

KAA 431 - Kaedah Elektroanalisis

[3 jam]

Jawab 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 (13 muka surat) dan
2 muka surat Lampiran.

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

1. (a) Sel elektrokimia adalah terdiri daripada beberapa elektrod yang direndam di dalam larutan elektrolit.
 - (i) Kenapakah pada amnya saiz elektrod rujukan dan elektrod pelengkap dibuat lebih besar daripada saiz elektrod kerja?

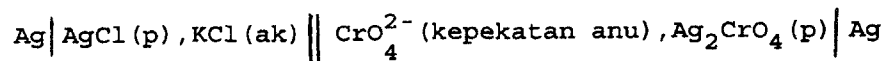
.../2-

(ii) Senaraikan dan definisikan mod-mod proses pengangkutan jisim yang boleh berlaku di dalam sel elektrokimia. Bagaimanakah kita boleh memastikan hanya pengangkutan jisim pembauran sahaja yang berlaku seperti yang diperlukan oleh kaedah voltametri?

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

(10 markah)

(b) Katakan anda ingin menentukan kepekatan ion CrO_4^{2-} dengan sel berikut :



(i) Terbitkan satu persamaan bagi menunjukkan bagaimana E_{sel} itu berkaitan dengan pCrO_4^{2-} .

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

(ii) Jika bacaan keupayaan untuk larutan anu adalah 0.402 V, apakah nilai pCrO_4^{2-} larutan anu?

(10 markah)

.../3-

2. (a) Polarogram bagi Zn^{2+} sentiasa memberikan maksimum polarografi. Maksimum ini boleh dihapuskan dengan penambahan bahan aktif permukaan seperti gelatin.

(i) Huraikan kenapa maksimum polarografi wujud bagi Zn^{2+} .

(ii) Terangkan bagaimana bahan seperti gelatin berjaya menghapuskan maksimum polarografi ini.

(7 markah)

- (b) Salah satu kegunaan polarografi ialah menentukan formula bagi sesuatu kompleks logam. Data berikut ialah proses penurunan $2.00 \times 10^{-3} \text{ M Pb}^{2+}$ dalam larutan 0.100 M KNO_3 dan penambahan beberapa kepekatan ligan, A^- :

Kepekatan A^- , M	$E_{1/2}$ lawan S.C.E., V
0.000	- 0.405
0.0200	- 0.473
0.0600	- 0.507
0.1007	- 0.516
0.300	- 0.547
0.500	- 0.558

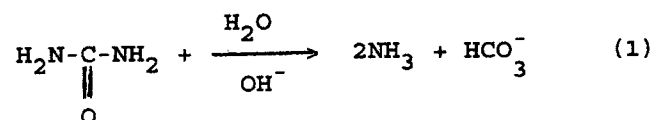
- (i) Berdasarkan data di atas, terbitkan formula bagi kompleks plumbum yang terbentuk.

.../4-

- (ii) Kiralah pemalar pembentukkan untuk kompleks ini jikalau n , elektron terlibat, ialah dua dan pemalar pembauran bagi kompleks dan ion bebas dianggap sama.

(13 markah)

3. (a) Salah satu cara menganalisa urea dalam sampel baja ialah melalui kaedah potensiometri dengan memonitor gas NH_3 mengikut tindak balas berikut :



Berasaskan persamaan di atas dan pengetahuan anda mengenai elektrod pemilih ion, lukiskan satu rekabentuk elektrod yang bersesuaian untuk tujuan tersebut. Terbitkan persamaan yang bersesuaian bagi mengaitkan emf yang disukat dengan analit yang dicari.

(10 markah)

.../5-

- (b) Berikut ialah data pentitratan 100.0 mL larutan 0.03095 M NaF dengan 0.03318 M larutan $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

V (mL) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	E (V) ^{obs}	ΔE (V)	ΔV (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 pentitratan ini berpandukan data di atas dengan menggunakan kaedah derivatif pertama.

- (ii) Sekiranya keupayaan yang diamati dibuktikan mematuhi persamaan

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

tentukan nilai K menggunakan data di atas.

