SHIVALIK BEHROR
MEDICAL/IIT-JEE PRE-FOUNDATION
CLASS XII Appearing
(LESSON IIIrd) ELECTROCHEMISTRY
➢ SUBJECT- CHEMISTRY (Varun Sir, Mob. 9784067297)

➢ वैद्युत रसायन स्वतः प्रवर्तित रासायनिक अभिक्रियाओं में निर्गमित ऊर्जा से विद्युत उत्पादन एवं विद्युतीय ऊर्जा के स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक परिवर्तनों में उपयोग का अध्ययन है

रासायनिक ऊर्जा ⇌ वैद्युत ऊर्जा

Some Basic concept of Electro chemistry :-

➢ **रेडॉक्स अभिक्रिया (Redox Reaction)** :- ऐसी अभिक्रियाऐं जिनमें ऑक्सीकरण एवं अपचयन दोनों ही अभिक्रियाऐं पाई जाती है। रेडॉक्स अभिक्रियाऐं कहलाती है। (इनमें एक पदार्थ अपचयित एवं दूसरा पदार्थ ऑक्सीकृत होता है।)

➢ **ऑक्सीकरण (Oxidation) या ऑक्सीकृत (Oxidized)** :- ऑक्सीकरण अभिक्रिया में इलैक्ट्रॉनों का **त्याग** होता है।

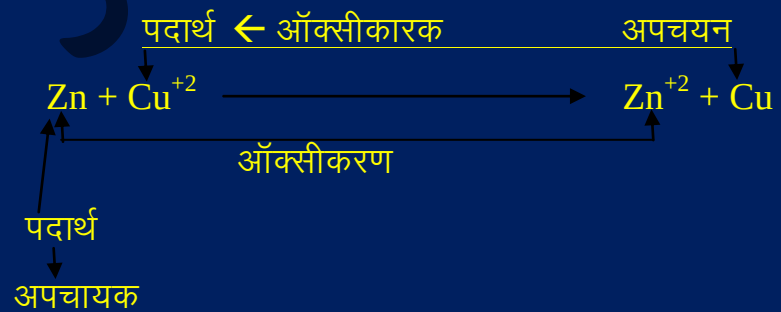
$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$$

➢ **अपचयन (Reduction) या अपचयित (reduced)** :- अपचयन अभिक्रिया में इलैक्ट्रॉनों को **ग्रहण** करते है।

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

➢ **ऑक्सीकारक पदार्थ (Oxidizing agent)** :- वे पदार्थ जिनका स्वयं का अपचयन होता है एवं दूसरे को ऑक्सीकृत करते है तो वे पदार्थ ऑक्सीकारक पदार्थ कहलाते है।

➢ **अपचायक पदार्थ (Reducing agent)** :- वे पदार्थ जिनका स्वयं का ऑक्सीकरण होता है एवं दूसरे को अपचयित करते है तो वे पदार्थ अपचायक पदार्थ कहलाते है।



➢ रेडॉक्स अभिक्रिया दो अर्द्धअभिक्रियाओं से मिलकर बनी है। एक ऑक्सीकरण एवं दूसरी अपचयन अभिक्रिया। अतः एक को ऑक्सीकरण अर्द्धअभिक्रिया दूसरी के अपचयन अर्द्धअभिक्रिया कहते हैं।

Red ox Reaction
↓ ↘
Reduction oxidation

Ex. $Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ ऑक्सीकरण अर्द्धअभिक्रिया

$Cu^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cu$ अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया

$Zn + Cu^{+2} \longrightarrow Zn^{+2} + Cu$ Redox Reaction

➢ धात्विक इलैक्ट्रॉन को उन्हीं के विद्युत अपघट्य में डालकर प्रत्येक अर्द्ध अभिक्रियाओं का निर्माण करते हैं।

➢ **इलैक्ट्रॉड विभव (Electrode Potential):–** इलैक्ट्रॉड एवं विद्युत अपघट्य के मध्य उत्पन्न विभवान्तर (Potential difference) को इलैक्ट्रॉड विभव कहते है।

➢ **मानक इलैक्ट्राड विभव (Standard Electrode Potential) :-** जब अर्द्ध सेल अभिक्रिया में प्रयुक्त सभी स्पीशीज की सान्द्रता केवल एक इकाई होती है तो इलैक्ट्रॉड विभव मानक इलैक्ट्रॉड विभव कहते है।

➢ **IUPAC के नियमानुसार :–** मानक अपचयन विभव को अब मानक इलैक्ट्रॉड विभव कहते है।

➢ **एनोड् (Anode) :-** *जिस भी अर्द्ध अभिक्रिया का ऑक्सीकरण होगा उसे ही एनोड कहते हैं।*

➢ **कैथोड (Cathode) :-** जिस भी अर्द्ध अभि. का अपचयन होगा उसे ही कैथोड कहते है।

➢ **सैल में (रेडॉक्स अभि.)** में e^- की दिशा

Anode $\xrightarrow{e^-}$ Cathode

➢ **सैल में (रेडॉक्स अभि.)** में धारा की दिशा

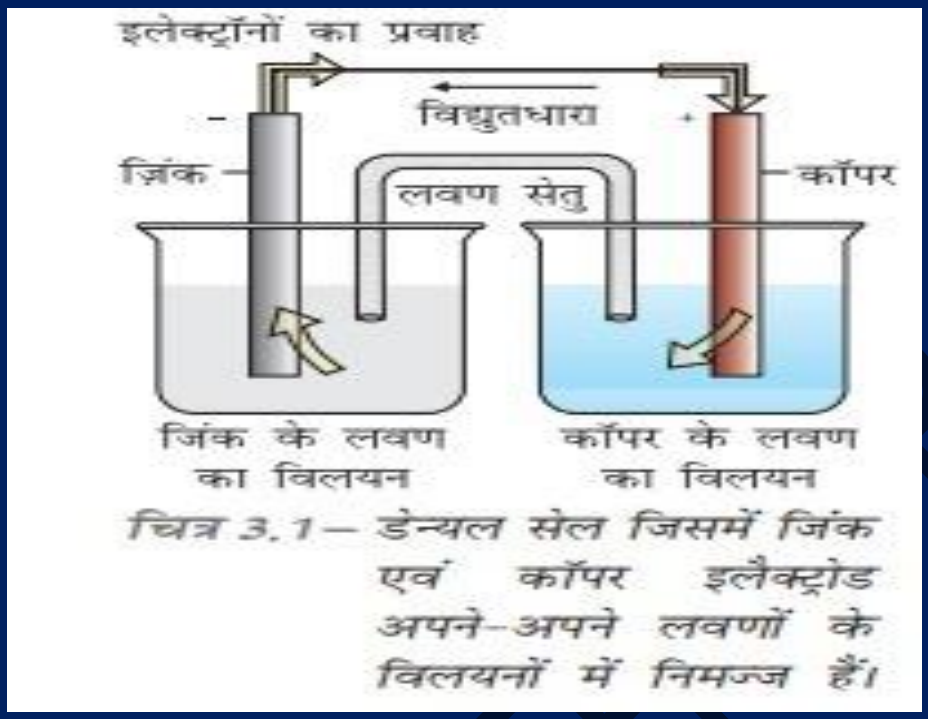
Cathode $\xrightarrow{\text{धारा}}$ Anode

➢ **डेनियल सैल (Daniell Cell) :-**

❖ यह एक विद्युत रासायनिक सैल है जो रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करता है।

❖ जब Zn^{+2} एवं Cu^{+2} आयनों की सांद्रता एक इकाई ($1mol\ dm^{-3}$) होती है तो इसका विद्युतीय विभव 1.1V होता है। इस प्रकार की युक्ति को गैल्वेनिक या वोल्टीय सेल कहते है।

SHIVALIK, BEHROR

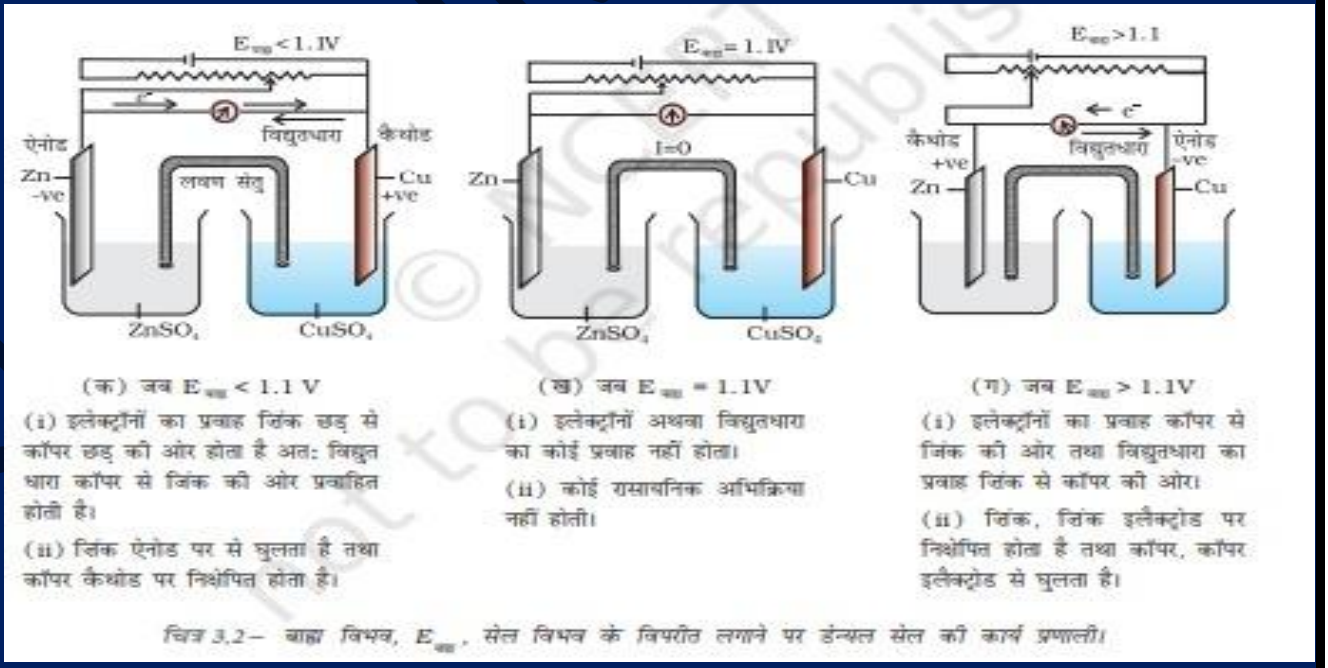


चित्र 3.1— डेन्यल सेल जिसमें जिंक एवं कॉपर इलैक्ट्रोड अपने-अपने लवणों के विलयनों में निमज्ज हैं।

डेनियल सैल के लिये रैडॉक्स अभिक्रिया

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

A ↓ Anode L ↓ Left O ↓ Oxidation N ↓ Negative



(क) जब $E_{ext} < 1.1$ V

(i) इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह ज़िंक छड़ से कॉपर छड़ की ओर होता है अतः विद्युत धारा कॉपर से ज़िंक की ओर प्रवाहित होती है।

(ii) ज़िंक ऐनोड पर से घुलता है तथा कॉपर कैथोड पर निक्षेपित होता है।

(ख) जब $E_{ext} = 1.1$V

(i) इलेक्ट्रॉनों अथवा विद्युतधारा का कोई प्रवाह नहीं होता।

(ii) कोई रासायनिक अभिक्रिया नहीं होती।

(ग) जब $E_{ext} > 1.1$V

(i) इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह कॉपर से ज़िंक की ओर तथा विद्युतधारा का प्रवाह ज़िंक से कॉपर की ओर।

(ii) ज़िंक, ज़िंक इलैक्ट्रोड पर निक्षेपित होता है तथा कॉपर, कॉपर इलैक्ट्रोड से घुलता है।

चित्र 3.2— बाह्य विभव, E_{ext}, सेल विभव के विपरीत लगाने पर डेन्यल सेल की कार्य प्रणाली।

© NCERT not to be republished

➢ **विद्युत वाहक बल (Emf) :–** दो अर्द्धसेल के इलैक्ट्रॉड विभव का अंतर सैल विभव (Cell potential or cell voltage) कहलाता है। यदि सेल में विद्युत धारा का प्रवाह नहीं (खुला परिपथ) हो तो इसे विद्युत वाहक बल कहते हैं।

➢ **विभवान्तर :–** किसी भी परिपथ में दो इलैक्ट्रॉड के इलैक्ट्रॉड विभव के अंतर को विभवान्तर (Potential difference) कहते है।

विद्युत वाहक बल एवं विभवान्तर में अंतर

क्र. सं.	विद्युत वाहक बल	विभवान्तर
1	खुले परिपथ में	किसी भी परिपथ में
2	विभवमापी द्वारा मापन	वोल्टमीटर द्वारा मापन
3	किसी भी सैल की अधिकतम वोल्टेज होती है।	वि. वा. बल से कम वोल्टेज होती है।

