विद्युतरसायन का हल (Solution of Electrochemistry)

EXERCISE # 1

भाग - I

B-1. मानक अपचयन विभव का मान जितना कम होगा अपचयन क्षमता उतनी ही अधिक होगी।

B-2. निम्नतम मानक अपचयन विभव उच्चतम अपचयन क्षमता।

C-2. $SO_4^{2-} + 4e^- \rightarrow \frac{1}{2} S_2O_3^{2-}$

$-4 \times E^o \times F = 2 \times 0.936\ F + 2 \times 0.576\ F$

$E^o = -\frac{2 \times 0.936 + 2 \times 0.576}{4} = -0.756$ volt

C-3. $Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$ 1.5 volt

$Mn^{3+} \longrightarrow MnO_2 + e^-$ – 1 volt

$2H_2O + Mn^{3+} \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + e^-$.

$2Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + Mn^{2+}$.

$2Mn^{3+} \longrightarrow Mn^{2+} + MnO_2$, $E^o = 1.5 - 1 = 0.5$ volt.

$\Delta G = -1 \times 0.5 \times 96500 = -48.25$ KJ.

C-4. $2Al_2O_3$ (melt) $\longrightarrow 2Al_2O_3(s)$, $\Delta G_1^o = -2 \times 16$

$2Al_2O_3(s) \longrightarrow 4Al(l) + 3O_2(g)$, $\Delta G_2^o = 2 \times 1269$

$3C + 3O_2 \longrightarrow 3CO_2$, $\Delta G_3^o = -3 \times 395$

$2Al_2O_3$ (melt) $+ 3C \longrightarrow 4Al\ (l) + 3CO_2(g)$,

$\Delta G^o = \Delta G_1^o + \Delta G_2^o + \Delta G_3^o = -32 + 2 \times 1269 - 3 \times 395 = 1321$ kJ

$\Delta G^o = -nFE^o \Rightarrow 1321 \times 10^3 = -12 \times E^o \times 96500$

$E^o = -1.14$ volt

D-1. $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

0.1M and $P_{H_2} = 1$ atm

$E_{oxidation} = 0 - \frac{0.0591}{2} \log (P_{H_2})^2 = +0.0591 \times 1 = 0.0591$ volt

D-3. $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$,

pH = 14, $[H^+] = 10^{-14}$ M $[OH^-] = 1$ M $\Rightarrow [Cu^{2+}] \times 1^2 = 1 \times 10^{-19} \Rightarrow [Cu^{2+}] = 1 \times 10^{-19}$ M

$E = 0.34 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{10^{-19}} = 0.34 - \frac{0.0591}{2} \times 19 = -0.2214$ volt

D-4. $(M \longrightarrow M^{n+}_{(0.02M)} + ne^-) \times 2$

$(2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2) \times n$

$2M + 2nH^+ \longrightarrow 2M^{n+} + nH_2$

$0.81 = (0.76 + 0) - \frac{0.0591}{2n} \log \frac{(0.02)^2}{(1)^{2n}} \Rightarrow (0.81 - 0.76) = \frac{0.0591}{2n} \log 4 \times 10^{-4}$

$n = -\frac{0.0591}{2 \times 0.5} \times \log 4 \times 10^{-4} = -0.591\ (-4 + 0.6) = 2.$

D-5. (a) $Zn + 2Ag^+ (aq) \rightleftharpoons Zn^{2+} (aq) + 2Ag(s)$

(b) $E^o = 0.8 - (-0.76) = 1.56$ V

(c) $1.6 = 1.56 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2}$ या $1.356 = \log \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]}$

या $\log \frac{[0.1]^2}{[Zn^{2+}]} = 1.356$ या $\frac{0.01}{[Zn^{2+}]} = 22.7$ या $[Zn^{2+}] = \frac{0.01}{22.7} = 4.4 \times 10^{-4}$ M

D-6. $\overset{+5}{N}O_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow \overset{+4}{N}O_2 + H_2O$; 0.79 volt

$\overset{+5}{N}O_3^- + 8H^+ + 6e^- \longrightarrow NH_3OH^+ + 2H_2O$; 0.731 volt

$E = 0.79 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[H^+]^2} = 0.731 - \frac{0.0591}{6} \log \frac{1}{[H^+]^8}$

$0.79 + 2 \times \frac{0.0591}{2} \log [H^+] = 0.731 + \frac{0.0591}{6} \times 8 \times \log [H^+]$

$0.059 = 0.059 \left(2 - \frac{8}{6}\right)$ pH

$\Rightarrow$ $pH = \frac{6}{4} = 1.5$

D-7. $E^o_{Zn / Zn2+} = 0.76$ volt $E^o_{Cu / Cu2+} = -0.34$ volt

$CuSO_4 + Zn \longrightarrow ZnSO_4 + Cu.$

$O = (0.76 + 0.34) - \frac{0.0591}{2} \boxed{\log\left(\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}}\right)}$ $\Rightarrow$ $\log \left(\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}}\right) = 37.22$

F-1. $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

No. of Faraday required = 2 F $= 2 \times 6.023 \times 10^{23} = 12.04 \times 10^{23}$

F-2. $0.108 = \frac{E}{96500} \times 0.5 \times 193$ $E = 108$ g/eq.

F-3. $\frac{W_{Ag}}{W_{metal}} = \frac{E_{Ag}}{E_M} = \frac{108}{\frac{108}{n}} = n$ $n = \frac{0.5094}{0.2653} = 1.92$ $n = 2.$

F-4. $\frac{2.977}{106.4/n} = \frac{3 \times 1 \times 60 \times 60}{96500}$. $\Rightarrow$ $n = 4.$

F-5. $10.8 \times 80 \times 5 \times 10^{-4} = \frac{108}{1 \times 96500} \times 2 \times t \Rightarrow$ $t = 193$ sec

F-6. $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ $\frac{0.54}{108} = 5 \times 10^{-3}$ mol

$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

$n_{H_2} = 2.5 \times 10^{-3}$, $V_{H_2} = 22.4 \times 2.5 \times 10^{-3} = 56.0$ mL

F-7. Ni इलेक्ट्रॉन के साथ, कैथोड अभिक्रिया, $Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$, एनोड अभिक्रिया, $Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e$ विलयन की मोलरता में कोई परिवर्तन नहीं होगा।

F-8. $Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$.

Cd required for 2g of Hg = $\frac{12 \times 2}{88}$ = 0.2727 g.

$t = \frac{2 \times 96500 \times 2727}{112.4 \times 5}$ = 93.65 Sec.

F-9. $2HSO_4^- \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^- + 2H^+$ $\quad i = \frac{2 \times 96500}{60 \times 60 \times 0.75}$ i = 71.48 Amp.

G-1. $CH_4 + 10OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + 7H_2O + 8e^-$

आवश्यक फैराडे की संख्या = $\frac{80 \text{ x } 3600 \text{ x } 0.96}{96500}$

अतः आवश्यक CH_4 के मोल = $\frac{1}{8}$ x $\frac{80 \text{ x } 3600 \text{ x } 0.96}{96500}$

$V_{CH_4} = \frac{1}{8}$ x $\frac{80 \text{ x } 3600 \text{ x } 0.96}{96500}$ x 22.4 L = 8.356 x 0.96 = 8.02 L **Ans.** 8

H-1. $K = \frac{1}{245} \times \frac{4}{7}$ = **2.332×10^{-3} mho cm^{-1}.**

$\Lambda_m = \frac{2.33 \times 10^{-3} \times 1000}{0.1}$ **= 23.32 mho cm^2 mol^{-1}.**

H-2. Λ_{eq} = 97.1 Scm^2 eq^{-1}, C = 0.1 N

A = 1.5 cm^2, l = 0.5 cm

$\Lambda_{eq} = \frac{1000 \times \left(\frac{1}{R} \times \frac{\ell}{A}\right)}{C} \quad \Rightarrow \quad 97.1 = \frac{1000}{0.1} \times \frac{1}{R} \times \frac{0.5}{1.5}$

R = 34.33 Ω $\quad \Rightarrow \quad i = \frac{V}{R} = \frac{5}{34.33}$ = 0.1456 amp

