)

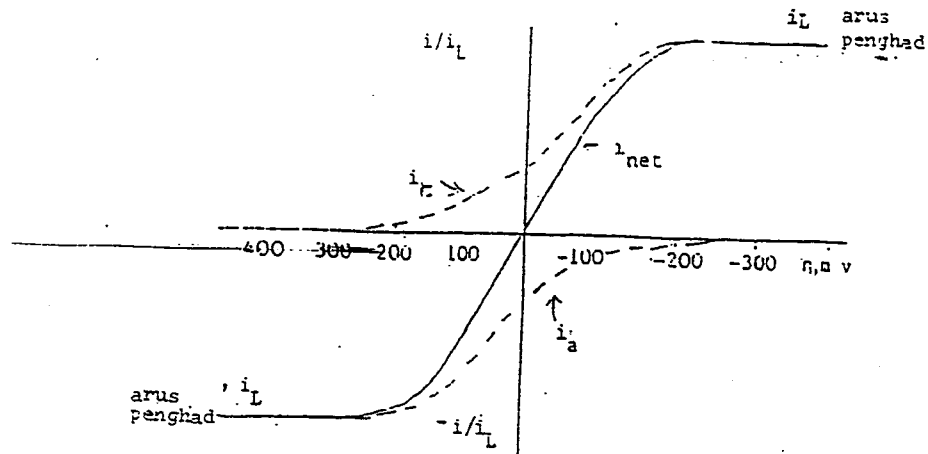
6. (a) Di bawah diberikan persamaan arus-keupayaan lampau.

$$i_{\text{net}} = i_o \left[\frac{C_o(O, t)}{C_o^*} e^{-\alpha n F \eta / RT} - \frac{C_R(O, t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} \right]$$

- (i) Berikan takrifan kepada sebutan i_o , α dan η di dalam persamaan di atas.

- 6 -

(ii) Persamaan di atas apabila diplotkan menghasilkan keluk di bawah :



Terangkan kenapa arus net mendatar dan nilainya sama dengan arus anodik atau katodik pada η yang melampau secara positif atau negatif.

(10 markah)

(b) Data berikut ialah proses penurunan $2.00 \times 10^{-3} \text{ M Pb}^{2+}$ di dalam larutan 0.100 M KNO_3 dan penambahan beberapa kepekatan ligan A^- :

Kepekatan $A^- \text{ M}$	E lawan SCE (V)
0.000	- 0.405
0.0200	- 0.473
0.0600	- 0.507
0.1007	- 0.516
0.300	- 0.547
0.000	- 0.558

Terbitkan formula untuk kompleks plumbum dan kira pemalar pembentukan, K_f , untuk pengkompleksan.

(10 markah)

.../7-

7. (a) Rumuskan dengan ringkas, melalui bantuan gambarajah yang sesuai, gelombang keupayaan yang digunakan dan juga gerak balas arus yang disukai bagi kedua-dua kaedah polarografi denyut normal dan denyut pembezaan.

(10 markah)

- (b) Nyatakan dengan ringkas kenapa voltametri perlucutan dianggap sebagai kaedah voltametri yang paling peka.

(3 markah)

- (c) Satu sampel efluen bergaram dibahagikan kepada dua alikuot 20 mL. Satu daripadanya terus dianalisis dengan kaedah voltametri perlucutan anod. Masa pengendapan selama 10 minit pada -0.8 V telah dipilih. Puncak perlucutan anod yang diperolehi dengan ketinggian 24.6 unit didapati berpunca daripada kadmium. Kepada 20 mL alikuot kedua, ditambah 0.1 mL larutan piawai 5×10^{-6} M ion kadmium. Ini menghasilkan puncak perlucutan anod bagi kadmium yang bernilai 39.8 unit di bawah keadaan yang serupa. Kira kepekatan ion kadmium di dalam efluen dalam nilai bahagian per billion.