➢ **गैल्वेनिक सैल का निरूपण :–**

ऑक्सीकरण विभव // अपचयन विभव

(Left side) लवण सेतु (Right Side)

Ex. धातु/धातु आयन // धातु आयन/धातु

लवण सेतु

Ex. $Zn + Cu^{+2} \longrightarrow Zn^{+2} + Cu$

$Zn / Zn^{+2} (c_1)$ // $Cu^{+2} (c_2) / Cu$

Ex. $Cu + 2Ag^{+} \longrightarrow Cu^{+2} + 2Ag$

$Cu/Cu^{+2}(c_1)$ // $2Ag^{+} (c_2) / 2Ag$

Ex. $Co + Ni^{+2} \longrightarrow Co^{+2} + Ni$

$Co/Co^{+2} (c_1)$ // $Ni^{+2} (c_2) / Ni$

➢ **विद्युत वाहक बल (Emf) का मापन**

$E_{emf} = E_{right} - E_{left}$

$E^0_{emf} = E^0_{right} - E^0_{left}$

SHIVALIK BEHROR

सैल का emf = (एनोड का उपचयन विभव) + (कैथोड का अपचयन विभव)

सैल का emf = (एनोड का अपचयन विभव) - (कैथोड का उपचयन विभव)

E_{right} & E_{left} = अपचयन विभव

E^0_{right} & E^0_{left} = मानक अपचयन विभव

E_{emf} = विद्युत वाहक बल

E^0_{emf} = मानक विद्युत वाहक बल

प्रश्न :– निम्न सैल अभिक्रिया पर विचार कीजिए।

$2Ag^+ + Cd \longrightarrow 2Ag + Cd^{+2}$

$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ तथा $Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd$ के लिए मानक इलैक्ट्रॉड विभव क्रमशः 0.80v तथा -0.40v है। सेल का मानक विद्युत वाहक बल है।

उत्तर :– ऑकसीकरण // अपचयन विभव

लवण हेतु

Cd / Cd^{+2} // $2 Ag^+ / Ag$

L R

$E^0_{emf} = E^0_{right} - E^0_{left}$

$= E^0_{Ag+/Ag} - E^0_{Cd^{+2}/Cd}$

$= 0.80 - (-.40)$

$= .80 + .40 = 1.20v$

प्रश्न :– निम्न सेल अभिक्रिया स्वतः है या अस्वतः है।

$Zn + Co^{+2} \rightarrow Co + Zn^{+2}$

(Given – $E^0_{Zn/Zn^{+2}} = 0.76v$, $E^0_{Co/Co^{+2}} = 0.28v$)

उत्तर :– अपचयन विभव में परिवर्तित करते है।

$E^0_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76v$, $E^0_{Co^{+2}/Co} = -0.28v$)

ऑक्सीकरण विभव // अपचयन विभव

Zn / Zn^{+2} // Co^{+2}/Co

L R

SHIVALIK, BEHROR

$E^0_{emf} = E^0_{right} - E^0_{left}$

$= E^0_{Co^{+2}/Co} - E^0_{Zn^{+2}/Zn}$

$= (-.28) - (-.76)$

$= -.28 + .76$

$= + .48v$

E^0_{emf} धनात्मक है अतः सेल अभिक्रिया स्वतः है।

प्रश्न :– नीचे दी गई सेल अभि. के आधार पर सेल का मानक विद्युत वाहक बल ज्ञात कीजिए।

$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{+2} + 2Ag$

Givan that E^0 $Zn, Zn^{+2} = 0.76V$ और E^0 $Ag, Ag^+ = -.80V$

उत्तर :– 1.56V

- **इलैक्ट्रॉड विभव का मापन (Measurement of electrode potential) :–** अकेले अर्द्धसेल के विभव का मापन नहीं किया जा सकता। हम केवल दो अद्धसेलों के विभवों में अंतर को माप सकते है। इसके सेल का वि. वा. बल प्राप्त होता है। यदि हम स्वेच्छा से एक इलैक्ट्रॉड (अर्द्धसेल) का विभव चयनित कर ले तो इनके सापेक्ष दूसरे अद्धसेल का विभव ज्ञात किया जा सकता है। उदा. SHE
- **मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रॉड (Standard Hydrogen Electrode) (SHE) :–** इसमें एक काँच की नली में प्लेटिनम का तार सील बंद कर दिया जाता है और इससें प्लेटिनम की पट्टिका जुडी रहती है। इस पट्टिका पर चूर्णित प्लेटिनम का आवरण चढा होता है। तथा यह प्लेटिनम इलैक्ट्रॉड की तरह कार्य करता है। यह 1.M सान्द्रता (1M HCl) के H^+ आयनों वाले एक अम्लीय विलयन में डुबा रहता है। 1 atm दाब पर शुद्ध हाइड्रोजन गैस को 298K नियत ताप पर विलयन में सतत् रूप से प्रवाहित किया जाता है। इस अर्द्धसेल में निम्नलिखित अभिक्रिया सम्पन्न होती है। जो इस बात पर निर्भर करती है कि यह कैथोड की भाँति कार्य करता है या एनोड की तरह कार्य करता है।

यदि मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रॉड <u>एनोड</u> की तरह कार्य करे तो

$H_2\ (g) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

$Pt_{(s)} / H_{2(g)} / H^+\ (Aq)$

यदि मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रॉड कैथोड की तरह कार्य करे तो

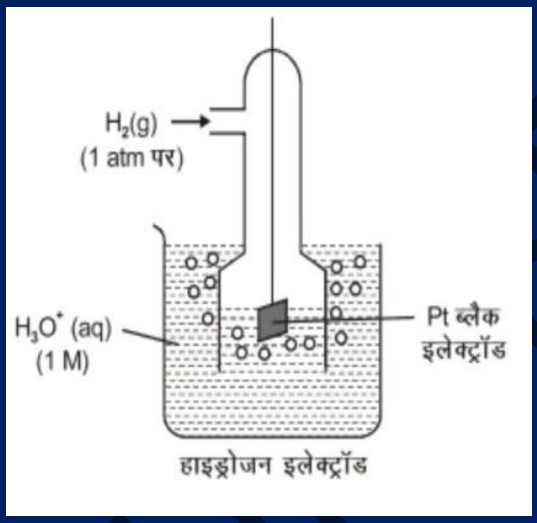
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\ (g)$

$H^+_{(Aq)} / H_{2(g)} / Pt_{(s)}$

मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रॉड को उत्क्रमणीय इलैक्ट्रॉड भी माना जाता है।

$H_{2(g)} \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$

- अर्द्धसेल को मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रॉड के साथ संयोजित करके एक इलैक्ट्रॉड के इलैक्ट्रॉड विभव को निर्धारित किया जा सकता है। **मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रॉड का इलैक्ट्रॉड विभव शून्य माना जाता है।** मानक अथवा सामान्य हाइड्रोजन इलैक्ट्रॉड के सापेक्ष निर्धारित एक धातु इलैक्ट्रॉड का इलैक्ट्रॉड विभव मानक इलैक्ट्रॉड विभव (E^0) कहलाता है।



प्रश्न :– निकाय Mg^{+2}/Mg का मानक इलैक्ट्रॉड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे।

उत्तर :– एक सेल का निर्माण करेंगे जिसमें $Mg/MgSO_4$ एक इलैक्ट्रॉड तथा SHE दूसरा इलैक्ट्रॉड काम में लेते है।

$Mg / Mg^{+2}_{(1M)}$ // SHE

$Mg / Mg^{+2}\ (1M)$ // $H^+_{(1M)} / H_{2\ (1atm)} / Pt_{(s)}$

$E^0_{emf} = E^0_{right} - E^0_{left}$

$= E^0_{SHE} - E^0_{Mg+2/Mg}$

$\therefore E^0_{SHE} = 0$

$E^0_{emf} = 0 - E^0_{Mg^{+2}/Mg}$

$E^0_{Mg^{+2}/Mg} = - E^0_{emf}$

SHIVALIK SEHROR

प्रश्न :– निकाय Cu^{+2}/Cu का मानक इलैक्ट्रॉड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे।

उत्तर :– एक सेल का निर्माण करेंगे जिसमें $Cu/CuSo_4$ एक इलैक्ट्रॉड एवं SHE दूसरा इलैक्ट्रॉड काम में लेते हैं।

$$SHE // Cu^{+2} (1M) / Cu$$

$$Pt_{(s)} / H_{2\ (atm)} / H^{+}_{\ (1M)} // Cu^{+2}_{\ (1M)} / Cu$$

$$E^0_{emf} = E^0_{right} - E^0_{left}$$

$$E^0_{emf} = E^0_{Cu^{+2}/Cu} - E^0_{SHE}$$

$$E^0_{SHE} = 0$$

$$E^0_{emf} = E^0_{Cu^{+2}/Cu} - 0$$

$$E^0_{Cu^{+2}/Cu} = + E^0_{emf}$$

मुख्य बिंदु :–

1. प्लेटिनम (Pt) एवं स्वर्ण (Au) जैसी धातुएँ अक्रिय इलैक्ट्रॉड के रूप में प्रयुक्त होती है। वे अभिक्रिया में भाग नहीं लेती परन्तु ऑक्सीकरण एवं अपचयन अभिक्रियाओं के लिए एवं इलेक्ट्रॉनों के चालन के लिए अपनी सतह प्रदान करती है।

➢ **विद्युत रासायनिक श्रेणी (Electro chemical series) :-** तत्वों को बढते हुऐ मानक अपचयन विभव के मान के रूप में प्रदर्शित करने की व्यवस्था को वैद्युत रासायनिक श्रेणी कहते है।

क्र. सं.	ट्रिक	तत्व	अपचयन विभव
1	ले	Li^{+}/Li	-3.05V प्रबलतम अपचायक
2	के	K^{+}/K	-2.93 V
3	बाबा	Ba^{+2}/Ba	-2.90
4	का	Ca^{+2}/Ca	-2.87
5	नाम	Na^{+1}/Na	-2.71
6	मजे से	Mg^{+2}/Mg	-2.37
7	आला	Al^{+3}/Al	-1.36
8	जी	Zn^{+2}/Zn	- .76
9	करे	Cr^{+3}/Cr	- .74
10	फिर	Fe^{+2}/Fe	- .44

SHIVALIK BEHROR

11	कदे	Cd^{+2}/Cd	- 40
12	को	Co^{+2}/Co	- .28
13	नी	Ni^{+2}/Ni	- .25
14	सुने	Sn^{+2}/Sn	- .14
15	प्रभु	Pb^{+2}/Pb	- 13
16	**है**	$\mathbf{H^{+1}/H_2}$	**Zero**
17	क्यूँ	Cu^{+2}/Cu	+ .34
18	आई	I_2/I^-	+ .54
19	फिर	Fe^{+3}/Fe^{+2}	+ .77
20	पारो	Hg^{+2}/Hg	+.79
21	टाग	Ag^{+}/Ag	+.80
22	बरसाने	Br_2/Br-	+ 1.08
23	कल	Cl_2/Cl-	+1.36
24	सेना	Au^{+3}/Au	+1.42
25	फिर आयेगी	F_2/F^-	+2.81प्रबलतम आक्सीकारक

➢ **विद्युत रासायनिक श्रेणी के अनुप्रयोग (Application of Electrochemical Series) :–**

1. धातु जिनका मानक अपचयन विभव कम होता है। वे अधिक विद्युतधनी होते है।

(a) मानक अपचयन विभव $\leq$ - 2.0V → प्रबल विद्युत धनी.

(IA, IIA समूह)

(b) मानक अपचयन विभव 0 से –2.0v के बीच हो तो → मध्यम विद्युत धनी.

(Al, Zn, Fe, Co, Ni etc.)

(c) मानक अपचयन विभव > 0 = दुर्बल विद्युत धनी. (Cu, Hg, Ag, etc.)