H-3. C = 0.1 N, $\quad K = 1.12 \times 10^{-2}$ Scm^{-1}, R = 65Ω

$K = \frac{1}{R} \times \frac{\ell}{A} \quad \frac{\ell}{A}$ = सेल नियतांक = $1.12 \times 10^{-2} \times 65 = 0.728$ cm^{-1}

I-1. $\Lambda^o_m(NH_4Cl) = 150 = \Lambda^o_m(NH_4^+) + \Lambda^o_m(Cl^-)$

$\Lambda^o_{OH^-}$ = 198, $\quad \Lambda^o_{Cl^-}$ = 76 , $\quad \Lambda_m(NH_4OH)$ = 9.6, $\quad$ C = 0.01

$\Lambda^o_m(NH_4OH) = 150 - 76 + 198 = 272$

$\alpha = \frac{\Lambda_m(NH_4OH)}{\Lambda^o_m(NH_4OH)} = \frac{9.6}{272} = 0.0353$

I-2. Λ_m(NaA) = 83 S cm^2 mol^{-1}

Λ_m(NaCl) = 127 S cm^2 mol^{-1}

Λ_m(HCl) = 426S cm^2 mol^{-1}

Λ_m(HA) = 83 + 426 – 127 = 382 S cm^2 mol^{-1}.

I-3. $\alpha = \frac{7.36}{390.7} \quad K_a = C\alpha^2 \quad = 0.05 \times \left(\frac{7.36}{390.7}\right)^2 = 1.77 \times 10^{-5}$ mol/ lit

I-4. $K_{AgCl} = 2.28 \times 10^{-6}$ Scm^{-1}, $\quad 138.3 = \frac{1000 \times 2.28 \times 10^{-6}}{S}$

$S = 1.65 \times 10^{-5}$ and $\quad K_{sp} = (S)^2 = 2.72 \times 10^{-10}$ M^2.

भाग - II

A-1. गैल्वेनिक सेल/विद्युत रासायनिक सेल में कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं के कारण विद्युत ऊर्जा उत्पन्न होती है।

A-2. लवण सेतु विद्युत परिपथ को पूर्ण करता है और यह द्रव–द्रव संधि विभव को न्यूनतम करता है।

A-3. अगर–अगर एक जिलेटिन होता है यह KCl विद्युत अपघटय के सापेक्ष लवण सेतु में प्रयुक्त होता है।

A-4. $E_{cell} = E^{\circ}_{Ni / Ni2+} + E^{\circ}_{Ag^{+} / Ag}$
$= 0.25 + 0.80 = \mathbf{1.05\ Volt.}$

B-1. E^0 गहन गुण होता है यह भाग लेने वाले F_2 के द्रव्यमान पर निर्भर नहीं करता।

B-2. न्यूनतम मानक अपचयन विभव, उच्चतम अपचयन क्षमता।

B-3. $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34$ $\qquad E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ volt
इसलिए Cu, Fe^{2+} को विस्थापित नहीं कर सकता है

B-4. Cu एल्युमिनियम नाइट्रेट से Al^{3+} आयन को विस्थापित नहीं कर सकता।

B-5. न्यूनतम मानक अपचयन विभव युक्त आयन उच्चतम मानक अपचयन विभव युक्त आयन को विस्थापित कर सकता है।

B-6. न्यूनतम मानक अपचयन विभव उच्चतम अपचयन क्षमता।

B-7. $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ के साथ KCl अवक्षेप बना लेता है, इसलिए यह इन विद्युतअपघटय के सापेक्ष प्रयुक्त नहीं किया जा सकता है।

C-1. $Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$, $\quad -0.036$ volt
$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ $\quad 0.44$ volt
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$
$+3 \times 0.036f - 2 \times 0.44 \times f = -1 \times E^{\circ} \times f$
$\mathbf{E^{\circ} = 0.772\ Volt}$

C-2. $Cu^{+} + e^- \longrightarrow Cu$, $E^{\circ} = x_1$ Volt
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$, x_2 Volt
$Cu \longrightarrow Cu^{+} + e^-$ $-x_1$Volt
$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^{+}$
$-2 \times x_2 \times f + 1 \times x_1 \times f = -1 \times E^o \times f$
$\mathbf{E^o = 2x_2 - x_1}$

C-3. प्रत्येक स्थिति में स्वतः अभिक्रिया के लिए
$E_{\text{सेल}} > 0$, $\Delta G < 0$ और Q (अभिक्रिया भाजक) < K (साम्य नियतांक).

D-1. $E = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.1}{0.1}$ $\Rightarrow$ $\mathbf{E = 1.10\ Volt}$

D-2. $H_2(Pt)\ (1\ atm)\ |H_3O^+\ ||\ Ag^+_{(xM)}\ |\ Ag$

$$1.0 = (0 + 0.8) - \frac{0.06}{1} \log \frac{[H^+]}{x}$$

$$-\frac{0.2}{0.06} = \log \frac{[H^+]}{x}$$

$\frac{10}{3}$ = pH + log x

log x = – 1.7

$\frac{10^{-5.5}}{x} = 1.62 \times 10^{-4}$

x = 2 × 10^{-2} M

D-3. $Zn \longrightarrow Zn^{2+}_{(C_1)} + 2e^-$

$Zn^{2+}_{(C_2)} + 2e^- \longrightarrow Zn$

$Zn^{2+}_{(C_2)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(C_1)}$

$E = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{C_1}{C_2}$

$E \rightarrow$ +ve When $C_1 < C_2$

D-4. $H_{2(p_1)} \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_{2(p_2)}$

$X_{2(p_1)} \longrightarrow X_{2(p_2)}$

$E = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{p_2}{p_1}$

$P_2 < P_1$ for $E \rightarrow$ +ve

D-5. $H_2 \longrightarrow 2H^+_{(10^{-2}M)} + 2e^-$

$2H^+_{(10-3\ M)} + 2e^- \longrightarrow H_2$

$2H^+_{(10^{-3}M)} \longrightarrow 2H^+_{(10^{-2}M)}$

$E = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{10^{-1}}{10^{-2}}\right)^2$

$E \rightarrow$ – ve अस्वतः

D-6. $E = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{16}{4} = -\frac{0.0591}{2} \times 2 \log 2 = -0.0591 \times 0.301$ **= – 0.0178 Volt.**

यदि विपरित दिशा में जोड़ा जाता है, तो E = 0.0178 वोल्ट

E-1. एनोड़ पर : $Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$

कैथोड़ पर : $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$

इसलिए Ag^+ की सान्द्रता नियत होगी।

E-2. H_2 के तुल्यांक = O_2 के तुल्यांक

$\frac{0.224}{22.4} \times 2 = \frac{O_2 \text{ का आयतन}}{22.4} \times 4$

0.112 लीटर = O_2 का आयतन।

E-5. अक्रिय इलेक्ट्रोड की उपस्थिति में, सैल अभिक्रिया निम्न है :
एनोड : $H_2O \longrightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$
कैथोड : $\{Cu^{++}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)\} \times 2$
कुल सैल अभिक्रिया $2Cu^{++}$ aq. $+ 2H_2O \longrightarrow 4H^+ + 2Cu(s) + O_2 \uparrow$
$[H^+]$ की वृद्धि के कारण, pH घटेगी।
$\therefore$ अतः (B) उत्तर है।

F-1. $8H^+ + 5e^- + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$
(1 मोल)
5 मोल e^- = 5 फैराडे

F-2. Fe के निक्षेपित मोल = $\frac{1}{2} \times 3 = 1.5$ मोल
$W_{Fe} = 1.5 \times 56 =$ **84 g.**

F-3. $W = \frac{63.5}{2 \times 96500} \times 2 \times 60 \times 60 = 2.37$ g
% दक्षता = $\frac{3}{2.37} \times 100$

F-4. $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$
प्रवाहित फैराडे की संख्या = $\frac{9.65 \times 1000}{96500} = 0.1$ F
निर्मित $n_{OH^-} = 0.1$ मोल
nNaOH = 0.1 मोल $\equiv$ **4 g.**

F-5. फैराडे के द्वितीय नियम के अनुसार

$$\frac{\text{A का द्रव्य मान}}{\text{A का तुल्यांक द्रव्य मान}} = \frac{\text{B का द्रव्य मान}}{\text{B का तुल्यांक द्रव्य मान}} = \frac{\text{C का द्रव्य मान}}{\text{C का तुल्यांक द्रव्य मान}}$$

$$\frac{4.5}{15/n_1} = \frac{2.7}{27/n_2} = \frac{9.6}{48/n_3}$$

$0.3n_1 = 0.1n_2 = 0.2n_3 = k$
$n_1 = \frac{10}{3}k$
$n_2 = 10k$
$n_3 = 5k$
$n_1 : n_2 : n_3 = \frac{10}{3} : 10 : 5 = \frac{1}{3} : 1 : \frac{1}{2} = 2 : 6 : 3$
0.3 : 0.1 : 0.2
3 : 1 : 2

G-1. निरावेशित अभिक्रिया
$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$.

