

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester I

Sidang 1989/90

Oktober/November 1989

KAA 431 Kaedah Elektroanalisis

Masa : 3 Jam

---

Jawab sebarang LIMA soalan.

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 + 2 lampiran).

---

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

1. (a) Berikan takrifan kepada sebutan-sebutan di bawah yang sering digunakan di dalam elektroanalisis.

(i) Keupayaan lampau.

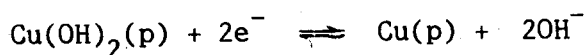
(ii) Arus pengecasan.

(6 markah)

(b) Bandingkan peranan yang dimainkan oleh sel di dalam kaedah elektroanalisis berbanding dengan sel di dalam kaedah spektrofotometri.

(4 markah)

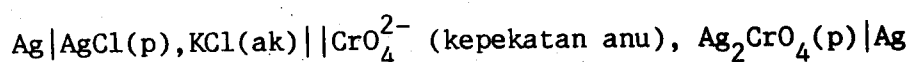
(c) Gunakan persamaan Nernst untuk mengira keupayaan piawai,  $E^0$ , bagi tindakbalas setengah



Jika  $K_{\text{sp}}$  untuk  $\text{Cu(OH)}_2$  ialah  $5.9 \times 10^{-15}$ .

(10 markah)

2. (a) (i) Katakan anda ingin menentukan kepekatan ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  dengan sel berikut:



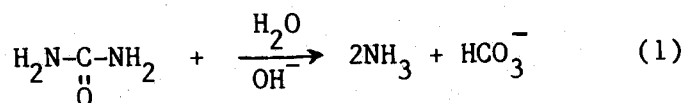
Terbitkan satu persamaan bagi menunjukkan bagaimana

$E_{\text{sel}}$  itu berkaitan dengan  $\text{pCrO}_4$ .

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.2 \times 10^{-12}$$

(ii) Jika bacaan keupayaan untuk larutan anu adalah 0.402 V, apakah nilai  $pCrO_4$  larutan anu? (12 markah)

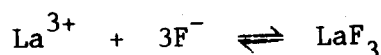
(b) Seorang ahli kimia ingin menganalisis urea dalam sampel baja melalui kaedah potensiometri dengan memonitor gas  $NH_3$  mengikut tindakbalas berikut:



Berasaskan persamaan di atas dan pengetahuan anda mengenai elektrod pemilih ion, lukiskan kepadanya satu rekabentuk elektrod yang sesuai untuk tujuan tersebut.

(8 markah)

3. (a) Elektrod pemilih ion yang dibuat daripada  $LaF_3$  boleh digunakan untuk mengesan ion fluorida dan dengan itu mengikuti proses pentitratan ion fluorida dengan larutan piawai lantanum nitrat:



100.0 ml larutan 0.03095 M NaF telah dititratkan dengan 0.03318 M larutan  $La(NO_3)_3$ . Data diperolehi adalah seperti berikut:

V (ml) $La(NO_3)_3$	$E^{obs}$ (V)	$\Delta E$ (V)	$\Delta V$ (ml)	$V_{purata}$ (ml)
0	-0.1046	0.0797	29.00	14.5
29.00	-0.0249	0.0202	1.00	29.5
30.00	0.0047	0.0088	0.30	30.15
30.30	0.0041	0.0138	0.30	30.45
30.60	0.0179	0.0231	0.30	30.75
30.90	0.0410	0.0246	0.30	31.05
31.20	0.0656	0.0113	0.30	31.35
31.50	0.0769	0.0119	1.00	32.00
32.50	0.0888	0.0119	3.50	34.25
36.00	0.1007	0.0062	5.00	38.50
41.00	0.1069	0.0099	9.00	45.5
50.00	0.1118			

(i) Cari takat kesetaraan pentitranan ini berpandukan data di atas.

