

विद्युतरसायन

1. खण्ड (A) : गैल्वेनिक सेल, इसका प्रदर्शन व लवण सेतु

1.1. परिचय :

आधुनिक समाज में बैटरीयों सर्वत्र है। ये हमारे आटोमोबाइलों को चलाने के लिये विद्युत धारा प्रदान करती है तथा कई उत्पादों जैसे केल्कुलेटर, पेसमेकर, डिजीटल घड़ियों, रेडियों तथा टेप रिकार्डरों को शक्ति प्रदान करती है।

विद्युत रसायन, रसायन का वह क्षेत्र है जो कि रसायन व विद्युत ऊर्जा के अन्तर रूपान्तरण से संबंधित हैं। बैटरी, एक विद्युत रसायनिक तात्कालिक सेल है जो की रासायनिक तथा विद्युत ऊर्जा, का अन्तर रूपान्तरण करने वाला उपकरण है। बैटरी, स्वतः रासायनिक अभिक्रिया द्वारा उत्सर्जित ऊर्जा ग्रहण करती है तथा उसे विद्युत उत्पादन के लिये प्रयुक्त करती है।

विद्युतरसायनिक सेल :

यह रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में रूपान्तरित करने के लिये एक उपकरण है।

विद्युतरसायनिक सेल दो प्रकार के होते हैं

- गैल्वेनिक सेल या वोल्टीक सेल
- एक स्वतः रासायनिक अभिक्रिया विद्युत धारा उत्पन्न करती है।

- विद्युत धारा द्वारा एक अस्वतः अभिक्रिया सम्पन्न होती है।

○ ये दोनों प्रकार के सेल एक दुसरे के विपरीत प्रकृति के हैं।

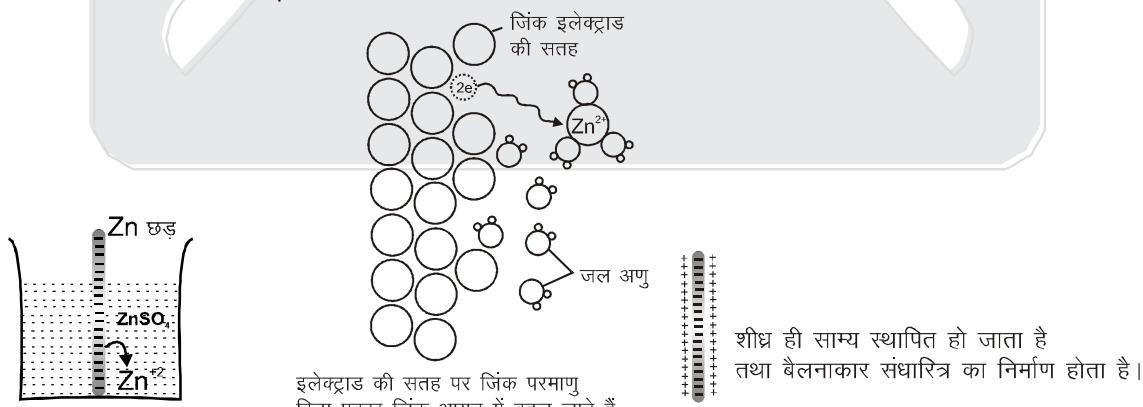
1.2. निर्माण/कार्यकारी सिद्धांत

जब एक धातु पत्र को विद्युत अपघट्य में रखा जाता है तो तंत्र में ऑक्सीकरण तथा अपचयन साथ साथ होते हैं। इस कारण धातु प्रावस्था व द्रव प्रावस्था के मध्य विभवान्तर होता है।

धातु पत्रों को तार (नगण्य प्रतिरोध का) द्वारा जोड़ने पर धारा तब तक बहती है जब तक धातु प्रावस्था व द्रव प्रावस्था के मध्य विभवान्तर बना रहता है।

I. **एनोड :** कुछ धातुऐं, जो कि क्रियाशील होती हैं, कि विलयन अवस्था में जाने की प्रवृत्ति पायी जाती है, जब इनके आयनों अथवा इनके लवण विलयनों के सम्पर्क में रखा जाता है।

उदाहरण के लिये : Zn छड़ को $ZnSO_4$ विलयन में रखा जाता है।

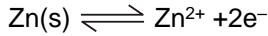


चित्र : 1

चित्र : 2

चित्र : 3

Zn परमाणु अथवा धातु परमाणु, Zn^{2+} बनाने के लिये विलयन में गति करते हैं। कुछ समय पश्चात् निम्नलिखित साम्य स्थापित हो जाएगा।



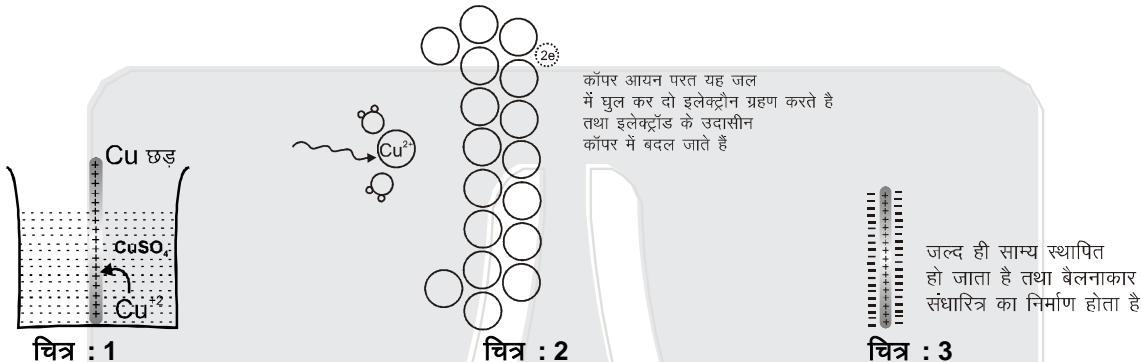
छड़ पर पर्याप्त ऋणात्मक आवेश एकत्र हो जाएगा जो कि अतिरिक्त जिंक आयनों को विलयन में जाने नहीं देगा अर्थात् विलयन Zn^{2+} आयनों से संतुप्त हो जाएगा।

विलयन का अतिरिक्त धनात्मक आवेश ऋणात्मक आवेशित छड़ के चारों ओर अधिक सन्दित होगा।

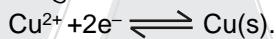
एक विद्युत दोहरी परत तंत्र में उत्पन्न होती है और इसलिये छड़ तथा विलयन के मध्य एक विभवान्तर उत्पन्न हो जाता है जिसे इलैक्ट्रोड विभव कहते हैं। यह इलैक्ट्रोड एनोड कहलाता है।

- एनोड पर ऑक्सीकरण होता है (इलैक्ट्रॉन का मुक्त होना).
- यह इलैक्ट्रॉन के स्त्रोत की तरह व्यवहार करता है।
- यह ऋणात्मक ध्रुवता का होता है .
- इलैक्ट्रोड विभव $E_{Zn(s)/Zn^{2+}(aq)}$ द्वारा दर्शाया जाता है।

II. कैथोड :



कुछ धातुओं (Cu, Ag, Au आदि) में विपरीत प्रवृत्ति पायी जाती है अर्थात् जब इनको, इनके जलीय आयनों के सम्पर्क में रखा जाता है तब विलयन में से आयन, धातु छड़ पर निष्केपित हो जायेगे। निम्नलिखित सम्य स्थापित होगा :



अतः छड़ में इलैक्ट्रॉन की कमी होगी (धनात्मक आवेश)।

इस धनावेशित छड़ के चारों ओर अतिरिक्त ऋणावेश होगा तथा यह दोहरी परत बनाएगा, निकाय में एक विद्युत दोहरी परत विकसित होगी तथा छड़ तथा विलयन के मध्य एक विभवान्तर उत्पन्न होगा जिसे इलैक्ट्रोड विभव से कहते हैं। इसे कैथोड कहा जाएगा।

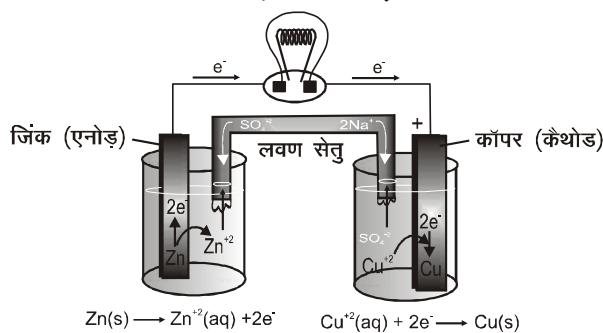
- कैथोड पर अपचयन होगा (e^- को ग्रहण करना)
- यह इलैक्ट्रॉन ग्राही (sink) के रूप में व्यवहार करता है।
- धनात्मक ध्रुवता प्राप्त होगी
- इनके इलैक्ट्रोड विभव को : $E_{Cu^{2+}(aq)/Cu(s)}$ दर्शाया जाता है।

ऐनोड : $\begin{cases} \text{जहाँ ऑक्सीकरण प्रक्रम सम्पन्न होता है।} \\ \text{जहाँ से इलैक्ट्रॉन निकलते हैं।} \\ \text{जोकी ऋणात्मक क्षिति रखता है।} \end{cases}$

कैथोड : $\begin{cases} \text{जहाँ अपचयन प्रक्रम सम्पन्न होता है।} \\ \text{जहाँ इलैक्ट्रॉन प्रयुक्त होते हैं।} \\ \text{जोकी धनात्मक क्षिति रखता है।} \end{cases}$

1.3. सेल की बनावट :

- यह दो अर्द्ध-सेल रखता है, प्रत्येक में एक बीकर होता है जिसमें एक धातु पट्टीका होती है जो की इनके आयनों के जलीय विलयन में डूबी रहती है।
- धातु पट्टीका को इलैक्ट्रोड कहा जाता है तथा एक चालकता तार द्वारा उन्हें जोड़ा जाता है
- एक लवण सेतु द्वारा दोनों विलयनों को जोड़ा जाता है।
- पृथक इलैक्ट्रोडों पर ऑक्सीकरण तथा अपचयन अर्द्ध-अभिक्रियाएँ होती हैं तथा तार में से विद्युत-धारा प्रवाहित होती है।



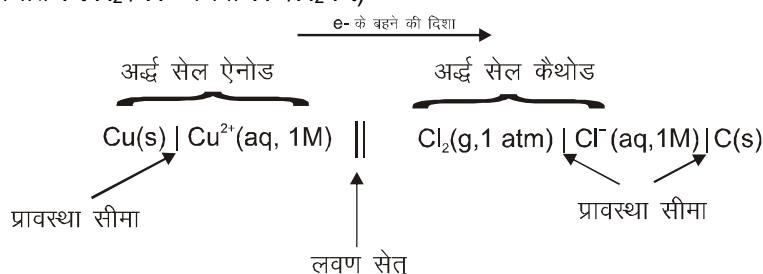
लवण सेतु के लिए विद्युत-अपघट्य का चयन :

- लवण सेतु में विद्युत अपघट्य इस प्रकार का होना चाहिए कि वैद्युत क्षेत्र में इसके धनायन का वेग इसके ऋणायन के वेग के बराबर हो।
 - जिसके लिये आयन के आवेश लगभग बराबर होने चाहिए। (धनायन की स्थानान्तरित संख्या = ऋणायन की स्थानान्तरित संख्या अथवा धनायन की गतिशीलता = ऋणायन की गतिशीलता)
 - लवण सेतु के वैद्युत अपघट्य के लिए KCl को सामान्यत प्राथमिकता दी जाती है लेकिन KNO_3 अथवा NH_4NO_3 को भी प्रयुक्त कर सकते हैं।
 - यदि एक सेल में Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ आयन उपस्थित होते हैं, तब लवण सेतु में KCl को प्रयुक्त नहीं करते हैं क्योंकि नलिका के मुख पर AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 व TlCl के अवक्षेपों का निर्माण हो सकता है जो आयनों की गति को प्रतिबन्धित कर क्रियाविधि को बंद कर देगा।
- लवण सेतु के कार्य :**
- लवण सेतु एक U-आकृति वाली प्रतीपन नलिका ट्यूब होती है जो एक अक्रिय विद्युत-अपघट्य वाली एक जैली के समान परत रखती है।
 - परिपथ को पूर्ण करने के लिए यह दो अर्द्ध सेल के विलयन को जोड़ता है।
 - यह द्रव जक्षन विभव को निम्नतम करता है। दो द्रवों के जक्षन (संधि) के बीच उत्पन्न विभवान्तर को द्रव-द्रव संधि विभव कहते हैं।
 - यह विलयन की विद्युत उदासीनता बनाये रखता है ताकि विद्युत धारा का लगातार प्रवाह होता रहे। लवण सेतु में लिये गये K^+ तथा NO_3^- आयनों के समान वेग अथवा समान गतिशीलता के कारण एनोडीक ऑक्सीकरण भाग तथा कैथोडिक अपचयन भाग की विद्युत उदासीनता एक साथ रहती है।
 - यदि लवण सेतु हटा दिया जाए तो वोल्टता गिरकर शून्य हो जाती है।
 - विलयन में अक्रिय विद्युत-अपघट्य के आयन दूसरे आयनों के साथ क्रिया नहीं करते हैं, तथा इलैक्ट्रोडों पर आयन न तो ऑक्सीकृत और ना ही अपचयित होते हैं।
 - सामान्यतः ट्यूब को एक प्राकृतिक विद्युत अपघट्य जो ऋणात्मक/धनायनिक भाग के साथ सरन्ध्र प्लग (हट मुख पर) के साथ अगर-अगर की चूर्ण के साथ भरा जाता है।
 - यह दो विद्युत अपघटनीय विलयनों को यांत्रिकी रूप से मिश्रित होने से रोकता है।