G-2. H_2–O_2 ईंधन सेल
एनोड पर : $2OH^- + H_2 \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$
कैथोड पर : $2H_2O + O_2 + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

H-1. प्रबल विद्युतअपघटय के लिए

$$\Lambda_M^C = \Lambda_M^\infty - b\sqrt{C}$$

H-2. मोलर चालकता $\propto$ प्रति मोल विद्युतअपघटय के आयनों की संख्या।

I-1. $Ka = 25\times10^{-6}$ $\wedge_{eq} = 19.6\ Scm^2\ eq^{-1}$, $C = 0.01$

$Ka = 0.01 \times \alpha^2 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \sqrt{\frac{25\times10^{-6}}{10^{-2}}} = 5 \times 10^{-2}$

$\alpha = 5 \times 10^{-2} = \frac{19.6}{\overset{\circ}{\wedge}_{eq}} \quad \Rightarrow \quad \overset{\circ}{\wedge}_{eq} = \frac{19.6}{5\times10^{-2}} = 392\ Scm^2\ eq^{-1}.$

I-2. $1.53 = \frac{1000\times3.06\times10^{-6}}{\text{नार्मलता}}$

नार्मलता $= 2 \times 10^{-3}$ M

मोलरता $= \frac{2\times10^{-3}}{2} = 10^{-3}$ M

$K_{sp} = 10^{-6}$ M

I-3. $Ka = C\alpha^2 = 0.1\times\left(\frac{7}{380.8}\right)^2$ **$= 3.38 \times 10^{-5}$**

I-4. $K = 1.382 \times 10^{-6}\ s\ cm^{-1}$

$\Lambda_{AgCl} = 61.9 + 76.3 = 138.2 = \frac{1000\times1.382\times10^{-6}}{S} \Rightarrow$ **$S = 10^{-5}$ M.**

I-5. $\wedge_{m,BaSO_4} = (x_1 + x_2\ x - 2x_3) \quad \Rightarrow \quad \wedge_{eq.,BaSO_4} = \frac{\wedge_{eq.,BaSO_4}}{n-factor}$

$\wedge_{eq.,BaSO_4} = \frac{(x_1 + x_2 - 2x_3)}{2}$

भाग - III

1. (A) $E^o_{Zn^{2+}/Zn} > E^o_{Mg^{2+}/Mg}$ so E^o_{cell} = –ve

(B) $E^o_{Ag^+/Ag} > E^o_{Zn^{2+}/Zn}$ so E^o_{cell} = +ve

(C) $E^o_{Ag^+/Ag} > E^o_{Zn^{2+}/Zn}$ so E^o_{cell} = 0 (साम्य पर)

(D) $E^o_{Ag^+/Ag} > E^o_{Fe^{2+}/Fe}$ so E^o_{cell} = +ve

2. (A) $E_{सेल} = -\frac{0.059}{2}\log\frac{(P_{H_2})_c[H^+]_a^2}{(P_{H_2})_a[H^+]_c^2}$,

$E^o_{सेल} = -\frac{0.059}{2}\log\frac{0.01\times(0.1)^2}{(0.1)\times(1)^2} = \frac{0.059}{2}\times3 = +ve$

(B) सेल अभिक्रिया : $Ag^+_c\ (10^{-2}) \rightarrow Ag^+_a\ (10^{-9})$

$E_{सेल} = E^0_{cell} - \frac{0.059}{1}\log\frac{10^{-9}}{10^{-2}} = E^o_{सेल} + \frac{0.059}{1}\times7 > 0$

$E^o_{सेल} \neq 0$ और सान्द्रता सेल नहीं है।

(C) $E_{सेल} = 0 - \frac{0.059}{2}\log\frac{[Cu^{+2}]_a}{[Cu^{+2}]_c} = -\frac{0.059}{2}\log\frac{0.1}{0.01} = -ve$

(D) $E_{सेल} = -\frac{0.059}{2}\log\frac{[Cl^-]_c}{[Cl^-]_a} = \frac{0.059}{2}\log\frac{0.1}{0.1} = 0$

तथा $E^o_{सेल} = 0$.

EXERCISE # 2

भाग - I

1. As $E^{o}_{Cu^{2+}} \longrightarrow Cu = 0.337\ V > E^{0}_{H^+/H_2}$

$\therefore$ Cu^{2+}, H_2 द्वारा अपचयित हो सकता है।

2. निम्नतम मानक अपचयन विभव वाले धातु आयन उच्चतम मानक अपचयन विभव वाले धातु आयन को विस्थापित कर सकते हैं।

3. (C) M कार्बन से अधिक क्रियाशील है तथा B, A से अधिक क्रियाशील है। परन्तु A तथा B दोनों C से कम क्रियाशील है।

4. केवल एनोड या कैथोड अकेले कार्य नहीं कर सकते इसलिए अपचयन विभव का परम मान का निर्धारित नहीं कर सकते हैं।

5. $E_1 = E^o - \dfrac{R\ T}{n\ F} \ln 2$

$E_2 = E^o - \dfrac{R\ \times 2T}{n\ F} \ln 1 = E^o$

$\therefore \quad E_2 > E_1$

6. $E_{सेल} = 0.059 \log \dfrac{C_1}{C_2}$

$E_{सेल}$ +ve तथा अधिकतम के लिए

$\dfrac{C_1}{C_2} < 1$ और $C_1 < C_2$ दिया है $C_2 = 1M$.

$\therefore$ C_1 , H^+ की न्यूनतम सान्द्रता होनी चाहिए। $\therefore$ (B) यह सही उत्तर है।

7. $E_{cell} = \dfrac{0 - 0.059}{1} \log \sqrt{\dfrac{10^{-5}}{10^{-3}}}$ **= 0.059 V**

8. $E_1 = \dfrac{-\ 0.059}{1} \log [H^+]$

या $pH_1 = E_1 / 0.059 = pK_a + \log \dfrac{x}{y}$

$pH_2 = E_2 / 0.059 = pK_a + \log \dfrac{y}{x}$

या $\dfrac{E_1 + E_2}{0.059} = 2\ pK_a$ या $pK_a = \dfrac{E_1 + E_2}{0.118}$

9. $E_{cell} = (0.77 - 0.0713) - \dfrac{0.059}{1} \log \dfrac{0.02}{0.1 \times 0.34} = 0.713$ volt.

