

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama  
Sidang Akademik 2001/2002

September 2001

**KAT 347 - Kaedah Elektroanalisis**

[Masa : 3 jam ]

---

Sila pastikan bahawa kertas ini mengandungi **SEBELAS** muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

Jawab sebarang **LIMA** soalan.

Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Maklumat penting ada diberikan dalam lampiran. Terdapat 3 lampiran kesemuanya.

1. (a) Berikan satu skema sel bagi setiap sel berikut. Terbitkan satu persamaan yang mengaitkan keupayaan sel kepada fungsi p setiap analit. Anggaplah elektrod penunjuk sebagai katod dan keupayaan simpangan cecair amat kecil dan setiap kepekatan yang diperlukan bernilai  $1.00 \times 10^{-4}$  M.

- (i) Suatu sel dengan elektrod indikator merkuri bagi penentuan pCl.  
(ii) Suatu sel dengan elektrod indikator argentum bagi penentuan pCO<sub>3</sub>

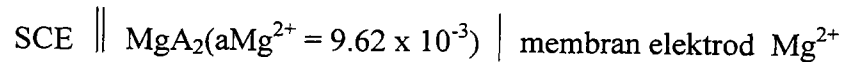
(12 markah)

- (b) Jelaskan sumber kepada beberapa keupayaan di bawah :

- (i) Keupayaan simpangan cecair dalam sistem elektrod kaca/kalomel.  
(ii) Keupayaan sempadan dalam elektrod membran kaca.

(8 markah)

2. (a) Sel berikut mempunyai keupayaan 0.367 V.



- (i) Apabila larutan anu  $\text{Mg}^{2+}$  digunakan, keupayaan sel ialah + 0.544 V. Apakah nilai pMg larutan anu ini ?
- (ii) Sekiranya ketidaktentuan dalam keupayaan simpangan cecair ialah  $\pm 0.002$  V, apakah julat aktiviti  $\text{Mg}^{2+}$  dimana nilai sebenar mungkin wujud?

(6 markah)

- (b) Buktikan bahawa penggunaan pengubah kekuatan ion atau ISA, membolehkan kita mengguna nilai kepekatan bukan lagi keaktifan dalam sesuatu analisis potensiometri.

(4 markah)

- (c) (i) Lakarkan dan labelkan kesemua 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 bagi komponen aktif.

(10 markah)

3. (a) Di dalam pentitratan 100 mL larutan klorida dengan satu larutan  $2.00 \times 10^{-3}$  M argentums nitrat, keupayaan larutan tindak balas disukat menggunakan sistem elektrod pemilih ion  $\text{Ag}^+$  / rujukan. Keputusan berikut telah diperolehi :

| Isipadu $\text{AgNO}_3$ (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)

- (b) Data berikut diperolehi melalui penggunaan elektrod penunjuk kalsium dan elektrod rujukan kalomel.

| $[\text{Ca}^{2+}]$     | $E_{\text{sel}}$ |
|------------------------|------------------|
| $1.104 \times 10^{-1}$ | 0.315            |
| $1.167 \times 10^{-2}$ | 0.288            |
| $9.985 \times 10^{-4}$ | 0.231            |
| $1.006 \times 10^{-5}$ | 0.200            |
| anu                    | 0.226            |

- Kira kepekatan larutan anu kalsium.
- Apakah elektrod ini bersifat Nernst?
- Apakah nilai kepekatan anu ini sekiranya kaedah bacaan terus persamaan Nernst digunakan ?
- Kenapakah kepekatan  $\text{Ca}^{2+}$  daripada bahagian (i) dan (iii) berbeza? Nilai manakah yang lebih hampir kepada nilai sebenar ?

(10 markah)

4. (a) Jelaskan melalui beberapa persamaan yang bersesuaian kenapa kaedah kulometri memerlukan luas elektrod yang besar dan perlu dikacau.

(3 markah)

- (b) Jelaskan kenapa reagen pembantu sentiasa diperlukan dalam sesuatu pentitratan kulometri.