.../6-

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

(10 markah)

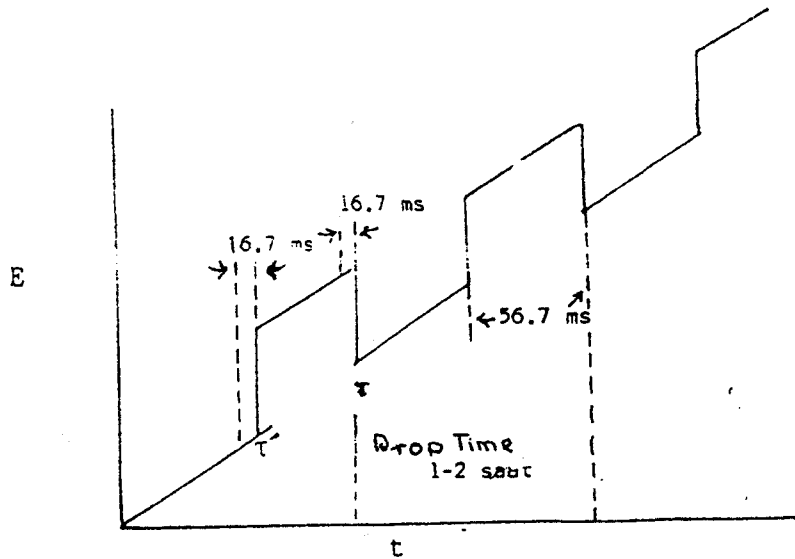
4. (a) (i) Satu larutan 50.0 mL Pb^{2+} memberikan arus pembauran 15.0 μA . Apabila 10.0 mL larutan piawai 1.00×10^{-3} M Pb^{2+} ditambah kepada larutan anu, arus pembauran meningkat kepada 22.5 μA . Kira kepekatan Pb^{2+} di dalam larutan asal.

- (ii) Kira pemalar pembauran untuk Pb^{2+} di dalam kes di atas jikalau kadar pengaliran jisim raksa, m, ialah 3.11 mg/s dan masa jatuhan, td, ialah 3.87 s.

(8 markah)

.../7-

- (b) (i) Jelaskan prinsip polarografi denyut pembezaan berdasarkan program bentuk gelombang keupayaan yang digunakan seperti di bawah :



- (ii) Mengapakah arus yang dirakam berbentuk puncak?

(12 markah)

.../8-

5. (a) Pengukuran berikut diambil daripada satu analisis polarografi ke atas suatu larutan yang tak diketahui sistemnya :

<u>E vs S.C.E., v</u>	<u>i, μA</u>
- 0.395	0.48
- 0.406	0.97
- 0.415	1.46
- 0.422	1.94
- 0.431	2.43
- 0.445	2.92

$$\bar{i}_d = 3.24 \text{ uA}$$

- (i) Kira bilangan elektrod yang terlibat di dalam tindak balas elektrod di atas.
- (ii) Apakah nilai $E_{1/2}$ untuk sistem ini?
- (iii) Jelaskan samada tindak balas elektrod ini jenis berbalik ataupun tidak berbalik.

(10 markah)

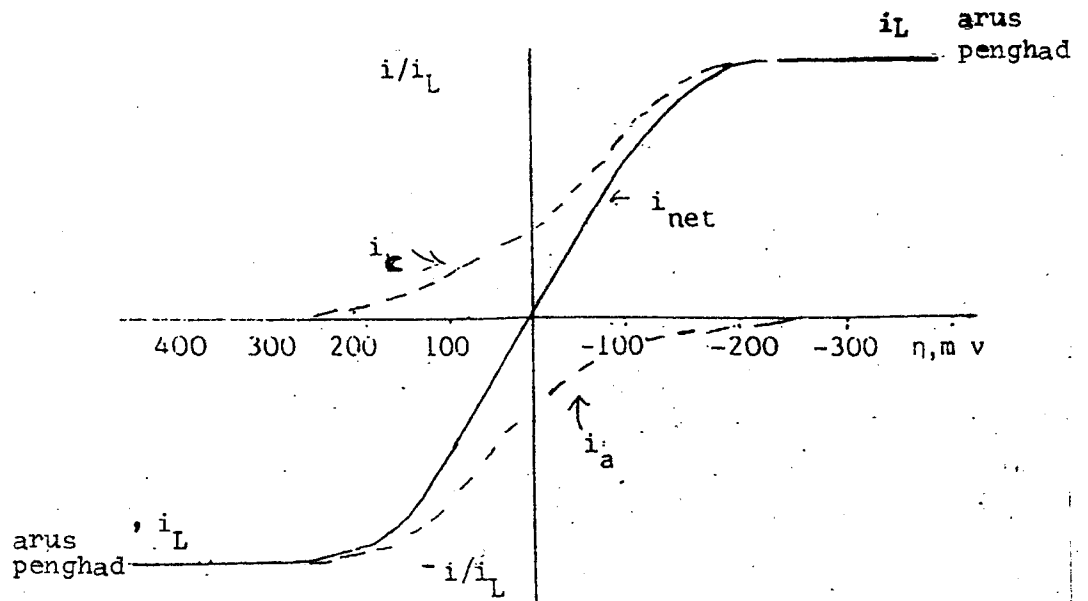
- (b) Di bawah diberikan persamaan arus-keupayaan lampau.