10. अशुद्ध कॉपर एनोड पर जिंक के साथ ऑक्सीकृत होता है लेकिन कॉपर के शुद्धिकरण में कॉपर कैथोड पर अपचयित होगा।

11. **कैथोड पर :** $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-\ ] \times 2$

एनोड पर : $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

H_2 = 2 मोल

O_2 = 1 मोल कुल आयतन = 3 × 22.4 **= 67.2 L.**

12. $\frac{1000 \times 2}{(55+32)} = \frac{27 \times 24 \times 3600 \times \eta}{96500}$ or $\eta = 0.951$ **= 95.1%**

13. $\frac{9.72}{22.4} \times 2 = \frac{2.35}{22.4} \times 4 + \frac{W}{194} \times 2$ or W **= 43.47 g**

14. कैथोड को हटाने के पश्चात् कुल आवेश प्रवाहित नहीं होगा लेकिन आयन यादृच्छिक गति करेगें।

15. आयरन पर जंग लगने की अभिक्रिया है–

$2H^+ + Fe + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H_2O$

भाग - II

1. (A) H_4XeO_6 अधिक SRP मान रखता है, इसलिए यह F_2 की तुलना में अच्छा ऑक्सीकारक है।

(B) O_3 अधिक SRP रखता है, इसलिए Cl_2 ऑक्सीकृत होगा।

(C) $E^o_{ClO_4^-/ClO_3^-}$ क्षारीय माध्यम की तुलना में अम्लीय माध्यम में अधिक मान रखता है।

(D) $E^o_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} = 0.36$ V

अतः ClO^-, Ce^{4+}, Br_2O^- के द्वारा $[Fe(CN)_6]^{4-}$ आसानी से ऑक्सीकृत हो सकता है लेकिन Li^+ के द्वारा नहीं।

(E) $E^o_{ClO^-/Cl^-(OH^-)}$ का मान $E^o_{BrO^-/Br^-}$ व $E^o_{ClO_4^-/ClO_3^-(OH^-)}$ की तुलना में अधिक है। इसलिए यह सही है।

(F) Ce^{4+} अम्लीय माध्यम में Cl_2 को ऑक्सीकृत नहीं कर सकता है।

2. $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

1 atm $\quad 10^{-10}$

$$E_{H_2/H^+} = 0 - \frac{0.059}{2}\log\frac{(10^{-10})^2}{1} \Rightarrow E_{H_2/H^+} = +0.59\,V$$

3. $Cu^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

1 $\quad$ a $\quad$ 0

0 $\quad$ 2 $\quad$ 1

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}]\ [NH_3]^4}$$

या $1 \times 10^{12} = \frac{1}{[Cu^{2+}]\ (2)^4}$ या $[Cu^{2+}] = 6.25 \times 10^{-14}$.

अब, $E_{Cell} = E^0_{Cell} - \frac{0.059}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1.1 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{6.25 \times 10^{-14}} = 0.71$ V.

4. $\lambda_m = \frac{K \times 1000}{M}$

$200 = \frac{K \times 1000}{0.04}$

$K = \frac{200 \times 0.04}{1000} = 8 \times 10^{-3}$ S cm^{-1}.

$K = \left(\frac{\ell}{9}\right) \times \frac{1}{R}$

$8 \times 10^{-3} = \left[\frac{8}{4}\right] \times \frac{1}{R}$

$R = \frac{2}{8\times10^{-3}} = \frac{1}{4} \times 10^3\ \Omega$.

पुनः $\Rightarrow V = IR$

इसलिए $I = \frac{V}{R} = \frac{10}{\left(\frac{1}{4}\times10^3\right)} = 4 \times 10^{-2}A.$

5. $K_{sol} = K_{Ba^{2+}} + K_{Ag^+} + K_{NO_3^-}$

$$5.3 = \frac{\lambda^o_{Ba^{2+}}\times[Ba^{2+}]}{10^{-3}} + \frac{\lambda^o_{Ag^+}\times[Ag^+]}{10^{-3}} + \frac{\lambda^o_{NO_3^-}\times[NO_3^-]}{10^{-3}}$$

$$\therefore 5.3 = \frac{13\times10^{-3}\times0.1}{10^{-3}} + \frac{6\times10^{-3}\times0.2}{10^{-3}} + \frac{\lambda^o_{(NO_3^-)}\times0.4}{10^{-3}}$$

$\therefore \lambda^o_{(NO_3^-)} = 7 \times 10^{-3} \times 1000\ Sm^2mol^{-1} = 7\ Sm^2\ mol^{-1}$

6. $\alpha = \frac{3.907}{390.7} = 0.1$

$HA + aq \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$C\alpha \quad C\alpha$

$C\alpha - C\alpha$

$[H^+] = C\alpha = 0.01 \times 0.01 = 10^{-4}$

$pH = -\log [H^+] = 4$

7. $\lambda^0 = \frac{1000\times(\kappa_{sol} - \kappa_{H_2O})}{S}$

$$138 = \frac{1000\times(3.4-2.02)\times10^{-6}}{S}$$

$S = 1 \times 10^{-5}$

8. $\lambda^\circ_m\ (H_2O) = \frac{\lambda^\circ_{m(Ba(OH)_2)} + 2\lambda^\circ_{m(HCl)} - \lambda^\circ_{m(BaCl_2)}}{2} = 5.5 \times 10^{-2}\ S\ m^2\ mol^{-1}$.

अब SI इकाई में

$\lambda^\circ_m = \frac{K\times10^{-3}}{M} \qquad \therefore \quad \lambda^\circ_{m\ (H_2O)} = \frac{K\times10^{-3}}{[H_2O]diss}$

$$5.5 \times 10^{-2} = \frac{5.5\times10^{-6}\times10^{-3}}{[H_2O]diss}$$

$[H_2O]\ diss = [H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ M$

साम्य के लिए : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

वियोजन स्थिरांक $K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{10^{-7}\times10^{-7}}{\left(\frac{1000}{18}\right)}$

$= 1.8 \times 10^{-16}$

अंकित उत्तर = 18

9. धनायनों में H_3O^+ अधिकतम Λ^∞_m रखता है। एक द्वि–आवेशित धनायन एकल धनायन की तुलना में उच्च Λ^∞_m रखता है।

भाग - III

1. न्यूनतम मानक अपचयन विभव युक्त आयन उच्चतम मानक अपचयन विभव युक्त आयन को विस्थापित कर सकता है।

2. $\Delta G^0 = - nFE^0_{cell}$
यदि E^0_{cell} = +ve तब ΔG° = –ve और अभिक्रिया स्वतः होती है।

4. (A) एनोड $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
(B) एनोड $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
(C) एनोड $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
(D) एनोड $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

5. **कैथोड पर :** $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
एनोड पर : $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

कैथोड के द्रव्यमान में वृद्धि = एनोड के द्रव्यमान में कमी = $\frac{2.68 \times 3600}{96500} \times \frac{63.5}{2}$ = **3.174 g.**

6.

	Ag		Cu		Au
तुल्यांक अनुपात	1	:	1	:	1
मोल अनुपात	$\frac{1}{1}$	:	$\frac{1}{2}$	:	$\frac{1}{3}$
	6	:	3	:	2.

7. $Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$ [in $FeSO_4$]
$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$ [in $Fe_2(SO_4)_3$]
$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$ [in $Fe(NO_3)_3$]

$FeSO_4$ में निक्षेपित Fe की मात्रा = $\frac{Q}{96500} \times \frac{56}{2}$

$Fe_2(SO_4)_3$ में निक्षेपित Fe की मात्रा = $\frac{Q}{96500} \times \frac{56}{3}$

8. **एनोड :** Pb(s)
कैथोड : $PbO_2(s)$
H_2SO_4(सान्द्र.) का लगभग 38% विलयन लिया जाता है
एनोड : $Pb(s) \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2e^-$
$Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s)$
$Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$
अधिकाश $PbSO_4(s)$ का अवक्षेप लैड छड़ पर निक्षेपित हो जाता है
कैथोड : $2e^- + 4H^+ + PbO_2(s) \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(\ell)$
$Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(\ell)$
$PbSO_4(s)$ कैथोड़ छड़ पर निक्षेपित हो जाता है
सम्पूर्ण अभिक्रिया : $Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(\ell)$, E_{cell} = 2.05 V

9. सेल का प्रतिरोध आयनों के कम्पन्न के कारण नहीं होता है, लेकिन यह वास्तव में आयनों के संघट्य के कारण होता है।

11. $\kappa \alpha c$
अतः $\kappa_1 = a \times 0.1$
$\kappa_2 = a \times 0.01$
$\kappa_3 = a \times 0.005$
$\kappa_4 = a \times 0.0025$

$$G = \frac{\kappa}{\text{सेल स्थिरांक}}$$

अतः, $G_1 = \frac{a \times 0.1}{1}$; $G_2 = \frac{a \times 0.01}{10}$

$= 0.1\ a$ $= 0.001\ a$

$G_3 = \frac{a \times 0.005}{.5}$; $G_4 = \frac{a \times 0.0025}{25}$

$= 0.001a$ $= 0.0001\ a$

अतः $G_1 > G_2 = G_2 > G_4$

13. $\lambda^{\circ}_{eq} = \frac{\lambda^{\circ}_{m}}{Vf}$

धनायन/ऋणायन के लिए Vf – आवेश; लवण के लिए Vf = कुल धनायनिक/ऋणायनिक आवेश

साथ ही, $\lambda^{\circ}_{m}\ (Al_2(SO_4)_3) = 2\ \lambda^{\circ}_{m}\ (Al^{3+}) + 3\ \lambda^{\circ}_{m}\left(SO_4^{2-}\right)$