2. धातु जिनका मानक अपचयन विभव का मान कम होता है, तो वे प्रबल अपचायक होते है।

3. अधातु जिनका मानक अपचयन विभव का मान उच्च होता है तो वे प्रबल ऑक्सीकारक होते है।

4. धातु जिनका मानक अपचयन विभव का मान कम होता है वो अधिक क्रियाशील होते है।

(a) क्षार धातु और क्षारीय मृदा धातुओं का मानक अपचयन विभव (SRP) मान कम होता है इसलिये ये उच्च क्रियाशील होते है और ठण्डे जल के साथ H_2 उत्सर्जित करते है।

SHIVALIK , BEHROR

(b) मध्यम रूप से विद्युतधनी धातु कम क्रियाशील होते है और भाप के साथ H_2 देते है।

(c) दुर्बल रूप से विद्युतधनी धातु जल से H_2 उत्सर्जित करने में समर्थ नहीं होते है।

5. धातु जिनका SRP मान कम होता है उसकी संक्षारण दर अधिक होती है।

6. कम E^0 → एनोड → ऑक्सीकरण → अपचायक क्षमता

7. एक रेडॉक्स अभिक्रिया के स्वतः होने का निर्धारण करना :–

(a) विद्युत रासायनिक श्रेणी में ऊपर स्थित धातु नीचे स्थित धातु के लवण के विलयन में से उसे प्रतिस्थापित कर देती है।

$ZnSO_4 + Cu \rightarrow Zn + CuSO_4$ संभव नहीं

$CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$ संभव

$Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$ संभव

$Zn + FeCl_2 \rightarrow ZnCl_2 + Fe$ संभव

(b) विद्युत रासायनिक श्रेणी में नीचे स्थित अद्यातु (अधिक क्रियाशील) ऊपर स्थित अद्यातु के लवण के विलयन में से उसे प्रतिस्थापित कर देती है।

$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2$ संभव

$F_2 + 2KBr \rightarrow 2KF + Br_2$ संभव

$I_2 + 2KBr \rightarrow 2KI + Br_2$ असंभव

$Cl_2 + 2KF \rightarrow 2KCl + F_2$ असंभव

(c) विद्युत रासायनिक श्रेणी में हाइड्रोजन से ऊपर स्थित धातुएँ तनु अम्ल या जल के साथ क्रिया कर हाइड्रोजन गैस मुक्त करती है। यह प्रवृत्ति ऊपर से नीचे जाने पर घटती जाती है।

$M + H^+ \rightarrow M^+ + \frac{1}{2} H_2(g)$

प्रश्न :– क्या आप एक जिंक के पात्र में कॉपर सलफेट का विलयन रख सकते है ?

उत्तर :– कॉपर की तुलना में जिंक अधिक क्रियाशील है अतः $CuSo_4$ विलयन में से Cu को प्रतिस्थापित कर देगा।

$Zn_{(s)} + CuSO_4\ (Aq) \rightarrow ZnSO_4\ (Aq) + Cu_{(s)}$

$Zn/Zn^{+2}\ //\ Cu^{+2}\ /\ Cu$

$E^0_{emf} = E^0\ Cu^{+2}\ /\ Cu - E^0\ Zn^{+2}\ /\ Zn$

$= +.34 - (-.76)$

$= +.34 + .76 = +1.1V$

SHIVALIK BEHROR

E^0emf = धनात्मक मान है। अतः दोनों इलैक्ट्रॉडों के मध्य अभिक्रिया होती है। इसलिये पात्र में नहीं रख सकते।

प्रश्न :– निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए। जिसमें वे एक दूसरे को उनके लवणों के विलयनों में से प्रतिस्थापित करती है। Al, Cu, Fe, Mg, and Zn.

उत्तर :– $Mg < Al < Zn < Fe < Cu < Ag$

प्रश्न :– नीचे दिए गए मानक इलैक्ट्रॉड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

K^+/K = -2.93V, Ag^+/Ag = 0.80V, Hg^{+2}/Hg = .79V,

Mg^{+2}/Mg = 2.37V, Cr^{+3}/Cr = -.74V

उत्तर :– $Ag^+/Ag < Hg^{+2}/Hg < Cr^{+3}/Cr < Mg^{+2}/Mg < K^+/K$

Increasing order of reducing power

प्रश्न :– उस गैल्वेनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।

$Zn_{(s)} + 2\ Ag^+_{(Aq)} \rightarrow Zn^{+2}_{(Aq)} + 2\ Ag_{(s)}$ अब बताइए

1. **कौनसा इलैक्ट्रॉड ऋणात्मक आवेशित है।**
2. **सैल में विद्युत धारा के वाहक कौन से हैं ?**
3. **प्रत्येक इलैक्ट्रॉड पर होने वाली अभिक्रिया क्या है ?**

उत्तर :– 1. ऋणात्मक इलैक्ट्रॉड = Zn

2. Cathode — I (विद्युत धारा) → Anode

(Ag) (Zn)

3. ऑक्सीकरण अर्द्धसैल अभिक्रिया

$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{+2}\ (Aq) + 2\ e^-$

अपचयन अर्द्धसेल अभिक्रिया

$2Ag^+_{(Aq)} + 2e^- \rightarrow 2Ag_{(s)}$

SHIVALIK, BEHROR

नेर्नस्ट समीकरण (Nernst equation) :-

एक इलैक्ट्रॉड के लिये

माना एक अर्द्धसैल अभिक्रिया

$M^{+n}_{(Aq)} + ne^- \rightarrow M_{(s)}$

ऊष्मागतिकी से

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k$

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(p)}{(R)}$

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(M_{(s)})}{(M^{+n})}$

$\therefore [M_{(s)}] = 1$

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{1}{(M^{+n})}$

$\Delta G = -nFE \qquad \Delta G^0 = -nFE^0$

$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \frac{1}{(M^{+n})} \qquad .....(1)$

समी. 1 में –nF का भाग देने पर

$\frac{-nFE}{-nF} = \frac{-nFE^0}{-nF} + \frac{RT}{-nF} \ln \frac{1}{(M^{+n})}$

$$E_{M^{+n}/M} = E^0_{M^{+n}/M} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(M^{+n})} \qquad .....(2)$$

$$E_{M^{+n}/M} = E^0_{M^{+n}/M} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{1}{(M^{+n})} \qquad .....(3)$$

समी. 2 व 3 एकल इलैक्ट्रूड के लिये नेर्नस्ट समी. है।

यहाँ $R = 8.314$ J/molK, $T = 298K$, $F = 9650^0C\ mol^{-1}$ या $96487\ mol^{-1}$

मान रखने पर

$$E_{M^{+n}/M} = E^0_{M^{+n}/M} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{(M^{+n})}$$

$E_{M^{+n}/M}$ = इलैक्ट्रॉड विभव

$E^0_{M^{+n}/M}$ = मानक इलैक्ट्रॉड विभव

n = स्थानान्तरित e^- की संख्या

उपयोग :–

1. नेर्नस्ट समीकरण को अर्द्धसेल अभिक्रियाओं के लिए भी प्रयुक्त कर सकते हैं।
2. अमानकीय परिस्थितियों (non standard conditions) के अन्तर्गत सैल विभव परिकलित करने के लिए नेर्नस्ट समीकरण प्रयुक्त की जा सकती है।

एक सैल के लिए नेर्नस्ट समीकरण :–

माना एक सैल अभिक्रिया

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$k = \frac{(p)}{(R)} \quad k = \frac{(C)^c x\ (D)^d}{(A)^a\ x\ (B)^b}$$

$$E_{cell} = E^0_{cell} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log K$$

$$E_{cell} = E^0_{cell} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{(C)^c x\ (D)^d}{(A)^a\ x\ (B)^b}$$

For numerical :-

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{(C)^c x\ (D)^d}{(A)^a\ x\ (B)^b}$$

For a common cell :-

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{(P)}{(R)}$$

E_{cell} = सैल विभव या विद्युत वाहक बल

E^0_{cell} or E^0_{emf} = मानक सैल विभव या मानक विद्युत वाहक बल

SHIVALIK , BEHROR

नोट :– E_{cell} का मान आयनों की सान्द्रता पर निर्भर करता है। उत्पाद की सान्द्रता बढने पर E_{cell} में कमी एवं क्रियाकारक की सान्द्रता बढने पर E_{cell} का मान बढता है।

(NCERT 3.1) प्रश्न :– निम्नलिखित अभिक्रिया वाले सेल को निरूपित कीजिए।

$$Mg_{(s)} + 2Ag^{+}_{(0.0001M)} \rightarrow Mg^{+2}_{(0.130M)} + 2\,Ag_{(s)}$$

इसके E सेल का परिकलन कीजिए। यदि E^0 सेल = 3.17V हो।

उत्तर :– सेल अभिक्रिया

$$\underbrace{Mg_{(s)} + 2Ag^{+}_{(0.0001M)}}_{R} \rightarrow \underbrace{Mg^{+2}_{(0.130M)} + 2\,Ag_{(s)}}_{P}$$

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{(P)}{(R)}$$

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Mg_{(Aq)}^{+2}] x [Ag_{(s)}]^2}{[Mg_{(s)}] x [Ag_{(Aq)}]^2}$$

$\therefore$ $[Ag_{(s)}]$ or $[Mg_{(s)}] = 1$

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Mg^{+2}]}{[Ag^{+}]^2}$$

$$= 3.17 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{.130}{(.0001)^2}$$

$$= 3.17 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{.130}{.0001 \text{ x } .0001}$$

$= 3.17 - .0295 \log (13x10^6)$ ($\therefore$ logmxn = logm + logn)

$= 3.17 - .0295 [\log13 + \log10^6)$ ($\therefore$ $\log_m^{\ n} = n\log m$)

$= 3.17 – 0.295 [\log13 + 6 \log10]$ ($\therefore$ log10 = 1)

$= 3.17 – .0295 \text{ x } [1.1139 \text{ x } 6]$

$= 3.17 - .0295 \text{ x } 7.1139$

$= 3.17 - .2098 = 2.96V$

प्रश्न :– निम्न सेल पर विचार कीजिए :–

$Zn/Zn^{+2}_{(Aq)}$ (0.1M) // $Cu^{+2}_{(Aq)}$ (1M) / Cu

मानक इलैक्ट्रॉड विभव दिये गये है

SHIVALIK , BEHROR

$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$, $E^0 = 0.34V$ एवं

$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn$ $E^0 = -0.76V$

सेल के विद्युत वाहक बल की गणना कीजिए।

उत्तर :– सेल अभिक्रिया

$$\underset{L}{Zn/Zn^{+2}_{(Aq)}\ (0.1M)} \quad // \quad \underset{R}{Cu^{+2}_{(Aq)}\ (1M)\ /\ Cu}$$

$E^0_{cell} = E^0_{right} - E^0_{left}$

$E^0_{cell} = E^0_{Cu^{+2}/Cu} - E^0_{Zn^{+2}/Zn}$

$E^0_{cell} = 0.34 - (-.76) = 1.1V$

नेर्नस्ट समीकरण से

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{(P)}{(R)}$$

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{(Zn^{+2})}{(Cu^{+2})}$$

$$= 1.1 - \frac{0.591}{2} \log \frac{.1}{1}$$

$$= 1.1 - 0.295 \log \frac{1}{10}$$

$$= 1.1 - 0.295 \log 10^{-1}$$

$$= 1.1 - 0.295 \times -1 \log 10 \qquad (\because \log 10 = 1)$$

$$= 1.1 + 0.295 = 1.1295V$$

प्रश्न :– एक कॉपर के इलैक्ट्रॉड को 25^0C ताप पर 0.1M कॉपर सल्फेट के विलयन में डुबोया जाता है तो इसका इलैक्ट्रॉड विभव ज्ञात करो। 298K पर Cu^{+2}/Cu के लिये मानक इलैक्ट्रॉड विभव = 0.34V.

उत्तर :– दिया गया है $(Cu^{+2}) = 0.1M$

$E_{Cu+2/cu} = ?$ $\qquad E^0_{Cu+2/cu} = 0.34V$

एकल इलैक्ट्रॉड के लिये अर्द्धसेल अभि.