(7 markah)

oooOooo

.../8-

LAMPIRANKeupayaan Piawai,

Kupel Elektrod	Keupayaan, V Vs S.C.E.
$A^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.7991
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.222
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.37
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.763
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(p) + 2Cl^-$	0.268

Persamaan-persamaan Elektrokimia

$$-J_o(x,t) = D \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x}$$

$$\left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right]_x = D \left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right]_t$$

$$i_s = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$i_s = nFAC_o (D/\pi t)^{1/2}$$

$$i_{net} = nFAK_{s,h} \left[C_{oe}^{-\alpha n f (E-E^0)/RT} - C_{Re}^{(1-\alpha) n f (E-E^0)/RT} \right]$$

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_m^{n+}$$

$$p a_m = \frac{K - E_{sel}}{0.0591/n} \text{ atau } \frac{E_{sel} - K}{0.0591/n}$$

$$Ca = \frac{C_s V_s}{(V_a + V_s) \text{antilog} \frac{[E_2 - E_1]}{\pm s} - V_a}$$

$$i_d = 607n CD^{1/2} m^{2/3} t_d^{1/6}$$

$$i_c = 0.00566 C_{dl} [E_{cm} - E] M^{2/3} t^{-1/3}$$

$$Cu = \frac{C_s V_s Id_1}{(V_u + V_s) Id_2 - V_u Id_1}$$

$$E_{1/2}(k) = E_{m^{n+}}^{\circ} M(\text{HG}) - \frac{0.059}{n} \log K_f + 0.059 \log \left[\frac{(\text{Hg})}{D_{\text{MXp}}} \right]^{1/2} - \frac{0.059}{n} p \log [x^-]$$

$$E_{1/2}(k) - E_{1/2}(b) = \frac{-0.059}{n} \log K_f - \frac{0.059}{n} p \log [x^-]$$

$$W = \frac{QM}{nF}$$

LAMPIRAN:

Jadual Berkala

Kumpulan																		
I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
		1.0 H 1																4.0 He 2
6.9 Li 3	9.0 Be 4	a = jisim atom relatif (<i>relative atomic mass</i>) X = simbol atom (<i>atomic symbol</i>) b = nombor atom (<i>atomic number</i>)										10.8 B 5	12.0 C 6	14.0 N 7	16.0 O 8	19.0 F 9	20.2 Ne 10	
23.0 Na 11	24.3 Mg 12											27.0 Al 13	28.1 Si 14	31.0 P 15	32.1 S 16	35.5 Cl 17	39.9 Ar 18	
39.1 K 19	40.1 Ca 20	45.0 Sc 21	47.9 Ti 22	50.9 V 23	52.0 Cr 24	54.9 Mn 25	55.8 Fe 26	58.9 Co 27	58.7 Ni 28	63.5 Cu 29	65.4 Zn 30	69.7 Ga 31	72.6 Ge 32	74.9 As 33	79.0 Se 34	79.9 Br 35	83.8 Kr 36	
85.5 Rb 37	87.6 Sr 38	88.9 Y 39	91.2 Zr 40	92.9 Nb 41	95.9 Mo 42	— Tc 43	101 Ru 44	103 Rh 45	106 Pd 46	108 Ag 47	112 Cd 48	115 In 49	119 Sn 50	122 Sb 51	128 Te 52	127 I 53	131 Xe 54	
133 Cs 55	137 Ba 56	La to Lu	178 Hf 72	181 Ta 73	184 W 74	186 Rc 75	190 Os 76	192 Ir 77	195 Pt 78	197 Au 79	201 Hg 80	204 Tl 81	207 Pb 82	209 Bi 83	— Po 84	— At 85	— Rn 86	
— Fr 87	— Ra 88	Ac to Lw																

139 La 57	140 Ce 58	141 Pr 59	144 Nd 60	— Pm 61	150 Sm 62	152 Eu 63	157 Gd 64	159 Tb 65	163 Dy 66	165 Ho 67	167 Er 68	169 Tm 69	173 Yb 70	175 Lu 71
— Ac 89	— Th 90	— Pa 91	— U 92	— Np 93	— Pu 94	— Am 95	— Cm 96	— Bk 97	— Cf 98	— Es 99	— Fm 100	— Mv 101	— No 102	— Lw 103