& $\lambda^{\circ}_{eq}\ (Al_2(SO_4)_3) = \lambda^{\circ}_{eq}\ (Al^{3+}) + \lambda^{\circ}_{eq}\left(SO_4^{2-}\right)$

14. $Li^+\ Na^+\ K^+\ Rb^+\ Cs^+$

जल योजन की मात्रा घटती है

आयनों का आकार घटता है

आयनिक गतिीलता बढ़ती है

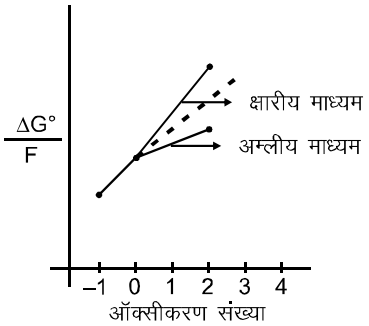
$H^+_{(aq)}$ का आकार सबसे छोटा होने से अधिकतम गतिशीलता दर्शाता है

भाग - IV

1. लेटीमर चित्र से दिया गया है। $Cl_2 – Cl^-$, H^+ आयन की सान्द्रता से स्वतंत्र हैं।

2. $\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$, इसका उपयोग करते हुए $E^0 = \frac{0.42 + 1.36}{2}$ V = 0.89 V

3.



4. जैसे ही $\frac{\Delta G^o}{F}$ घटता है, स्थायित्व बढ़ता है।

5. जैसे ही $\frac{\Delta G^o}{F}$ घटता है, स्थायित्व बढ़ता है इसलिए + 2 एवं 0 अवस्था +1 की तुलना में अधिक स्थायी है।

6. $\lambda^C_m = \lambda^{\infty}_m - b\sqrt{C}$

जब $C_1 = 4 \times 10^{-4}$ $\lambda^C_m = 107$

एवं जब $C_2 = 9 \times 10^{-4}$ $\Lambda_m = 97$

अतः $107 = \lambda^{\infty}_m - b \times 2 \times 10^{-2}$ ... (1)

$97 = \lambda^{\infty}_m - b \times 3 \times 10^{-2}$ ... (2)

$b = 1000$

$\Lambda_m = \lambda_m^{\infty} - b\sqrt{C}$
$\lambda_m^{\infty} = \Lambda_m + b\sqrt{C}$
$= 107 + 10^3 \times 2 \times 10^{-2}$
$\lambda_m^{\infty} = 127\ ohm^{-1}\ cm^2\ mole^{-1}$

7. 25×10^{-4} (M) NaCl विलयन के लिए
$\Lambda_m = \lambda_m^{\infty} - b\sqrt{C}$
$\Lambda_m = 127 - 10^3\ (25 \times 10^{-4})^{1/2}$
$\Lambda_m = 127 - 10^3 \times 5 \times 10^{-2}$
$\Lambda_m = 77$
लेकिन $\Lambda_m = \dfrac{K \times 1000}{M}$ $\qquad K = \left(\dfrac{\ell}{a}\right) \times \dfrac{1}{R}$

$\Lambda_m = \left(\dfrac{\ell}{a}\right) \times \dfrac{1}{R} \times \dfrac{1000}{M}$

$\Lambda_m =$ (सेल नियतांक) $\times \dfrac{1000}{R \times M}$

$\Rightarrow 77 =$ (सेल नियतांक) $\times \dfrac{1000}{1000 \times 25 \times 10^{-4}}$

नियतांक $= 77 \times 25 \times 10^{-4} = 0.1925\ cm^{-1}$

8. Na_2SO_4 के विलयन के लिये
$K = \left(\dfrac{\ell}{a}\right) \times \dfrac{1}{R} = \dfrac{0.1925}{400} = 4.81 \times 10^{-4}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$

$\Lambda_m = \dfrac{K \times 1000}{M} = \dfrac{4.81 \times 10^{-4} \times 1000}{\frac{5}{2} \times 10^{-3}}$

$\Lambda_m\ (Na_2SO_4) = 192.4\ ohm^{-1}\ cm^2\ mole^{-1}$

9. तुल्यांक बिन्दु पर $[Br^-]$ की सान्द्रता होगी = $100\ m^3$, $[Na^+] = 100\ m^3$
इसलिए $\kappa_{कुल} = \kappa_{Br^-} + \kappa_{Na^+} = 1.2\ Sm^{-1} = \mathbf{12} \times 10^{-1}\ Sm^{-1}$.

EXERCISE # 3

भाग - I

1. MnO_4^- आयन दोनों Fe^{2+} को Fe^{3+} में तथा Cl^- को Cl_2 में ऑक्सीकृत कर सकता है। इसलिए $Fe(NO_3)_2$ का HCl में MnO_4^- आयन के द्वारा गुणात्मक निर्धारण नहीं किया जा सकता।
दिये हुए सेल के लिए Pt, E^o_{Cell} , $Cl_2(g)$ (1 atm) | Cl^- (aq) | | MnO_4^- (aq) | Mn^{2+} (aq), (1.51 – 1.4) = 0.11 V के बराबर है।

2. $E + 0.03 = E^o - \dfrac{0.06}{2} \log \dfrac{[Zn^{2+}]}{0.5}$.

$E = E^o - \dfrac{0.06}{2} \log \dfrac{[Zn^{2+}]}{C}$. $\qquad$ **C = 0.05 M.**

3. Zn | Zn^{2+} (0.01 M) | | Fe^{2+} (0.001 M) | Fe, $\qquad$ E = 0.2905.
सेल अभिक्रिया $\quad Zn + Fe^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Fe$.

$0.2905 = E^o - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.01}{0.001}$.

$E^o = 0.32$ Volt.

साम्य पर $E_{cell} = 0$.

$0 = 0.32 - \frac{0.0591}{2} \log K_{eq}$

$K_{eq} = 10^{0.32/0.0295}$.

4. $In^+ \longrightarrow In^{3+} + 2e^-$, 0.42 volt.

$In^{2+} + e \longrightarrow In^+$, – 0.4 volt.

$In^{2+} \longrightarrow In^{3+} + e^-$

$E^o = 0.44$ volt.

$E^o_{cell} = 0.15 + 0.44 = 0.59$ volt.

$0 = 0.59 - \frac{0.059}{1} \log K$.

$K = 10^{10}$.

5. $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, 0.44 V.

$2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \longrightarrow H_2O$, 1.23 V.

$Fe + 2H^+ + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H_2O$, $E^o = 0.44 + 1.23 = 1.67$ volt.

$\Delta G^o = -2 \times 1.67 \times 96500 = -322.3$ kJ.

6. $2Ag^+ + C_6H_{12}O_6 + H_2 \longrightarrow 2Ag(s) + C_6H_{12}O_7 + 2H^+$, $E^o = 0.8 - 0.05 = 0.75$ volt.

$0 = 0.75 - \frac{0.0592}{2} \log K$.

$\ln K = 2.303 \times \log K = 2.303 \times 25.34 = 58.38$.

7. $[H^+] = 10^{-11}$ M.

$E_{oxide} = -0.05 - \frac{0.0591}{2} \log(10^{-11})^2 = -0.05 + 0.65$

या $\Delta H = 0.65$ volt.

8. मानक इलेक्ट्रॉड विभव, सान्द्रता निर्भर नही करता।

9. $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$

$(S + 10^{-7}) \times S = K_{SP} = 12 \times 10^{-14}$.

$S = 3 \times 10^{-7}$ M.

$[Ag^+] = 4 \times 10^{-7}$ M ; $[Br^-] = 3 \times 10^{-7}$ M ; $[NO_3^-] = 10^{-7}$ M.

