

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA
Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 1991/92
Mac/April 1992
KAA 431 Elektroanalisis
[Masa : 3 jam]

Jawab sebarang LIMA soalan sahaja.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

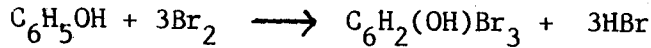
Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (7 muka surat).

1. (a) Suatu sel galvanik dibina daripada dua elektrod redoks. Satu elektrod mengandungi kupel Ti(IV) dan Ti(III) dan yang satu lagi Ce(IV) dan Ce(III). Jika keaktifan semua ion ialah 1.0 dan $E^{\circ}(\text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}) = -0.04 \text{ V}$ dan $E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}) = +1.61 \text{ V}$,
- Nyatakan elektrod mana elektrod positif.
 - Tuliskan format persamaan linear sel.
 - Tuliskan tindak balas elektrod dan tindak balas sel.
 - Kirakan perubahan tenaga bebas Gibbs untuk tindak balas spontan sel.
- (6 markah)
- (b) Dengan ringkas nyatakan perbezaan di antara:
- Sel elektrokimia dan sel elektrolisis.
 - Voltametri berkitar dan voltametri sapuan linear.
 - Elektrod hidrogen dan elektrod kaca.
 - Potensiometri dan amperometri.
 - Voltametri klasik dan polarografi klasik.
- (10 markah)
- (c) Lukiskan keluk I/E yang dijangka untuk tindak balas berbalik, tak berbalik dan kuasiberbalik. Jelaskan keadaan keluk-keluk tersebut.

(4 markah)

.../2-

2. (a) Suatu sampel air sungai tercemar ditentukan kandungan fenolnya. Sejumlah 20 mL sampel air sungai dijadikan agak asid dan seterusnya ditambahkan KBr berlebihan. Larutan yang dihasilkan memerlukan arus mantap 8.6 μA selama 187 saat untuk menghasilkan Br_2 bagi bertindakbalas dengan fenol,



Apakah kepekatan fenol (dalam ppm) dalam sampel jika dianggap ketumpatan air sungai ialah 1.00 g cm^{-3} ?

($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, JMR (fenol) = 94.1).

(4 markah)

- (b) Dalam kaedah voltametri, arus yang dicerap ialah arus menghad pembauran (I_d). Selain daripada I_d terdapat juga beberapa arus menghad lain daripada proses-proses elektrod, yang perlu diminimumkan. Terangkan arus-arus menghad ini.

(10 markah)

- (c) Frant & Ross, Anal Chem 40, 1054 (1968) menyarankan penggunaan TISAB dengan elektrod pemilih ion lantanum trifluorida. Komponen TISAB (dalam kepekatan mol dm^{-3}) ialah NaCl 1.0, HOAc 0.25, NaOAc 0.75, dan Na sitrat 0.001. Nyatakan apakah TISAB dan fungsi komponennya dalam penentuan ion fluorida.

(6 markah)

3. (a) (i) Cadangkan satu bahan elektroaktif yang digunakan untuk pembinaan elektrod pemilih ion Ca^{2+} .
- (ii) Seorang mahasiswa telah memperoleh satu keluk tentukuran elektrod pemilih ion Ca^{2+} berdasarkan data di bawah:

(2 markah)

| $[\text{Ca}^{2+}]/\text{mol dm}^{-3}$ | E/mV |
|---------------------------------------|------|
| 1.00×10^{-4} | -2 |
| 5.00×10^{-4} | +16 |
| 1.00×10^{-3} | +25 |
| 5.00×10^{-3} | +43 |
| 1.00×10^{-2} | +51 |
| S | +33 |

Tentukan kepekatan Ca^{2+} dalam sampel S yang telah diukur pada ujikaji yang sama.

(3 markah)

- (b) (i) Dengan ringkas nyatakan mengapa voltametri pelucutan "dikatakan" kaedah voltametri yang paling peka di antara kaedah-kaedah voltametri yang ada.