$$i_{\text{net}} = i_0 \left[\frac{C_o(0,t)}{C_o^*} e^{-\alpha n F \eta / RT} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} \right]$$

- (i) Berikan definasi kepada ssebutan i_0 , α dan η di dalam persamaan di atas.

.../9-

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

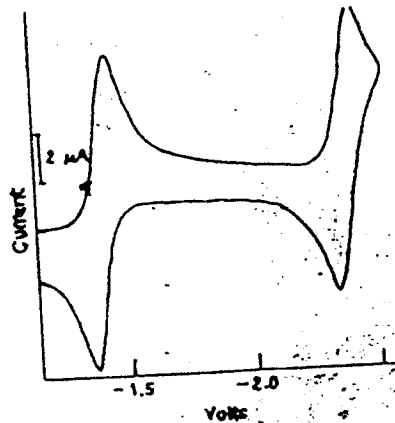


Terangkan kenapa arus net mendatar dan nilainya sama dengan arus anodik atau katodik pada η yang melampau secara positif atau negatif.

(10 markah)

.../10-

6. (a) Kompleks $\text{Co(III)(BaC}_2\text{H}_{11}\text{)}^-$ di dalam larutan 1,2-dimetoksietana memberikan voltamogram berkisar seperti di bawah :



<u>E VS SCE, V</u>	$\frac{1}{1} \frac{pa}{pc}$	$\frac{E_p - E_{p/2}}{(mV)}$
-1.38	1.01	60
-2.38	1.00	60

- (i) Apakah tindak balas-tindak balas yang terlibat dalam sistem ini bersifat berbalik ataupun tak berbalik. Jelaskan.

.../11-

(ii) Berapakah elektron yang terlibat di dalam setiap langkah tindak balas elektrod bagi sistem ini.

(iii) Cadangkan tindak balas-tindak balas elektrod yang berlaku pada setiap puncak yang terdapat di dalam voltamogram di atas.

(10 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_2SO_4 menggunakan elektrod karbon pes yang luas permukaannya 2.73 mm^2 dan kadar imbasan 0.500 V/min memberikan arus puncak i_p 18.19 μA .

(i) Kira nilai pekali pembauran D untuk O-DIA.