$K_{total} = \Lambda^o_{(Ag+)} \Lambda^o_{(Ag+)} + \Lambda^o_{Br-} \Lambda^o_{Br-} + \Lambda^o_{(NO3-)} \Lambda^o_{(NO3-)}$

$\Lambda^o_{KCl} = \Lambda^o_{K+} + \Lambda^o_{Cl-}$.

$K_{KCl} = 4 \times 10^{-4} \times 6 \times 10^{-3} + 3 \times 10^{-4} \times 8 \times 10^{-3} + 1 \times 10^{-4} \times 7 \times 10^{-3}$.

$K_{KCl} = 24 + 24 + 7$.

$K_{KCl} = 55$ Scm^{-1}.

10. NaCl के मोल $= 4 \times 0.5 = 2$ mol.

Cl_2 के निष्काषित मोल = $\frac{1}{2} \times$ NaCl के मोल = $\frac{1}{2} \times 2 =$ **1 mol.**

11. Na-Hg अमलगम को 1 : 1 मोलर संयोजन के रूप में लेते हुऐ।

भार $= 2 \times 23 + 2 \times 200 = 446$ g.

12. $2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na.$
आवश्यक फैराडे की संख्या = 2.
$\therefore$ कुल आवेश = 2 × 96500 = **193000 कूलाम।**

13. $Cl_2 + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2Cl^-.$
$E^o = 1.36 + (-0.54) =$ **0.82 V (+ ve).** स्वतः

14. $Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$, 1.50 volt.
$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$, 1.23 volt.

$4Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow 4Mn^{2+} + O_2 + 4H^+$, $E_{cell} = 1.5 - 1.23 =$ **0.27 volt. (+ ve).**

Mn^{3+}, H_2O को ऑक्सीकृत कर देता है

15. फैराडे के नियम से निर्मित H_2 के तुल्यांक $= \frac{I \times t\ (sec)}{96500}$

$$0.01 \times 2 = \frac{10 \times 10^{-3} \times t}{96500} = 96500 \times 2 = t$$
$$19.3 \times 10^4 \text{ sec} = t$$

16. वे स्पीशीज (species) जिनका अपचयन विभव NO_3^- ($E^o = 0.96$ V) से कम है उनकों NO_3^- ऑक्सीकृत कर देगा। ये स्पीशीज V, Fe, Hg हैं।

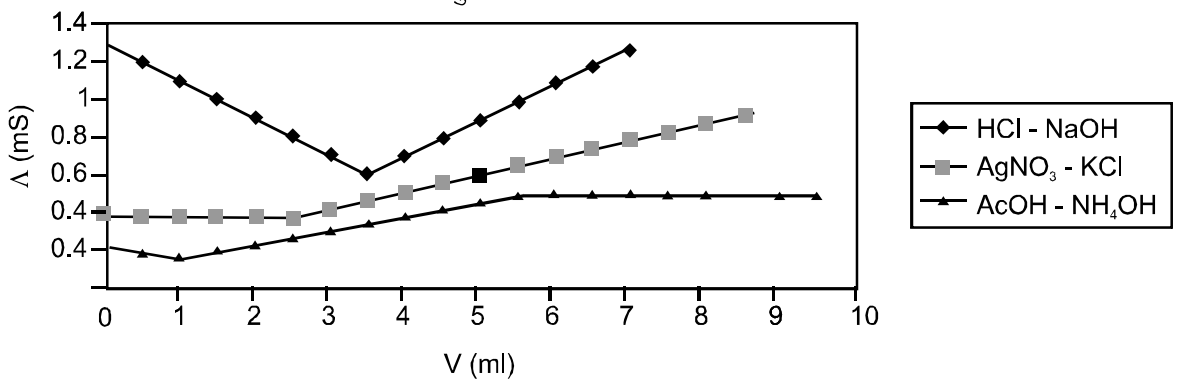
17. M (s) | M^+ (aq, 0.05 M) || M^+ (aq, 1 M) | M(s)
एनोड : $M(s) \longrightarrow M^+(aq) + e^-$
कैथोड : $M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$

$M^+(aq)|_c \rightleftharpoons M^+(aq)|_a$

$$E_{सेल} = E°_{सेल} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{M^+(aq)|_a}{M^+(aq)|_c}$$
$$= 0 - \frac{0.0591}{1} \log \left\{\frac{0.05}{1}\right\}$$
$= +$ ve $= 70$ mV अतः $\Delta G = -nFE_{cell} = -$ ve.

18. $$E_{cell} = \frac{-0.0591}{1} \log \left\{\frac{0.0025}{1}\right\} = -\frac{0.0591}{1} \log \left\{\frac{0.05}{20}\right\}$$
$$= 70 \text{ mV} + \frac{0.0591}{1} \log 20 = 140 \text{ mV}.$$

19. प्रारूपिक अनुमापन वक्र



20. $E = E^o - \frac{0.059}{4} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[H^+]^4 P_{O_2}}$

$= 1.67 - \frac{0.06}{4} \log \frac{(10^{-3})^2}{(10^{-3})^4 \times 0.1} = 1.67 - \frac{0.03}{2} \log 10^7$

$= 1.67 - \frac{0.03}{2} \times 7 = 1.67 - 0.105 = 1.565 = 1.57$ V.

21. $M|M^{2+}(aq) \,||\, M^{2+}(aq) \,|\, M$
0.001 M

एनोड : $M \longrightarrow M^{2+}(aq) + 2e^-$

कैथोड : $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M$

$M^{2+}(aq)_c \rightleftharpoons M^{2+}(aq)_a$

$E_{cell} = 0 - \frac{0.059}{2} \log \left\{\frac{M^{2+}(aq)_a}{10^{-3}}\right\}$

$0.059 = -\frac{0.059}{2} \log \left\{\frac{M^{2+}(aq)_a}{10^{-3}}\right\}$

$-2 = \log \left\{\frac{M^{2+}(aq)_a}{10^{-3}}\right\}$

$10^{-2} \times 10^{-3} = M^{2+}(aq)_a$ = विलेयता = s

$K_{sp} = 4s^3 = 4 \times (10^{-5})^3 = 4 \times 10^{-15}$

22. $\Delta G = -nFE_{cell} = -2 \times 96500 \times 0.059 \times 10^{-3}$ kJ/mole
$= -11.4$ kJ/mole.

23. (P) $\underset{X}{(C_2H_5)_3N} + \underset{Y}{CH_3COOH} \longrightarrow CH_3COO^-(aq) + (C_2H_5)_3NH^+(aq)$

CH_3COOH एक दुर्बल अम्ल है जिसकी चालकता कम है। दुर्बल क्षार मिलाने पर अम्ल –क्षार अभिक्रिया होगी जिससे नये आयनो का निर्माण होगा अतः चालकता बढ़ेगी।

(Q) KI (0.1 M) + $AgNO_3$ (0.01 M) $\longrightarrow$ AgI $\downarrow$ (ppt) + KNO_3 (aq).

केवल इसी अभिक्रिया में AgI का अवक्षेपण हो रहा है तथा Ag^+ के स्थान पर K^+ विलयन में आयेगा, चालकता लगभग नियत रहेगी फिर बढ़ेगी।

(R) $CH_3COOH + KOH \longrightarrow CH_3COOK(aq) + H_2O$

OH^- (aq), CH_3COO^- द्वारा प्रतिस्थापित हो रहा है जो कि कम चालकता रखता है। अतः चालकता घटती है तथा अन्तिम बिन्दु के पश्चात समआयन प्रभाव के कारण आयनो का निर्माण नही होगा जिससे चालकता लगभग नियत रहेगी।

(S) NaOH + HI $\longrightarrow$ NaI (aq) + H_2O

Na^+, H^+ को प्रतिस्थापित करता है, फलस्वरूप चालकता घटती है तथा अन्तिम बिन्दु के पश्चात OH^- के कारण चालकता बढ़ती है।

अतः 39 का उत्तर : (P) – (3) ; (Q) – (4) ; (R) – (2) ; (S) – (1) होगा।

24. (P) $E^o_{Fe3+, Fe}$ $Fe^{3+} \xrightarrow[n=1]{+0.77V} Fe^{2+} \xrightarrow[n=2]{-0.44V} Fe$; $Fe^{3+} \to Fe$: xV, n = 3

$\Rightarrow$ $1 \times 0.77 + 2 \times (-0.44) = 3 \times x$

$\Rightarrow$ $x = -\frac{0.11}{3}$ V ~ – 0.04 V.