$Cu^{+2}_{(Aq)} + 2e^- \rightarrow Cu$

SHIVALIK , BEHROR

एकल इलेक्ट्रॉड के लिये नेर्नस्ट समी.

$$E_{Cu^{+2}/cu} = E^0_{Cu^{+2}/cu} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{(Cu^{+2})}$$

$$= .34 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{.1}$$

$$= .34 - .0295 \log 10 \quad (\therefore \log 10 = 1)$$

$$= .34 - .0295$$

$$= .3105V$$

प्रश्न :– नीचे दी गई अभि. के लिए सैल का विद्युत वाहक बल ज्ञात करो।

$Ni_{(s)} + 2Ag^{+}$ (0.002M) → Ni^{+2} (0.160M) + 2 $Ag_{(s)}$

$E^0_{Cell} = 1.05V$

उत्तर :– नेर्नस्ट समीकरण से

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{.0591}{n} \log \frac{(P)}{(R)}$$

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{.0591}{n} \log \frac{[Ni^{+2}]}{[Ag^{+}]^2}$$

$$E_{cell} = 1.05 - \frac{.0591}{2} \log \frac{.160}{.002 \times .002}$$

$$E_{cell} = 1.05 - 0.295 \log \frac{160}{2 \times .002}$$

$$= 1.05 - 0.295 \log \frac{160 \times 1000}{2 \times 2}$$

$$= 1.05 - 0.295 \log 4 \times 10000$$

$$= 1.05 - 0.295 (\log 4 \times 10^4)$$

$$= 1.05 - 0.295 (\log 4 \times \log 10^4)$$

$$= 1.05 - 0.295 (\log 2^2 \times \log 10^4)$$

$$= 1.05 - 0.295 (2\log 2 \times 4\log 10)$$

$$= 1.05 - 0.295 (2 \times .3010 + 4)$$

$$= 1.05 - 0.295 (4.6020)$$

$$= 1.05 - .135 = 0.915V$$

SHIVALIK , BEHROR

नेर्नस्ट समीकरण के साम्य स्थिरांक (Equilibrium constant from Nernst equation) :–

डेनियल सेल अभिक्रिया

$Zn_{(s)} + Cu^{+2}{}_{(Aq)} \rightarrow Zn^{+2}{}_{(Aq)} + Cu_{(s)}$

$$E_{cell} = E^0{}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(P)}{(R)}$$

$$E_{cell} = E^0{}_{cell} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(Zn^{+2})}{(Cu^{+2})}$$

समय के साथ – साथ Zn^{+2} आयनों की सान्द्रता बढती जाती है। जबकि Cu^{+2} आयनों की सान्द्रता घटती जाती है। इसी समय सेल की वोल्टता, वोल्टमीटर में घटती जाती है।

कुछ समय पश्चात् Cu^{+2} एवं Zn^{+2} आयनों की सान्द्रता स्थिर हो जाती है। वोल्टमीटर में शून्य पाठ्यांक आता है। जो यह बताता है कि अभिक्रिया में साम्य स्थापित हो गया।

$E_{cell} = 0$ साम्यावस्था पर

$$0 = E^0{}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Kc \qquad K_c = \frac{(P)}{(R)} = \frac{(Zn^{+2})}{(Cu^{+2})}$$

$$E^0{}_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln Kc$$

$$E^0{}_{cell} = \frac{2.303\,RT}{nF} \log Kc$$

$$E^0{}_{cell} = \frac{0.0591}{n} \log Kc$$

प्रश्न :– निम्नलिखित अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए।

$Cu_{(s)} + 2\,Ag^{+}{}_{(Aq)} \rightarrow Cu^{+2}{}_{(Aq)} + 2\,Ag_{(s)}$

$E^0{}_{cell} = 0.46V$

उत्तर :– $Kc = ?$

$$E^0{}_{cell} = \frac{0.0591}{n} \log Kc$$

$$0.46 = \frac{0.0591}{2} \log Kc$$

$$0.46 \times 2 = 0.0591 \log Kc$$

$$\log Kc = \frac{0.46 \times 2}{0.0591}$$

SHIVALIK , BEHROR

$$\log Kc = \frac{.92}{.0591} = 15.5668$$

A Kc = Antilog 15.5668

$Kc = 3.688 \times 10^{15}$

❖ E_{cell}, गिब्ज मुक्त ऊर्जा (ΔG) और साम्य स्थिरांक (Kc) के मध्य संबंध :–

ΔG = - w (useful) (ऊष्मागतिकी के अनुसार)

ΔG = - (विद्युत आवेश x E_{cell})

$\Delta G = -nFE_{cell}$ n = स्थानान्तरित e^- की संख्या

$$\Delta G^0 = - nFE^0_{cell}$$

F = फैराडे = 96487 mol^{-1}

साम्यावस्था पर

$$E^0_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$\Delta G^0 = - nF \times E^0_{cell}$$

$$\Delta G^0 = - nF \times \frac{-RT}{nF} \ln K$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = - 2.303\ RT \log K$$

प्रश्न :– डेनयल सैल के लिए मानक इलैक्ट्रॉड विभव 1.1V है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए मानक गिब्ज ऊर्जा का परिकलन कीजिए।

उत्तर :– $Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(Aq)} \rightarrow Zn^{+2}_{(Aq)} + Cu_{(s)}$

Give :-

$E^0_{cell} = 1.1V$

n = 2 F = 96487 C mol^{-1}

$\Delta G^0 = - nFE^0_{cell}$

$\Delta G^0 = - 2 \times 96487 \times 1.1$

$= -212271\ J\ mol^{-1}$ $= -212.271\ KJ\ mol^{-1}$

SHIVALIK , BEHROR

प्रश्न :– PH = 10 के विलयन के संपर्क वाले हाइड्रोजन इलैक्ट्रॉड के विभव का परिकलन कीजिए।

उत्तर :– हाइड्रोजन इलैक्ट्रॉड के लिए

$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$

एकल इलैक्ट्रॉड के लिए नेर्न्स्ट समीकरण

$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{H^+}$

$= 0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{10^{-10}}$

$P_H = 10$ मतलब $(H^+) = 10^{-10}M$

$E_{H^+/H_2} = -.0591 \times \log 10^{10}$

$\therefore \log m^n = n \log m$

$E_{H^+/H_2} = -.0591 \times 10 \log 10$

$\therefore \log 10 = 1$

$E_{H^+/H_2} = -.0591 \times 10$

$E_{H^+/H_2} = -.0591V$

प्रश्न :– एक सेल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।

$2Fe^{+3}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{+2}_{(aq)} + I_{2(s)}$ का 298K ताप पर E^0 सेल = 0.236v है। सेल अभिक्रिया की मानक गिब्ज ऊर्जा एवं समय स्थिरांक का मान परिकलन कीजिए।

उत्तर :– $2Fe^{+3} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{+2}$

$2I^-_{(aq)} \rightarrow I_2 + 2e^-$

$n = 2, \quad F = 96500, \quad E^0_{cell} = 0.236v$

$\Delta G^0 = - nFE^0_{cell}$

$= -2 \times 96500 \times .236$

$= -45548 \text{ J mol}^{-1}$

$\Delta G^0 = -45.548 \text{ KJ mol}^{-1}$

$\Delta G^0 = -2.303 RT \log K_c$

$\text{Log } K_c = - \frac{\Delta G^0}{2.303 RT} \qquad R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\text{Log } K_c = - \frac{-45.548}{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298}$

SHIVALIK BEHROR

$$= + \frac{45.548 \text{ x } 1000}{2.303 \text{ x } 8.314 \text{ x } 298}$$

$$= \frac{45550}{8.314 \text{ x } 686.294} = \frac{45550}{5705.8}$$

$\text{Log } K_c = 7.9831$

$K_c = \text{Anti log } 7.9831$

$K_c = 9.618 \text{ x } 10^7$

⇨ **वैद्युत अपघटनी विलयनों का चालकत्व :-**

(Conductance of electrolytic solution) :-

प्रतिरोध (Resistance) :– विद्युत धारा के प्रवाह का विरोध करते है।

$$I \alpha \frac{1}{R}$$

संकेत = R

मात्रक = ओम (Ω)

SI unit = Kgm^2/S^3A^2 (S = Sec A = Amp)

$$\Omega = \frac{V}{A} = \frac{\text{Work per unit change}}{A} = \frac{\text{Work}}{\text{Charge}} \text{ x } \frac{1}{A} = \frac{F \text{ x } l}{A \text{ x } S} \text{ x } \frac{1}{A}$$

$$= \frac{m \text{ x } a \text{ x } l}{A \text{ x } S} \text{ x } \frac{1}{A} = \frac{m \text{ x } v \text{ x } l}{A \text{ x } S \text{ x } A \text{ X } S} = \frac{m \text{ x } l \text{ x } l}{A \text{ x } S \text{ x } A \text{ x } S \text{ x } S}$$

$$\Omega = \frac{m \text{ x } l^2}{A^2 S^3}$$

$$\Omega = \frac{kg\, m^2}{S^3 A^2}$$

मापन → व्हीटस्टोन सेतु द्वारा

किसी वस्तु का विद्युतीय प्रतिरोध उसकी लम्बाई (l) के समानुपाती एवं अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल (A) के व्युत्क्रमानुपाती है।

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

ρ(Rho) = प्रतिरोधकता (विशिष्ट प्रतिरोध)

<u>चालकत्व (Conductance)</u> :- विद्युतीय प्रतिरोध के व्युत्क्रम को चालकत्व कहते हैं।

संकेत = G

SHIVALIK, BEHROR

$G = \frac{1}{R}$ Unit = ohm^{-1} (Ω^{-})

SI unit of चालकत्व = सिमेन्स (s)

<u>विशिष्ट प्रतिरोध या प्रतिरोधकता</u> (Specific Resistance or Resistivity) :–

संकेत = ρ(Rho)

- 1 सेमी. लम्बाई एवं 1 सेमी.^{2} अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल के मध्य उत्पन्न चालक का प्रतिरोध (Resistance), प्रतिरोधकता कहलाती है।

या

- 1 सेमी.^{3} और 1 मी.^{3} के विलयन में उपस्थित चालक का प्रतिरोध

परिभाषा के अनुसार

$R \alpha \frac{l}{A}$

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

$\rho = \frac{R \times A}{l}$ $l = 1cm$ $A = 1cm^2$

$\rho = R$

Unit of $\rho = \frac{R \times A}{l}$ $\frac{\Omega\ Cm^2}{Cm}$ = ओम cm or ओम m

<u>विशिष्ट चालकत्व या चालकता</u> (Specific Conductance or Conductivity) :–

Symbol = K (Kappa)

$R \alpha \frac{l}{A}$, $R = \rho \frac{l}{A}$ ..... (1)

समी. 1 का व्युतक्रम करने पर

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

$G = k \times \frac{A}{l}$

$K = \frac{G \times l}{A}$

$l = 1$ cm. $K = G$

SHIVALIK, BEHROR

$A = 1\ cm^2$

- 1 सेमी. लम्बाई एवं 1 सेमी.^{2} अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल के मध्य उत्पन्न विलयन का चालकत्व, चालकता कहलाती है।

या

- 1 सेमी.^{3} और 1 मी.^{3} के विलयन के इलैक्ट्रॉडों के मध्य उत्पन्न चालकत्व, चालकता कहलाता है।

$$\text{Unit } K = \frac{G \times l}{A}$$

$$K = \frac{\text{ohm}^{-1} \times Cm}{Cm \times Cm}$$

$$K = 0hm^{-1}\ cm^{-1} \text{ or } S\ cm^{-1} \text{ or } Sm^{-1}$$

- चालकता :– पदार्थ की प्रकृति, ताप, दाब पर निर्भर करती है।
- चालकता के आधार पर पदार्थों को चालकों, कुचालकों एवं अर्द्धचालकों में वर्गीकृत किया जाता है।
- **अतिचालक :– वे पदार्थ जो शून्य प्रतिरोधकता एवं अनन्त चालकता दर्शाते है।**
- **धात्विक चालकत्व एवं आयनिक चालकत्व में अन्तर** (Difference between metallic conductance and Ionic conductance) :–

धात्विक चालकत्व या इलैक्ट्रॉनिक चालकत्व	**आयानिक चालकत्व या वैद्युत अपघटनी चालकत्व**
धातुओ में विद्युतीय चालकत्व को धात्विक चालकत्व कहते **है**	विलयन में उपस्थित आयनों के कारण विद्युत के चालकत्व को आयनिक चालकत्व कहते है।
निर्भरता :–	निर्भरता :–
a. धातु की प्रकृति एवं संरचना	a. वैद्युत अपघट्य की प्रकृति पर
b. प्रति परमाणु संयोजी इलैक्ट्रॉन की संख्या	b. उत्पन्न आयनों का आकार एवं उनके विलायक योजन पर
c. यह ताप बढाने पर कम होता है।	c. वैद्युत अपघट्य की सान्द्रता
d. संघटन अपरिवर्तित रहता है।	**d. ताप बढाने पर यह बढती है।**

	e. संघटन परिवर्तित होता है।

सेल स्थिरांक (Cell Constant) :-

सेल के दो इलैक्ट्रॉडों के बीच की दूरी **(l)** एवं अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल को **(A)** के अनुपात को सेल स्थिरांक कहते हैं।

या

चालकता एवं चालकत्व के अनुपात को सेल स्थिरांक कहते हैं।

$$G^* = \frac{l}{A} = \frac{K}{G}$$

$$G^* = \frac{Cm}{Cm \times Cm} = Cm^{-1}$$

$$G^* = length^{-1} \text{ or } Cm^{-1} \text{ or } M^{-1}$$

मोलर चालकता (Molar Condectivity) :- ($\wedge_m$)

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

$$\wedge_m (Scm^2\ mol^{-1}) = \frac{K(Scm^{-1}) \times 1000\,(cm^3 L^{-1})}{\text{Molarity}\ \ (mol\ Lit^{-1})}$$

SI मात्रक =

$$\wedge_m (Sm^2\ mol^{-1}) = \frac{K(Sm^{-1})}{\text{Molarity}\ \ (mol\ m^{-3})}$$

मोलरता मोल L^{-1} होने पर

$$\wedge_m (Sm^2\ mol^{-1}) = \frac{K(Sm^{-1})}{1000\,(Lm^{-3})\ \text{Molarity}\ \ (mol\ lit^{-1})}$$

$$1Sm^2\ mol^{-1} = 10^4\ Scm^2\ mol^{-1}$$

$$1Scm^2\ mol^{-1} = 10^{-4}\ Sm^2\ mol^{-1}$$

तुल्यांकी चालकता (equivalent Conductivity) :–

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

$$\wedge_{eq} (Scm^2\ eq^{-1}) = \frac{K(Scm^{-1}) \times 1000\,(cm^3 L^{-1})}{\text{Normality}\ \ (eq\ L^{-1})}$$

