

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA  
 Peperiksaan Semester Tambahan  
 Sidang Akademik 1990/91  
 Jun 1991  
KAA 431 Kaedah 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 (6 muka surat).

(Maklumat-maklumat penting seperti jadual penurunan piawai, formula elektrokimia dan lain-lain dilampirkan bersama).

1. (a) Berikan definisi elektrod jenis tertib ketiga.

(2 markah)

(b) Salah satu elektrod jenis ini ialah elektrod merkuri/merkuri-edta: Hg/Hg-EDTA, MEDTA,  $M^{n+}$  untuk penentuan logam  $M^{n+}$ . Terbitkan persamaan di bawah yang memerikan keupayaan elektrod ini yang terendam dalam satu larutan ion logam.

$$E = E_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{K_f [\text{HgEDTA}]}{K_f [\text{MEDTA}]} - \frac{2.30 RT}{2F} \log \frac{a_{\text{MEDTA}}}{a_{\text{Hg EDTA}}} - \frac{2.30 RT}{2F} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}}$$

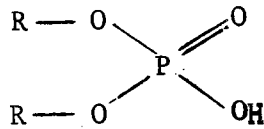
(10 markah)

(c) Salah satu komponen keupayaan yang disukat ialah keupayaan simpangan cecair. Bagaimanakah keupayaan ini terbentuk?

(8 markah)

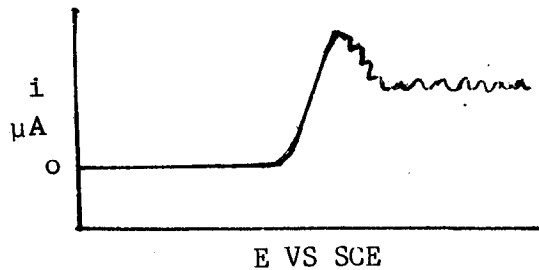
.../2-

2. (a) Anda ingin menentukan  $\text{Ca}^{2+}$  melalui kaedah potensiometri menggunakan cecair organik diester alifatik fosforik yang spesifik kepada  $\text{Ca}^{2+}$ :



- (i) Lukiskan satu rekabentuk yang lengkap bagi anda membentuk elektrod pemilih ion bagi  $\text{Ca}^{2+}$ .
- (ii) Terangkan bagaimana elektrod anda akan beroperasi.  
(10 markah)
- (b) Sebanyak 20.00 ml larutan anu  $\text{Ca}^{2+}$  telah ditentukan dengan menggunakan elektrod yang anda bentuk di atas. Keupayaan 0.4965 V diperolehi. Selepas penambahan 1.50 ml,  $5.45 \times 10^{-2}$  M  $\text{CaCl}_2$ , keupayaan berubah kepada 0.4097 V. Kira kepekatan  $\text{Ca}^{2+}$  di dalam larutan anu tersebut.  
(10 markah)

3. (a) Di bawah adalah suatu polarogram daripada kaedah polarografi arus terus.



