

N-3000

Seat No. _____

M. Sc. (Part - II) Examination

April / May - 2003

Industrial Analytical Chemistry : Paper - III
(Electroanalytical Methods)

Time : 3 Hours]

[Total Marks : 100

સૂચના : બધા જ પ્રશ્નોના ગુણ સરખા છે.

- ૧ નીચે પૈકી ત્રણના જવાબ લખો :
- (અ) ધારિતા વીજપ્રવાહની ઉત્પત્તિ સમજાવો. ધારિતા વીજપ્રવાહ માટેનું સમીકરણ નિપજાવો. ધારિતા વીજપ્રવાહ D.C. પોલેરોગ્રાફીક પદ્ધતિની સંવેદનશીલતા કેવી રીતે સીમિત કરે છે ?
- (બ) ક્ષાર-સેતુની જરૂરિયાત જણાવો. તે કેવી રીતે કાર્ય કરે છે ?
- (ક) ઈલેક્ટ્રોડ સંદર્ભ કે દર્શક ઈલેક્ટ્રોડ તરીકે વર્તશે તે શાના પર અવલંબે છે ? સમય અચળાંકની અગત્ય સમજાવો.
- (ડ) અનેકઘટિય પોટેન્શિયોમિતિય રેડોક્ષ અનુમાપનોની ચર્ચા કરો.
- (ઈ) Cl^- , Br^- અને I^- નું એમ્પિયરોમિતી સમક્ષણિક અનુમાપન તમે કેવી રીતે કરશો ?
- (ફ) પોલેરોગ્રાફીમાં ઉદ્ભવતા વિવિધ વીજપ્રવાહોની પરખ કેવી રીતે કરશો ?
- ૨ નીચે પૈકી ત્રણના જવાબ લખો :
- (અ) દ્વિએમ્પિયરોમિતિ અનુમાપનો પર ટૂંક નોંધ લખો.
- (બ) pH-મીટરમાં અભિનતિ (bias) વીજપ્રવાહ અને સમપોટેન્શિયલ બિંદુની અગત્ય અંગે ચર્ચા કરો.
- (ક) પોટેન્શિયોમિતિય અનુમાપનમાં અંતિમ બિંદુ નિર્ણિત કરવા માટે ગ્રાન-આલેખ પદ્ધતિની શી જરૂરિયાત છે ? આ પદ્ધતિની સમજ આપો.
- (ડ) ફ્લોરાઈડ આયન-વૃત્તિક ઈલેક્ટ્રોડનું કાર્ય-રહસ્ય સમજાવો.
- (ઈ) પોટેન્શિયોમિતિય સ્ટ્રિપિંગ વિશ્લેષણમાં સંકળાયેલ સિદ્ધાંત સમજાવો.
- (ફ) અચળ પોટેન્શિયલેએ કુલોમિતિય વિશ્લેષણનો ટૂંકમાં અહેવાલ આપો.
- ૩ નીચે પૈકી ત્રણના જવાબ લખો :
- (અ) પોલેરોગ્રાફીમાં ધન અને ઋણ મહત્તમોની ઉત્પત્તિ સમજાવો. જીલેટિનની હાજરીમાં તે કેમ ઉદ્ભવતાં નથી ?
- (બ) અચળ પોટેન્શિયલે વૈદ્યુત જથ્થાત્મક વિશ્લેષણના અગત્યના પાસાંઓની ચર્ચા કરો.
- (ક) ક્વિનહાઈડ્રોન ઈલેક્ટ્રોડનું કાર્ય સમજાવો. 9 pH થી વધુ pH મૂલ્યોએ આ ઈલેક્ટ્રોડ કેમ ઉપયોગી નથી ?

- (ડ) દ્રાવણમાંના એકાકી આયન-સ્પીસીઝની સક્રિયતા કેમ માપી શકાતી નથી ? પોટેન્શિયોમીટરમાં 0 થી 2 વોલ્ટની જ હદ કેમ હોય છે ?
- (ઘ) અપ્રતિવર્તિયરીતે રીડક્શન પામતા સંક્રિષ્ણનો સ્થિરતા અચળાંક પોલેરોગ્રાફીક પદ્ધતિ વડે તમે કેવી રીતે નિર્ણય કરશો ?
- (ઙ) સામાન્ય પલ્સ પોલેરોગ્રાફી અને વિકલન પલ્સ પોલેરોગ્રાફીમાં સંકળાયેલ સિદ્ધાંતોની ચર્ચા કરો.

૪ નીચે પૈકી ત્રણના જવાબ લખો :

- (અ) સ્ટ્રીપિંગ વોલ્ટામિતીય પદ્ધતિના અગત્યના પાસાંઓની ચર્ચા કરો. આ પદ્ધતિની સંવેદનશીલતા શાના પર અવલંબે છે ?
- (બ) એકાંતરિત વીજપ્રવાહ (A.C.) પોલેરોગ્રાફીક પદ્ધતિની લાક્ષણિકતા ચર્ચો.
- (ક) આયન-વૃત્તિક ઈલેક્ટ્રોડના વૃત્તિક ગુણાંક તમે કેવી રીતે નિર્ણય કરશો ? કેલ્શિયમ આયન-વૃત્તિક ઈલેક્ટ્રોડનું કાર્ય સમજાવો.
- (ડ) ઈલેક્ટ્રોડ પોટેન્શિયલ દર્શાવવાની યુરોપિયન અને અમેરિકન પ્રણાલીઓની સાપેક્ષ ગુણવત્તાની ચર્ચા કરો.
- (ઘ) ક્રોનોપોટેન્શિયોમિતીય પદ્ધતિમાં સંકળાયેલ સિદ્ધાંત સમજાવો. વિકલ ક્રોનોપોટેન્શિયોમિતીય પદ્ધતિના ફાયદા જણાવો.
- (ઙ) વીજરાસાયણિક વિશ્લેષણ પદ્ધતિઓના અગત્ય અંગે ચર્ચા કરો. વોલ્ટામિતીય અને પરમાણ્વિક અવશોષણ પદ્ધતિઓની સાપેક્ષ ગુણવત્તા જણાવો.