(ii) Keupayaan yang diamati boleh dibuktikan mematuhi persamaan:

$$E_{obs} = K + 0.05915 \text{ pF}$$

Tentukan nilai K melalui data di atas.

(iii) Tentukan kepekatan  $F^-$  selepas penambahan 50.00 ml larutan titran.

(14 markah)

(b) Perikan konsep pemindahan elektron di antara elektrod dan analit di dalam sel elektrolisis yang melibatkan paras Fermi.

(6 markah)

4. (a) Persamaan Butler-Volmer di bawah adalah satu persamaan penting di dalam kaedah voltametri.

$$i_{net} = i_o [e^{-\alpha n F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) n F \eta / RT}]$$

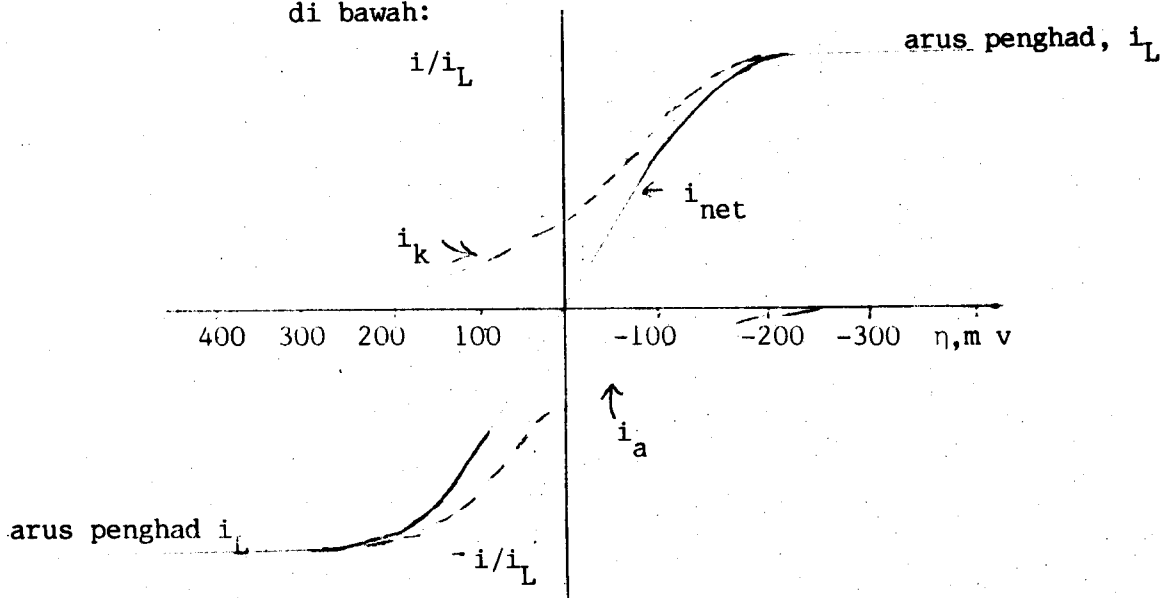
(i) Berikan istilah kepada sebutan  $i_o$ ,  $\alpha$  dan  $\eta$  di dalam persamaan di atas.

(3 markah)

(ii) Nyatakan rumusan-rumusan utama daripada persamaan tersebut.

(4 markah)

(iii) Persamaan di atas apabila diplotkan menghasilkan kelok di bawah:



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

(b) Nyatakan tiga mod pengangkutan jisim yang terdapat di dalam sel elektrokimia dan jelaskan dengan ringkas tiap-tiap mod pengangkutan tersebut.