SHIVALIK BEHROR

SI मात्रक =

$$\wedge_{eq}(Sm^2\ eq^{-1}) = \frac{K(Sm^{-1})}{\text{Normality}\ \ (eqm^{-3})}$$

नॉर्मलता को तुल्यांक (eq) L^{-1} में व्यक्त करने पर

$$\wedge_{eq}(Sm^2\ eq^{-1}) = \frac{K(Sm^{-1})}{1000\,(Lm^{-3})\ \text{Normality}\ \ (eq\ L^{-1})}$$

$1Sm^2\ eq^{-1} = 10^4\ Scm^2\ eq^{-1}$

$1Scm^2\ eq^{-1} = 10^{-4}\ Sm^2\ eq^{-1}$

प्रश्न :– 0.1 mol L^{-1} KCl विलयन में भरे हुए एक चालकता सेल का प्रतिरोध 100Ω है। यदि उसी सेल का प्रतिरोध 0.02 mol L^{-1} KCl विलयन भरने पर 520Ω हो तो 0.02 mol L^{-1} Kcl विलयन की चालकता एवं मोलर चालकता परिकलित कीजिए।

0.1 mol L^{-1} Kcl विलयन की चालकता 1.29 Sm^{-1} है।

उत्तर :–

(i) 0.1M Kcl विलयन के लिए

$R = 100\Omega$ $\qquad K = 1.29\ Sm^{-1} = 1.29\Omega^{-}\ m^{-}$

$$G^* = \frac{K}{G} = \frac{K}{\frac{1}{R}} = K \times R = 1.29\Omega^{-}\ m^{-} \times 100\Omega$$

$= 129m^{-1} = 1.29cm^{-1}$

(ii) 0.02M KCl विलयन की चालकता

$G^* = K \times R$

$$K = \frac{G^*}{R} = \frac{1.29cm^{-1}}{520\Omega}$$

$= 0.248\Omega^{-}\ cm^{-1}$

OR

$= 0.248\ Sm^{-1}$

विलयन की सान्द्रता = 0.02M = 0.02 mol L^{-1}

$= 0.02 \times 10^3$ mol m^{-3}

$= 20$ mol m^{-3}

SHIVALIK, BEHROR

मोलर चालकता $= \frac{K}{C} = \frac{0.248\ Sm^{-1}}{20\ mol\ m^{-3}}$

$= 0.0124\ Sm^2\ mol^{-1}$

$1 Sm^2\ mol^{-1} = 10^4\ Scm^2\ mol^{-1}$

मोलर चालकता $= .0124 \times 10^4$

$= 124\ Scm^2\ mol^{-1}$

प्रश्न :– 0.05 mol L^{-1} NaOH विलयन के कॉलम का विद्युत प्रतिरोध 5.55×10^3 ohm है इसका व्यास 1cm और लम्बाई 50cm है। इसकी प्रतिरोधकता चालकता तथा मोलर चालकता का परिकलन कीजिए।

उत्तर :–

(i) प्रतिरोधकता की गणना (Calculation of Resistivity) :- (ρ)

$R \propto \frac{l}{A}$, $\quad R = \rho \frac{l}{A}$

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

$R = 5.55 \times 10^3 \Omega \quad L = 50cm$

$A = \pi r^2 = 3.14 \times (\frac{1}{2})^2$

$= \frac{3.14}{4} cm^2 = .785\ cm^2$

$\rho = \frac{5.55 \times 10^3 \Omega \times .785\ cm^2}{50\ cm}$

$\rho = \frac{4.357 \times 10^3}{50}$ ohm cm

$\rho = 87.135$ ohm cm.

(ii) चालकता की गणना (Calculation of Conductivity) :-

$K = \frac{l}{\rho} \quad = \frac{1}{87.135} \quad = 0.01148\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$ Or $S\ cm^{-1}$

(iii) मोलर चालकता की गणना (Calculation of molar conductivity) ($\wedge_m$) :-

$M = 0.05\ mol\ Lit^{-1}$

$\wedge_m = \frac{K(Scm^{-1}) \times 1000\ (cm^3 L^{-1})}{Molarity\ \ (mol\ Lit^{-1})}$

SHIVALIK , BEHROR

$$\wedge_m = \frac{0.01148\,(Scm^{-1}) \times 1000\ cm^3 L^{-1}}{0.05\ mol\ L^{-1})}$$

$$\wedge_m = \frac{0.01148 \times 10^5}{5} \qquad S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\wedge_m = \frac{1148}{5} = 229.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

सान्द्रता के साथ चालकता एवं मोलर चालकता में परिवर्तन (Variation of Conductivity and molar conductivity with concentration) :-

- प्रबल एवं दुर्बल विद्युत अपघट्य दोनो 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 बढती है। यह इसलिये होता है क्योंकि 1 मोल विद्युत अपघट्य युक्त विलयन का v कुल आयतन भी बढेगा।
- **जब सान्द्रता शून्य तक पहुँच जाती है। तब मोलर चालकता सीमाकारी मोलर चालकता या सीमान्त मोलर चालकता या अनन्त तनुता पर मोलर चालकता कहलाती है। इसे $\wedge^0$ में प्रदर्शित करते है।**

आयनो के स्वतंत्र अभिगमन का कोलराउश नियम (Kohlrausch law of Independent migration of Ions) :-

कोलराउश नियम (Kohlraush Law) :- ***अन्नत तनुता पर किसी विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता उसमें उपस्थित धनायन एवं ऋणायन की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता के योग के बराबर होती है।***

$$\wedge^0_m = \wedge^0_{m(+)} + \wedge^0_{m(-)}$$

$$\wedge^0_m = V_+ \wedge^0_{m(+)} + V_- \wedge^0_{m(-)}$$

$\wedge^0_m$ = विद्युत अपघट्य की सीमान्त मोलर चालकता

$\wedge^0_{m(+)}$ & $\wedge^0_{m(-)}$ = धनायन एवं ऋणायन की सीमान्त मोलर चालकता

V_+ = धनायनों की संख्या

V_- = ऋणायनों की संख्या

SHIVALIK, BEHROR

तुल्यांकी चालकता के लिए कोलराउश नियम (Kohlraush law for equivalent Conductivity) :-

$$\wedge^0_{eq} = \frac{1}{n^+} \wedge^0_{eq} (\text{cation}) + \frac{1}{n^-} \wedge^0_{eq} (\text{anion})$$

$\wedge^0_{eq}$ = विद्युत अपघट्य की तुल्यांकी चालकता

$\wedge^0_{eq}$ (cation) & $\wedge^0_{eq}$ (anion) = धनायन एवं ऋणायन की सीमान्त तुल्यांकी चालकता

n^+ = धनायन पर आवेश

n^- = ऋणायन पर आवेश

⇨ **NaCl के लिए $\wedge^0_m$ & $\wedge^0_{eq}$ की गणना करो।**

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

$$\wedge^0_{m(NaCl)} = \wedge^0_{m(Na^+)} + \wedge^0_{m(Cl^-)}$$

$$\wedge^0_{eq(NaCl)} = \wedge^0_{eq(Na^+)} + \wedge^0_{eq(Cl^-)}$$

⇨ **$CaCl_2$ के लिए $\wedge^0_m$ & $\wedge^0_{eq}$ की गणना करो।**

$CaCl_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2Cl^-$

$$\wedge^0_{(CaCl_2)} = \wedge^0_{m(Ca^{+2})} + 2\wedge^0_{m(Cl^-)}$$

$$\wedge^0_{(CaCl_2)} = \frac{1}{2} \wedge^0_{eq(Ca^{+2})} + \wedge^0_{eq(Cl^-)}$$

⇨ **$Al_2(SO_4)_3$ के लिए $\wedge^0_m$ & $\wedge^0_{eq}$ की गणना करो।**

$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{+3} + 3So_4^{-2}$

$$\wedge^0_{m(Al_2(SO_4)_3)} = 2\wedge^0_{m(Al^{+3})} + 3\wedge^0_{m(SO_{4-2})}$$

$$\wedge^0_{eq(Al_2(SO_4)_3)} = \frac{1}{3} \wedge^0_{eq(Al^{+3})} + \frac{1}{2} \wedge^0_{eq(SO_{4-2})}$$

प्रश्न :– दिये गये आँकडों के आधार पर $CaCl_2$ तथा $MgSO_4$ की $\wedge^0_m$ की गणना करो।

$\wedge^0_m$ ($Scm^2\ mol^{-1}$) => Ca^{+2} = 119.0, Mg^{+2} = 106.0, Cl^- = 76.3,

So_4^{-2} = 160.0 $Scm^2\ mol^{-1}$

SHIVALIK, BEHROR

उत्तर :– According to Kohlraush's Law

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2Cl^-$$

$$\wedge^0_{m(CaCl_2)} = \wedge^0_{m(Ca^{+2})} + 2\wedge^0_{m(Cl^-)}$$

$$= 119.0 + 2 \times 76.3 = 119 + 152.6$$

$$= 271.6\ Scm^2\ mol^{-1}$$

$$MgSO_4 \rightarrow Mg^{+2} + SO_4^{-2}$$

$$\wedge^0_{m(MgSO_4)} = \wedge^0_{m(Mg^{+2})} + \wedge^0_{m(SO_{4-2})}$$

$$= 106.0 + 160.0$$

$$\wedge^0_{m(MgSO_4)} = 266\ Scm^2\ mol^{-1}$$

⇨ कोलराउश नियम के अनुप्रयोग (Application of Kohlraush's Law) :-

(A) ***दुर्बल विद्युत अपघट्य की अन्नत तनुता पर मोलर चालकता का निर्धारण*** :– प्रायोगिक रूप से अनन्त तनुता पर दुर्बल विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता का निर्धारण नहीं किया जा सकता क्योंकि विलयन का चालकत्व बहुत कम होता है तथा साथ बहुत अधिक तनुता पर भी विद्युत अपघट्य सम्पूर्ण रूप से वियोजित नहीं हो पाते है। अतः अनन्त तनुता पर इस प्रकार के विद्युत अपघट्य की मोलर चालकता ज्ञात करने के लिए कोलराउश नियम काम में लेते है।

एसिटिक अम्ल दुर्बल विद्युत अपघट्य है कोलराउश नियम से :–

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$\wedge^0_{m(CH_3COOH)} = \wedge^0_{m(CH_3COO^-)} + \wedge^0_{m(H^+)}$$

इस समी. की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता के निर्धारण के लिए CH_3COONa, HCl, NaCl तीन प्रबल विद्युत अपघट्य काम में लेते है।

कोलराउश नियम से

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

$$\wedge^0_{m(CH_3COONa)} = \wedge^0_{m(CH_3COO^-)} + \wedge^0_{m(Na^+)} \ldots\ldots\ldots\ (1)$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$\wedge^0_{m(HCl)} = \wedge^0_{m(H^+)} + \wedge^0_{m(Cl^-)} \ldots\ldots\ldots\ (2)$$

$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$

$\wedge^{0}_{m(NaCl)} = \wedge^{0}_{m(Na^{+})} + \wedge^{0}_{m(Cl^{-})}$ ..... (3)

समी. 1 + 2 – 3 करने पर

$\wedge^{0}_{m(CH_3COONa)} + \wedge^{0}_{m(HCl)} - \wedge^{0}_{m(NaCl)} = \wedge^{0}_{m(CH_3COO^{-})} + \wedge^{0}_{m(Na^{+})}$

$+ \wedge^{0}_{m(H^{+})} + \wedge^{0}_{m(Cl^{-})} - \wedge^{0}_{m(Na^{+})} - \wedge^{0}_{m(Cl^{-})}$

$\wedge^{0}_{m(CH_3COONa)} + \wedge^{0}_{m(HCl)} - \wedge^{0}_{m(NaCl)} = \wedge^{0}_{m(CH_3COO^{-})} + \wedge^{0}_{m(H^{+})}$

$\wedge^{0}_{m(CH_3COONa)} + \wedge^{0}_{m(HCl)} - \wedge^{0}_{m(NaCl)} = \wedge^{0}_{m(CH_3COOH)}$

प्रश्न :– NaCl, HCl एवं NaAc के लिए क्रमशः 126.4, 425.9 एवं 91.0 $Scm^2 mol^{-1}$ है। HAC

के लिए $\wedge^{0}$ का परिकलन कीजिए।

उत्तर :– $\wedge^{0}_{m(HAC)} = \wedge^{0}_{m(NaAc)} + \wedge^{0}_{m(HCl)} - \wedge^{0}_{m(NaCl)}$