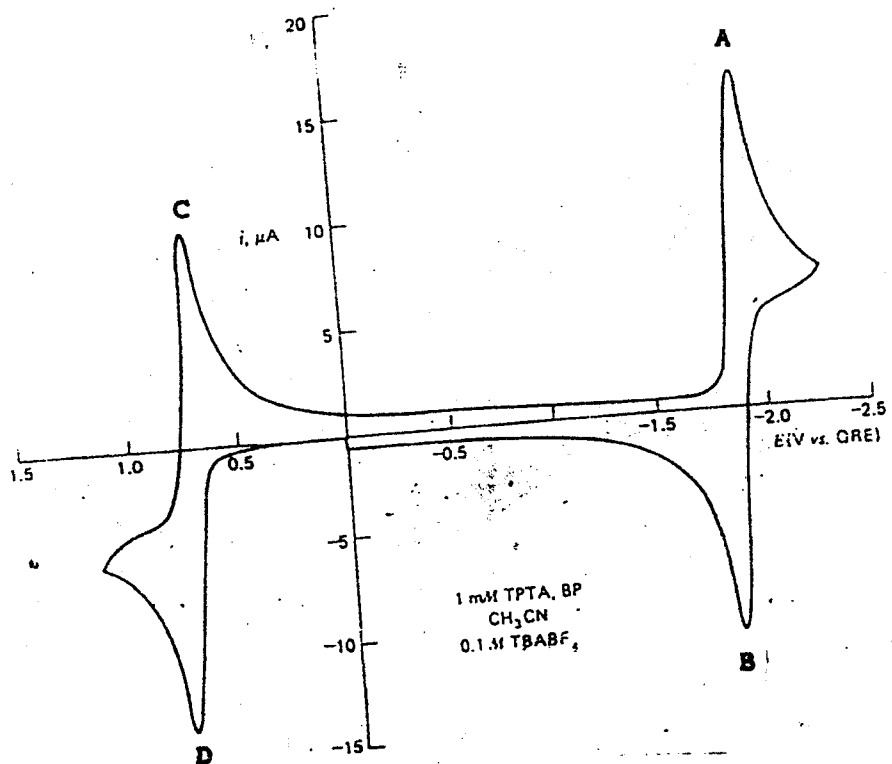
(ii) Apakah nilai i_p jika kadar imbasan yang digunakan ialah 100 mV/saat?

(iii) Terangkan bagaimanakah caranya kita menggunakan nilai i_p dan E_p bagi menentukan sesuatu tindak balals itu berbalik atau pun tidak.

(10 markah)

.../11-

7. (a) Suatu larutan yang mengandung benzofenon (BP) dan tri-p-tolilamina (TPTA), kedua-duanya pada kepekatan 1mM dalam asetonitril dan mengandung 0.1 M TBABFA sebagai elektrolit penyokong menghasilkan voltamogram berkitar dibawah. Imbasan dimulakan pada 0.0 V dan menghala ke arah keupayaan positif.

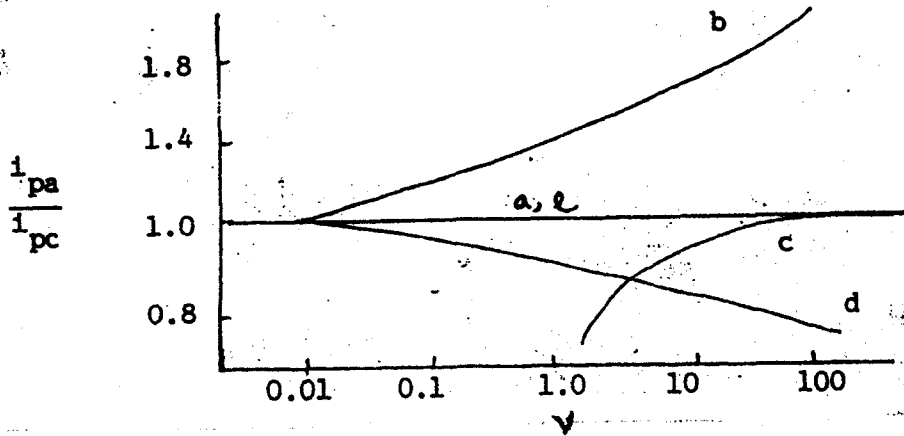


BP didapati boleh diturunkan di dalam kawasan julat keupayaan asetonitril manakala TPTA boleh dioksidakan. Walau bagaimanapun, BP tidak boleh dioksidakan dan TPTA tidak boleh diturunkan. Berikan tindak balas-tindak balas elektrod yang berlaku di puncak A, B, C dan D.

(8 markah)

.../12-

- (b) Kaedah voltametri berkitar juga boleh digunakan untuk mengenali beberapa jenis tindak balas elektrod melalui nisbah arus punca anodik dengan punca katodik melawan kadar imbasan :



Bagi tiap-tiap keluk di atas berikan tindak balas elektrod yang bersesuaian dan jelaskan.

(12 markah)

oooOooo

Persamaan-persamaan elektrokimia

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Keupayaan piawai

Kupel Elektrod

Keupayaan, 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
$\text{La}^{3+} + 3e \rightleftharpoons$	-2.52
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons$	0.337