૫ નીચે પૈકી બેના જવાબ લખો :

- (અ) જો શરૂઆતમાં વીજપ્રવાહ 30 mA હોય અને $K = 0.0040 \text{ sec}^{-1}$ અનુસાર લઘુગણકીય રીતે તેમાં ઘટાડો થતો હોય અને અનુમાપન માટેનો સમય 400 sec હોય તો બ્રોમાઈડ ધરાવતા દ્રાવણમાંથી કેટલા તુલ્ય Br_2 ઉદ્ભવશે ?
- (બ) 25 ml. 0.01 M Pb^{++} ધરાવતા દ્રાવણનું 0.05 M SO_4^{--} સાથે -0.8 V (SCE)એ એમ્પિયરોમિતિક અનુમાપન માટેના આલેખની ગણતરી કરો. પ્રસરણ વીજપ્રવાહ અચળાંકનું મૂલ્ય $10^4 \mu\text{a ml/m. mol}$ છે.
- (ક) પ્લેટિનમની સપાટી પર ઓક્સિજન ઈલેક્ટ્રોડની એસિડ દ્રાવણમાં વિનિમય વીજપ્રવાહ ઘનતા 10^{-10} A/cm^2 છે. દ્વિસ્તરની વીજધારિતા 0.1 farad/cm^2 છે. ઓક્સિજન ઈલેક્ટ્રોડના પોટેન્શિયલ મૂલ્યનું 1 mV જેટલું ચોક્કસાઈપૂર્વક માપન શક્ય છે ?
- (ડ) એક પાણીનો નમૂનો 150 ppm Ca^{++} અને 350 ppm Mg^{++} ધરાવે છે. મેગ્નેશિયમ ઈલેક્ટ્રોડના સંદર્ભમાં કેલ્શિયમ ઈલેક્ટ્રોડની વૃત્તિયતા 0.05 હોય તો Ca^{++} ના માપનમાં કેટલી ક્ષતિ આવશે. (Ca=40 અને Mg = 24.4).

ENGLISH VERSION

Instruction : All questions carry **equal** marks.

- 1** Answer any **three** of the following :
- Explain the origin of capacity current. Derive an equation for the capacity current. How it limits the sensitivity of D.C. polarography ?
 - What is the necessity of a salt-bridge ? How it works ?
 - What determines whether an electrode will function as a reference electrode or an indicator electrode ? Explain the importance of time - constant.
 - Discuss multicomponent potentiometric redox titrations.
 - How will you determine Cl^- , Br^- and I^- simultaneously amperometrically ?
 - How will you distinguish various currents in polarography ?
- 2** Answer any **three** of the following :
- Write a note on Biamperometric titrations.
 - Discuss the importance of bias current and isopotential point in pH meter.
 - What is necessity of Gran-plot method to ascertain end point in a potentiometric titration ? Explain the method.
 - Explain the working mechanism of fluoride ion - selective electrode.
 - Explain the principle of potentiometric stripping analysis.
 - Give a brief account of coulometry at constant potential.
- 3** Answer any **three** of the following :
- Explain the origin of positive and negative maxima in polarography. Why gelatin prevents it ?
 - Discuss the salient features of electrogravimetrically at constant potential.
 - Explain the working of quinhydrone electrode. Why this electrode is not useful above pH 9 ?

- (d) Why it is not possible to measure the activity of a single ion-species in solution ? Why potentiometers have a range of 0 to 2 volts only ?
- (e) How will you determine the stability constant of an irreversibly reduced complex by polarography ?
- (f) Discuss the principles involved in normal pulse polarography and differential pulse polarography.

4 Answer any **three** of the following :

- (a) Discuss the salient features of stripping voltammetry. What determines its sensitivity ?
- (b) Discuss the characteristics of A.C. polarography.
- (c) How will you determine the selective coefficient of an ion-selective electrode ? Explain the working of a calcium ion-selective electrode.
- (d) Discuss the relative merits of European and American conventions of expressing electrode potential.
- (e) Explain the principle of chronopotentiometry. What are the advantages of derivative chronopotentiometry ?
- (f) Discuss the importance of electrochemical methods of analysis. Give the relative merits of voltametric and atomic absorption spectrophotometric methods.

5 Solve any **two** examples :

- (a) If the initial current is 30 mA and decrease exponentially with $k = 0.0040 \text{ sec}^{-1}$ and the time of titration is 400 sec, how many equivalents of Br_2 are liberated from a bromide solution ?
- (b) Calculate the curve for the titration of 25 ml of a 0.01 M Pb^{++} solution with a 0.05 M SO_4^{--} at -0.8 V (SCE) . The diffusion current constant is $10^4 \mu\text{a. ml./m.mol.}$
- (c) The i_o value for oxygen electrode in acid solution is 10^{-10} A/cm^2 on a platinum surface. The double layer capacity is 0.1 farad/cm^2 . Is it possible to measure potential of oxygen electrode accurate to 1 mV ?
- (d) A water sample contains 150 ppm Ca^{++} and 350 ppm Mg^{++} . If the selectivity of calcium electrode to magnesium is 0.05, what error is introduced in the Ca^{++} determination ? ($\text{Ca} = 40$ and $\text{Mg} = 24.4$).