$= 91.0 + 425.9 - 126.4$

$= 516.9 - 126.4 = 390.5\ Scm^2\ mol^{-1}$

प्रश्न :– अनन्त तनुता पर Al^{+3} आयन की मोलर चालकता की गणना कीजिए।

यदि $Al_2(SO_4)_3$ की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता एवं SO_4^{-2} की मोलर आयनिक चालकता क्रमशः 858 एवं 160 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ है।

उत्तर :– दिया गया है

$\wedge^{0}_{m(Al^{+3})} = ?$

$\wedge^{0}_{m(Al_2(SO_4)_3)} = 858\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

$\wedge^{0}_{m(SO_{4-2})} = 160\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{+3} + 3So_4^{-2}$

$\wedge^{0}_{m(Al_2(SO_4)_3)} = 2\wedge^{0}_{m(Al^{+3})} + 3\wedge^{0}_{m(SO_{4-2})}$

$858 = 2\wedge^{0}_{m(Al^{+3})} + 3 \times 160$

SHIVALIK / BEHROR

$$2\wedge^0_{m(Al^{+3})} = 858 - 480 = 378$$

$$\wedge^0_{m(Al^{+3})} = \frac{378}{2} = 189 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

प्रश्न :– जल की $\wedge^0_m$ ज्ञात करने का एक तरीका बताइए।

उत्तर :– जल एक दुर्बल विद्युत अपघट्य है।

कॉलराउश नियम से

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

$$\wedge^0_{m(H_2O)} = \wedge^0_{m(H^+)} + \wedge^0_{m(OH^-)}$$

इस विद्युत अपघट्य की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता के निर्धारण के लिए तीन प्रबल विद्युत अपघट्य HCl, NaOH, NaCl काम में लेते है।

कोलराउश नियम से :–

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$\wedge^0_{m(HCl)} = \wedge^0_{m(H^+)} + \wedge^0_{m(Cl^-)} \text{ ..... (1)}$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

$$\wedge^0_{m(NaOH)} = \wedge^0_{m(Na^+)} + \wedge^0_{m(OH^-)} \text{ ..... (2)}$$

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

$$\wedge^0_{m(NaCl)} = \wedge^0_{m(Na^+)} + \wedge^0_{m(Cl^-)} \text{ ..... (3)}$$

समी. 1 + 2 – 3 करने पर

$$\wedge^0_{m(HCl)} + \wedge^0_{m(NaOH)} - \wedge^0_{m(NaCl)} = \wedge^0_{m(H^+)} + \wedge^0_{m(Cl^-)} + \wedge^0_{m(Na^+)} + \wedge^0_{m(OH^-)} - \wedge^0_{m(Na^+)} - \wedge^0_{m(Cl^-)}$$

$$\wedge^0_{m(HCl)} + \wedge^0_{m(NaOH)} - \wedge^0_{m(NaCl)} = \wedge^0_{m(H^+)} + \wedge^0_{m(OH^-)}$$

$$\boxed{\wedge^0_{m(HCl)} + \wedge^0_{m(NaOH)} - \wedge^0_{m(NaCl)} = \wedge^0_{m(H_2O)}}$$

(B) वियोजन की मात्रा की गणना करना (Calculation of the degree of Dissociation) :-

$$\alpha = \frac{\wedge_m}{\wedge^0_m}$$ α = वियोजन की मात्रा

Λ_m = किसी की सान्द्रता पर विलयन की मोलर चालकता

$\wedge^0_m$ = अनन्त तनुता पर मोलर चालकता

$$\alpha = \frac{k \times 1000}{C \times \wedge^0_{m\,(cation)} + \wedge^0_{m\,(anion)}}$$

प्रश्न :– एसिटिक अम्ल के वियोजन की मात्रा ज्ञात करो। यदि इसकी मोलर चालकता 39.05 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ है।

$\therefore \wedge^0_{H^+} = 349.6$ एवं $\wedge^0_{(CH_3COO^-)} = 40.09\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

उत्तर :– $CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$

$\wedge^0_{m(CH_3COOH)} = \wedge^0_{m(CH_3COO^-)} + \wedge^0_{(H^+)}$

$\wedge^0_{m(CH_3COOH)} = 40.9 + 349.6 = 390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\wedge^0_m}$$

$$= \frac{39.05}{390.5} = \frac{1}{10} = 0.1$$

(C) <u>दुर्बल विद्युत अपघट्य के लिये वियोजन स्थिरांक का परिकलन</u> (Calculation of dissociation constant of a weak electrolyte) :-

$$K_C = \frac{c - \alpha^2}{1 - \alpha}$$

K_C = वियोजन स्थिरांक

C = सान्द्रता

α = वियोजन की मात्रा

प्रश्न :– 0.001028 mol lit^{-1} ऐसिटिक अम्ल की चालकता 4.95 x 10^{-5} S cm^{-1} है। यदि एसिटिक अम्ल के लिए $\wedge^0_m$ का मान 390.5 Scm^2mol^{-1} है तो इसके वियोजन स्थिरांक का परिकलन ज्ञात कीजिए।

उत्तर :– C = M = 0.001028 M

K = 4.95 x 10^{-5} S cm^{-1}

α = ? $\wedge^0_m$ = **390.5 S cm^2 mol^{-1}**

$$\Lambda_m = \frac{k \times 1000}{c} = \frac{4.95 \times 10^{-5}\ S\ cm^{-1} \times 1000\ cm^3\ L^{-1}}{0.001028\ mol\ L^{-1}}$$

SHIVALIK / BEHROR

$$= \frac{4.95 \times 10^3 \times 10^6}{1028 \times 10^5 \times 10^2} = \frac{495 \times 10^2}{1028}$$

$$= \frac{49500}{1028} = 48.15 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda^0_m}$$

$$= \frac{48.15 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{390.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0.1233$$

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{(.001028 \text{ mol L}^{-1}) \times (.1233)^2}{1-.1233}$$

$$= \frac{.001028 \times .1233 \times .1233}{.8767}$$

$$= \frac{.001028 \times .01520}{.8767}$$

$$= 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

(C) कम घुलनशील लवणों की विलेयता की गणना (Calculation of Solubility of a Sparingly Soluble salt) :-

$$\text{विलेयता} = \frac{K \times 1000}{\Lambda^0_m}$$

प्रश्न :– 288K ताप पर AgCl के संतृप्त विलयन की चालकता 1.382×10^{-6} S cm^{-1} है तो विलेयता ज्ञात करो। यदि अन्नत तनुता पर Ag^+ एवं Cl^{-1} आयनिक मोलर चालकताएँ क्रमशः 61.9 एवं 76.3 S cm^2 mol^{-1} है।

उत्तर :– $\Lambda^0_{m(AgCl)} = \Lambda^0_{m(Ag^+)} + \Lambda^0_{m(Cl^-)}$

$$= 61.9 + 76.3 = 138.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{विलेयता} = \frac{K \times 1000}{\Lambda^0_m}$$

$$= \frac{1.382 \times 10^{-6} \times 1000}{138.2}$$

$$= 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

∴ AgCl का अणुभार = 143.32 gm mol^{-1}

अतः $M = \frac{\text{विलेय का ग्रामों में भार}}{\text{विलेय का अणुभार}} \times \frac{1}{\text{विलयन का आयतन (lit.)}}$.

SHIVALIK, BEHROR

$10^{-5} = \frac{x}{143.32} \times \frac{1}{1}$

विलेय का ग्रामों में भार = 143.32×10^{-5} gm./lit.

प्रश्न :– 0.025 mol L^{-1} मेथेनॉइक अम्ल की चालकता 46.1 S cm^2 mol^{-1} है। इसकी वियोजन मात्रा एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए। दिया गया है कि $\wedge^0(H^+)$ = 349.6 S cm^2 mol^{-1} एवं $\wedge^0(HCOO^+)$ = 54.6 S cm^2 mol^{-1}.

उत्तर :– $\wedge^0_{m(HCOOH)} = \wedge^0_{m(HCOO^-)} + \wedge^0_{m(H^+)}$

= 54.6 + 349.6

= 404.2 S cm^2 mol^{-1}

$\alpha = \frac{\wedge_m}{\wedge^0_m} = \frac{46.1}{404.2} = 0.114$

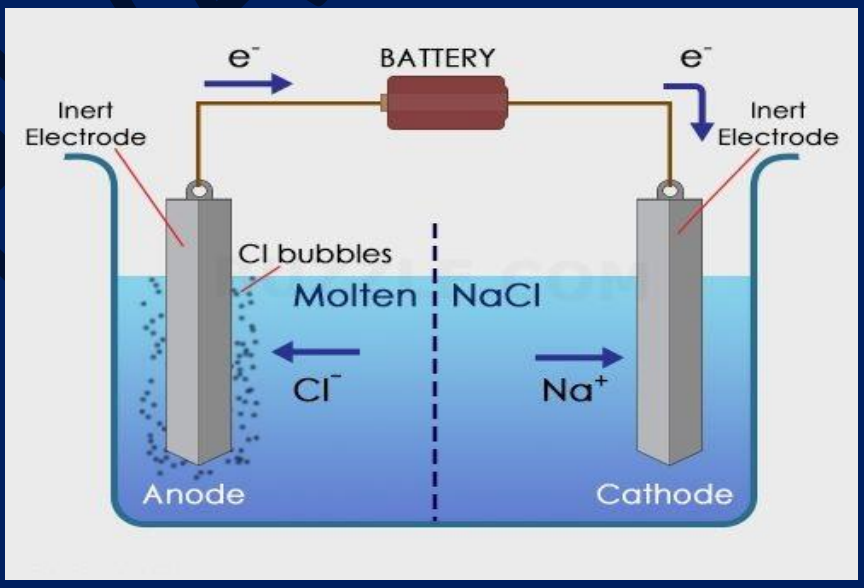
$K = \frac{c\,\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{.025 \times (.114)^2}{1-.114} = \frac{.025 \times .114 \times .114}{.886}$

$= \frac{0.025 \times .0129}{.886}$

$= \frac{.0003249}{.886} = .0003667$

$= 3.67 \times 10^{-4}$

<u>विद्युत अपघटन (Electrolysis)</u> :- विद्युत अपघट्य पदार्थ का पिघली हुई अवस्था अथवा विलयन अवस्था में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर रासायनिक अपघटन होना विद्युत अपघटन कहलाता है। इस प्रक्रिया में प्रयुक्त उपकरण विद्युत अपघटनी सेल या वोल्टमीटर कहलाता है।



- वोल्टमीटर विद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में रूपान्तरित करता है।

SHIVALIK , BEHROR

- विद्युत अपघटन एक अस्वतः ऑक्सीकरण अपचयन प्रक्रिया है जो कि बाह्य स्त्रोत से विद्युत धारा प्रवाहित करने पर होता है।
- विद्युत अपघटन के दौरान वोल्टमीटर में धनायन कैथोड पर तथा ऋणायन एनोड पर एकत्रित होते है।

$$xy \rightleftharpoons x^+ + y^-$$

एनोड पर $y^- \rightarrow y + e^-$ ऑक्सीकरण

कैथोड पर $x^+ + e^- \rightarrow x$ (अपचयन)

- वोल्टमीटर में वह इलैक्ट्रॉड जिस पर ऑक्सीकरण होता है। एनोड (धन इलैक्ट्रॉड) कहलाता है। जिस इलैक्ट्रॉड पर अपचयन होता है। कैथोड (ऋण इलैक्ट्रॉड) कहलाता है।
- विद्युत अपघटन में वोल्टमीटर के बाहर इलैक्ट्रॉन एनोड से कैथोड की ओर गति करते है। जबकि विद्युत धारा कैथोड से एनोड की ओर गति करती है।

<u>विद्युत अपघटन से प्राप्त उत्पाद ज्ञात करना</u> (Criteria of Product foration in electrolysis):–

पिघले हुए सोडियम क्लोराइड का विद्युत अपघटन :–

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

एनोड पर (+ve) $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$ (ऑक्सीकरण)

कैथोड पर (-ve) $Na^+ + e^- \rightarrow Na$ (अपचयन)

कैथोड पर (-ve) :- एक से अधिक अपचयन अभिक्रियाएँ सम्भव हो तो वह अभिक्रिया प्रायिकता से होगी। जिसके लिऐ <u>उच्च अपचयन विभव</u> होगा।

उदा. :– सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन का विद्युत अपघटन करने पर कैथोड पर निम्न अभिक्रिया संभव है।

$Na^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Na(s)$ $\quad E^0_{red} = -2.71V$

$H_2O_{(l)} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_{2(g)} + OH^-_{(aq)}$ $\quad E^0_{red} = -.83V$

NaCl के जलीय विलयन के विद्युत अपघटन के दौरान जल का अपचयन प्राथमिकता से होता है। क्योंकि जल का E^0_{red} उच्च होता है। अतः विद्युत अपघटन के दौरान कैथोड पर $Na_{(s)}$ के स्थान पर H_2 gas प्राप्त होती है।