द्रव द्रव जंक्शन विभव : जब द्रव एक दूसरे के साथ सम्पर्क करते हैं तो दो विलयनों (अभिक्रिया की प्रगति के दौरान) के बीच विभवान्तर उत्पन्न होता है।

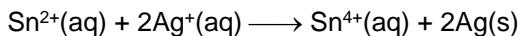
गैल्वेनिक सेल के लिए संक्षिप्त प्रदर्शन :

- एक विद्युत रासायनिक सेल को बनाने के लिए दो अर्द्ध सेल की आवश्यकता होती है, जो कि कुछ नियमों द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।
- एनोड अर्द्ध-सेल को हमेशा बाँयी ओर लिखा जाता है इसके पश्चात कैथोड अर्द्ध सेल को दाँयी ओर लिखा जाता है।
- एक उर्ध्वाधर रेखा द्वारा दो अवस्थाओं (पदार्थ की अवस्था) का पृथक्करण किया जाता है।
- समान प्रावस्था में उपस्थित विभिन्न पदार्थों को कोमा () के प्रयोग द्वारा प्रदर्शित करते हैं।
- दो बड़ी सामानान्तर रेखाओं (||) द्वारा लवण सेतु को प्रदर्शित किया जाता है
- पदार्थ के महत्वपूर्ण अभिलक्षण जैसे गैस का दाब, आयनों की सान्द्रता इत्यादि पदार्थ को लिखने के तुरन्त पश्चात् कोष्ठक में इंगित करते हैं।
- एक गैस इलैक्ट्रोड के लिए कैथोड की स्थिति में इलैक्ट्रोड के पूर्व तथा एनोड के लिए इलैक्ट्रोड के पश्चात् गैस को इंगित किया जाता है (अर्थात Pt H₂ / H⁺ अथवा H⁺ / H₂ Pt)



Solved Example

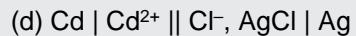
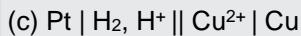
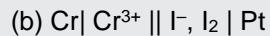
Example 1. निम्न अभिक्रिया के लिए संक्षिप्त चिन्हित सैल समीकरण लिखिए ?



हल.

सैल जो कि एक प्लेटिनम तार रखता है को Sn^{2+} विलयन में डुबोया जाता है तथा एक Ag^+ विलयन में एक सिल्वर केथोड को डुबोया जाता है इसलिए $\text{Pt}(\text{s}) | \text{Sn}^{2+}(\text{aq}), \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) || \text{Ag}^+(\text{aq}) | \text{Ag}(\text{s})$.

Example 2. इलैक्ट्रोड अभिक्रिया लिखिए तथा निम्न सैलों के लिए परिणामी सैल अभिक्रिया लिखिए। प्रत्येक सैल में कौनसा इलैक्ट्रोड धनात्मक सिरा (शीर्ष) होगा ?



हल.

(a) आक्सीकरण अर्द्ध सैल अभिक्रिया, $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

अपचयन अर्द्ध सैल अभिक्रिया,

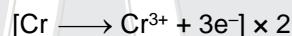


कुल सैल अभिक्रिया



(धनात्मक शीर्ष : केथोड Pt)

(b) ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया,



अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया,



परिणामी सैल अभिक्रिया



(धनात्मक शीर्ष : केथोड Pt)

(c) ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया



अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया,



परिणामी सैल अभिक्रिया

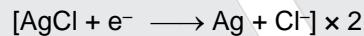


(धनात्मक शीर्ष : केथोड Cu)

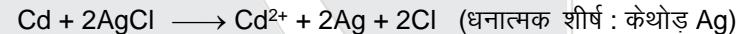
(d) ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया,



अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया,



परिणामी सैल अभिक्रिया



(धनात्मक शीर्ष : केथोड Ag)

2. खण्ड (B) : वैद्युतरसायनिक श्रेणी व इसके अनुप्रयोग

2.1. इलैक्ट्रोड विभव :

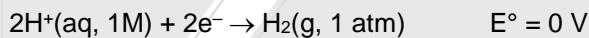
- वह प्रेरक बल जो एनोड से ऋणावेशित इलैक्ट्रोनों को दूर धक्का देता है तथा केथोड की ओर खींचता हैं एक वैद्युत विभव है, जो विद्युत वाहक बल कहलाता है साथ ही इसे सेल-विभव अथवा सेल-वोल्टेज भी कहा जाता है। इसकी इकाई वोल्ट में है।
- धातु इलैक्ट्रोड तथा विलयन में इसके आयनों के मध्य विभवान्तर इलैक्ट्रोड विभव कहलाता है।
- इलैक्ट्रोड विभव निम्न पर निर्भर करता है :
 - विलयन की सान्द्रता पर
 - धातु की प्रकृति पर
 - विद्युत अपघट्य की प्रकृति पर
 - दाब ताप परिस्थिति पर
- किसी निश्चित ताप पर तथा 1 बार दाब व 1 M सान्द्रता पर विलयन के आयनों तथा धातु इलैक्ट्रोडों के बीच उत्पन्न विभवान्तर को मानक इलैक्ट्रोड विभव कहा जाता है।

ऑक्सीकरण विभव (O.P.)	अपचयन विभव (R.P.)
ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया के लिए इलैक्ट्रोड विभव	अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया के लिए इलैक्ट्रोड विभव
ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति	अपचयित होने की प्रवृत्ति
ऑक्सीकरण विभव (OP) जितना अधिक होगा ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति भी अधिक होगी।	अपचयन विभव (RP) जितना अधिक होगा अपचयित होने की प्रवृत्ति भी अधिक होगी।

	इलैक्ट्रोड के प्रकार	मानक परिस्थिति में इलैक्ट्रोड अभिक्रिया	प्रदर्शन
1	धातु इलैक्ट्रोड (Zn इलैक्ट्रोड, Cu इलैक्ट्रोड आदि)	अपचयन : $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	$E_{Zn^{2+}/Zn(s)}^{\circ}$ (SRP)
		ऑक्सीकरण : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	$E_{Zn(s)/Zn^{2+}}^{\circ}$ (SOP)
2	हाइड्रोजन परांक्साइड इलैक्ट्रोड	अपचयन : $2e^- + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O$	$E_{H_2O_2/H_2O}^{\circ}$
		ऑक्सीकरण : $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$E_{H_2O_2/O_2}^{\circ}$
3	रेडॉक्स इलैक्ट्रोड	अपचयन : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}$
4	धातु धातु लवण अविलेय इलैक्ट्रोड	अपचयन : $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-$	$E_{AgCl(s)/Ag(s)/Cl^-}^{\circ}$
		ऑक्सीकरण : $Ag(s) + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$	$E_{Ag(s)/AgCl(s)/Cl^-}^{\circ}$

2.2. सन्दर्भ इलैक्ट्रोड :

- एक एकल इलैक्ट्रोड का विभव ज्ञात नहीं किया जा सकता है तथा एक सन्दर्भ इलैक्ट्रोड को प्रयुक्त कर दो इलैक्ट्रोडों के बीच विभवान्तर सन्दर्भ इलैक्ट्रोड यथार्थता पूर्वक मापित कर सकते हैं।
- एक इलैक्ट्रोड को संदर्भ इलैक्ट्रोड मानकर दूसरे इलैक्ट्रोडों के लिए सन्दर्भ इलैक्ट्रोड के सन्दर्भ में इलैक्ट्रोड विभव ज्ञात करते हैं।
- मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड (**SHE**) मानक सम्बन्धित इलैक्ट्रोड के रूप में लिया जाता है। इस इलैक्ट्रोड विभव को 0.0 वोल्ट के रूप में लिया जाता है।
- मानक हाइड्रोजन विभव (**SHE**) जो प्लेटिनम इलैक्ट्रोड को रखता है व H_2 गैस व मानक अवस्था स्थिति (1 atm H_2 गैस, 1 M H^+ (aq)) पर जलीय H^+ आयन के सम्पर्क में होता है।



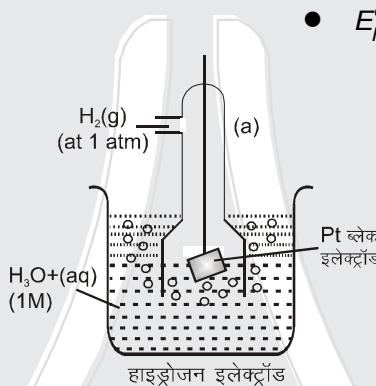
2.3. सेल-विभव :

- दो अर्द्ध सेल अभिक्रियाओं (ऑक्सीकरण अर्द्धसेल तथा अपचयन अर्द्ध सेल) के इलैक्ट्रोड विभव में अन्तर को सेल के वि. वा.बल अथवा सेल विभव के रूप में जाना जाता है।
दो अर्द्ध सेल जो सेल में रखे जाते हैं, के इलैक्ट्रोड विभव के मान से सेल वि. वा. बल अथवा सेल विभव परिकलित किया जा सकता है। निम्न तीन विधियों को प्रयुक्त किया जाता है—
- जब एनोड का ऑक्सीकरण विभव तथा कैथोड का अपचयन विभव काम में लिया जाता है।
 $E^\circ_{\text{सेल}} = \text{एनोड का } E^\circ_{\text{ऑक्सीकरण}} + \text{कैथोड का } E^\circ_{\text{अपचयन}}$
- जब दोनों इलैक्ट्रोडों का अपचयन विभव काम में लिया जाता हो :
 $E^\circ_{\text{सेल}} = \text{कैथोड का } E^\circ_{\text{अपचयन}} - \text{एनोड का } E^\circ_{\text{अपचयन}}$
- जब दोनों इलैक्ट्रोडों का ऑक्सीकरण विभव काम में लिया जाता हो
 $E^\circ_{\text{सेल}} = \text{एनोड का } E^\circ_{\text{ऑक्सीकरण}} - \text{कैथोड का } E^\circ_{\text{ऑक्सीकरण}}$
- मानक सेल विभव E° वह सेल विभव हैं जब अभिकारक व उत्पाद दोनों उनकी मानक अवस्थाओं में हो—विलेय 1 M सान्द्रता पर गैस 1 atm दाब पर, ठोस तथा द्रव शुद्ध रूप में, साथ ही सामान्यता इन सभी के लिए ताप है।

- E° सेल एक अमात्रात्मक (मात्रास्वतन्त्र) गुणधर्म होता है इसलिए किसी संख्या द्वारा सेल अभिक्रिया को गुणा/भाग देने पर E° सेल नहीं बदलेगा।

इलैक्ट्रोड विभव का परिकलन

- | | |
|--|--|
| <p>एनोड पर</p> $H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ <ul style="list-style-type: none"> ऑक्सीकरण विभव O.P. = $E_{H_2(g)/H^+(aq.)}$ मानक अवस्था पर $E_{H_2(g)/H^+(aq.)}^\circ = \text{SOP}$ | <p>कैथोड पर</p> $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ <ul style="list-style-type: none"> अपचयन विभव (R.P.) $E_{H^+/H_2(g)} = \text{RP}$ मानक अवस्था पर $E_{H^+/H_2(g)}^\circ = \text{SRP}$ |
|--|--|



- SHE के लिए सभी ताप पर सन्धारित विभव शून्य लिया जाता है
 $\text{SOP} = -\text{SRP} = 0$, SHE के लिये
- किसी दूसरे इलैक्ट्रोड के लिए मानक विभव परिकलित करने के लिए एक सेल को मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड (SHE) के साथ युग्मित किया जाता है तथा इसके विभव को मापा जाता है जो कि उस इलैक्ट्रोड के इलैक्ट्रोड विभव का मान देती है।

एनोड : जिंक इलैक्ट्रोड

कैथोड : SHE

सेल : जिंक इलैक्ट्रोड || SHE

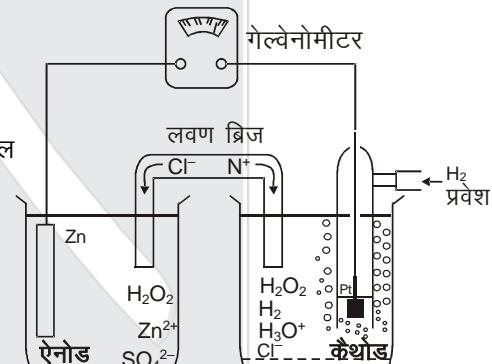
सेल विभव : $E_{\text{सेल}} = E_{H^+/H_2(g)} - E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = 0.76 \text{ V}$

(298 K पर प्रयोगात्मक रूप से)

अतः $E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = -0.76 \text{ V}$ (SRP)

$E_{Zn/Zn^{2+}(aq)}^\circ = 0.76 \text{ V}$ (SOP)

- इसलिए, H_2 के संदर्भ में Zn की ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति अधिक होती है। इसी प्रकार 298 K पर कई अन्य इलैक्ट्रोडों के लिए अपचयन विभव (SRP) परिकलित किया जा सकता है तथा एक बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित किया जाता है जिसे विद्युत रसायनिक श्रेणी कहा जाता है।