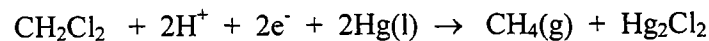
(4 markah)

- (c) Kira masa yang diperlukan bagi satu arus malar 1.20 A untuk mengendapkan 0.500 g TI sebagai  $Ti_2O_3$  pada suatu anod sekiranya tindak balas yang terlibat ialah :



(5 markah)

- (d) Suatu sampel seberat 0.1309 g yang mengandungi hanya  $CHCl_3$  dan  $CH_2Cl_2$  dilarutkan di dalam metanol. Ia kemudiannya dielektrolisis dalam suatu sel menggunakan katod merkuri yang keupayaannya ditetapkan pada -1.80 V lawan SCE. Kedua-dua sebatian diturunkan kepada  $CH_4$  berdasarkan persamaan di bawah :



Kira peratus  $CHCl_3$  dan  $CH_2Cl_2$  dalam sampel tersebut sekiranya 306.7C diperlukan untuk penurunan sepenuhnya.

(8 markah)

5. (a) Berdasarkan persamaan Cottrell di bawah, terbitkan persamaan Ilkovic yang menjadi asas analisis kuantitatif untuk polarografi.

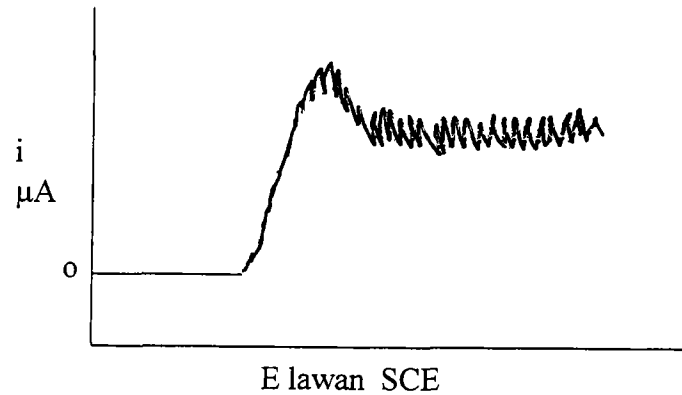
$$i_t = nFACD^{1/2}/(\pi t)^{1/2}$$

- n = bilangan elektron terlibat  
 F = pemalar Faraday 96487C  
 C = kepekatan analit, mmol L  
 D = pekali pembauran,  $cm^2, s^{-1}$   
 t = masa, saat  
 A = luas permukaan elektrod  $cm^2$

(10 markah)

.../5-

- (b) Di bawah adalah suatu polarogram daripada kaedah polarografi arus terus.



- (i) Kenapakah terdapat ayunan arus di dalam polarogram di atas ?
- (ii) Jelaskan cara mengatasi masalah polarografi maksima di dalam polarogram tersebut.
- (iii) Kenapakah had pengesanan kaedah ini sentiasa tidak kurang daripada  $10^{-5}$  M?

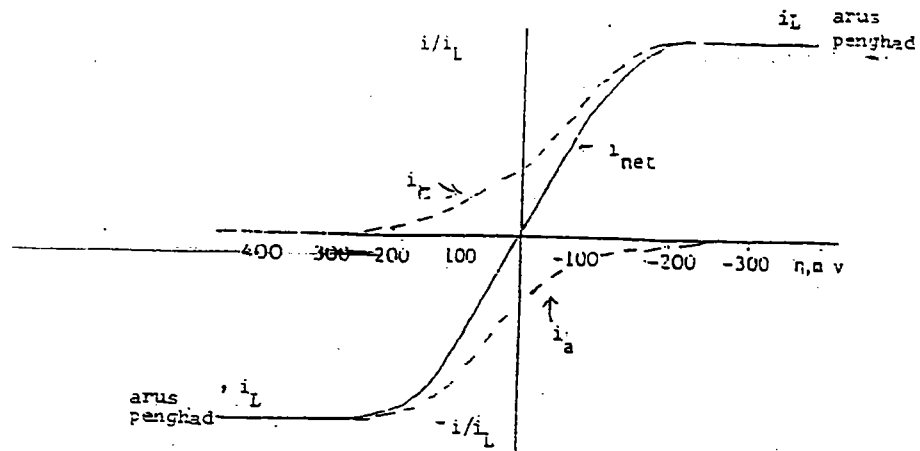
(10 markah)

6. (a) Di bawah diberikan persamaan arus-keupayaan lampau.