(2 markah)

- (ii) Dalam suatu larutan elektrolit, Fe(III) menghasilkan dua gelombang katod polarografi arus terus. Di atas dataran mana keupayaan pengendapan dipilin untuk penentuan Fe(III) dalam voltametri pelucutan anod? Bolehkah penspesiesan Fe(II) dan Fe(III) dilakukan menggunakan pelucutan anod? Jika tidak cadangkan teknik voltametri lain yang sesuai untuk tujuan ini.

(5 markah)

- (c) (i) Apakah dua peranan suatu elektrolit penyokong?

(2 markah)

- (ii) Kira magnitud relatif arus penghijrahan terhadap arus pembauran untuk Zn^{2+} dalam larutan akueus pada $25^{\circ}C$ yang mengandungi $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} Zn(NO_3)_2$ dan $0.1 \text{ mol dm}^{-3} KCl$. Diberikan kegerakan ion, u , dalam $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ dalam air, pada 298 K untuk,

$$K^+ = 7.62 \times 10^8$$

$$Zn^{2+} = 5.50 \times 10^8$$

$$NO_3^- = 7.41 \times 10^8$$

$$Cl^- = 7.92 \times 10^8$$

Sila komen jawapan anda.

(4 markah)

- (iii) Apakah keistimewaan transistor kesan medan pilih ion (ISFET) dibandingkan dengan elektrod pilih ion (ISE)?

(2 markah)

.../4-

4. (a) (i) Dalam suatu pentitratan potensiometri, 100 mL larutan Cl^- dititratkan dengan $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ larutan AgNO_3 dan keupayaan disukat menggunakan elektrod gabungan, elektrod pemilih ion Ag^+ - rujukan (SCE).

| <u>Isipadu AgNO_3/mL</u> | <u>E/mV</u> |
|---|-------------|
| 2.50 | 262 |
| 3.00 | 273 |
| 3.50 | 282 |
| 4.00 | 288 |
| 4.50 | 294 |
| 5.00 | 297 |
| 5.50 | 300 |
| 6.00 | 304 |

Tentukan kepekatan Cl^- bila kecerunan $S = 59.1 \text{ mV}$ per dekad.

(4 markah)

- (ii) Dengan ringkas nyatakan ion yang boleh dikesan menurut valensi oleh elektrod pemilih ion (ISE) yang dibina daripada membran kaca, hablur homogen dan cecair penukar ion.

(3 markah)

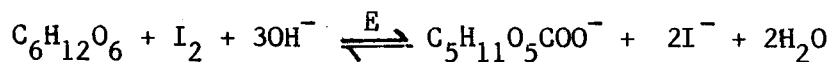
- (b) (i) Lakarkan dan labelkan suatu litar untuk sel tiga elektrod terkawal potensiostat. Nyatakan bagaimana kawalan potensiostat ini diperolehi dan dikawal.

(4 markah)

- (ii) Apakah kepentingan sistem sel tiga elektrod? Apakah yang akan terjadi jika suatu larutan bukan akueus digunakan?

(3 markah)

- (c) Persamaan tindak balas suatu pemangkinan berenzim glukosa ialah,



yang mana E ialah glukosa oksidasa. Nyatakan,

- (i) elektrod pemilih ion yang digunakan untuk penentuan glukosa di atas.
- (ii) mengapa tindak balas perlu dalam keadaan bes?
- (iii) apakah kesan penyukatan glukosa jika ada surih Ag^+ atau Hg^{2+} dalam sampel?
- (iv) hasil pengoksidaan glukosa dalam tindak balas di atas.

(6 markah)

5. (a) Jelaskan sebutan-sebutan berikut:

- (i) Keupayaan simpangan cecair.
- (ii) Lapisan ganda dua.
- (iii) Voltan lampau.
- (iv) Had pengesanan elektrod pemilih kation.
- (v) Pekali pemindahan cas.