Zn²⁺ | Zn अद्वृत सैल के सैल विभव के लिए एक गल्वेनिक सैल।

विद्युत रासायनिक श्रेणी

इलैक्ट्रोड	अभिक्रिया	SRP (298 K पर)
*Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li(s)}$	- 3.05 V
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K (s)}$	- 2.93 V
Ba		
Ca	$\text{Ca}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca(s)}$	- 2.87 V
Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na(s)}$	- 2.71 V
Mg	$\text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg(s)}$	- 2.37 V
Al		
* वैद्युत अपघट्य (H_2O)	$\text{H}_2\text{O(l)} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$	- 0.828 V
*Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$	- 0.76 V
Cr	$\text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(s)}$	- 0.74 V
*Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0.44 V
Cd	$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd(s)}$	- 0.40 V
Co		
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(s)}$	- 0.24 V
Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn(s)}$	- 0.14 V
Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb(s)}$	- 0.13 V
* H_2	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \text{ H}_2(\text{g})$	0.00 V
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	0.34 V
I ₂		
Fe	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77 V
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg(l)}$	0.79 V
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	
Hg	$\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg(l)}$	
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.06 V
* विद्युत अपघट्य	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$	1.23 V
*	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33 V
*	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36 V
*	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51 V
*	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87 V

Increasing strength of reducing agent

Increasing strength of oxidising agent

Solved Examples

Example 1. निम्नलिखित सैल का 298 K पर E° सैल ज्ञात कीजिए, $\text{Zn(s)} / \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) / \text{Cu(s)}$
दिया गया है कि $E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{+2}(\text{aq})} = 0.76 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Cu(s)}/\text{Cu}^{2+}(\text{aq})} = -0.34 \text{ V}$

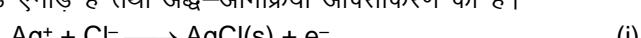
हल. $E^\circ_{\text{सैल}} = (\text{S.R.P})_{\text{कैथोड}} - (\text{S.R.P})_{\text{एनोड}} = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$

Example 2. निम्न सैल दिया गया है, $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{NaCl (0.05 M)} || \text{AgNO}_3 (0.30) | \text{Ag}$

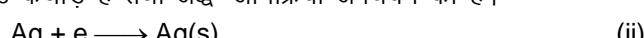
- (a) एनोड पर होने वाली अद्वृत्त अभिक्रिया लिखिए।
- (b) कैथोड पर होने वाली अद्वृत्त अभिक्रिया लिखिए।
- (c) अभिक्रिया के लिए परिणामी आयनिक अभिक्रिया लिखिए।
- (d) 25°C पर E° सैल परिकलित कीजिए।
- (e) लिखे अनुसार, क्या सैल अभिक्रिया स्वतः होती है?

(दिया है $E^\circ_{\text{AgCl}, \text{Cl}} = +0.22 \text{ वोल्ट}$); $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80 \text{ वोल्ट}$)

हल. (a) LHS इलैक्ट्रोड एनोड हैं तथा अद्वृत्त-अभिक्रिया ऑक्सीकरण की है।



(b) RHS इलैक्ट्रोड कैथोड हैं तथा अद्वृत्त-अभिक्रिया अपचयन की है।



(c) समीकरण (i) तथा (ii) से सैल अभिक्रिया : $\text{Cl}^- (0.05 \text{ M}) + \text{Ag}^+ (0.30 \text{ M}) \longrightarrow \text{AgCl(s)}$ है।

(d) $E^\circ_{\text{सैल}} = E^\circ_{\text{right}} - E^\circ_{\text{left}} = (0.80 - 0.22) \text{ volt} = 0.58 \text{ volt}$

(e) हाँ विग्रह धनात्मक है, अभिक्रिया सैल अभिक्रिया में लिखे अनुसार स्वतः होगी।

3. खण्ड (C) : ΔG की अवधारणा

3.1. सेल-अभिक्रिया के लिए गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन :

- मुक्त ऊर्जा परिवर्तन ΔG (रसायन उष्मागतिकी राशी) तथा सेल विभव E (एक विद्युत रसायनिक मात्रा) दोनों एक रसायनिक अभिक्रिया के प्रेरक बल को मापित करते हैं।

- ΔG तथा E के मान सीधे समानुपाती तथा निम्न समीकरण द्वारा सम्बन्धित होते हैं।

$$\Delta G = -nFE$$

जहाँ n = अभिक्रिया में स्थानान्तरित e^- मोलों की संख्या है

$$F = \text{फैराडे नियतांक} = 96485 \text{ C/mole } e^- \quad 96500 \text{ C/mole } e^-$$

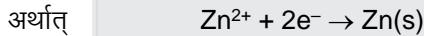
- दिये गये (दो) इलैक्ट्रोडों की सहायता से अज्ञात इलैक्ट्रोड के इलैक्ट्रोड विभव का परिकलन :

- दिये गये इलैक्ट्रोडों पर कुछ बीजगणितीय विधियों की सहायता से 3rd इलैक्ट्रोड की अभिक्रिया प्राप्त कीजिए।

- तब 1st तथा 2nd अभिक्रियाओं के लिये ΔG° के कुछ बीजगणितीय औपरेशन की सहायता से 3rd अभिक्रिया की ΔG° परिकलित कीजिए।

- अज्ञात E_P परिकलित करने के लिये $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{elec}}$ प्रयुक्त कीजिए।

- $E^\circ_{\text{सेल}}$ मात्रात्मक स्वतंत्र गुणधर्म है यदि किसी संख्या द्वारा हम इलैक्ट्रोड अभिक्रिया को गुण/भाग करते हैं तो $E^\circ_{\text{सेल}}$ मान परिवर्तित नहीं होगा।



$$E^\circ = -0.76 \text{ V}$$

2 के द्वारा गुण करने पर

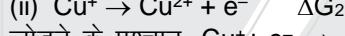
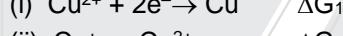


$$E^\circ = -0.76 \text{ V} \text{ (समान रहता है)}$$

Solved Example

Example 1. दिया गया है : कि $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 \text{ V}$ तथा $E^\circ_{\text{Cu}^+/Cu^{2+}} = -0.153 \text{ V}$. तब $E^\circ_{\text{Cu}^+/Cu}$ परिकलित कीजिए ?

हल.



$$\Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_3$$

$$-2F E_1^\circ - F E_2^\circ = -F E_3^\circ$$

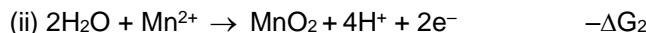
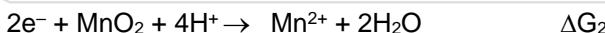
$$E_3^\circ = 2E_1^\circ + E_2^\circ = 2 \times 0.337 - 0.153$$

$$= 0.674 - 0.153 = 0.521 \text{ V}$$

Example 2. $E^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-} = -1.51 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{+2}} = +1.23 \text{ V}$

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = ? \quad (\text{सभी अम्लीय माध्यम में})$$

हल.

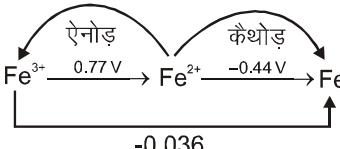


$$(i) + (ii) = (iii)$$

$$\Delta G_3 = -\Delta G_1 - \Delta G_2$$

$$-3E_3F = 5E_1^\circ F + 2E_2^\circ F$$

$$E = \frac{-[5E_1^\circ + 2E_2^\circ]}{3} = \frac{-[5(-1.51) + 2(1.23)]}{3} = \frac{-[-7.55 + 2.46]}{3} = \frac{+5.09}{3} = 1.69 \text{ V}$$



Example 3.

क्या Fe^{2+} विषमानुपातीकृत होता है, अथवा नहीं ?

हल.

इसे लेटीमर रेखाचित्र कहा जाता है दार्यों प्रजाति (species) आयन की S.R.P बाँधी प्रजाति के SRP से अधिक होता है, तब विषमानुपातीकरण होगा।

4. खण्ड (D) : नर्नस्ट समीकरण व इसके अनुप्रयोग (सान्द्रता सेल सहित)

4.1. नर्नस्ट समीकरण (Nernst Equation) :

- सेल विभव तापमान तथा अभिक्रिया मिश्रण के संगठन पर निर्भर करता है।
- यह विलेय की सान्द्रता तथा यदि कोई गैस है तो उसके दाब पर निर्भर करता है।
- ऊष्मागतिकीय रूप से सान्द्रता पर इसकी निर्भरता को व्युत्पन्न किया जा सकता है।

$$\text{ऊष्मागतिकीय से } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$-nFE = -nFE^\circ + 2.303 R T \log Q$$

$$E = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log Q$$

दिया हुआ है : $T = 298 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ J/mol K}$, $F = 96500 \text{ C}$

$$\text{अब हम पाते हैं, } E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q$$

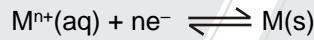
जहाँ : n = स्थानान्तरित इलैक्ट्रॉन की संख्या (अभिक्रिया गुणांक), Q = अभिक्रिया भागफल

- अमानकीय परिस्थितियों के अन्तर्गत सेल विभव परिकलित करने के लिए नर्नस्ट समीकरण प्रयुक्त की जा सकती है।
- नर्नस्ट समीकरण को अद्वा सेल अभिक्रियाओं के लिए भी प्रयुक्त कर सकते हैं।

4.2. नर्नस्ट समीकरण के अनुप्रयोग :

*red. – Reduction (अपचयन)

- इलैक्ट्रोड विभव के लिये नर्नस्ट समीकरण



$$E_{\text{Redn}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{M(s)}{M^{n+}} \right]$$

$$E_{\text{Redn}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{2.303}{nF} \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{M(s)}{M^{n+}} \right]$$

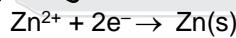
$$298K, \text{ पर, } E_{\text{Redn}} = E_{\text{Redn}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \left[\frac{1}{M^{n+}} \right]$$

- हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड



$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log \left[\frac{(H^+)^2}{P_{H_2}} \right]$$

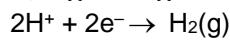
- धातु – धातु विलेयी लवण इलैक्ट्रोड



$$E_{\text{Redn}} = E_{\text{Redn}}^0 - \frac{2.303}{nF} \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{1}{Zn^{+2}} \right) \text{ at } 298K$$

$$E_{\text{Redn}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{1}{Zn^{+2}} \right)$$

- गैस– इलैक्ट्रोड हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड



$$E_{\text{Redn}} = E_{\text{Redn}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} \right)$$

- उपापचयी इलैक्ट्रोड



$$E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}}^0 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]}$$



Example 1. 298K पर हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड का R.P. परिकलित कीजिए ? जो 1 atm दाब पर 0.1 m सान्द्रता के साथ एसिटिक अम्ल के जलीय विलयन की सहायता से बनाया जाता है। ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

$$\text{हल. } [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-1}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}}$$



$$E_{\text{Redn}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{E}_{\text{Redn}}^0 = 0)$$

$$E_{\text{Redn}} = -\frac{0.059}{2} \log \left(\frac{1}{1.8 \times 10^{-6}} \right) = -\frac{0.059}{2} [6 - \log (1.8)]$$

$$E_{\text{Redn}} = -\frac{0.059}{2} \times 5.74 = -0.169 \text{ V}$$

Example 2. प्रबल ऑक्सीकारक कौनसा है?

(i) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ के एक विलयन में, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$ तथा $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$

(ii) KMnO_4 के एक विलयन में, $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$

$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.33 \text{ V} \quad E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ V}$$

$$\text{हल. (i) } 14\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$$

$$E_{\text{Redn}} = 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \left[\frac{10^{-4} \times 10}{10^{-14}} \right] = 1.33 - \frac{0.059}{6} \times 11$$

$$E_{\text{Redn}} = 1.33 - \frac{0.649}{6} = 1.330 - 0.108 = 1.222 \text{ V}$$

$$\text{हल. (ii) } 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

$$E_{\text{Redn}} = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \left[\frac{10^{-2}}{10^{-16} \times 10^{-1}} \right] = 1.51 - 0.059 \times 3 = 1.51 - 0.18 = 1.33 \text{ V}$$

E_{red}. अधिक है अतः अच्छा ऑक्सीकारक है।

4.3. सेल विभव के लिए नर्नस्ट समीकरण :



$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{सेल}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

n – इलैक्ट्रोनों की संख्या जो कि सेल अभिक्रिया को बनाने के दौरान निरस्त हो जाती है।

विद्युत रासायनिक सेल में साम्य

$$\Delta G^0 = -nF E_{\text{सेल}}^0$$

$$\Delta G = -nF E_{\text{सेल}}$$

$$\text{ऊष्मागतिकीय से } \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\text{रासायनिक साम्य पर } \Delta G = 0$$

$$E_{\text{सेल}} = 0 \rightarrow \text{सेल किसी काम का नहीं रह जाता है।}$$

$$\text{अतः } \Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$\text{साम्य पर } -nF E_{\text{सेल}}^0 = -2.303 RT \ln (K_{\text{eq}})$$

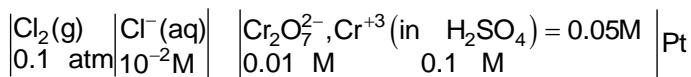
$$\log K_{\text{eq}} = \frac{nF}{2.303 RT} E_{\text{सेल}}^0$$

$$298 \text{ K पर तथा } R = 8.314 \text{ J/mol K}$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n}{0.059} E_{\text{सेल}}^0$$

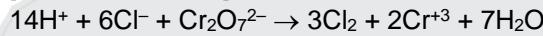
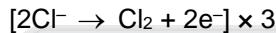
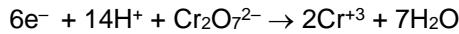
Solved Examples

Example 1. निम्न का E_{सैल} परिकलित कीजिए ?