(Q) $4H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4OH^-$

$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ – 1.23 V

$+\ O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- + 0.4\ V$

$4H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4OH^-$ – 0.83 V

(R) $E^o_{(Cu2+\ +\ Cu\ \rightarrow\ 2Cu+)}$ $Cu^{2+} \xrightarrow[n=1]{xV} Cu^+ \xrightarrow[n=1]{-0.52V} Cu$

$Cu^{2+} \to Cu$: + 0.34V, n = 2

x × 1 + 0.52 × 1 = 0.34 × 2

x = 0.16 V.

⇒ $Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$ 0.16 V

$+\ Cu \longrightarrow Cu^+ + e^-$ – 0.52 V

$Cu^{2+} + Cu \longrightarrow 2Cu^+$ – 0.36 V

यद्यपि दिये गये विकल्प में (option) – 0.18 V लिखा हुआ है।

(s) $E^o_{(Cr3+,\ Cr2+)}$ $Cr^{3+} \xrightarrow[n=1]{x} Cr^{2+} \xrightarrow[n=2]{-0.91V} Cr$

$Cr^{3+} \to Cr$: – 0.74V, n = 3

x × 1 + 2 × (– 0.91) = 3 × (– 0.74)

x – 1.82 = – 2.22

⇒ x = – 0.4 V

अतः सबसे उपयुक्त कोड़ (D) है।

(P) – (3) ; (Q) – (4) ; (R) – (1) ; (S) – 2.

25. दो इलेक्ट्रॉड के विलयन को पृथक रखने के लिए लवण सेतु को इस प्रकार लिया जाता है कि इलेक्ट्रॉड में आयन एक दूसरे के विलयन में मुक्त रूप से मिश्रित ना हो। लेकिन इससे विसरण का प्रक्रम नहीं रूकना चाहिए।

यह रासायनिक अभिक्रिया में भाग नहीं लेता है। यद्यपि सेल अभिक्रिया होने के लिए यह अनिवार्य नहीं है। जैसा कि हम सीसा संचायक के निर्माण को जानते हैं कि यहां कोई लवण सेतु नहीं है, लेकिन तब भी अभिक्रिया होती है।

26. $m^+ \longrightarrow m^{3+} + 2e^-$

$\Delta G^0 = -nFE^0$ m^+ एक मोल के लिए

$\Delta G^0 = -2 \times 96500 \times (-0.25)$ J

= + 48250 J/mole

= 48.25 KJ/mole

एक मोल के परिवर्तन में मुक्त ऊर्जा

$x \longrightarrow y$ $\Delta G = -193$ KJ

अतः परिवर्तित m^+ के मोल

$$\frac{193}{48.25} = 4$$

27. $\lambda^\circ_{X^-} \approx \lambda^\circ_{Y^-}$

$\Rightarrow \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{X^-} \approx \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Y^-}$

$\Rightarrow \lambda^\circ_{HX} \approx \lambda^\circ_{HY}$ (1)

अब, $\frac{\lambda_m}{\lambda_m{}^\circ} = \alpha$, अतः $\lambda_m (HX) = \lambda^\circ_m\ \alpha_1$ तथा $\lambda_m (HY) = \lambda^\circ_m\ \alpha_2$

(जहाँ α_1 तथा α_2 क्रमशः HX तथा HY के वियोजन की मात्राऐं है।)

अब, दिया है, कि

$\lambda_m (HY) = 10\ \lambda_m (HX)$.

$\Rightarrow \quad \lambda_m^\circ \alpha_2 = 10 \times \lambda_m^\circ \alpha_1$

$\alpha_2 = 10 \alpha_1 \qquad (2)$

$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$, but $\alpha << 1$, therefore $K_a = C\alpha^2$.

$\Rightarrow \quad \frac{K_a(HX)}{K_a(HY)} = \frac{0.01\alpha_1^2}{0.1\alpha_2^2} = \frac{0.01}{0.1} \times \left(\frac{1}{10}\right)^2 = \frac{1}{1000}$.

$\Rightarrow \quad \log (K_a (HX)) - \log (K_a (HY)) = -3. \quad \Rightarrow \quad pK_a (HX) - pK_a (HY) = 3.$

28. $E_{cell} = E°_{cell} - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{[M^{2+}][H^+]^2}{[M^{4+}]pH_2}$

$0.092 = 0.151 = \frac{0.059}{2} \log_{10} 10^x$

$\therefore x = 2$

29. $C = 0.0015M \qquad \ell = 120$ cm

$G = 5 \times 10^{-7}$s $\qquad a = 1$ cm^2

$G = \kappa \times \frac{a}{\ell}$

$5 \times 10^{-7} = \kappa \times \frac{1}{120}$

$\kappa = 6 \times 10^{-5}$ s cm^{-1}

$\Lambda_m^c = \frac{\kappa \times 1000}{M} = \frac{6 \times 10^{-5} \times 1000}{0.0015}$

pH = 4

$[H^+] = 10^{-4} = c\,\alpha = 0.0015\,\alpha$

$\alpha = \frac{10^{-4}}{0.0015}$

$\alpha = \frac{\Lambda_m^c}{\Lambda_m^o} \Rightarrow \frac{10^{-4}}{0.0015} = \frac{\frac{6 \times 10^{-5} \times 1000}{0.0015}}{\Lambda_m^o}$

$\Lambda_m^o = 6 \times 10^2$ s cm^2 mole^{-1}

30. $\Delta G = \Delta G° + 2.303\ RT \log_{10} Q\ ;\ Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

$= -2F(1.1) + 2.303\ RT \log_{10} 10$

$= 2.303\ RT - 2.2\ F$

31. $Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

$Mg + Cu^{2+}\ Mg \longrightarrow Mg^{2+} + Cu$

$E = 2.67 = 2.7 - \frac{RT}{nF} \ell n \frac{x}{1}$

$0.03 = \frac{300}{2 \times 11500}\ \ell nx$

$2.3 = \ell nx$

$X = 10$

32. A(s)|A^{n+} (aq, 2M) || B^{2n+} (aq, 1M) | B(s)
अभिक्रिया
एनोड़ $(A \longrightarrow A^{n+} + ne) \times 2$
कैथोड $B^{2n+} + 2ne \longrightarrow B$

सम्पूर्ण अभिक्रिया :
$2A(s) + B^{2n+} \longrightarrow 2A^{n+} + B.$

$$E = E^o - \frac{RT}{2nF}\ell nQ$$

$$O = E^o - \frac{RT}{2nF}\ell n\frac{[A^{n+}]^2}{[B^{2n+}]}$$

$$E^o = \frac{RT}{2nF}\ell n4$$

Now $\Delta G^o = -2nFE^o = \frac{-2nFRT}{2nF}\ell n4 = -RT\ell n4.$

$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = 2\Delta G^o = -T\Delta S^o$

$T\Delta S^o = \Delta G^o$

$$\Delta S^o = \frac{\Delta G^o}{T} = \frac{-RT\ell n4}{T} = -R\ell n4$$

$= -8.3 \times 2 \times 0.7 = -11.62\ JK^{-1}mol^{-1}$

भाग - II

5. Electrons flow from anode to cathode always.

6. $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

Taking Mn^{2+} and MnO_4^- in standard state i.e. 1 M,

$$E = 1.51 - \frac{0.059}{5} \times 8\log\frac{1}{[H^+]} = 1.51 - \frac{0.059}{5} \times 8 \times 3 = 1.2268\ V$$

Hence at this pH, MnO_4^- will oxidise only Br^- and I^- as SRP of Cl_2/Cl^- is 1.36 V which is greater than that for MnO_4^-/Mn^{2+}.