Hasil Darab Keterlarutan

Substance	Formula	K_p	pK_p
Iron(III) hydroxide	$Fe(OH)_3$	2×10^{-39}	38.8
Iron(III) phosphate	$FePO_4$	4×10^{-27}	26.4
Lanthanum carbonate	$La_2(CO_3)_3$	4×10^{-26}	33.4
Lanthanum fluoride	LaF_3	1×10^{-29}	29.0
Lanthanum hydroxide	$La(OH)_3$	2×10^{-21}	20.7
Lanthanum oxalate	$La_2(C_2O_4)_3$	1×10^{-23}	25.0
Lead(II) bromate	$Pb(BrO_3)_2$	7.9×10^{-9}	5.10
Lead(II) bromide	$PbBr_2$	2.1×10^{-4}	5.68
Lead(II) carbonate	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}	13.13
Lead(II) chloride	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}	4.78
Lead(II) hydroxide	$Pb(OH)_2 (PbO)$	8×10^{-16}	15.1
Lead(II) iodide	PbI_2	7.9×10^{-8}	8.10
Lead(II) sulfate	$PbSO_4$	1.6×10^{-7}	7.79
Lead(II) sulfide	PbS	3×10^{-28}	27.5
Magnesium ammonium phosphate	$MgNH_4PO_4$	3×10^{-13}	12.5
Magnesium carbonate	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}	7.46
Magnesium fluoride	MgF_2	6.6×10^{-9}	8.18
Magnesium hydroxide	$Mg(OH)_2$	7.1×10^{-12}	11.15
Mercury(I) bromide	Hg_2Br_2	5.6×10^{-23}	22.25
Mercury(I) carbonate	Hg_2CO_3	8.9×10^{-17}	16.05
Mercury(I) chloride	Hg_2Cl_2	1.2×10^{-18}	17.91
Mercury(I) chromate	Hg_2CrO_4	2.0×10^{-9}	8.70
Mercury(I) cyanide	$Hg_2(CN)_2$	5×10^{-40}	39.3
Mercury(I) iodate	$Hg_2(IO_3)_2$	1.3×10^{-18}	17.89
Mercury(I) iodide	Hg_2I_2	1.1×10^{-28}	27.95
Mercury(I) sulfate	Hg_2SO_4	7.4×10^{-7}	6.13
Mercury(I) thiocyanate	$Hg(SCN)_2$	3.0×10^{-20}	19.52
Mercury(II) bromide	$HgBr_2$	1.3×10^{-19}	18.89
Mercury(II) sulfide	HgS	2×10^{-53}	52.7
Mercury(II) thiocyanate	$Hg(SCN)_2$	2.8×10^{-20}	19.56
Nickel sulfide	NiS	4×10^{-20}	19.4
Silver bromate	$AgBrO_3$	5.5×10^{-5}	4.26
Silver bromide	$AgBr$	5.0×10^{-13}	12.30
Silver carbonate	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	11.09
Silver chloride	$AgCl$	1.8×10^{-10}	9.74
Silver chromate	Ag_2CrO_4	1.2×10^{-12}	11.92
Silver cyanide	$AgCN$	2.2×10^{-16}	15.66
Silver hydroxide	$AgOH (Ag_2O)$	3.8×10^{-16}	15.42
Silver iodate	$AgIO_3$	3.1×10^{-8}	7.51
Silver iodide	AgI	8.3×10^{-17}	16.08
Silver phosphate	Ag_3PO_4	2.8×10^{-18}	17.55
Silver sulfate	Ag_2SO_4	1.5×10^{-5}	4.83
Silver sulfide	Ag_2S	8×10^{-51}	50.1
Silver thiocyanate	$AgSCN$	1.1×10^{-12}	11.97
Strontium carbonate	$SrCO_3$	9.3×10^{-10}	9.03
Strontium iodate	$Sr(IO_3)_2$	3.3×10^{-7}	6.48
Strontium oxalate	SrC_2O_4	4×10^{-7}	6.4

1961