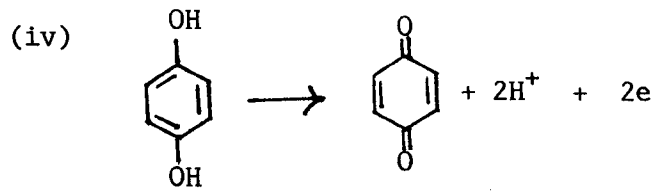
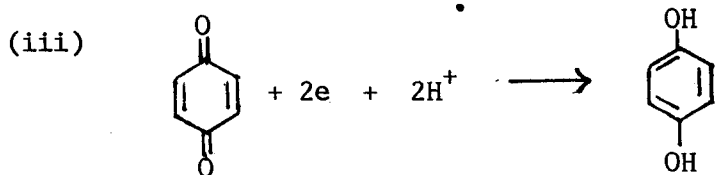
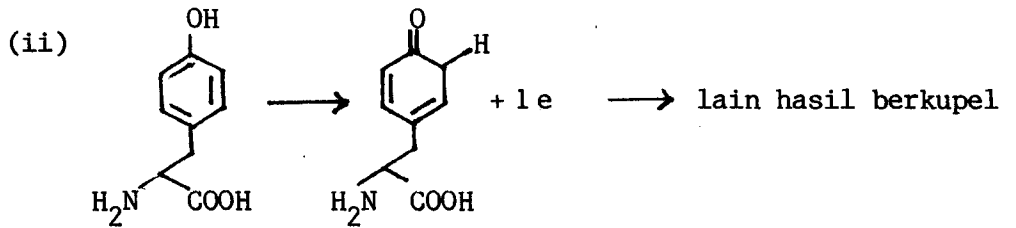
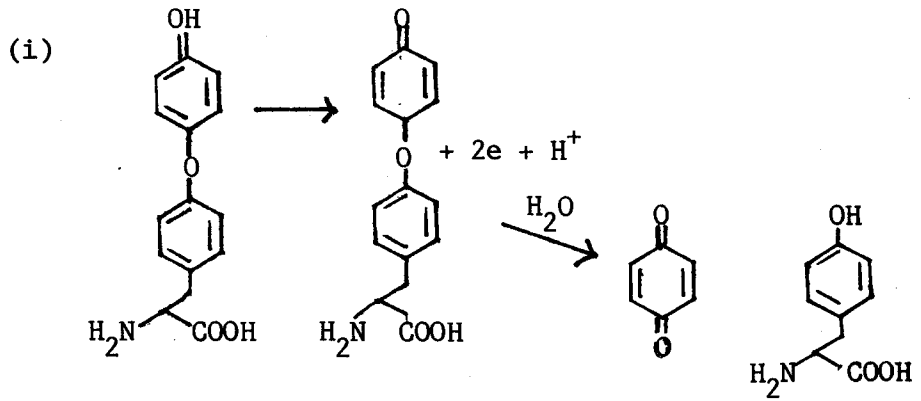
- (i) Kenapakah terdapat ayunan arus di dalam polarogram?
- (ii) Kenapakah terdapat polarografi maksima di dalam polarogram?
- (iii) Kenapakah had pengesanan kaedah ini sentiasa tidak melebihi  $10^{-5}$  M.  
(10 markah)
- (b) Data berikut dipungut untuk 3 elektrod titisan merkuri bagi suatu eksperimen polarografi arus terus.

	A	B	C
Kadar alir, m(mg/s)	1.89	4.24	3.11
Masa jatuhan, s	2.12	5.84	3.87
$\text{id}/c$ , A liter $\text{mmol}^{-2}$	-	4.86	-

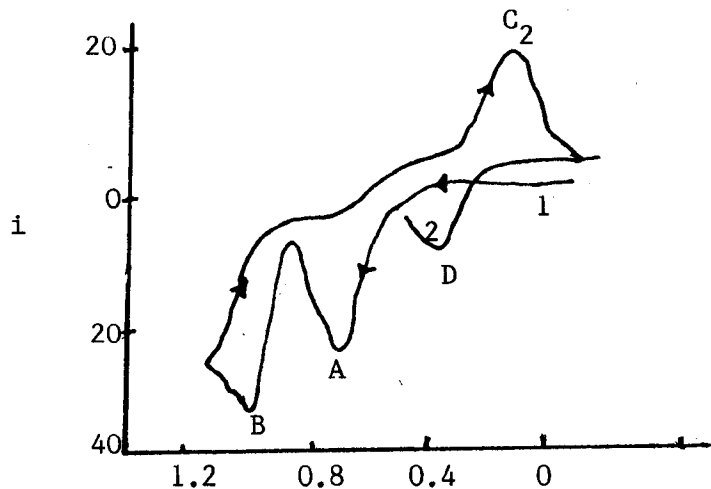
- (i) Berikan nilai  $\frac{\text{id}}{c}$  untuk elektrod A dan C.