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

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

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



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

(10 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  $\text{A}^-$  :

| Kepekatan $\text{A}^- \text{ M}$ | E lawan SCE (V) |
|----------------------------------|-----------------|
| 0.000                            | - 0.405         |
| 0.0200                           | - 0.473         |
| 0.0600                           | - 0.507         |
| 0.1007                           | - 0.516         |
| 0.300                            | - 0.547         |
| 0.000                            | - 0.558         |

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

(10 markah)

7. (a) Rumuskan dengan ringkas, melalui bantuan gambarajah yang sesuai, gelombang keupayaan yang digunakan dan juga gerak balas 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 alikuot 20 mL. 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 dengan ketinggian 24.6 unit didapati berpunca daripada kadmium. Kepada 20 mL alikuot kedua, ditambah 0.1 mL larutan piawai  $5 \times 10^{-6}$  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 billion.

(7 markah)

oooOooo

**LAMPIRAN****Keupayaan Piawai,**

| <b>Kupel Elektrod</b>                                  | <b>Keupayaan, V<br/>Vs S.C.E.</b> |
|--|-----------------------------------|
| $A^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$                      | +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                            |
| $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(p) + 2Cl^-$ | 0.268                             |

**Persamaan-persamaan Elektrokimia**

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

$$\left[ \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right]_x = D \left[ \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right]_t$$

$$i_s = nFAD \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$i_s = nFAC_o (D/\pi t)^{1/2}$$

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

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

$$p a_m = \frac{K - E_{sel}}{0.0591/n} \text{ atau } \frac{E_{sel} - K}{0.0591/n}$$



$$Ca = \frac{C_s V_s}{(V_a + V_s) \text{anti log} \frac{[E_2 - E_1]}{\pm s} - V_a}$$