दिया गया है कि $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}}^0 = 1.33 \text{ V}$; $E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 = -1.36 \text{ V}$

हल.



$$E_{\text{सैल}}^0 = 1.33 - (+1.36) = -0.03$$

$$E_{\text{सैल}} = -0.03 - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{+3}]^2 [P_{\text{Cl}_2}]^3}{[\text{H}^+]^{14} [\text{Cl}^-]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = -0.03 - \frac{0.059 \times 23}{6}$$

$$E_{\text{सैल}} = -0.26 \text{ V}$$

Example 2.

25°C पर अभिक्रिया $\text{Fe} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{Fe}^{2+}$ के लिये $E_{\text{सैल}}^0 = 0.32$ वोल्ट है। Fe^{2+} की साम्य सान्द्रता क्या होगी,

जब 1 M Zn^{2+} विलयन में आयरन के एक टुकड़े को रखा जाता है ?

हल.

25°C पर हम नर्स्ट समीकरण निम्न प्राप्त करते हैं।

$$E^0 = \frac{0.0591}{n} \log K \quad \dots (i)$$

चूँकि $E_{\text{सैल}}^0$ दी गई अभिक्रिया के लिए ऋणात्मक है, इसलिए पश्च अभिक्रिया सम्पन्न होती है, जिसके लिए $E_{\text{सैल}}^0$ का मान

+ 0.32 V है, अतः $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$; $E_{\text{सैल}}^0 + 0.32 \text{ V}$ के लिए,

$$\text{अब, } E^0 = \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ या } 0.32 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\log = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 10.829 \quad \text{ऐटी लॉग लेने पर}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1.483 \times 10^{-11} \text{ M}$$

4.4. एक सेल द्वारा किया गया कार्य :

(i) माना कि वि.वा. बल E के एक सेल से 'n' फैराडे आवेश निकाले जाते हैं, तब सेल द्वारा किया गया कार्य निम्न प्रकार से परिकलित किया जाता है। कार्य = आवेश × विभव = nFE

(ii) सेल द्वारा किया गया कार्य = मुक्त ऊर्जा में कमी इसलिए $-\Delta G = nFE$

अथवा $W_{\text{अधिकतम}} = + nFE^0$ जहाँ E⁰ सेल का मानक EMF है।

Solved Examples

Example 1. नीचे दिये गये डेनियल सैल से प्राप्त अधिकतम कार्य को परिकलित कीजिए।

$\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$. दिया गया है $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$ तथा $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34 \text{ V}$.

हल. सैल अभिक्रिया : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ यहाँ n = 2

$$E_{\text{सैल}}^0 = E_{\text{केठोड}}^0 - E_{\text{एनोड}}^0 \quad (\text{अपचयन विभव के आधार पर})$$

$$= +0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V}$$

हम जानते हैं : $W_{\text{अधिकतम}} = \Delta G^0 = -nFE^0$

$$= -(2 \text{ mol}) \times (96500 \text{ C mol}) \times (1.10 \text{ V})$$

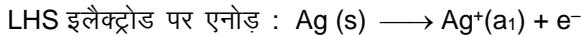
$$= -212300 \text{ C.V.} = -212300 \text{ J} \quad (\text{C.V.} = \text{J})$$

$$\text{या } W_{\text{अधिकतम}} = -212300 \text{ J}$$

4.5. सान्द्रता सेल :

- एक सान्द्रता सेल समान पदार्थ से बने दो इलैक्ट्रोड से मिलकर बना होता रखता है जिसमें प्रत्येक इलैक्ट्रोड इसके आयनों के विलयन में डूबा होता है तथा विलयन भिन्न सान्द्रता पर होता है।
- एक लवण सेतु द्वारा दो विलयनों को पृथक किया जाता है।

उदाहरण, $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(a_1) || \text{Ag}^+(a_2) | \text{Ag(s)}$ ($a_1 < a_2$) a_1, a_2 प्रत्येक अर्द्ध सेल की सान्द्रताएँ हैं



नर्नस्ट समीकरण निम्न हैं,

$$E_{\text{सेल}} = - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{यहाँ } n = 1, \text{ तापमान, } 298 \text{ K})$$

- इसी प्रकार, दो विभिन्न दाब P_1 तथा P_2 ($P_1 > P_2$) पर दो हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड इस सेल वि.वा. बल निम्न हैं जो एक HCl विलयन में डूबे हुए हैं।

$$E_{\text{सेल}} = \frac{0.059}{2} \log \frac{P_1}{P_2} \quad (298 \text{ K पर})$$

5. खण्ड (E) : वैद्युत अपघटन

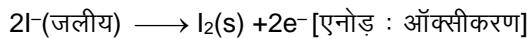
5.1. विद्युतअपघटन तथा विद्युत अपघट्य सेल

विद्युतअपघटन :

- विद्युत अपघट्य, धनायन तथा ऋणायन का संयोजन होते हैं जो कि गलित अवस्था में विद्युत का चालन कर सकते हैं।
- यह आयनों की गति के कारण संभव है जिनसे, यह एक विद्युत अपघट्य बना सकता है।
- विद्युत धारा को प्रयुक्त करने पर होने वाला रासायनिक परिवर्तन विद्युत अपघटन प्रक्रम कहलाता है।
- विद्युत अपघट्य में धारा के कारण ऑक्सीकरण तथा अपचयन का प्रक्रम विद्युत अपघटन होता है।
- विद्युत अपघटन के दौरान प्राप्त उत्पाद निम्न कारकों पर निर्भर करते हैं।
 - विद्युत अपघट्य की प्रकृति पर
 - विद्युत अपघट्य की सान्द्रता पर
 - विद्युत अपघटन के दौरान आवेश घनत्व की दिशा पर
 - इलैक्ट्रोड की प्रकृति पर

5.2. सक्रिय तथा निष्क्रिय इलैक्ट्रोड :

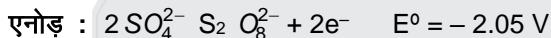
- सेल में इलैक्ट्रोड सक्रिय होता हैं क्योंकि धातुऐ स्वंय भी अर्द्ध अभिक्रियाओं की अवयव होती हैं।
- जैसे ही सेल काम में लेते हैं, जिंक इलैक्ट्रोड का द्रव्यमान कम होता जाता है तथा एनोड अर्द्ध सेल में $[\text{Zn}^{2+}]$ बढ़ता है। इसी समय पर कॉपर इलैक्ट्रोड के द्रव्यमान में वृद्धि होती है, तथा कैथोड अर्द्धसेल में $[\text{Cu}^{2+}]$ में कमी होती है। हम कहते हैं कि इलैक्ट्रोड पर Cu^{2+} प्लेट बाहर होती है।
- कई उपापचयी अभिक्रियाओं के लिए यद्यपि कोई भी अभिकारक अथवा उत्पाद इलैक्ट्रोड की तरह कार्य करने का सामर्थ्य नहीं रखता है। इसलिए निष्क्रिय इलैक्ट्रोडों को काम में लेते हैं। अधिकांशतः ग्रेफाइट अथवा प्लैटिनम की छड़ का उपयोग करते हैं, ऐसे पदार्थ सेल में या सेल से इलेक्ट्रोनों का प्रवाह करते हैं लेकिन अर्द्ध अभिक्रियाओं में भाग नहीं लेते हैं।
- एक वॉल्टता सेल में जो कि निम्नलिखित अर्द्ध-अभिक्रियाओं पर आधारित हैं, कुछ क्षण के लिए स्पीशीज इलैक्ट्रोडों की तरह कार्य नहीं करती है :



इसलिए, निष्क्रिय इलैक्ट्रोड वाले प्रत्येक अर्द्ध-सेल को एक विद्युत-अपघट्य विलयन में रखा जाता है। जिसमें अर्द्ध-अभिक्रिया से सबंधित सभी प्रजातियाँ से उपस्थित होती हैं। एनोड अर्द्ध सेल में, I^- आयन ठोस I_2 में ऑक्सीकृत हो जाता है। इलैक्ट्रोडों का प्रवाह ग्रेफाइट एनोड से तार में होकर ग्रेफाइट कैथोड तक पहुँचता है। यहाँ से, MnO_4^- आयन द्वारा इलेक्ट्रोनों को काम में लिया जाता है क्योंकि ये Mn^{2+} आयन में अपचयित हो जाते हैं।

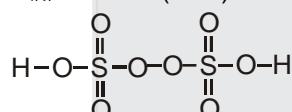
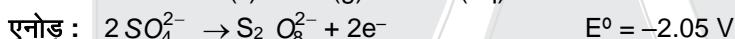
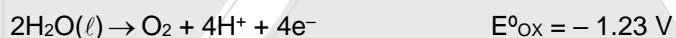
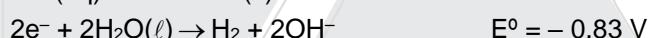
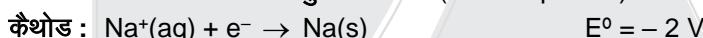
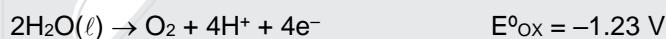
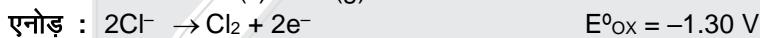
विद्युत अपघटन के उदाहरण

- अक्रिय (Pt/ग्रेफार्ड) इलैक्ट्रोड का उपयोग करने पर
कैथोड : $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$ $E^\circ = 0.126\text{ V}$
एनोड : $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$ $E^\circ = -1.08\text{ V}$
 $E_{\text{सेल}} = -0.126 - (0.108) \times 10 = -1.206\text{ V}$
 $E_{\text{ext}} > 1.206\text{ V}$

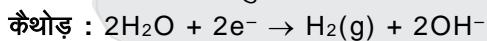
गलित CuSO_4 का विद्युत अपघटन

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – मार्शल अम्ल पराक्सी डाई सल्फूरिक अम्ल

$$E_{\text{सेल}} = 0.34 - (2.05) = -1.71\text{ V} \text{ (ऋणात्मक – संभव नहीं)}$$

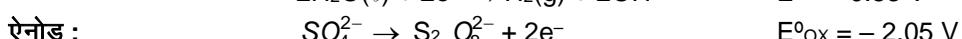
जलीय CuSO_4 का विद्युत अपघटनजलीय NaBr विलयन का विद्युत अपघटन (प्रारम्भिक $\text{pH} = 7$)जलीय NaCl का विद्युत अपघटन

Cl_2 के निर्माण की दर O_2 गैस के निर्माण की दर से अधिक है

 CH_3COONa का विद्युत अपघटन

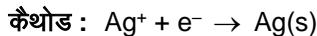
नोट : ऊष्मागतिकी के अनुसार, H_2O के ऑक्सीकरण से O_2 का उत्पादन एनोड पर होता है लेकिन प्रयोगात्मक रूप से (रासायनिक गतिकी के प्रयोग से) पता चलता है कि जल के ऑक्सीकरण की दर अत्यन्त धीमी होती है। इसकी दर बढ़ाने के लिए, विभवों के मध्य अधिक अन्तर रखते हैं इसे विभव आधिक्य या वोल्टेज आधिक्य (अधिक वोल्टेज) कहते हैं लेकिन Cl^- आयन के ऑक्सीकरण से ये समंवय हैं और ये एनोड पर होती हैं।

5.3. सम्बन्धित इलैक्ट्रोड (सक्रिय) का विद्युत अपघटन

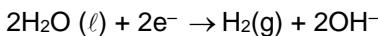
जलीय CuSO_4 का अपघटन Cu इलैक्ट्रोड का उपयोग करके

विद्युत अपघटनीय परिशोधन

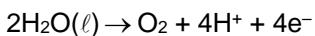
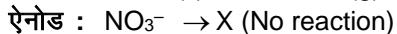
- AgNO_3 (जलीय), Cu कैथोड तथा Ag एनोड का उपयोग कर



$$E^\circ = 0.8 \text{ V}$$



$$E^\circ = -0.83 \text{ V}$$



$$E^\circ = -1.23 \text{ V}$$



$$E^\circ = -0.80 \text{ V}$$

6. खण्ड (F) : फैराडे नियम व इसके अनुपयोग

6.1. फैराडे का विद्युत अपघटन नियम

- प्रथम नियम : विद्युत अपघटन के दौरान किसी पदार्थ का जमा हुआ/बाहर निकला/उत्पादित हुआ द्रव्यमान विद्युत अपघटन में प्रवाहित आवेश की मात्रा के समानुपाती होता है।

$$W \propto Q$$

$$W = ZQ$$

Z – पदार्थ का विद्युत रासायनिक तुल्यांक

$$Z \text{ की इकाई} = \frac{\text{द्रव्य मान}}{\text{कूलॉम}} = \text{Kg/C या g/C}$$

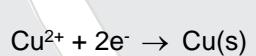
Z = जब विलयन में 1 C आवेश प्रवाहित करते हैं तब जमा हुआ द्रव्यमान