.../3-

7. (a) Tirosin (tyrosine) mempunyai mekanisme tbls redoks seperti dibawah:



Sesuaikan tiap-tiap langkah mekanisme di atas dengan puncak-puncak arus di dalam voltamogram tirosin di bawah:



(10 markah)

- (ii) Suatu sebatian organik mengalami penurunan 2 elektron dielektrod A. Arus pembauran untuk larutan  $1.17 \times 10^{-3} \text{ M}$  sebatian itu memberikan  $9.6 \mu\text{A}$ , kira pekali pembauran D untuk sebatian itu.

(10 markah)

4. (a) Apakah rumusan yang diperolehi daripada beberapa persamaan di bawah :

$$(i) E_{\text{app}} = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{id-i}$$

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

(4 markah)

- (b) Data berikut ialah proses penurunan  $2.00 \times 10^{-3} \text{ M Pb}^{2+}$  di dalam larutan  $0.100 \text{ M KNO}_3$  dan penambahan beberapa kepekatan ligan  $\text{A}^-$  :

<u>Kepekatan <math>\text{A}^-</math>, M</u>	<u>E, lawan S.C.E. (V)</u>
0.000	- 0.405
0.0200	- 0.473
0.0600	- 0.507
0.1007	- 0.516
0.300	- 0.547
0.500	- 0.558

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

(10 markah)

- (c) Berikan definasi kepada sebutan-sebutan berikut:

- (i) keupayaan penceraian  
(ii) Keupayaan separuh gelombang  
(iii) Arus panghad.

(6 markah)

.../4-

5. (a) Antara beberapa kaedah polarografi moden ialah polarografi denyut normal (PDN)

- (i) Jelaskan proses pengukuran dan perakaman arus di dalam kaedah ini.
- (ii) Apakah kelebihanannya berbanding dengan polarografi TAST.
- (iii) Apakah kelemahan utama PDN jika dibandingkan dengan polarografi denyut pembezaan (PDP).

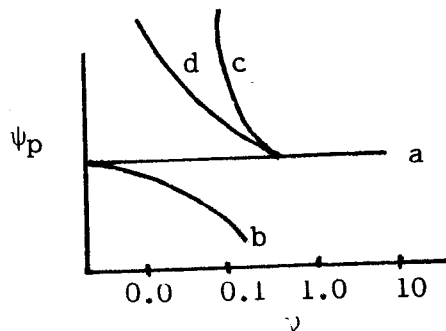
(9 markah)

(b) Polarogram denyut pembezaan bagi 3.00 mL larutan antibiotik tetrasiklina dalam 0.1 M asetat pada pH 4 memberikan arus maksimum 152 nA pada keupayaan - 1.05 V vs S.C.E. Apabila 0.500 ml mengandungi 2.65 ppm tetrasiklina ditambah, arus meningkat kepada 206 nA. Kira kepekatan tetrasiklina dalam ppm bagi larutan asal.

(11 markah)

6. (a) Voltametri sapuan linear (VSL) adalah kaedah yang dipertingkatkan penggunaannya melalui sistem imbasan lebih laju dan elektrod kerja berbentuk pegun.

- (i) Kenapakah arus yang diperolehi dalam VSL berbentuk puncak?
- (ii) Berikan jenis-jenis tindak balas elektrod yang bersesuaian dengan keluk-keluk di dalam rajah di bawah.



$$\psi_p = \frac{i_p}{nFAD^{1/2}C^0(nF\nu/RT)^{1/2}}$$

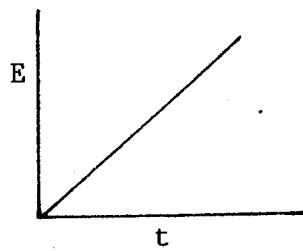
(10 markah)

(b) Pengoksidaan 0-dianisidina (0-DIA) melibatkan tindak balas nernstian 2 elektron. Larutan 2.27 mM 0-DIA dalam 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> menggunakan elektrod pes karbon yang luasnya 2.73 mm<sup>2</sup>, kadar imbasan 0.500 V/min memberikan  $i_p = 8.19 \mu A$ . Kira nilai D untuk 0-DIA. Apakah nilai  $i_p$  untuk  $\nu = 100 \text{ mV/sec}$  ? Apakah pula nilai  $i_p$  pada  $\nu = 50 \text{ mV}$  bagi larutan 8.2 mM 0-DIA.