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

$$i_c = 0.00566 C_{dl} [E_{cm} - E] M^{2/3} t^{-1/3}$$

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

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

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

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

**LAMPIRAN:**

**Jadual Berkala**

| Kumpulan         |                  |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |
|------------------|------------------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| I                | II               |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | III              | IV               | V                | VI               | VII              | VIII             |                |
|                  |                  | 1.0<br>H<br>1  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 4.0<br>He<br>2 |
| 6.9<br>Li<br>3   | 9.0<br>Be<br>4   | a=jisim atom relatif ( <i>relative atomic mass</i> )<br>X=simbol atom ( <i>atomic symbol</i> )<br>b=nombor atom ( <i>atomic number</i> ) |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 10.8<br>B<br>5   | 12.0<br>C<br>6   | 14.0<br>N<br>7   | 16.0<br>O<br>8   | 19.0<br>F<br>9   | 20.2<br>Ne<br>10 |                |
| 23.0<br>Na<br>11 | 24.3<br>Mg<br>12 |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 27.0<br>Al<br>13 | 28.1<br>Si<br>14 | 31.0<br>P<br>15  | 32.1<br>S<br>16  | 35.5<br>Cl<br>17 | 39.9<br>Ar<br>18 |                |
| 39.1<br>K<br>19  | 40.1<br>Ca<br>20 | 45.0<br>Sc<br>21   | 47.9<br>Ti<br>22 | 50.9<br>V<br>23  | 52.0<br>Cr<br>24 | 54.9<br>Mn<br>25 | 55.8<br>Fe<br>26 | 58.9<br>Co<br>27 | 58.7<br>Ni<br>28 | 63.5<br>Cu<br>29 | 65.4<br>Zn<br>30 | 69.7<br>Ga<br>31 | 72.6<br>Ge<br>32 | 74.9<br>As<br>33 | 79.0<br>Se<br>34 | 79.9<br>Br<br>35 | 83.8<br>Kr<br>36 |                |
| 85.5<br>Rb<br>37 | 87.6<br>Sr<br>38 | 88.9<br>Y<br>39  | 91.2<br>Zr<br>40 | 92.9<br>Nb<br>41 | 95.9<br>Mo<br>42 | —<br>Tc<br>43    | 101<br>Ru<br>44  | 103<br>Rh<br>45  | 106<br>Pd<br>46  | 108<br>Ag<br>47  | 112<br>Cd<br>48  | 115<br>In<br>49  | 119<br>Sn<br>50  | 122<br>Sb<br>51  | 128<br>Te<br>52  | 127<br>I<br>53   | 131<br>Xe<br>54  |                |
| 133<br>Cs<br>55  | 137<br>Ba<br>56  | La<br>to<br>Lu   | 178<br>Hf<br>72  | 181<br>Ta<br>73  | 184<br>W<br>74   | 186<br>Re<br>75  | 190<br>Os<br>76  | 192<br>Ir<br>77  | 195<br>Pt<br>78  | 197<br>Au<br>79  | 201<br>Hg<br>80  | 204<br>Tl<br>81  | 207<br>Pb<br>82  | 209<br>Bi<br>83  | —<br>Po<br>84    | —<br>At<br>85    | —<br>Rn<br>86    |                |
| —<br>Fr<br>87    | —<br>Ra<br>88    | Ac<br>to<br>Lw   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                |
| 139<br>La<br>57  | 140<br>Ce<br>58  | 141<br>Pr<br>59  | 144<br>Nd<br>60  | —<br>Pm<br>61    | 150<br>Sm<br>62  | 152<br>Eu<br>63  | 157<br>Gd<br>64  | 159<br>Tb<br>65  | 163<br>Dy<br>66  | 165<br>Ho<br>67  | 167<br>Er<br>68  | 169<br>Tm<br>69  | 173<br>Yb<br>70  | 175<br>Lu<br>71  |                  |                  |                  |                |
| —<br>Ac<br>89    | —<br>Th<br>90    | —<br>Pa<br>91  | —<br>U<br>92     | —<br>Np<br>93    | —<br>Pu<br>94    | —<br>Am<br>95    | —<br>Cm<br>96    | —<br>Bk<br>97    | —<br>Cf<br>98    | —<br>Es<br>99    | —<br>Fm<br>100   | —<br>Mv<br>101   | —<br>No<br>102   | —<br>Lw<br>103   |                  |                  |                  |                |