(10 markah)

(b) Dengan ringkas nyatakan mengapa keupayaan proses terhadap permukaan yang disebabkan oleh pembentukan filem tak terlarutkan Co(OH)_2 lebih positif daripada keupayaan proses berbalik kupel Co(III)/Co(II) sementara keupayaan penurunan $\text{Co(NH}_3)_6^+/\text{Co(Hg)}$ lebih negatif daripada proses berbalik Co(II)/Co(Hg) .

(2 markah)

(c) Suatu ion logam telah diturunkan secara polarografi dalam larutan akueus. Arus pada dataran pembauran (keupayaan - 0.60 V) ialah $10 \mu\text{A}$. Arus-arus lain yang disukat pada berbagai keupayaan ialah ,

| <u>E/V</u> | <u>$I_d/\mu\text{A}$</u> |
|------------|-------------------------------------|
| -0.464 | 1.0 |
| -0.485 | 2.0 |
| -0.509 | 4.0 |
| -0.531 | 6.0 |
| -0.555 | 8.0 |
| -0.576 | 9.0 |

Tentukan nilai keupayaan setengah gelombang dan bilangan elektron yang terlibat dalam penurunan di atas.

(3 markah)

(d) Satu daripada anggapan persamaan Ilkovic ialah ketiadaan pengurangan spesies terturunkan dalam larutan pukal. Komen kesahihan anggapan ini dalam analisis polarografi $10 \text{ mL } 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Tl}^+$ jika analisis dibuat dalam masa 10 minit. Gunakan nilai yang sesuai untuk sebarang parameter yang dipilih.

(5 markah)

.../6-

6. (a) Tuliskan persamaan Butler-Volmer, Fick dan Cottrell dan nyatakan kegunaannya. Apakah kaitan di antara kedua persamaan yang terakhir?
(8 markah)
- (b) Apakah yang dimaksudkan dengan keupayaan Donnan dalam membran? Nyatakan bagaimana keupayaan suatu elektrod membran disukat.
(5 markah)
- (c) Elektrod merkuri-EDTA jenis ketiga boleh digunakan sebagai penderia potensiometri (elektrod pemilih ion) untuk menentukan kepekatan ion logam. Tuliskan persamaan Nernst yang mengkaitkan keupayaan elektrod tersebut terhadap kepekatan Ca^{2+} dalam larutan akueus.

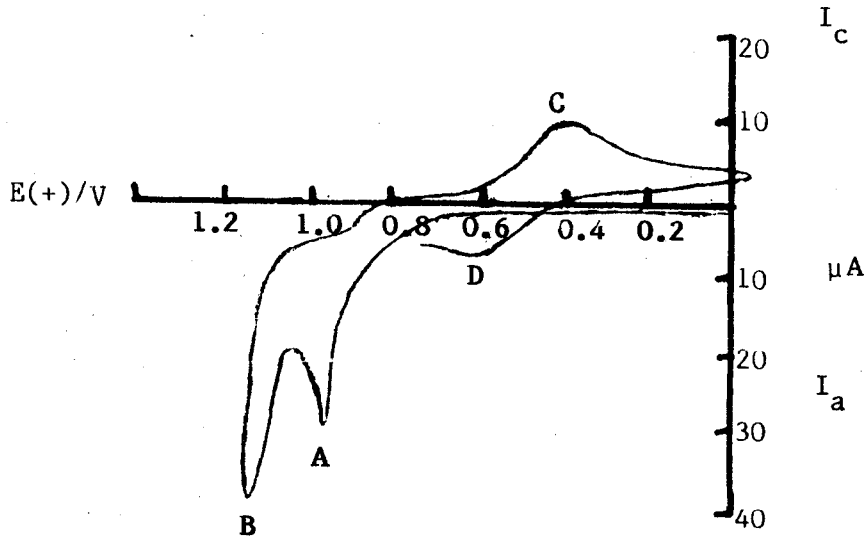
$$(\log K_f_{\text{HgY}^{2-}} = 21.8, \log K_f_{\text{CaY}^{2-}} = 10.7)$$