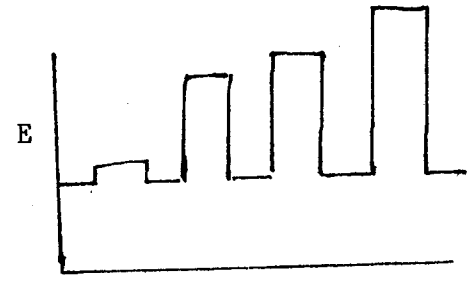
(10 markah)

.../5-

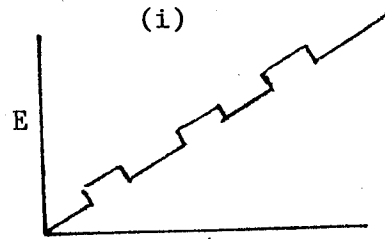
(b) Di bawah adalah beberapa jenis bentuk gelombang keupayaan yang digunakan dalam voltametri. Berikan rajah gerakbalas voltamogram bagi setiap bentuk gelombang ini.



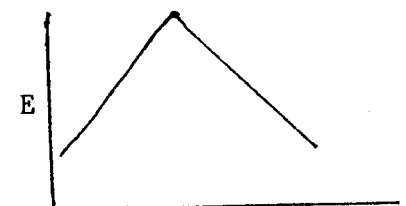
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

Kenapakah bentuk gelombang (iv) paling sesuai untuk analisa kualitatif?

(10 markah)

oooo0000oooo

SIMBOL SEBUTAN SEBUTAN ELEKTROKIMIA

- A = luas permukaan  
 C\* = kepekatan larutan pukal  
 Co = kepekatan larutan O  
 D = pekali pembauran  
 F = pemalar faraday,  $9.64870 \times 10^4$  coulomb mol<sup>-1</sup>  
 n = nombor elektron  
 R = pemalar gas  $8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 T = suhu, kelvin  
 v = kadar imbasan  
 E = keupayaan  
 E<sub>i</sub> = keupayaan awal  
 E<sub>f</sub> = keupayaan akhir  
 i<sub>pc</sub> = arus puncak katodik  
 i<sub>pa</sub> = arus puncak anodik  
 Q = kuantiti keelektrikan

Keupayaan piawaiKupel ElektrodKeupayaan, V  
VS S.C.E.

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg (c)} + 2\text{Cl}^-$	0.268
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	0.126
$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{La}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{La}$	-2.52
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.337
$\text{AgI(p)} + e \rightleftharpoons \text{Ag(p)} + \text{I}^-$	-0.151

Persamaan-persamaan elektrokimia

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

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2}$$

$$i_t = nFAD \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = 0$$

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

$$i_{net} = nFA K_{s,h} [C_o e^{-\alpha n f (E-E^{\circ'})/RT} - C_R e^{(1-\alpha)n f (E-E^{\circ'})/RT}]$$

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln a_m^{n+}$$

$$E_{obs} = K + \frac{0.0591}{n} \text{ pM}$$

$$C_A = \frac{C_s V_s}{(V_A + V_s) 10^{-n(E_{obs}' - E_{obs}')/0.0591} - V_A}$$

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

$$i_c = K C_{dl} [E_c^m - E] M^{2/3} t^{-1/3}$$

$$C_A = \frac{C_s V_s I_{d1}}{(V_u + V_s) I_{d2} - V_u I_{d1}}$$

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

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

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

$$E = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C_o v^{1/2}$$

$$E_p - E_{p/2} = \frac{56.5}{n} \text{ mV} \quad 320$$