(6 markah)

5. (a) Suatu kajian polarografi melibatkan penurunan dua elektron ke atas larutan  $5.14 \times 10^{-4}$  M kuprum (II) di dalam 0.1 M  $\text{KNO}_3$ . Larutan tersebut yang mengandungi beberapa kepekatan dietilinatriamina yang berbeza memberikan data berikut:

<u>Kepekatan dietilinatriamina, M</u>	<u><math>E_{1/2}</math> vs SCE, V</u>
0	+ 0.016
0.020	- 0.504
0.040	- 0.520
0.100	- 0.542
0.200	- 0.559
0.400	- 0.575
1.00	- 0.602

- (i) Tentukan formula bagi kompleks antara kuprum (II) dengan dietilinatriamina .
- (ii) Kirakan nilai pemalar pembentukan,  $K_f$ , bagi kompleks ini.

(11 markah)

(b) Perikan dengan ringkas perkara-perkara di bawah:

- (i) Polarogram daripada kaedah arus terus (DC) mempunyai ayunan.
- (ii) Masalah atau kelemahan kaedah polarografi arus terus.
- (iii) Cara memastikan proses pembauran sahaja yang wujud di dalam sel elektrokimia.

(3 markah)

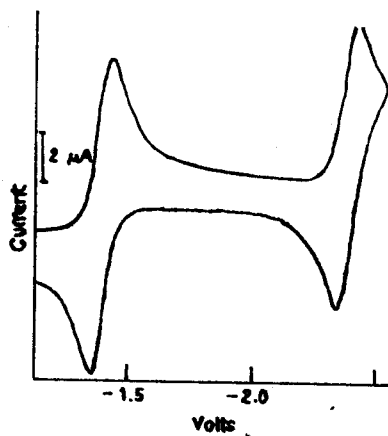
(3 markah)

(3 markah)

6. (a) Antara beberapa kaedah polarografi moden ialah polarografi TAST
- (i) Jelaskan proses pengukuran dan perakaman arus di dalam kaedah ini. (6 markah)
  - (ii) Apakah kelebihanannya berbanding dengan polarografi arus terus? (3 markah)
  - (iii) Apakah kelemahan utama polarografi TAST jika dibandingkan dengan polarografi denyut normal? (4 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. (7 markah)

7. (a) Kompleks  $\text{Co(III)(B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^-$  di dalam larutan 1,2- dimetoksietana memberikan voltamogram berkitar seperti di bawah:



<u>E VS SCE, V</u>	<u>I puncak anod</u> <u>I puncak katod</u>	<u><math>E_p - E_{p/2}</math> (MV)</u>
-1.38	1.01	60
-2.38	1.00	60

- (i) Cadangkan suatu tindakbalas yang terlibat bagi setiap puncak di dalam voltmogram di atas.
- (ii) Apakah tindakbalas ini berbalik ataupun tidak? Berikan hujah anda.

- (iii) Berapakah elektron terlibat di dalam setiap langkah tindakbalas di atas?

(9 markah)

- (b) Suatu kajian ke atas pengoksidaan O-dianisidin (O-DIA) dilakukan menggunakan kaedah voltametri sapuan linear. Proses itu didapati melibatkan dua elektron. Larutan 2.27 mM O-DIA di dalam 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> menggunakan elektron karbon pasta yang luas permukaannya 2.73 mm<sup>2</sup> dan kadar imbasan 0.500 V/min, arus puncak  $i_p$  yang diperolehi ialah 8.19  $\mu$ A.

- (i) Kira nilai pekali pembauran D untuk O-DIA.
- (ii) Apakah nilai  $i_p$  jika kadar imbasan yang digunakan ialah 100 MV/saat?
- (iii) Terangkan bagaimanakah caranya kita menggunakan nilai  $i_p$  dan  $E_p$  bagi menentukan sesuatu tindakbalas itu berbalik atau pun tidak.

(11 markah)

ooo000ooo

**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 piawai**

Kupel Elektrod

Keupayaan, V  
VS S.C.E.

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

Persamaan-persamaan elektrokimia

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

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

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

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

$$i_{net} = nFA K_{s,h} [C_o e^{-\alpha nF(E-E^0)'/RT} - C_R e^{(1-\alpha)nF(E-E^0)'/RT}]$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^0 v^{1/2}$$

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