**Hasil Darab Keterlarutan**

| Substance                    | Formula          | $K_p$                 | $pK_p$ |
|------------------------------|------------------|-----------------------|--------|
| Iron(III) hydroxide          | $Fe(OH)_3$       | $2 \times 10^{-36}$   | 38.8   |
| Iron(III) phosphate          | $FePO_4$         | $4 \times 10^{-27}$   | 26.4   |
| Lanthanum carbonate          | $La_2(CO_3)_3$   | $4 \times 10^{-36}$   | 33.4   |
| Lanthanum fluoride           | $LaF_3$          | $1 \times 10^{-29}$   | 29.0   |
| Lanthanum hydroxide          | $La(OH)_3$       | $2 \times 10^{-21}$   | 20.7   |
| Lanthanum oxalate            | $La_2(C_2O_4)_3$ | $1 \times 10^{-25}$   | 25.0   |
| Lead(II) bromate             | $Pb(BrO_3)_2$    | $7.9 \times 10^{-9}$  | 5.10   |
| Lead(II) bromide             | $PbBr_2$         | $2.1 \times 10^{-6}$  | 5.68   |
| Lead(II) carbonate           | $PbCO_3$         | $7.4 \times 10^{-14}$ | 13.13  |
| Lead(II) chloride            | $PbCl_2$         | $1.7 \times 10^{-5}$  | 4.78   |
| Lead(II) hydroxide           | $Pb(OH)_2 / PbO$ | $8 \times 10^{-16}$   | 15.1   |
| Lead(II) iodide              | $PbI_2$          | $7.9 \times 10^{-8}$  | 8.10   |
| Lead(II) sulfate             | $PbSO_4$         | $1.6 \times 10^{-7}$  | 7.79   |
| Lead(II) sulfide             | $PbS$            | $3 \times 10^{-28}$   | 27.5   |
| Magnesium ammonium phosphate | $Mg_3NH_4PO_4$   | $3 \times 10^{-13}$   | 12.5   |
| Magnesium carbonate          | $MgCO_3$         | $3.5 \times 10^{-8}$  | 7.46   |
| Magnesium fluoride           | $MgF_2$          | $6.6 \times 10^{-9}$  | 8.18   |
| Magnesium hydroxide          | $Mg(OH)_2$       | $7.1 \times 10^{-12}$ | 11.15  |
| Mercury(I) bromide           | $Hg_2Br_2$       | $5.6 \times 10^{-23}$ | 22.25  |
| Mercury(I) carbonate         | $Hg_2CO_3$       | $8.9 \times 10^{-17}$ | 16.05  |
| Mercury(I) chloride          | $Hg_2Cl_2$       | $1.2 \times 10^{-18}$ | 17.91  |
| Mercury(I) chromate          | $Hg_2CrO_4$      | $2.0 \times 10^{-9}$  | 8.70   |
| Mercury(I) cyanide           | $Hg_2(CN)_2$     | $5 \times 10^{-40}$   | 39.3   |
| Mercury(I) iodate            | $Hg_2(IO_3)_2$   | $1.3 \times 10^{-18}$ | 17.89  |
| Mercury(I) iodide            | $Hg_2I_2$        | $1.1 \times 10^{-28}$ | 27.95  |
| Mercury(I) sulfate           | $Hg_2SO_4$       | $7.4 \times 10^{-7}$  | 6.13   |
| Mercury(I) thiocyanate       | $Hg_2(SCN)_2$    | $3.0 \times 10^{-20}$ | 19.52  |
| Mercury(II) bromide          | $HgBr_2$         | $1.3 \times 10^{-19}$ | 18.89  |
| Mercury(II) sulfide          | $HgS$            | $2 \times 10^{-53}$   | 52.7   |
| Mercury(II) thiocyanate      | $Hg(SCN)_2$      | $2.8 \times 10^{-20}$ | 19.56  |
| Nickel sulfide               | $NiS$            | $4 \times 10^{-20}$   | 19.4   |
| Silver bromate               | $AgBrO_3$        | $5.5 \times 10^{-5}$  | 4.26   |
| Silver bromide               | $AgBr$           | $5.0 \times 10^{-13}$ | 12.30  |
| Silver carbonate             | $Ag_2CO_3$       | $8.1 \times 10^{-12}$ | 11.09  |
| Silver chloride              | $AgCl$           | $1.8 \times 10^{-10}$ | 9.74   |
| Silver chromate              | $Ag_2CrO_4$      | $1.2 \times 10^{-12}$ | 11.92  |
| Silver cyanide               | $AgCN$           | $2.2 \times 10^{-16}$ | 15.66  |
| Silver hydroxide             | $AgOH (Ag_2O)$   | $3.8 \times 10^{-16}$ | 15.42  |
| Silver iodate                | $AgIO_3$         | $3.1 \times 10^{-8}$  | 7.51   |
| Silver iodide                | $AgI$            | $8.3 \times 10^{-17}$ | 16.08  |
| Silver phosphate             | $Ag_3PO_4$       | $2.8 \times 10^{-18}$ | 17.55  |
| Silver sulfate               | $Ag_2SO_4$       | $1.5 \times 10^{-5}$  | 4.83   |
| Silver sulfide               | $Ag_2S$          | $8 \times 10^{-51}$   | 50.1   |
| Silver thiocyanate           | $AgSCN$          | $1.1 \times 10^{-12}$ | 11.97  |
| Srontium carbonate           | $SrCO_3$         | $9.3 \times 10^{-10}$ | 9.03   |
| Srontium iodate              | $SrIO_3$         | $3.3 \times 10^{-7}$  | 6.48   |
| Srontium oxalate             | $SrC_2O_4$       | $4 \times 10^{-7}$    | 6.4    |