(7 markah)

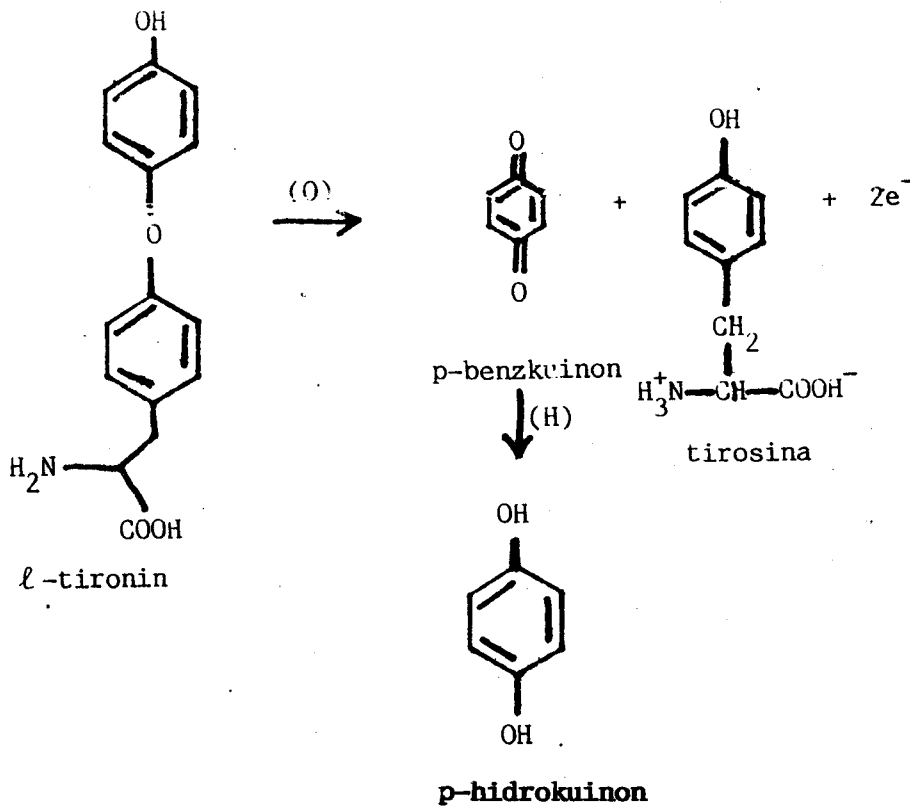
7. (a) Suatu larutan akueus $10 \text{ mol m}^{-3} \text{ Sn}^{4+}$ dan $30 \text{ mol m}^{-3} \text{ Sn}^{2+}$ dikaji secara voltametri dalam elektrolit penyokong KCl. Lakarkan keluk voltametri yang mungkin diperoleh bila suatu elektrod kerja lengai (melawan SCE) digunakan, dengan anggapan pekali pembauran Sn^{4+} dan Sn^{2+} sama dan arus menghad katod yang dicerap ialah $16.3 \mu\text{A}$.
(4 markah)
- (b) Bagaimana anda boleh membina suatu elektrod pemilih ion yang berasaskan polihablur Ag_2S supaya berguna sebagai penderia Ag^+ , S^{2-} , Cl^- dan Cu^{2+} . Nyatakan persamaan keupayaan elektrod yang dihasilkan dan gangguan ion yang mungkin.
(12 markah)

.../7

(c) Berikut ialah voltamogram berkitar 0.2 mg mL⁻¹ *l*-tironin dalam 1 M H₂SO₄ pada kadar imbasan 200 mV s⁻¹, menggunakan elektrod pes karbon (melawan Ag/Ag Cl). Tentukan puncak-puncak yang menunjukkan pengoksidaan *l*-tironin, tirosina, p-hidrokuinon, dan penurunan p-benzokuinon.



Persamaan tindak balas yang terlibat ialah,



(4 markah)