

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama

Sidang Akademik 1995/96

Oktober/November 1995

KAA 431 - Kaedah Elektroanalisis

Masa : [3 jam]

Jawab sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (8 muka surat + Lampiran 3 muka surat).

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

1. (a) Takrifkan pekali kepilihan dan perikan kepentingannya dalam analisis potensiometri melibatkan elektrod pemilih ion.

(6 markah)

- (b) Elektrod pemilih ion kalsium mempunyai pekali kepilihan 0.0030 bagi Ca^{2+} berbanding Na^+ . Apabila ia direndam di dalam satu larutan $4.45 \times 10^{-4} \text{ M } \text{Ca}^{2+}$, keupayaan 0.214 V melawan SCE diperolehi. Apakah nilai keupayaan yang akan diperolehi untuk elektrod ini (melawan SCE) dalam satu larutan Ca^{2+} yang kepekatannya sama seperti di atas tetapi mengandungi juga $2.74 \times 10^{-1} \text{ M } \text{Na}^+$?

(6 markah)

- (c) Beberapa isipadu yang dikenalpasti nilainya daripada satu larutan piawai 0.100 M K^+ telah ditambah ke dalam 100 mL larutan anu K^+ .
Keupayaan larutan selepas setiap penambahan diukur pada 298 K dengan menggunakan kombinasi elektrod pemilih ion/rujukan yang bersesuaian. Keputusannya diberikan di bawah:

Isipadu larutan K^+ atau V_s (mL)	Keupayaan (mV)
0	136
1.00	150
2.00	160
3.00	166
4.00	172
5.00	176

Kira kepekatan K^+ dalam larutan sampel di atas.

(8 markah)

2. (a) Kenalpasti faktor-faktor yang di anggap penting bagi membantu anda membuat pemilihan yang sesuai ke atas
- (i) elektrod penunjuk
 - (ii) elektrod rujukan dan
 - (iii) kaedah analisis
- semasa membuat analisis rutin potensiometri air minum untuk ion kalsium dan magnesium.

(9 markah)

- (b) Satu sampel tanah yang beratnya 3.6 g telah diolah dengan HClO_4 , seterusnya HF yang terhasil disulingkan daripada larutan campuran. Sulingan ini dipungut ke dalam satu larutan penimbal kekuatan ion dan kemudiannya dicairkan kepada 50 mL. Apabila keupayaan larutan diukur dengan menggunakan elektrod pemilih ion fluorida, ia memberikan nilai 95 mV. Seterusnya 5.00 mL tepat satu larutan piawai $1 \times 10^{-3} \text{ M F}^-$ ditambah ke dalam 50 mL sampel di atas dan keupayaan larutan berubah kepada 68 mV.
- Kira kandungan fluorida didalam sampel tanah di atas dalam bahagian per juta. Anggaphlah kecerunan elektrod mempunyai nilai teori.
- [Jisim atom relatif F : 19]

(11 markah)

3. (a) (i) Lakar dan labelkan kesemua komponen-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 (V) sebagai komponen aktifnya.

(10 markah)

- (b) Di dalam pentitratan 100 mL larutan klorida dengan satu larutan 2.00×10^{-3} M argentum 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)

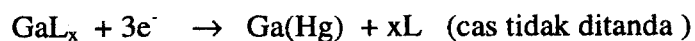
4. (a) Lakar dan labelkan satu litar bagi tujuan mengawal sistem sel tiga-elektrod secara potensiostat dan jelaskan bagaimana kawalan potensiostat ini dicapai dan dikekalkan.

(11 markah)

- (b) Jelaskan dengan ringkas bagaimana arus pengecasan terbentuk dalam polarografi arus terus dan juga kebergantungannya ke atas masa.

(5 markah)

- (c) Galium (III) membentuk satu kompleks, yang tidak diketahui stoikiometrinya, dengan satu ligan organik L. Satu siri larutan, kesemuanya mengandungi kepekatan galium (III) yang sama tetapi dengan peningkatan kepekatan L berlebihan, telah disediakan. Polarogram-polarogram bagi larutan-larutan ini diambil dan nilai $E_{1/2}$ masing-masing dikira serta diplotkan melawan $\log [L]$. Satu garis lurus dengan kecerunan -78.7 mV telah diperolehi. Tindakbalas yang berlaku pada elektrod titisan merkuri ialah



Kira x , iaitu bilangan ligan yang terikat pada setiap ion galium.

(4 markah)

5. (a) Terbitkan persamaan Heyrovsky- Ilkovic yang memenuhi tindakbalas berikut:



di mana kedua-dua spesies terturun dan teroksida larut dan hanya spesies yang teroksida wujud di dalam larutan.