7. यदि कॉपर धातु के ब्लॉक को 1 M $ZnSO_4$ के एक विलयन युक्त बीकर मे डूबोते हैं, तो अभिक्रिया प्राप्त नही होगी।
क्योंकि $E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$
$E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$
इसलिए Cu, $ZnSO_4$ से Zn को विस्थापित नही कर सकती है।

8. तथ्य

9. $Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe + E_1^o = -0.47\ V$

$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} + E_2^o = +0.77\ V$

$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe + E_3^o$

$$E_3^o = \frac{n_1E_1^o + n_2E_2^o}{n_1 + n_2} = \frac{2\times(-0.47) + 1\times(0.77)}{2+1} = -\ 0.057V$$

10. $E^{o}_{T\ell / T\ell^{+}} = + 0.34V$

$= E^{o}_{A\ell / A\ell^{+}} = + 0.55V$

Therefore $T\ell^{+}$ more stable

11. $E^{o}_{Mn^{2+}/Mn^{3+}} = 1.57V$; $E^{o}_{H^{+}/H_2} = OV$

Mn^{2+} cannot reduce H^{+} to H_2

12. Cell reaction :

$M_{(s)} + 3Ag^{+}(aq) \longrightarrow M^{3+}(aq) + 3Ag_{(s)}$

Applying Nernst equation :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q$$

$$\therefore \quad 0.421 = (0.8 \times E^{o}_{M^{3+}/M}) - \frac{0.059}{3} \log_{10} \frac{0.001}{(0.01)^3}$$

$$\therefore \quad E^{o}_{M^{3+}/M} = 0.32V$$

13. कैथोड़

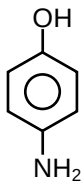
$2e^{-} + 2H_2O \longrightarrow H_2 + 2OH^{-}$ $\qquad (v.f.)_{H_2} = 2$

$$\text{मोल} = \frac{i \times t}{v.f. \times 96500}$$

$$\frac{112}{22400} = \frac{i \times 965}{2 \times 96500}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{i}{2}$$

i = 1 amp

14. $C_6H_5NO_2 \longrightarrow$ 

$4e^{-} + 4H^{+} + C_6H_5NO_2 \longrightarrow \underset{M.W. = 109\ g}{C_6H_4(OH)(NH_2)} + H_2O$

(v.f.) = 4 $\qquad W = ZIt = \frac{E}{F} \times I \times t \qquad \left(E = \frac{M}{4}\right)$

$$W = \frac{109 \times 9.65 \times 60 \times 60}{4 \times 96500}$$

W = 9.81 g

15. $PbSO_4(s) + 2e^{-} \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}$

2F विद्युतधारा प्रवाहीत करने पर विद्युत अपघटित $PbSO_4$ = 303g/mol

0.05F; विद्युतधारा प्रवाहीत करने पर विद्युत अपघटित $PbSO_4 = \frac{0.05 \times 303}{2}$ = 7.6g

16. $\Delta G^{o} = -RT\ln K$

$-2 \times 96000 \times 2 = -8 \times 300 \times \ln K$

या, $\ln K = 160$

या, $K = e^{160}$

17. उच्च SOP, मान होने पर, अपचायक क्षमता अधिक होती है।

18. $A: \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+(aq.) + e^- \quad E° = 0.0\ V$

$C: AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^- \quad E° = x\ V$

$E_{cell} = E°_{cell} - \frac{0.0591}{1}\log\{[H^+][Cl^-]\}$

$0.92 = x - \frac{0.06}{1}\log(10^{-12})$

$0.92 = x + 0.72$

$x = 0.92 - 0.72 = 0.2$ Volts

19. तथ्य

20. $E°_{cell} = E°_{Zn(s)|Zn^{+2}} + E°_{Au^{3+}/Au}$

$= SOP_{anode} + SRP_{cathode}$

$= 0.76\ V + 1.40\ V = 2.16V$

21. $E°_{cell} = \frac{0.0591}{n}\log K_c = \frac{0.0591}{2}\log(1\times10^{16}) = 0.4728\ V$

22. $\Delta H = -nFE_{cell} + nFT\frac{dE}{dT}$

$= -2 \times 96000 \times 2 + 2 \times 96000 \times 300 \times (-5 \times 10^{-4})$

$= -384000 - 28{,}800$

$= -412.8$ kJ/mol

23. $\Lambda^o_m(HA) = \Lambda°_m(HCl) + \Lambda°_m(NaA) - \lambda°(NaCl)$

$= 425.9 + 100.5 - 126.4$

$= 400$

$\Lambda°_m = \frac{K\times1000}{M} \Rightarrow \frac{5\times10^{-5}\times10^3}{10^{-3}} = 50$

$\alpha = \frac{50}{400} = 0.125$

24. प्रबलतम ऑक्सीकारक उच्चतम SRP मान रखता है।

25. $Fe^{2+} \rightarrow Fe \quad \Delta G°_1 = -2Fy$

$Fe^{3+} \rightarrow Fe \quad \Delta G°_2 = -3Fz$

$\therefore Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \quad E^o = 3z - 2y$

$E°_{cell} = E^0_{Ag^+|Ag} - E^0_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}$

$= x - [3z - 2y) = x + 2y - 3z$

दि गई सैल अभिक्रिया के लिए

$E°_{cell} = x + 2y - 3z$

26. $\Delta G^o = -nF\,E°_{Cell} = -2 \times 96000 \times 2.0 \times 10^{-3} = -384$ kJ/mol

27. $Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2NO_3^-$

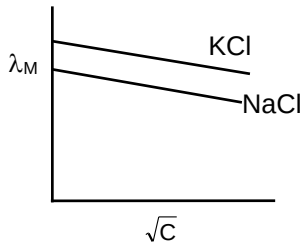
कैथोड़ पर $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$

$2F \rightarrow 1$mole

$0.1F \rightarrow \frac{0.1}{2} = 0.05$ mole

28. विद्युत अपघट्य की सांद्रता में कमी के साथ चालकत्व में कमी होती है
विद्युत अपघट्य की सांद्रता में कमी के साथ मोलर चालकता में वृद्धि होती है।

29.



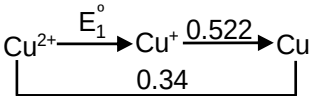
$(\lambda_M^0)_{K^+} > (\lambda_M^0)_{Na^+}$

Na^+, K^+ के संगत अधिक जलयोजित है इसिलए KCl वैद्युत अपघट्य NaCl से उच्च λ_M रखता है।

30. उच्च SRP मान वाली धातु आयन, उच्च ऑक्सीकारक क्षमता रखता है।

31. चूंकि अम्लीय सामर्थ्य निम्न क्रम का अनुसरण करती है $HCOOH > C_6H_5COOH > CH_3COOH$

32.



$2 \times 0.34 = E_1^\circ + 1 \times 0.522$

$E_1^\circ = 0.68 - 0.522 \Rightarrow E_1^\circ = 0.158\,V$

33. सैद्धान्तिक

34. From the given data

$E_{op} = E^\circ_{op} - \frac{0.059}{4} \log [H^+]^4$

$E_{op} = -1.23 - \frac{0.0591}{4} \log [H^+]^4$

$= -1.23 + 0.0591 \times pH = -1.23 + 0.0591 \times 5$

$= -1.23 + 0.2955 = -0.9345\ V = -0.93\ V$

35. साम्य अवस्था पर $E_{सैल} = 0$; $E^o_{सैल} = 0.01$ V

$Sn + Pb^{2+} \longrightarrow Sn^{2+} + Pb$

$0 = 0.01 - \frac{0.06}{2} \log \left\{\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right\}$

$0.01 = \frac{0.06}{2} \log \left\{\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right\}$

$\frac{1}{3} = \log \left\{\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right\} \Rightarrow \frac{[Sb^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = 10^{1/3} = 2.1544$

36. $\left(n_{Ag}\right)_{deposit} = \frac{108}{108} - 1\, mole$

$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$

Ag के एक मोल निक्षेपण के लिए 1 F आवेश की आवश्यकता होती है।

$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^{+} + 2e^{-}$

2F आवेश निक्षेपित करता है $\longrightarrow \frac{1}{2} mole$

1F आवेश निक्षेपित करता है $\longrightarrow \frac{1}{4} mole$

$V_{O_2} = \frac{nRT}{P}$

$= \frac{1}{4} \times \frac{0.08314 \times 273}{1}$

$V_{O_2} = 5.674$ L

37. सैद्वान्तिक