तुल्यांकी द्रव्यमान (E) : जब विलयन में से विद्युत अपघटन के समय इलेक्ट्रॉन (e^-) के 1 मोल प्रवाहित करते हैं तो किसी पदार्थ का जो द्रव्यमान प्राप्त होता है, उसे तुल्यांकी भार (E) कहते हैं।

$$E = \frac{\text{मोलर द्रव्य मान}}{\text{ऑक्सीकरण/अपचय न में प्रयुक्त } e^- \text{ की संख्या}}$$



$$E = \frac{M}{1}$$



$$E = \frac{M}{2}$$



$$E = \frac{M}{3}$$

e^- के 1 मोल = 1 फैराडे आवेश

$\therefore 96500 \text{ C} - \text{आवेश } E \text{ ग्राम धातु आवेश को विक्षेपित करता है।}$

$$\therefore 1\text{C} \rightarrow \left(\frac{E}{96500} \right) \text{g} \quad Z = \frac{E}{96500}$$

$$W = \frac{EQ}{96500} = \frac{\text{मोलर द्रव्य मान}}{(\text{प्रयुक्त } e^- \text{ की संख्या})} \times \frac{Q}{96500}$$

$$\int dQ = i \int dt \quad Q = it \quad W = \frac{i \times t}{96500} \times \frac{\text{मोलर द्रव्यमान}}{(\text{प्रयुक्त } e^- \text{ की संख्या})}$$

- द्वितीय नियम : जब दो विद्युत अपघटनीय सेल में समान आवेश प्रवाहित करते हैं और यह सेल श्रेणी में जुड़े हो तब इलैक्ट्रोडो पर जमा द्रव्यमान उनके विद्युत रासायनिक तुल्यांक के अनुपात या उनके तुल्यांकी द्रव्यमानों के अनुपात में होगा।

$$W = ZQ = \frac{EQ}{96500}$$

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{z_1}{z_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad (\text{Q = same})$$

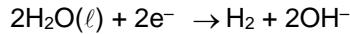
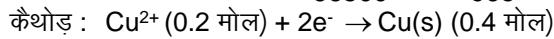
विद्युत दक्षता :

$$\text{विद्युत दक्षता} = \frac{\text{विद्युत धारा में प्रयुक्त किया गया वास्तविक आवेश}}{\text{प्रवाहित आवेश}} \times 100$$

$$\text{विद्युत दक्षता} = \frac{\text{उत्पादित वास्तविक द्रव्यमान}}{\text{द्रव्य मान जो उत्पादित होना चाहिये}} \times 100$$

Example 1. यदि CuSO_4 के 0.2 मोलर के 1 L विलयन का विद्युत अपघटन 5.79 A धारा 10000 सैकण्ड तक प्रवाहित करके कराते हैं। STP पर गैस के मुक्त हुए आयतन की गणना करो।

हल. e^- के मोलों की संख्या = $\frac{5.79 \times 10000}{96500} = \frac{579}{965} = 0.6$



e^- के 0.2 मोल S.T.P. पर H_2 के 0.1 मोल



e^- के 4 मोल $\rightarrow \text{O}_2$ के 1 मोल

e^- के 0.6 मोल $\rightarrow \text{O}_2$ के 0.15 मोल

अतः कुल मोल = 0.25 मोल

कुल आयतन = 5.6 लीटर।

Example 2. कॉपर का विद्युत रासायनिक तुल्यांक 0.0003296 ग्राम coulomb $^{-1}$ है। कॉपर सल्फेट के विलयन में 50 मिनट तक 0.5 एम्पीयर धारा प्रवाहित करने पर निष्केपित हुए कॉपर की मात्रा की गणना करो।

हल. फेराडे के प्रथम नियम के अनुसार $W = ZIt$.

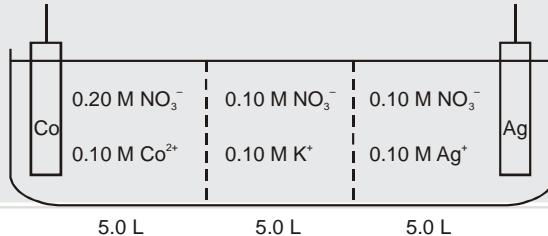
$$W = 0.5 \times 50 \times 60 \times 0.003296 = 0.4944 \text{ ग्राम}$$

Example 3. तीन सैल जो श्रेणी क्रम में जुड़े हैं उनमें क्रमशः ZnSO_4 , अम्लीय जल और CuSO_4 में से विद्युत धारा प्रवाहित करते हैं। जब Cu का 6.25 ग्राम जमा होता है तब Zn और H_2 की कितनी मात्रा मुक्त होती है। Cu और Zn का तुल्यांकी भार क्रमशः 31.70 और 32.6 है।

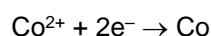
हल. $\therefore \text{Cu का तुल्यांक} = \text{Zn का तुल्यांक} = \text{H}_2 \text{ का तुल्यांक}$

$$\frac{6.25}{31.70} = \frac{W_{\text{Zn}}}{32.6} = \frac{W_{\text{H}_2}}{1}$$

Example 4. एक सैल में तीन भाग है यह छिद्रित विभाजक से (अवरोधक से) से विभाजित है पहले भाग में 0.100 M कोबाल्ट (II) नाइट्रेट के 5.00 L, दूसरे में 0.100 M AgNO_3 के 5.00 L है। माना कि सैल में धनात्मक और ऋणात्मक आयनों द्वारा प्रवाहित धारा समान है। सैल में 0.100 मोल इलेक्ट्रॉन प्रवाहित करने के बाद प्रत्येक भाग के आयनों की सान्द्रता गणना कीजिए।

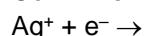


दिया गया है

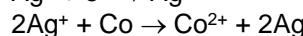


$$E^\circ = -0.28 \text{ V}$$

स्वतः अभिक्रिया है



$$E^\circ = 0.80 \text{ V}$$

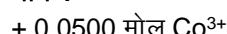


$$E^\circ = 1.08 \text{ V}$$

हल. बाँये भाग में कोबाल्ट, कोबाल्ट (II) आयन में ऑक्सीकृत होता है। दाँये भाग में सिल्वर आयन सिल्वर में अपचयित होता है। 0.100 मोल इलेक्ट्रॉन प्रवाहित करने के कारण मात्रा में निम्न परिवर्तन होता है :

भाग-1

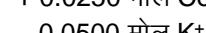
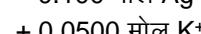
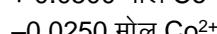
इलैक्ट्रोड का प्रभाव



भाग-2



धनात्मक आयन की गति

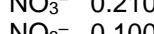
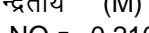
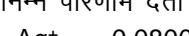
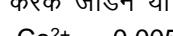
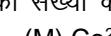


ऋणात्मक आयन की गति



5.0 L वाले भागों में मोलों की संख्या को मोल परिवर्तित करके जोड़ने या घटाने पर निम्न परिणाम देता है।

अन्तिम सान्द्रतायें (M)



7. खण्ड (G) : औद्योगिक सेल व संक्षारण

7.1. कुछ प्राथमिक सेल

- प्राथमिक सेल : इन्हें दुबारा आवेशित नहीं किया जा सकता है उदाहरण शुष्क सेल (लैकलांशी सेल), मर्करी सेल
(इन सेलों का उपयोग छोटे सेलों के रूप में इलेक्ट्रॉनिक उपकरणों में प्रयुक्त करते हैं।)

$$E_{\text{सेल}} = \text{नियतांक}$$

इसमें सभी ऐसे पदार्थों का उपयोग होता है जो या तो शुद्ध ठोस हो या शुद्ध द्रव हो।

7.2. शुष्क सेल व क्षारीय बैटरी रू

- सेल विभव = 1.5 V
- एनोड : $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
- कैथोड : $\text{MnO}_2 + \text{NH}_4^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO(OH)} + \text{NH}_3$
 $\text{Zn}^{+2} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- क्षारीय बैटरीयों के अन्दर क्षारीय पदार्थ होता है।
- अम्लीय लवण NH_4Cl के बजाय NaOH / KOH प्रयुक्त होता है।
- कैथोड : $2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
एनोड : $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{e}^-$
- सेल द्वारा उत्पन्न वोल्टेज = 1.54 V
- सेल विभव उच्च धारा में कम नहीं होती है क्योंकि कोई गैस निर्मित नहीं होती है।

7.3. Hg सेल :

- निम्न धारा युक्ति—श्वरण सहाय, घड़ियों के लिए उपयुक्त
- एनोड : $\text{Zn}(\text{Hg}) + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
कैथोड : $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\ell) + 2\text{OH}^-$
सेल अभिक्रिया : $\text{Zn}(\text{Hg}) + \text{HgO}(\text{s}) \longrightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{Hg}(\ell)$
- सेल—विभव = 1.35 V व नियत रहता है।

द्वितीयक सेल : सीसा संचायक बैटरी का ऑटोमोबाइल (कार/बाईक) में उपयोग होता है।

एनोड : $\text{Pb}(\text{s})$

कैथोड : $\text{PbO}_2(\text{s})$

H_2SO_4 (सान्द्र.) का लगभग 38% विलयन लिया जाता है

एनोड : $\text{Pb}(\text{s}) \text{ Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s})$

$\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

अधिकतर $\text{PbSO}_4(\text{s})$ का अवक्षेप लैड छड़ पर जमा हो जाता है।

कैथोड : $2\text{e}^- + 4\text{H}^+ + \text{PbO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$

$\text{PbSO}_4(\text{s})$ कैथोड छड़ पर जम जाता है

$\text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$

$E_{\text{सेल}} = 2.05 \text{ V}$

नोट : सेल के निरावेशित होने के दौरान H_2SO_4 खर्च होता है इसलिए ये विलयन में सान्द्रित होगा इस प्रकार विलयन का घनत्व आवेशन के दौरान घट जाता है। सेल के आवेशित होने के दौरान PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{s})$ और $\text{PbO}_2(\text{s})$ में बदल जाता है, तथा H_2SO_4 उत्पादित होता है।

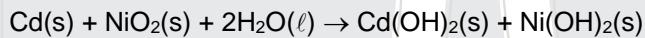
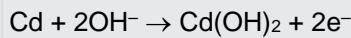
निकल-कैडमियम बैटरी

$E_{\text{सेल}} = \text{जब अभिक्रिया केवल शुद्ध ठोस / द्रव में होगी, नियत होगा}$

एनोड : Cd(s)

कैथोड : NiO₂(s)

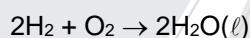
विद्युत अपघट्य : KOH



ईधन सेल (H₂ – O₂ सेल) :

एनोड : H₂ → 2H⁺ + 2e⁻ × 2

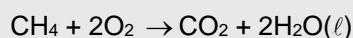
कैथोड : 4e⁻ + 4H⁺ + O₂ → 2H₂O



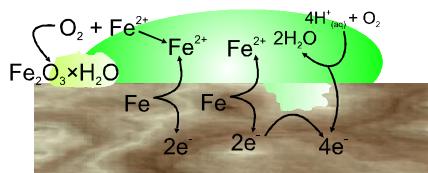
CH₄ – O₂ ईधन सेल :

एनोड : 2H₂O + CH₄ → CO₂ + 8H⁺ + 8e⁻

कैथोड : 4e⁻ + 4H⁺ + O₂ → 2H₂O × 2



संक्षारण की क्रियाविधि :



ऑक्सीकरण : Fe(s) → Fe²⁺ (aq) + 2e⁻

अपचयन : 2O²⁻(g) + 4H⁺ (aq) → 2H₂O(l)

वायुमण्डलीय ऑक्सीकरण : 2Fe²⁺(aq) + 2H₂O(l) + 1/2O₂ → Fe₂O₃(s) + 4H⁺(aq)

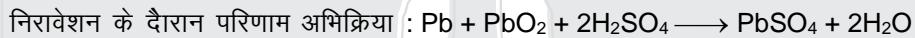
Solved Examples

Example 1. सीसा संग्राहक सेल के निरावेशन के दौरान H_2SO_4 का घनत्व ρ_1 g/cc से कम होकर ρ_2 g/cc हो जाता है। ρ_1 g/cc घनत्व वाला H_2SO_4 भार से X% है तथा ρ_2 g/cc घनत्व वाला H_2SO_4 भार से Y% है। सेल, निरावेशन के पूर्व अम्ल का V लीटर रखता है। सेल के एनोड पर मुक्त कुल आवेश ज्ञात कीजिए? निरावेशन के दौरान सम्मिलित समीकरण निम्न हैं



हल. सीसा संग्राहक सेल (LSB) के निरावेशित होने के पहले अम्लीय विलयन का द्रव्यमान = $(V \times 10^3 \times \rho_1)$ g
 $= (1000 \times V\rho_1)$ g

$$\text{LSB के निरावेशित होने के पहले } H_2SO_4 \text{ का द्रव्यमान} = \left(1000 \times V\rho_1 \times \frac{X}{100} \right) g = (10 \times V\rho_1 X) g$$



अभिक्रिया से सिद्ध होता है कि विनिमय हुए इलेक्ट्रॉन के मोल (एनोड से त्यागे गये तथा केथोड पर ग्रहण किये गए इलेक्ट्रॉन) प्रयुक्त हुए H_2SO_4 के मोल अथवा उत्पादित H_2O के मोलों के बराबर होते हैं। माना कि H_2SO_4 के प्रयुक्त मोल x हैं तब

LSB के निरावेश के दौरान उत्पादित H_2O का द्रव्यमान = (18x) g

LSB निरावेश के दौरान प्रयुक्त H_2SO_4 का द्रव्यमान = (98x) g

LSB के निरावेशित होने के बाद H_2SO_4 का द्रव्यमान = $[(10 V\rho_1 X)] - 98x$ g

LSB के निरावेशित होने के बाद अम्लीय विलयन का द्रव्यमान = $[(1000 V\rho_1) - 98x + 18x] = [(1000 V\rho_1) - 80x]$ g

$$H_2SO_4 \text{ का \% LSB निरावेशित होने के बाद} = \frac{\text{निरावेशित होने के बाद } H_2SO_4 \text{ का द्रव्य मान}}{\text{निरावेशित होने के बाद अम्लीय विलयन का द्रव्य मान}} \times 100$$

$$Y = \frac{[(1000 \times V\rho_1) - 98x]}{[(1000 \times V\rho_1) - 80x]} \times 100 \text{ जब अन्य सभी मात्राएँ ज्ञात हो, तब x की गणना की जा सकती है।}$$

केथोड पर मुक्त हुआ कुल आवेश Q = nF = xF.