(14 markah)

- (b) Kandungan oksigen bagi sesuatu larutan akueus boleh dianggarkan dengan hanya mengukur ketinggian gelombang penurunan polarografinya dengan syarat pekali pembaurannya, D , diketahui iaitu $2.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{saat}$. Satu sampel air paip diperolehi dan pepejal KCl yang secukupnya dimasukkan bagi memberikan kepekatan 0.10 M sebelum polarogramnya diambil. Arus penghad bagi 2 elektron pertama gelombang penurunan oksigen ialah $2.11 \mu\text{A}$. Sekiranya rerambut kaca yang digunakan mempunyai nilai $m = 2.00 \text{ mg/saat}$ dan $t = 5.00 \text{ saat}$ pada keupayaan $= -0.05\text{V}$, apakah paras kandungan oksigen dalam air paip dalam nilai milimol per liter (mM) ?

(6 markah)

6. (a) Rumuskan dengan ringkas, melalui bantuan gambarajah yang sesuai, gelombang keupayaan yang digunakan dan juga gerakbalas arus yang disukat 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)

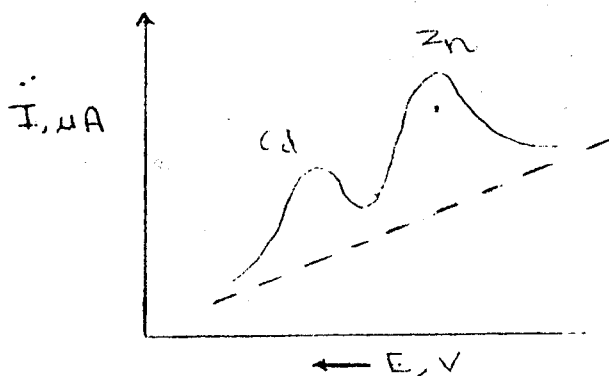
- (c) Satu sampel efluen bergaram dibahagikan kepada dua 20 mL alikuot. Satu daripadanya terus dianalisis dengan kaedah voltametri perlucutan anod. Masa pengendapan selama 10 minit pada -0.8 V telah dipilih. Puncak perlucutan anod yang diperolehi, ketinggian 24.6 unit, didapati berpunca daripada kadmium. 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 bilion. [Jisim atom relatif Cd: 112.4]

(7 markah)

7. (a) Proses pengoksidaan o-dianisidin (o-DIA) berlaku sebagai tindak balas Nernst $2e^-$. Untuk larutan 2.27 mM o-DIA dalam 2 M H_2SO_4 pada elektrod pes karbon dengan luas elektrodnya 2.73 mm^2 dan kadar imbasan 0.500 V/minit, $i_p = 8.19 \mu A$ telah diperolehi. Kira nilai D bagi o-DIA. Apakah nilai i_p yang dijangkakan untuk kadar imbasan, $v = 100 \text{ mV/saat}$? Apakah pula nilai i_p yang akan diperolehi bagi $v = 50 \text{ mV/saat}$ dan 8.2 mM o-DIA?

(8 markah)

- (b) Gambarlah di bawah menunjukkan satu contoh polarogram yang diperolehi bagi satu larutan anu yang mengandungi Cd(II) dan Zn(II) menggunakan kaedah voltametri sapuan linear. Arus latar bagi elektrolit penyokong ditunjukkan sebagai garis putus.



- (i) Jelaskan kenapa voltametri sapuan linear memberikan arus puncak?
- (ii) Berikan keluk-keluk arus-keupayaan bagi larutan yang sama sekiranya teknik-teknik voltametri siklik dan polarografi denyut normal digunakan.
- (iii) Jelaskan dengan ringkas kenapa tidak terdapat ayunan di dalam polarogram denyut normal berbanding dengan polarogram arus terus.

(12 markah)

ooooOOoooo

LAMPIRAN :**SIMBOL SEBUTAN-SEBUTAN ELEKTROKIMIA**

A	=	luas permukaan
C*	=	kepekatan larutan pukal
C ₀	=	kepekatan larutan 0
D	=	pekali pembauran
F	=	pemalar faraday, 9.64870 x 10 ⁴
n	=	nombor elektron
R	=	Pemalar gas 8.3143 JK ⁻¹ mol ⁻¹
T	=	suhu, kelvin
v	=	kadar imbasan
E	=	keupayaan
E _i	=	keupayaan awal
E _f	=	keupayaan akhir
i _{pc}	=	arus puncak katodik
i _{pa}	=	arus puncak anodik
Q	=	kuantiti keelektrikan

KEUPAYAAN PIAWAI

<u>Kupel Elektrod</u>	<u>Keupayaan, V VS S.C.E.</u>
Hg ₂ Cl ₂ + 2e \rightleftharpoons 2Hg (c) + 2Cl ⁻	0.268
Ag ⁺ + 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
2H ⁺ + 2e ⁻ \rightleftharpoons H ₂	0.000
La ³⁺ + 3e ⁻ \rightleftharpoons La	-2.52
Cu ²⁺ + 2e ⁻ \rightleftharpoons Cu	0.337
AgI(p) + e ⁻ \rightleftharpoons Ag(p) + I ⁻	-0.151

PERSAMAAN-PERSAMAAN ELEKTROKIMIA:

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

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

$$i_t = nFAD \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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