उदा. :– कॉपर इलैक्ट्रॉड के जलीय विलयन के विद्युत अपघटन के दौरान कैथोड पर निम्न अभिक्रियाऐं सम्भव है।

SHIVALIK, BEHROR

$Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ $\quad E^0_{red} = 0.34V$

$H_2O_{(l)} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_{2(g)} + OH^-(aq)$ $\quad E^0_{red} = -.83V$

कॉपर क्लोराइड के जलीय विलयन के विद्युत अपघटन के दौरान Cu^{+2} आयन का अपचयन, जल के अपचयन की तुलना में प्राथमिकता में होता है।

एनोड पर (+ve) :- एक से अधिक ऑक्सीकरण अभिक्रियाऐं सम्भव हो तो वह अभिक्रिया प्राथमिकता से होगी। जिसके लिए ऑक्सीकरण विभव का मान उच्च हो।

उदा. :– कॉपर सल्फेट के जलीय विलयन के विद्युत अपघटन के दौरान एनोड पर निम्न अभिक्रिया सम्भव है।

$2So_4^{-2} \rightarrow S_20_8^{-2} + 2e^-$ $\quad E^0_{oxidation} = -2.01V$

$H_2O_{(l)} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+_{(aq)} + 2e^-$ $\quad E^0_{oxidation} = -1.23V$

कॉपर सल्फेट के जलीय विलयन के विद्युत अपघटन के दौरान एनोड पर जल का ऑक्सीकरण प्राथमिकता से होता है। क्योंकि जल का $E^0_{oxidation}$ उच्च होता है। अतः एनोड पर विद्युत अपघटन का उप्ताद $S_2O_8^{-2}$ आयन के स्थान पर O_2 gas होती है।

निष्कर्ष :– यदि विद्युत अपघटन में अक्रिय इलैक्ट्रॉड जैसे Pt, ग्रेफाईट आदि प्रयुक्त किया जाये तो सामान्यतः लवण के जलीय विलयन के विद्युत अपघटन से प्राप्त उत्पाद का निर्णय निम्न प्रकार कर सकते हैं।

1. कैथोड पर :– सामान्यतः S और P – Block तत्वों जैसे Li^+, Na^+, K^+, Ca^{+2}, Al^{+3} etc. का अपचयन विभव जल से कम होता है। अतः जल से H_2 gas प्राप्त होती है।

2. कैथोड पर :– सामान्यत d – Block धातु जैसे Cu^{+2}, Ag^+, Cr^{+3}, Pt^{+2} etc का अपचयन विभव जल में अधिक होता है। अतः धातु आयन से धातु प्राप्त होती है।

3. एनोड पर :– सामान्यतः ऋणायन जैसे Br, Cl^-, I^- etc का ऑक्सीकरण विभव जल में अधिक होता है। अतः Br_2, Cl_2, I_2 प्राप्त होती है।

4. एनोड पर :– सामान्यतः ऋणायन जैसे So_4^{-2}, No_3^-, Po_4^{-3}, Co_3^{-2}, F^-, OH^- इत्यादि के ऑक्सीकरण विभव का मान जल से कम होता है अतः जल से O_2 gas प्राप्त होती है।

S.No.	Some Examples	Product on Anode	Product on Cathode
1	Aq – NaCl	Cl_2	H_2
2	Aq – NaOH	O_2	H_2
3	Aq – $CuSO_4$	O_2	Cu
4	Aq – $CuCl_2$	Cl_2	Cu

SHIVALIK, BEHROR

5	Aq – HCl	Cl_2	H_2
6	Aq – H_2SO_4	O_2	H_2
7	Aq – $AgNo_3$	O_2	Ag
8	Aq – Na_2SO_4	O_2	H_2
9	Aq – $CaCl_2$	Cl_2	H_2
10	Aq – $Al_2(SO_4)_3$	O_2	H_2
11	Aq – NaOH	O_2	H_2

विद्युत अपघटन का मात्रात्मक पक्ष (फैराडे का नियम)

(Quantitative aspects of Electrolgis) (Faraday's Law)

- फैराडे का नियम प्रवाहित विद्युत की मात्रा और इलैक्ट्रॉड पर मुक्त हुए पदार्थ की मात्रा के मध्य सम्बन्ध बताता है।
- यह नियम सभी ताप पर लागू होता है।
- यह प्रयुक्त इलैक्ट्रॉड के प्रकार पर निर्भर नहीं करता है।

(A) **फैराडे का प्रथम नियम :– विद्युत अपघटन के दौरान किसी भी इलैक्ट्रॉड पर मुक्त होने वाले पदार्थ का द्रव्यमान (w), विद्युत धारा की मात्रा (Q) के समानुपाती होता है।**

$W \propto Q \quad \therefore Q = It$

$W \propto It \quad W = ZIt$

$$Z = \frac{E}{96500}$$

$$\boxed{W = \frac{EIt}{96500}}$$

W = निक्षेपित पदार्थ का द्रव्यमान Q = विद्युत धारा की मात्रा

I = विद्युत धारा (Amp.) t = समय (Sec.)

Z = विद्युत रासायनिक तुल्यांक E = निक्षेपित पदार्थ का तुल्यांकी भार

मुख्य बिन्दु :–

एक e^- पर आवेश = $1.6021 \times 10^{-19}C$

एक मोल e^- पर आवेश = $NA \times 1.6021 \times 10^{-19}C$

$= 6.023 \times 10^{23} mol^{-1} \times 1.6021 \times 10^{-19}C$

$= 96487\ C\ Mol^{-1}$

SHIVALIK, BEHROR

1 मोल पर आवेश = 96487 या 96500 C mol^{-1}

विद्युत की इस मात्रा को फैराडे कहते है।

प्रतीक = F **1 F = 96500 C mol^{-1}**

प्रश्न :– निम्नलिखित के अपचयन के लिए कितने आवेश की आवश्यकता होगी ?

1. 1 मोल Al^{+3} को Al में।

2. 1 मोल Cu^{+2} को Cu में।

3. 1 मोल Mno_4^- को mn^{+2} में।

उत्तर :– (i) इलैक्ट्रॉड अभिक्रिया

1 मोल $Al^{+3} + 3e^- \rightarrow Al$

Al^{+3} के 1 मोल अपचयन के लिए आवश्यक आवेश = 3F = 3 x 96500 = 289500C

(ii) इलैक्ट्रॉड अभिक्रिया

1 मोल $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$

Cu^{+2} के 1 मोल अपचयन के लिए आवश्यक आवेश = 2F = 2 x 96500 = 193000C

(iii) इलैक्ट्रॉड अभिक्रिया

1 मोल $Mno_4^- \rightarrow Mn^{+2}$

$Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$

∴ Mno_4^- में Mn की ऑक्सीकरण अवस्था

$= x + 4(-2) = -1$

$x = +7$

Mno_4^- के 1 मोल अपचयन के लिए आवश्यक आवेश = 5F = 5 x 96500 = 482500C

प्रश्न :– निम्नलिखित को ऑक्सीकृत करने के लिए कितने कूॅलाम विद्युत आवश्यक है ?

1. 2 मोल H_2O को O_2 में।

2. 1 मोल FeO को Fe_2O_3 में।

उत्तर :– (i) 1 मोल जल की इलैक्ट्रॉड अभिक्रिया

$H_2O \rightarrow ½O_2 + H_2$

$O_{-2} \rightarrow ½ O_2 + 2e^-$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

SHIVALIK , BEHROR

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

1 मोल H_2O के ऑक्सीकरण के लिए आवश्यक आवेश = 2F

2 मोल H_2O के ऑक्सीकरण के लिए आवश्यक आवेश = 4F

= 4 x 96500 = 386000 C

(ii) इलैक्ट्रॉड अभिक्रिया

$FeO \rightarrow Fe_2O_3$

$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^{-}$

1 मोल Fe^{+2} के ऑक्सीकरण के लिए आवश्यक आवेश = 1F = 96500 C

प्रश्न :– यदि $CuSO_4$ विलयन से 1.3A धारा 380 Sec के लिए प्रवाहित की जाए तो Cu की निक्षेपित मात्रा क्या होगी ?

उत्तर :– I = 1.3Amp t = 380 Sec W = ? $E = \frac{63.5}{2}$

$W = \frac{EIt}{96500} = \frac{63.5 \times 1.3 \times 380}{2 \times 96500}$

$= \frac{63.5 \times 1.3 \times 19}{9650} = 0.162$ gm.

प्रश्न :– एक विद्युत अपघट्य $AlCl_3$ से एक ग्राम ऐल्यूमिनियम निक्षेपित करने के लिए 1.5A धारा कितने समय के लिए प्रवाहित की जाए ?

उत्तर :– W = 1gm I = 1.5A t = ? $E = \frac{27}{3} = 9$

$W = \frac{EIt}{96500}$ $t = \frac{W \times 96500}{E \times I}$ $= \frac{1 \times 96500}{9 \times 1.5} = 7148.15$ Sec.

प्रश्न :– $CuSO_4$ के विलयन को 1.5A धारा से 10 मिनट तक वैद्युत अपघटित किया गया। कैथोड पर निक्षेपित कॉपर का द्रव्यमान क्या होगा ?

उत्तर :– t = 10min. = 10x60 = 600Sec.

I = 1.5 Amp. Mass of copper deposite ?

Q = I x t = 600 x 1.5 = 900C

कैथोड पर होने वाली अभिक्रिया :–

1mol $Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ ($\therefore$ n = 2)

1 mol के लिए विद्युत धारा की मात्रा की आवश्यकता होगी = 2F

SHIVALIK BEHROR

2F (2 x 96500) कुलाम्ब विद्युत प्रपादित करने पर निक्षेपित कॉपर की मात्रा

= 1mol = 63.5g

1 कुलाम्ब विद्युत प्रवाहित करने पर निक्षेपित कॉपर की मात्रा = $\frac{63.5}{2 \times 96500}$ gm

900 कुलाम्ब विद्युत प्रवाहित करने पर निक्षेपित कॉपर की मात्रा = $\frac{63.5}{2 \times 96500} \times 900$

= 0.296gm

(B) विद्युत अपघटन के लिऐ फैराडे का द्वितीय नियम (Faraday's second law of electrolysis) :– श्रेणीक्रम में जुडे विभिन्न विद्युत अपघट्यों में समान मात्रा की विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो इनके इलैक्ट्रॉडों पर जमा पदार्थ की मात्रा (w) उसके तुल्यांकी भार या रासायनिक तुल्यांक (E) के समानुपाती होती है।

$W \alpha E$

$W = QE$ Q = Constant

$\frac{W_1}{E_1} = \frac{W_2}{E_2}$ दो विद्युत अपघट्य के लिए

प्रश्न :– समान धारा प्रवाहित करने पर Mg ओर Al के निक्षेपित भार का अनुपात क्या होगा ?

उत्तर :– Mg का तुल्यांकी भार = $\frac{\text{परमाणु भार}}{\text{संयोजकता}} = \frac{24}{2} = 12$

Al का तुल्यांकी भार = $\frac{27}{3} = 9$

फैराडे के द्वितीय नियम से

$\frac{W_1}{E_1} = \frac{W_2}{E_2}$

(Mg) (Al), $\frac{W_1}{W_2} = \frac{E_1}{E_2}$

$\frac{W_1}{W_2} = \frac{12}{9} = \frac{4}{3}$

$W_1 : W_2 = 4 : 3$

प्रश्न :– जब $AgNO_3$ और $CuSO_4$ विद्युत अपघट्य के विलयन श्रेणीक्रम में जुडे हो तो समान मात्रा में विद्युत धारा प्रवाहित करने पर Ag के 0.725 ग्राम निक्षेपित होते है तो निक्षेपित Cu की मात्रा होगी।

उत्तर :– Q = Const.

निक्षेपित Ag की मात्रा = .725gm

SHIVALIK , BEHROR

निक्षेपित Cu की मात्रा = ?

Ag का तुल्यांकी भार = $\frac{\text{परमाणु भार}}{\text{संयोजकता}}$ $= \frac{108}{1} = 108$

Cu का तुल्यांकी भार = $\frac{63.5}{2} = 31.75$

फैराडे के द्वितीय नियम से

$\frac{W_1}{E_1} = \frac{W_2}{E_2}$

(Ag) (Cu),

$\frac{.715}{108} = \frac{W_2}{31.75}$

$W_2 = \frac{.725 \times 31.75}{108} = \frac{23.0187}{108} = .213$ gm

प्रश्न :– निम्नलिखित अभिक्रिया में $Cr_2O_7^{-2}$ आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलाम में विद्युत की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी ?

$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$

उत्तर :– 1 मोल $Cr_2O_7^{-2}$ के लिए आवश्यक मात्रा = 6F

= 6 x 76500 = 57900C

प्रश्न :– यदि एक धात्विक तार में 0.5 Amp की धारा 2 घंटों के लिए प्रवाहित होती है तो तार में से कितने इलैक्ट्रॉन प्रवाहित होंगे ?