Example 2.

एक सीसा संचायक सेल निरावेशित होता है जिसके कारण H_2SO_4 विद्युत अपघट्य की सान्द्रता भार के 34.6% (जिस 1261 gm¹, 25°C पर) से बदलकर भार का 27% हो जाता है। विद्युत अपघट्य का वास्तविक विलयन एक लीटर है। बैटरी के एनोड पर मुक्त हुए कुल आवेश की गणना करो? ध्यान रखें कि, जैसे ही H_2SO_4 का उपयोग करते हैं, तब सेल अभिक्रिया के द्वारा जल का उत्पादन होता है। सम्पूर्ण अभिक्रिया निम्न होगी –



हल.

सीसा संचायक बैटरी के निरावेशित होने से पहले।

विलयन का द्रव्यमान = $1000 \times 1.261 = 1261$ ग्राम

$$H_2SO_4 \text{ का द्रव्यमान} = \frac{1261 \times 34.6}{100} = 436.3 \text{ ग्राम।}$$

जल का द्रव्यमान = $1261 - 436.3 = 824.7$ ग्राम

सीसा संचायक सेल निरावेशित होने के बाद

माना उत्पादित H_2O का द्रव्यमान, निरावेशित होने के दौरान परिणामी अभिक्रिया

$(Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O)$ is x ग्राम

$$H_2O \text{ के उत्पादित मोल} = \frac{x}{18} = \text{प्रयुक्त } H_2SO_4 \text{ के मोल}$$

$$\text{खर्च हुआ } H_2SO_4 \text{ का द्रव्यमान} = \frac{x}{18} \times 98$$

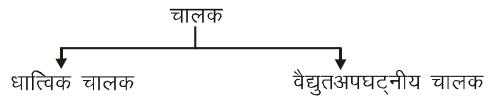
$$\text{निरावेशित होने के बाद विलयन का द्रव्यमान} = 1261 - \frac{98x}{18} + x$$

$$\text{निरावेशित होने के बाद } H_2SO_4 \text{ का \% द्रव्यमान} = \frac{\text{शेष बचे } H_2SO_4 \text{ का द्रव्य मान}}{\text{निरावेशित होने के बाद विलयन का द्रव्य मान}} \times 100 = 27$$

$$= \frac{436.3 - \frac{98x}{18}}{1261 - \frac{98x}{18} + x} \times 100 = 27 \quad \therefore x = 22.59 \text{ g}$$

8. खण्ड (H) : वैद्युत चालकता

8.1. विद्युत अपघटनीय चालकता:



- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. आवेश वाहक इलैक्ट्रोन होते हैं। 2. कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं 3. द्रव्यमान का स्थानान्तरण नहीं 4. प्रतिरोध निश्चित धातु परमाणुओं के साथ e^- की टक्करों के कारण प्राप्त होता है। 5. ताप \uparrow R \uparrow 6. कम प्रतिरोध साधारणतः अच्छा चालक | <ol style="list-style-type: none"> 1. आवेश वाहक आयन (धनायन/ऋणायन) होते हैं। 2. वैद्युत अपघटय का विघटन होता है 3. द्रव्यमान का स्थानान्तरण होता है 4. प्रतिरोध विलायक अणुओं के साथ आयनों की टक्कर के कारण प्राप्त होता है। क्योंकि इनमें अन्तरआयनिक आकर्षण का बल होता है। 5. ताप \uparrow R \downarrow 6. साधारणतः उच्च प्रतिरोध |
|---|---|

8.2. चालकता और प्रतिरोध को प्रभावित करने वाले कारक:

1. विलेय – विलेय अन्तरक्रिया (अन्तर-आयनिक आकर्षण बल) जितना ज्यादा आकर्षण बल होगा उतना ही अधिक प्रतिरोध होगा।
2. विलेय – विलायक अन्तरक्रिया (जलयोजन/आयनों का विलायकन) विलायकन अधिक होगा

$$\text{विलायकन} \propto \text{आवेश} \propto \frac{1}{\text{आकार}} \text{ प्रतिरोध भी ज्यादा होगा}$$

Li^+ (अत्यधिक जलयोजित) Cs^+ (न्यूनतम जलयोजित)

LiCl का प्रतिरोध $>$ CsCl का प्रतिरोध

3. विलायक – विलायक अन्तरक्रिया (श्यानता): जितनी ज्यादा श्यानता होगी प्रतिरोध भी उतना अधिक होगा।

4. ताप T \uparrow R \downarrow

5. वैद्युत अपघट्य की प्रकृति –

दुबल विद्युत-अपघट्य उच्च प्रतिरोध, प्रबल विद्युत अपघट्य – निम्न प्रतिरोध

प्रतिरोध :

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{ओम का नियम } (\Omega))$$

$$R = \frac{\rho l}{A}$$

ρ – प्रतिरोधकता/विशिष्ट प्रतिरोध

– एक ईकाई लम्बाई के तार के अनुप्रस्थ काट का ईकाई क्षेत्रफल का प्रतिरोध = नियत = ($\Omega \text{ m}$)

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

1 cm² अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल एवम् 1cm दूरी पर स्थित दो इलैक्ट्रोड के मध्य पाये जाने वाले विलयन के प्रतिरोध को प्रतिरोधकता कहते हैं। या

विलयन की प्रतिरोधकता को इस तरह परिभाषित करेंगे कि ऐसे विलयन का प्रतिरोध जो 1 cm² क्षेत्रफल की अनुप्रस्थ काट के बीच और 1 cm भाग में स्थित हो। या

1 cm³ के विलयन का प्रतिरोध, इसकी प्रतिरोधकता होगा।

चालकता :

$$C = \frac{1}{R} = \text{mho} = \Omega^{-1}$$

$$= S \quad (\text{साइमन})$$

चालकता/विशिष्ट चालकता

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} = \rho \frac{l}{A}$$

इकाई $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ cm}^3$ के विलयन की चालकता α आवेश वाहकों की संख्या

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad C = \frac{1}{R} \quad \kappa \propto (\text{आयनों की संख्या}) \text{ आवेश वाहकों की संख्या}$$

- विलयन की चालकता और प्रतिरोधकता इसकी सान्द्रता पर निर्भर करती है इसलिए विलयन के लिये दो ओर तरह की चालकता परिभाषित करते हैं।

8.3. मोलर चालकता (Λ_m):

1 cm दूरी पर स्थित दो इलैक्ट्रोडो के मध्य पाये जाने वाले 1मोल विद्युत अपघट्य युक्त विलयन की चालकता को उसकी मोलर चालकता कहते हैं।

- माना कि विलयन की मोलरता 'C' है।
1 लीटर के विलयन में विद्युत अपघट्य के C मोल उपस्थित है।

इसलिए मोलर चालकता = Λ_m

$$\Lambda_m = \kappa V \quad \Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{C} \Rightarrow \Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{\text{molarity}}$$

- इसकी इकाई $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ है।
- तुल्यांकी चालकता (Λ_{eq}):

1 ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य युक्त विलयन की चालकता को उसकी तुल्यांकी चालकता कहते हैं।

Λ_{eq} – तुल्यांकी चालकता

$$\Lambda_{eq} = \frac{K \times 1000}{\text{नार्मलता}}$$

- इसकी इकाई $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ है।

8.4. आयनिक गतिशीलता

- आयनिक गतिशीलता = प्रति इकाई विद्युत क्षेत्र में आयनों की गति

$$\mu = \frac{\text{गति}}{\text{वैद्युत क्षेत्र}} = \frac{\text{गति}}{\text{विभव प्रवणता}}$$

- इसकी इकाई $\text{v}^{-1} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$

$$\text{आयनिक गतिशीलता} = u = \frac{\Lambda_M^0}{96500} = \frac{\Lambda_M^0}{F}$$

- स्थानान्तरित अंक/अभिगमन संख्या (Transport Number)

किसी आयन का स्थानान्तरित अंक धारा के कुल भाग का वह भाग होता है जो एक आयन द्वारा ले जाया जाता है।

$$\text{धनायन का स्थानान्तरित अंक} = \frac{\Lambda_M^0}{\Lambda_M^0 \text{ वैद्युतअपघट्य}}$$

Solved Examples

Example 1. यदि 0.8 M KCl विलयन की चालकता $2.5 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ है। विलयन के Λ_m की गणना करो।

हल. $\rho = 2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

$$K = \frac{10^3}{2.5} = 4 \times 10^2$$

$$\Lambda_m = \frac{4 \times 10^2 \times 1000 \times 10}{0.8} = 5 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$$

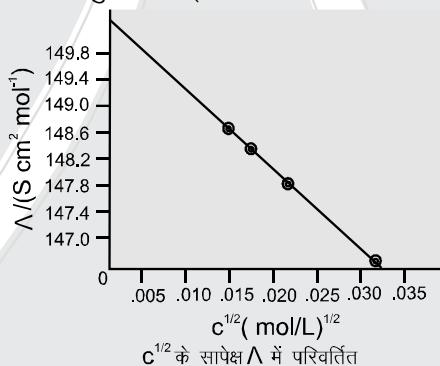
8.5. चालकता और मोलर चालकता का सान्द्रता के साथ परिवर्तन

- दुर्बल और प्रबल विद्युत अपघट्य दोनों में सान्द्रता घटने पर चालकता भी हमेशा घटती है।
- प्रति इकाई आयतन में आयनों की संख्या जो धारा को विलयन में ले जाती है, तनुकरण पर घटती है।
- सान्द्रता घटने के साथ ही मोलर चालकता बढ़ती है। यह इसलिये होता है, क्योंकि 1 मोल विद्युत अपघट्य युक्त विलयन का V कुल आयतन भी बढ़ेगा।
- मोलर चालकता विलयन की चालकता है।
- जब सान्द्रता शून्य तक पहुँच जाती है, तब मोलर चालकता सीमाकारी मोलर चालकता कहलाती है। इसे Λ^0 से प्रदर्शित करते हैं।

8.6. प्रबल विद्युत अपघट्य

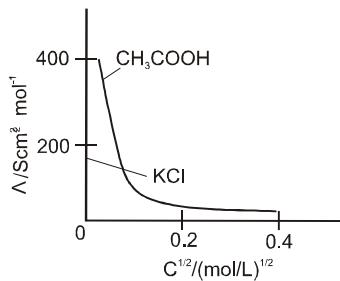
- प्रबल विद्युत अपघट्यों के लिये Λ धीरे-धीरे तनुकरण के साथ बढ़ता है और इसे निम्न समीकरण से प्रदर्शित करते हैं।

$$\Lambda = \Lambda^0 - A C^{1/2}$$
- दिये गये विलायक के लिये नियतांक 'A' का मान तथा ताप का मान विद्युत अपघट्य के प्रकार पर निर्भर करता है। विलयन में विद्युत अपघट्य का वियोजन कराने से धनायन और ऋणायन पर आवेश उत्पन्न होता है।
- उदाहरण** NaCl , CaCl_2 , MgSO_4 , क्रमशः 1-1, 2-1 और 2-2 विद्युत अपघट्य कहलाते हैं।
- किसी निश्चित प्रकार के सभी विद्युत अपघट्य 'A' के लिये समान मान रखते हैं।



8.7. दुर्बल विद्युत अपघट्य

- उच्च सान्द्रता पर दुर्बल विद्युत अपघट्य जैसे ऐसिटिक अम्ल की वियोजन की कोटि निम्न है और कुछ विद्युत अपघट्यों के लिये Λ में तनुता के साथ परिवर्तन विलयन के कुल आयतन जो एक मोल विद्युत अपघट्य रखता है में आयनों की संख्या में वृद्धि के कारण होता है।
- अनन्त तनुता पर (सान्द्रता $c \rightarrow$ शून्य पर) विद्युत अपघट्य ($\alpha = 1$) पूर्णतः वियोजित हो जाता है, लेकिन निम्न सान्द्रता पर विलयन की चालकता भी निम्न होती है इसलिये इसे शुद्धता से मापा नहीं जा सकता।
- जलीय विलयन में ऐसिटिक अम्ल (दुर्बल विद्युत अवघट्य) एवं पौटेशियम क्लोराइड (प्रबल विद्युत अपघट्य) के लिए मोलर चालकता एवं $c^{1/2}$ के मध्य आरेख



9. खण्ड (I) : कॉलराउस नियम व इसके अनुप्रयोग

9.1. कॉलराउश का नियम :

- अनन्त तनुता पर जब वियोजन पूर्ण होता है तब प्रत्येक आयन विद्युत अपघट्य की तुल्यांकी चालकता की ओर आयन की प्रकृति के सन्दर्भ में निश्चित योगदान देता है तथा अनन्त तनुता पर किसी भी वैद्युत अपघट्य के लिए मोलर चालकता का मान उनके अवयवी आयनों के योग के बराबर होता है।

$$\Lambda^\infty = \Lambda_+ + \Lambda_-$$

- "अनन्त तनुकरण या शून्य सान्द्रता के आसपास, जब वियोजन 100% हो तब दूसरे आयनों की प्रकृति के सन्दर्भ में प्रत्येक आयन विद्युत अपघट्य की तुल्यांकी चालकता की ओर निश्चित योगदान देता है। क्योंकि अन्तर आयनिक बल शून्य है।
- इस नियम के अनुसार अनंत तनुता पर जब वियोजन पूर्ण होता है तो विद्युत अपघट्य की तुल्यांक चालकता में प्रत्येक आयन अपना निश्चित योगदान देता है तथा अनंत तनुता पर किसी भी वैद्युत अपघट्य के लिए मोलर चालकता का मान उनके अवयवी आयनों के योग के बराबर होता है।

$$\Lambda^0_m \text{ विद्युतअपघट्य} = \frac{0}{m} v_+ \Lambda_m^0 + v_- \Lambda_m^0$$

जहाँ Λ मोलर चालकता है

v_+ = विद्युत अपघट्य के प्रति सूत्र में धनायनों की संख्या,

v_- = विद्युत अपघट्य के प्रति सूत्र में ऋणायनों की संख्या।

NaCl के लिये $v_+ = 1, v_- = 1$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ के लिये $v_+ = 2, v_- = 3$

$$\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ विद्युतअपघट्य} = \Lambda_{\text{eq}+}^0 + \Lambda_{\text{eq}-}^0$$

$$\Lambda_{\text{eq}+}^0 = \frac{\lambda_m^0}{\text{धनायन पर आवेश}}$$

$$\Lambda_{\text{eq}}^0 \cdot \text{Al}^{3+} = \frac{\Lambda_m^0 \text{Al}^{3+}}{3}$$

$$\Lambda_{\text{eq}}^0 = \frac{\lambda_m^0}{\text{धनायन पर आवेश}}$$

$$\Lambda_{\text{eq}}^0, \text{ विद्युतअपघट्य} = \frac{\lambda_m^0 \text{ वैद्युत अपघट्य}}{\text{धनायन पर कुल धनावेश}}$$

या

ऋणायन पर कुल ऋणावेश

$$\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ Al}^{3+} + \Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ SO}_4^{2-} = \frac{\Lambda_m^0 \text{ Al}^{3+}}{3} + \frac{\Lambda_m^0 \text{ SO}_4^{2-}}{2}$$

$$\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \frac{2\Lambda_m^0 \text{ Al}^{3+} + 3\Lambda_m^0 \text{ SO}_4^{2-}}{6}$$

Solved Example

Example 1. $\Lambda_m^0 \text{ Na}^+ = 150 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$; $\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ Ba}^{2+} = 100 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$

$\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ SO}_4^{2-} = 125 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$; $\Lambda_m^0 \text{ Al}^{3+} = 300 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$

$\Lambda_m^0 \text{ NH}_4^+ = 200 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$; $\Lambda_m^0, \text{ Cl}^- = 150 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$

तब परिकलित करो।

(a) $\Lambda_{\text{eq}}^0, \text{ Al}^{3+}$

(b) $\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$

(c) $\Lambda_m^0 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

(d) $\Lambda_m^0 \text{ NaCl}, \text{ BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(e) $\Lambda_m^0, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

(f) $\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ NaCl}$

हल.

(a) $\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ Al}^{3+} = \frac{300}{3} = 100$

(b) $\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 100 + 125 = 225$

(c) $\Lambda_m^0 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2 \times 200 + 2 \times 125 = 650$

(d) $\Lambda_m^0 \text{ NaCl}, \text{ BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 150 + 200 + 3 \times 150 = 800 \text{ r}^{-1}$

(e) $\Lambda_m^0 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = 400 + 600 + 4 \times 250 = 2000$

(f) $\Lambda_{\text{eq}}^0 \text{ NaCl} = 300 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$

Example 2. दुर्बल अपघट्य का Λ_m^0 या Λ_{eq}^0 परिकलित करो –

हल.
$$\begin{aligned}\Lambda_{m\text{CH}_3\text{COOH}}^0 &= \Lambda_{m\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \Lambda_m^0 \text{H}^+ \\ &= (\Lambda_{m\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \Lambda_{m\text{Na}^+}^0) - \Lambda_{m\text{Na}^+}^0 + \Lambda_m^0 \text{H}^+ + \Lambda_{m\text{Cl}^-}^0 - \Lambda_{m\text{Cl}^-}^0 \\ \Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 &= \Lambda_{m\text{CH}_3\text{COONa}}^0 + \Lambda_m^0 \text{HCl} - \Lambda_{m\text{NaCl}}^0\end{aligned}$$

Example 3. ऑक्सेलिक अम्ल के Λ_m^0 की गणना करो।

दिया है, $\Lambda_{eq}^0 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 400 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$ $\Lambda_m^0 \text{H}_2\text{SO}_4 = 700 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$

$$\Lambda_{eq}^0 \text{Na}_2\text{SO}_4 = 450 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

हल. $\Lambda_m^0 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 700 + 800 - 900 = 600 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$

$$\Lambda_{eq}^0 = 400 + \frac{700}{2} - 450 ; \quad \frac{\Lambda_m}{2} = 350 - 50 = 300$$

$$\Lambda_m = 600$$

9.2. कॉलराउशन नियम के अनुप्रयोग से :

- पृथक—पृथक आयनों के Λ° किसी विद्युत अपघट्य के लिये Λ° की गणना कर सकते हैं।
- वियोजन नियतांक का मान एक बार निकलने के बाद हम दी गई सान्द्रता C पर Λ° और Λ का मान ज्ञात कर सकते हैं।
- वियोजन की कोटि : उच्च तनुता पर आयनीकरण 100% होगा, इसलिये इसे अनन्त तनुता कहते हैं। निम्न तनुता पर आयनीकरण (आयनों में वियोजन) 100% से कम होगा और तुल्यांकी चालकता कम हो जायेगी।

अर्थात् $\Lambda_{eq} < \Lambda^\circ_{eq}$

वियोजन की कोटि

$$\alpha = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_{eq}^\circ} = \frac{\text{दी गई सान्द्रता पर तुल्यांकी चालकता}}{\text{अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता}}$$

- दुर्बल विद्युत अपघट्य का वियोजन नियतांक –

$$K_C = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}; \quad \alpha = \text{वियोजन की कोटि}, C = \text{सान्द्रता}$$

- वियोजन की कोटि सान्द्रता C पर मोलर चालकता Λ_c और सीमांक मोलर चालकता Λ° के अनुपात के लगभग बराबर होती है। $\alpha = \Lambda / \Lambda^\circ$

लेकिन हम जानते हैं कि दुर्बल विद्युत अपघट्य जैसे एसिटिक अम्ल के लिए

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^\circ(1-\Lambda/\Lambda^\circ)} = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^\circ(\Lambda-\Lambda^\circ)}$$

- किसी अल्प घुलनशील लवण का K_{SP} तथा विलेयता (S)

अल्प घुलनशील लवण = बहुत कम विलेयता

विलेयता = मोलरता = 0

इसलिए विलयन को शून्य सान्द्रता या अनन्त तनुता का मानते हैं।

$$\Lambda_m, \text{संतृप्त} = \Lambda_M^\infty = \frac{K \times 1000}{\text{विलेयता}} \quad S = \frac{K \times 1000}{\Lambda_M^\circ}$$

$$K_{SP} = S^2 \text{ (for AB type salt)}$$

Solved Example

Example 1. यदि जल की चालकता जिसका उपयोग AgCl विलयन को सतृप्त करने में होता है, $3.1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ पाई गई है और AgCl के विलयन की चालकता $= 4.5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ पाई गई है।

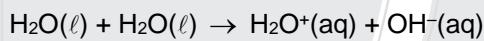
$$\text{यदि } \Lambda_m^0 \text{AgNO}_3 = 200 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}, \Lambda_m^0 \text{NaNO}_3 = 310 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$$

AgCl के K_{SP} की गणना करो।

हल. $\Lambda_m^0 \text{AgCl} = 140$ कुल सान्द्रता $= 10^{-5}$

$$S = \frac{140 \times 4 \times 10^{-5} \times 1000}{140} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{14}; S = 5.4 \times 10^{-4}; S^2 = 1 \times 10^{-8}$$

Example 2. जल के K_w की गणना करो।



$$\Lambda_m = \Lambda_{m,\text{H}_2\text{O}}^0 = \Lambda_m^0 \text{H}^+ + \Lambda_m^0 \text{OH}^-$$

$$= \frac{K \times 1000}{\text{मोलरता}} - \text{जल के } 100\% \text{ वियोजित अणुओं की सान्द्रता}$$

$$\text{मोलरता} = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{K \times 1000}{\lambda_M^\infty}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \left[\frac{K \times 1000}{\lambda_M^0} \right]^2 \quad K_a \text{ या } K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{\text{H}_2\text{O}}$$

9.3. तनुता पर विलयन के Λ_m , Λ_{eq} व K में विभिन्नताएँ :

$K \propto$ विलयन में आयनों की सान्द्रता।

प्रबल और दुर्बल विद्युत अपघट्य दोनों को तनु करने पर आयनों की सान्द्रता घटेगी अतः K भी घटेगा।

Λ_m या Λ_{eq} $(K \propto C)$ प्रबल विद्युत अपघट्य

$$\Lambda_m = \frac{1000 \times K}{\text{मोलरता}} \quad (K \propto \sqrt{K_a C}) \quad \text{दुर्बल विद्युत अपघट्य}$$

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{1000 \times K}{\text{नार्मलता}}$$

प्रबल विद्युत अपघट्य के लिये

$$\Lambda_m \propto \frac{\kappa}{C} \propto \frac{C}{C} = \text{नियत}$$

दुर्बल विद्युत अपघट्य के लिये

$$\Lambda_m \propto \frac{\kappa}{C} \propto \frac{\sqrt{K_a C}}{C} \propto \frac{1}{\sqrt{C}}$$

10. सारांश

विद्युत रसायन : रसायन का वह भाग है जिसमें रसायन और विद्युत ऊर्जा का अन्तःपरिवर्तन होता है। गैल्वेनिक सेल में रासायनिक ऊर्जा, विद्युत ऊर्जा में बदलती है, गैल्वनिक सेल एक युक्ति है जिसमें रसायनिक ऊर्जा का उपयोग कर विद्युत धारा का उत्पादन करते हैं। विद्युत अपघट्य सेल में विद्युत ऊर्जा रासायनिक ऊर्जा में बदलती है, एक विद्युत अपघटनीय सेल में विद्युत धारा, एक अस्वतः अभिक्रिया द्वारा सम्पन्न होती है। यह सुविधाजनक होती है और अपचयन पृथक—पृथक इलैक्ट्रोडों पर होता है।

वह इलैक्ट्रोड जिस पर आक्सीकरण होता है एनोड कहलाता है और वह इलैक्ट्रोड जिस पर अपचयन होता है कैथोड कहलाता है। सेल विभव E (इसे सेल वोल्टेता या विद्युत वाहक बल भी कहते हैं) सेल अभिक्रिया के प्रेरक बल का विद्युतीय माप है। सेल विभव ताप, आयन सान्द्रता, गैस दाब पर निर्भर करता है। मानक सेल उसकी मानक अवस्था में होता है। $\Delta G = -nFE$ और $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ समीकरण के द्वारा सेल विभव मुक्त ऊर्जा परिवर्तन से सम्बन्धित है। यहाँ 1 मोल इलेक्ट्रॉन पर आवेश $F = 96,500 \text{ C/mol e}^-$ फैराडे है।

अद्व्युत अभिक्रिया के लिये मानक अपचयन विभव को, मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड (S.H.E) के लिये 0 V मानकर परिभाषित किया जाता है।

$$2\text{H}^+ (\text{aq}, 1 \text{ M}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}, 1 \text{ atm}) \quad E^\circ = 0 \text{ V}$$

मानक अपचयन विभव सारणी का उपयोग ऑक्सीकारक एवं अपचायक पदार्थ के स्थायित्व को आरोही क्रम में व्यवस्थित करने के लिए किया जाता है तथा सेल अभिक्रिया के लिये E° के मान की गणना करते हैं, और ये निर्धारण करते हैं कि कोई रेडॉक्स अभिक्रिया स्वतः है या नहीं।

नस्टर्ट समीकरण के उपयोग से अमानक—अवस्था परिस्थिति पर सेल विभव की गणना कर सकते हैं।

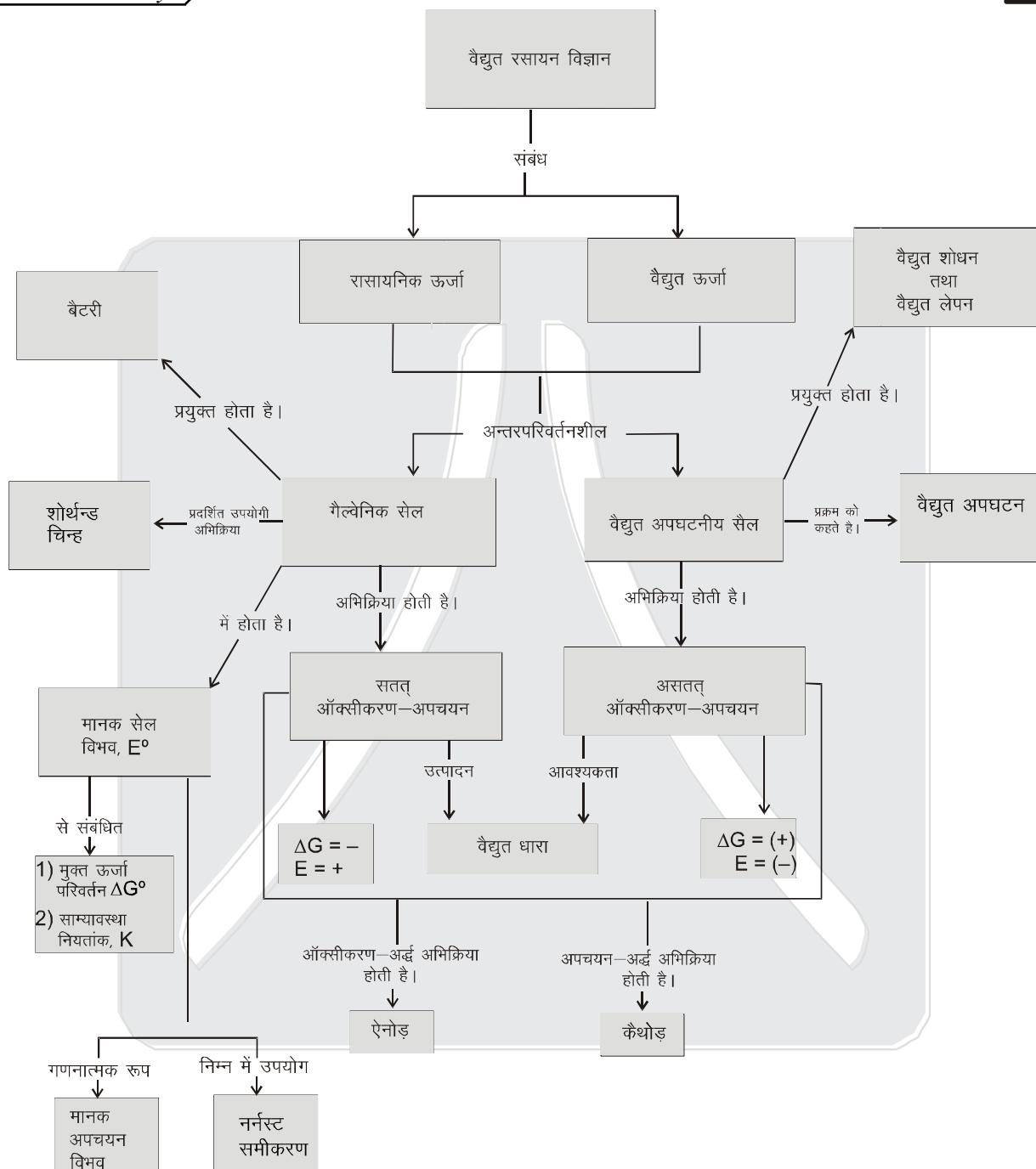
$$25^\circ\text{C} \text{ पर } E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q \text{ वोल्ट में}$$

यहाँ Q अभिक्रिया गुणांक है। साम्यावस्था स्थिरांक K और मानक सेल विभव E° को निम्न समीकरण से सम्बन्धित करते हैं।

$$25^\circ\text{C} \text{ पर } E^\circ = \frac{0.0592}{n} \log K \text{ वोल्ट में}$$

एक बैटरी में एक या एक से ज्यादा गैल्वानिक सेल हो सकते हैं। ईधन सेल, बैटरी से बिल्कुल अलग है इसमें क्रियाकारक की लगातार सेल में आपूर्ति होती रहती है। लौह पर जंग लगना (Corrosion) सतह पर विद्युत रासायनिक प्रक्रम हैं और कैथोड क्षेत्र में ऑक्सीजन का अपचयन होता है। लौह को जंग लगने से बचाने के लिये उसकी सतह को किसी धातु से संरक्षित कर देते हैं (जिस प्रकार कि गैल्वानिंग (galvanizing) में जिंक धातु द्वारा) अथवा लौह को किसी दूसरी धातु के साथ विद्युत के सम्पर्क में जोड़ते हैं, जोकि आसानी से ऑक्सीकृत हो जाती है। यह प्रक्रम कैथोडीक संरक्षण (cathodic protection) कहलाता है।

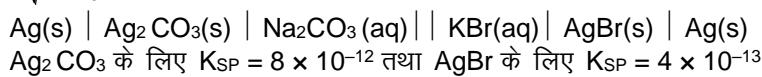
विद्युत अपघटन वह प्रक्रम है जिसमें विद्युत धारा का उपयोग कर रासायनिक परिवर्तन किया जाता है। इस सोडियम, क्लोरीन, सोडियम हाइड्रोक्साइड और एल्यूमिनियम (हॉल—प्रक्रम)(hall-heroult process) के निर्माण में तथा विद्युत परिशोधन तथा विद्युत लेपन (electrorefining and electroplanting) में होता है इलैक्ट्रोड पर प्राप्त उत्पाद अपचयन विभव, और उच्च वोल्टता पर निर्भर करता है। प्राप्त उत्पाद की मात्रा सेल में से प्रवाहित होने वाले इलेक्ट्रॉन के मोलों की सख्ती पर निर्भर करती है। जो कि धारा के मान तथा धारा कितने समय प्रवाहित हुई उस पर निर्भर करती है।



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{(\text{उत्पाद})}{(\text{अभिकर्मक})}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{(\text{एनोडिक आयन सान्द्रता})}{(\text{कैथोडिक आयन सान्द्रता})}$$

Problem 4. $\frac{[Br^-]}{\sqrt{[CO_3^{2-}]}}$ के किस मान के लिए निम्न सेल अभिक्रिया साम्यावस्था पर होगी ?



- (A) $\sqrt{1} \times 10^{-7}$ (B) $\sqrt{2} \times 10^{-7}$ (C) $\sqrt{3} \times 10^{-7}$ (D) $\sqrt{4} \times 10^{-7}$

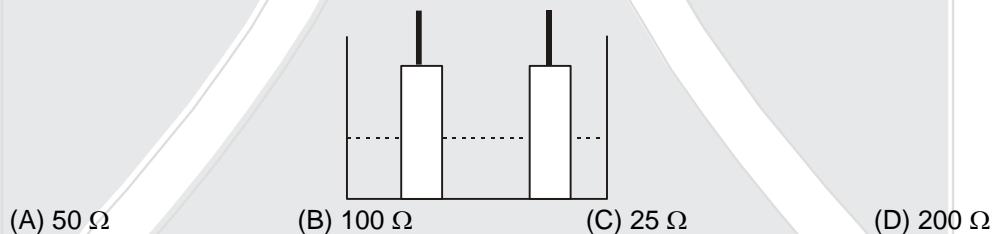
Solution (B) एनोड : Ag(s) → Ag⁺(aq) + 1e⁻
केथोड : Ag⁺(aq) + 1e⁻ → Ag

$$\text{कुल : } Ag^+_{(AgBr)} \xrightarrow{1e^-} Ag^+_{(Ag_2CO_3)}$$

$$0 = 0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\left(\frac{K_{SP} AgBr}{[Br^-]}\right)}{\sqrt{\frac{K_{SP} Ag_2CO_3}{[CO_3^{2-}]}}} \Rightarrow \frac{K_{SP} AgBr}{[Br^-]} = \sqrt{\frac{K_{SP} Ag_2CO_3}{[CO_3^{2-}]}}$$

$$\Rightarrow \frac{4 \times 10^{-13}}{\sqrt{8 \times 10^{-12}}} = \frac{[Br^-]}{\sqrt{[CO_3^{2-}]}} \Rightarrow \frac{[Br^-]}{\sqrt{[CO_3^{2-}]}} = \sqrt{2} \times 10^{-7}$$

Problem 5. एक प्रबल वैद्युतअपघटय के तनु विलयन युक्त बीकर में जब दो इलैक्ट्रोड इस प्रकार रखे हो कि यह इलैक्ट्रोड विलयन में ठीक आधे ऊंचे हों, तब इनका प्रतिरोध 50Ω मापा गया। यदि विलयन को शुद्ध जल (नगण्य चालकता) के द्वारा इस प्रकार तनु किया जाता है कि इलैक्ट्रोडपूर्ण रूप से विलयन में डूब जाते हैं तब विलयन द्वारा नये प्रतिरोध का मान होगा :



- Solution** (A) 50 Ω
(A) $R = \frac{1}{k} \frac{l}{A}$
A को दुगुना करने पर k आधा हो जाता है। इस प्रकार R, 50Ω ही रहता है।

Problem 6. निम्न सेल के लिए EMF का मान mV में क्या होगा यदि



यदि 25°C पर ΔG_{r°} के मान निम्न प्रकार हैं।

AgCl(s) के लिए -109.56 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ तथा (H⁺ + Cl⁻) (aq) के लिए -130.79 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ है।

- (A) 456 mV (B) 654 mV (C) 546 mV (D) इनमें से कोई नहीं

Solution (A)
 $\Delta G_{\text{cell reaction}}^0 = 2(-130.79) - 2(-109.56) = -42.46 \text{ kJ/mole}$

(for H₂ + 2AgCl → 2Ag + 2H⁺ + 2Cl⁻)

$$\therefore E_{\text{सेल}}^0 = \frac{-42460}{-2 \times 96500} = +0.220 \text{ V}$$

$$\text{अब } E_{\text{सेल}} = +0.220 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(0.01)^4} = 0.456 \text{ V} = 456 \text{ mV.}$$

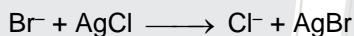
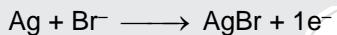
Problem 7. 25°C पर सेल $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgBr}(\text{s})|\text{Br}^- (\text{aq})||\text{AgCl}(\text{s})|\text{Cl}^- (\text{aq})|\text{Ag}(\text{s})$ दिया हुआ है। AgBr तथा AgCl के विलेयता गुणनफल क्रमशः 5×10^{-13} तथा 1×10^{-10} हैं। जब सेल का e.m.f. शून्य हो जाये तब Br^- तथा Cl^- का सान्द्रता अनुपात क्या होगा?

- (A) 1 : 200 (B) 1 : 100 (C) 1 : 500 (D) 200 : 1
Solution (A)

$$E_{\text{Br}^-/\text{AgBr}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0.059}{1} \log K_{\text{SP}} \text{ AgBr} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0.7257$$

$$\text{और } E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0.059}{1} \log K_{\text{SP}} \text{ AgCl} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0.59$$

अब सेल अभिक्रिया



$$0 = (0.7257 - 0.59) + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} \Rightarrow \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} = 0.005$$

Problem 8. अधिकांश परिस्थितियों में विलयन की चालकता का मान उनमें उपस्थित आवेश वाहक (आयनों) की कुल सान्द्रता के सीधे समानुपाती होती है। उपरोक्त तथ्य का उपयोग करते हुए एक अम्लीय दुर्बल क्षार BOH की चालकता (k) के प्रतिशत में कमी ज्ञात कीजिए। यदि इसके 0.1 M सान्द्रता के विलयन को इसके प्रारम्भिक आयतन से दुगने आयतन तक तनु किया जाता है। (BOH के लिए $K_b = 10^{-5}$) (लीजिए $\sqrt{50} = 7.07$).

Solution प्रारम्भिक $[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-5} \times 0.1} = 10^{-3}$

[आयन]_{कुल} = $2 \times 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{तत्पश्चात् } [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-5} \times \frac{1}{20}} = \sqrt{50} \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\therefore [\text{आयन}]_{\text{कुल}} = 2\sqrt{50} \times 10^{-4} \text{ M}$$

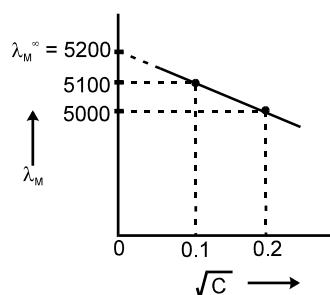
$$\therefore [\text{आयन}]_{\text{कुल}} \text{ का प्रतिशत परिवर्तन} = \frac{2\sqrt{50} - 20}{20} \times 100 = -29.29\%$$

Ans. 29

Problem 9. 0.04 M सान्द्रता वाले वैद्युत अपघट्य के विलयन की मोलर चालकता का मान $5000 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ है। जबकि 0.01 M सान्द्रता पर इसका मान $5100 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ है। आवश्यक तथ्य को मानते हुये, (यह एक प्रबल विद्युत अपघट्य है) अनन्त तनुता पर इसकी मोलर चालकता की गणना कीजिए तथा 0.04 M सान्द्रता पर इस प्रबल विद्युत अपघट्य की वियोजन की मात्रा भी निर्धारित कीजिए।

Solution ग्राफ से हम देख सकते हैं कि λ_M^∞ का मान $5200 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ है।

$$\text{इसलिए, } \alpha = \frac{5000}{5200} = 0.9615 \approx 0.96$$



Ans. 96