$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$

उत्तर :– I = .5 Amp t = 2 hour = 2 x 60min = 2 x 60 x 60 sec

Q = It = .5 x 2 x 60 x 60 = 3600 कुलॉम

1 मोल e^- पर आवेश = 1F

1F(96500 कूलॉम) में उपस्थित e^- = 1 x NA

1 कूलाम में उपस्थित $e^- = \frac{NA}{96500}$

3600 कूलाम में उपस्थित $e^- = \frac{NA}{96500} \times 3600$

$= \frac{6.023 \times 10^3 \times 3600}{96500}$ $= 2.246 \times 10^{22}$ electrons

SHIVALIK, BEHROR

बैटरियाँ :– निम्न शर्ते पूरी करने पर गैल्वेनिक सैल को औद्योगिक सैल के रूप में काम में ले सकते है। जो हल्की तथा सुसंबद्ध हो एवं प्रयोग में लाते समय इसकी वोल्टता में अधिक परिवर्तन नहीं होना चाहिए।

बैटरियाँ मुख्यतः दो प्रकार की होती है :–

1. प्राथमिक बैटरियाँ :– इन्हें एक बार काम में लेने के पश्चात पुनः काम में नहीं लिया जा सकता है। अर्थात इनमें अनुत्क्रमणीय अभिक्रिया होती है। उदा. शुष्क सैल, मर्करी सैल

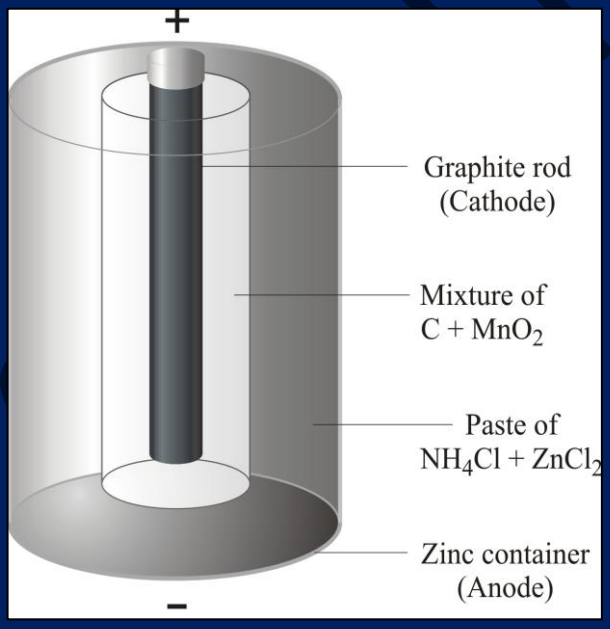
(a) शुष्क सैल (लैक्लांशी सैल) :– इस सैल में जिंक का एक पात्र होता है जो एनोड का कार्य करता है तथा कार्बन (ग्रेफाइट) की छड़ जो चारों ओर से चूर्णित मैंग्नीज डाई ऑक्साईड तथा कार्बन से घिरी रहती है। कैथोड का कार्य करती है।

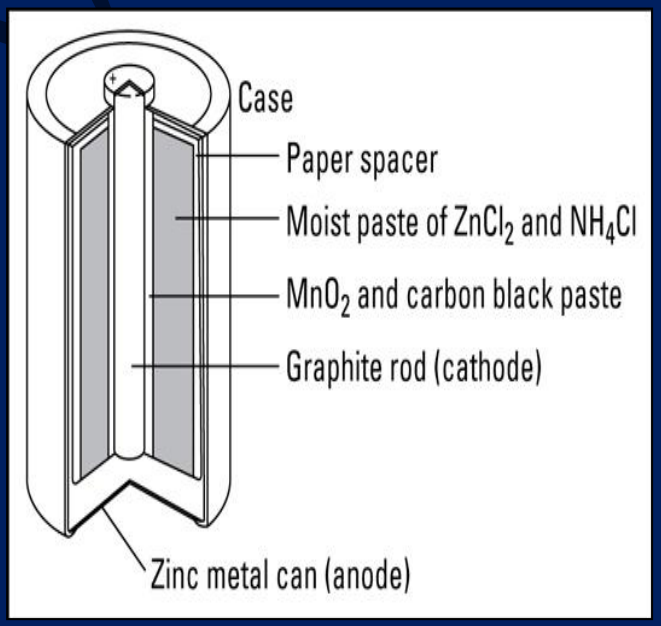
इलैक्ट्रॉडों के बीच का स्थान अमोनियम क्लोराइड (NH_4Cl) एवं जिंक क्लोराइड ($ZnCl_2$) के नम पेस्ट से भरा रहता है।

एनोड $Zn(s) \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

कैथोड $MnO_2 + NH_4^+ + e^- \rightarrow MnO(OH) + NH_3$

कैथोड की अभिक्रिया में मैग्नीज +4 से +3 ऑक्सीकरण अवस्था में अपचयित हो जाता है। अभिक्रिया में उत्पन्न अमोनिया, Zn^{+2} के साथ संकुल $(Zn(NH_3)_4)^{+2}$ बनाती है। सैल का विभव लगभग 1.5V होता है।





(b) मर्क्यूरी सैल :– श्रवण यंत्र, घडियों में

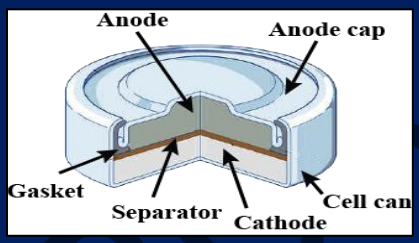
एनोड = जिंक – मर्क्यूरी अमलगम

कैथोड = HgO + कार्बन का पेस्ट

वैद्युतअपघट्य = KOH एवं Zno

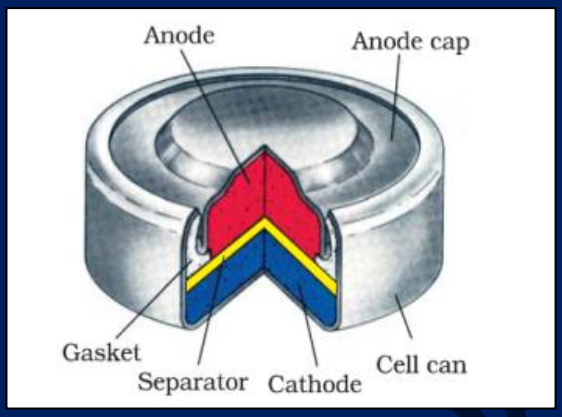
एनोड $Zn(Hg) + 2OH^- \rightarrow ZnO_{(s)} + H_2O + 2e^-$

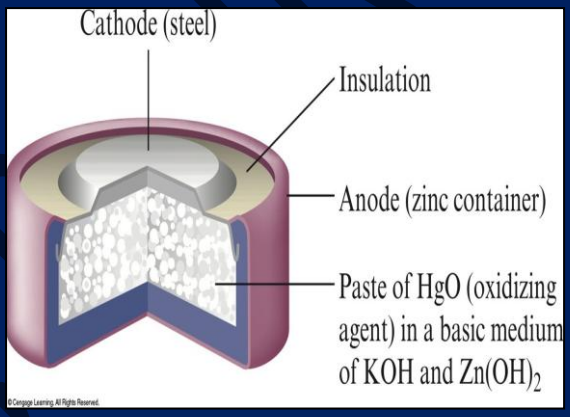
कैथोड $HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg_{(l)} + 2OH^-$



सम्पूर्ण सैल अभिक्रिया $Zn(Hg) + Hgo_{(s)} \rightarrow ZnO_{(s)} + Hg_{(l)}$

सैल विभव लगभग 1.35v जो सम्पूर्ण कार्य अवधि में स्थित रहता है।





(B) द्वितीयक सैल :– उत्क्रमणीय होते है।

उदा. :– सीसा संचायक सैल

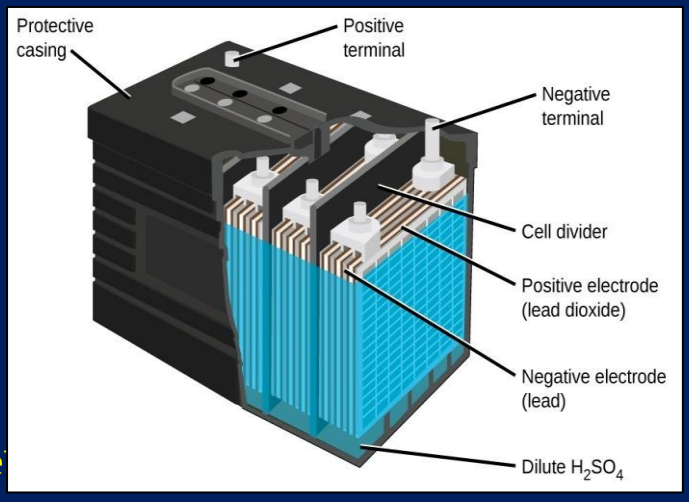
उपयोग = वाहनों एवं इन्वर्टरों में

एनोड = लेड

कैथोड = Pbo_2 में भरे Pb का ग्रिड

वैद्युत अपघट्य = 38% H_2SO_4

निरावेश अभिक्रिया



ऐनोड = $Pb_{(s)} + SO_4^{-2}{}_{(Aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^-$

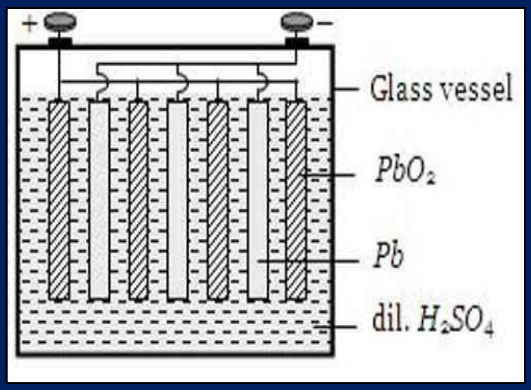
कैथोड = $PbO_{2(s)} + SO_4^{-2}{}_{(Aq)} + 4H^+{}_{(Aq)} + 2e^- \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$

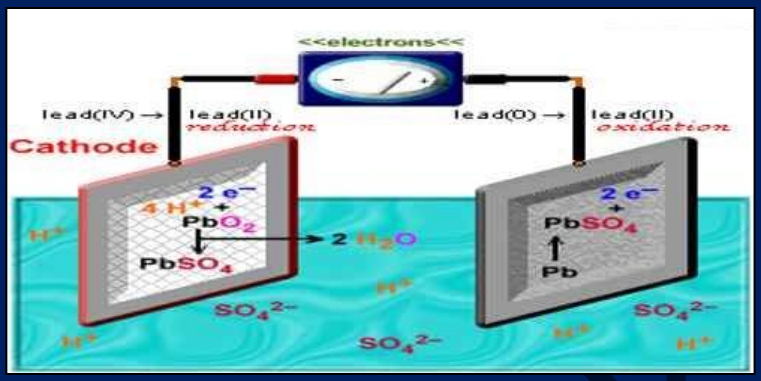
सम्पूर्ण सैल अभिक्रिया = $Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H_2SO_{4(Aq)} \rightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O(l)$

आवेशन (Charging) में अभिक्रिया विपरीत हो जाती है।

$2PbSO_{4(s)} + 2H_2O(l) \rightarrow Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H_2SO_{4(Aq)}$

SHIVALIK ACADEMY

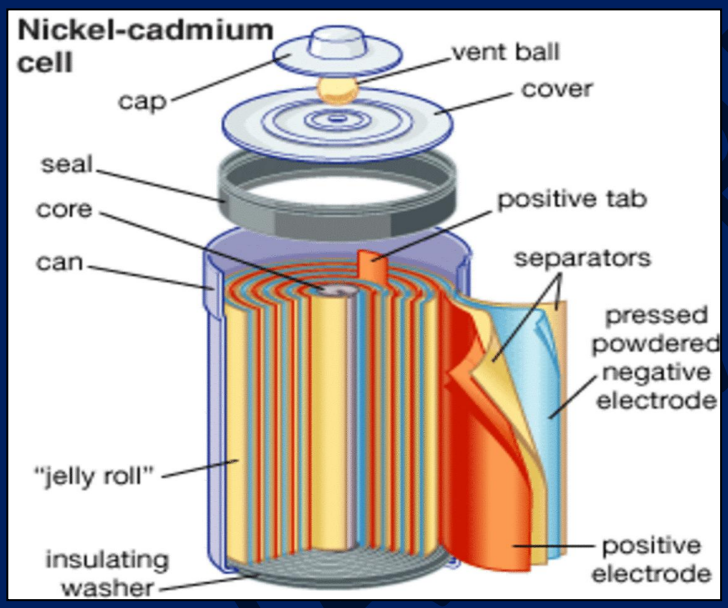




उदा. :– निकल कैडमियम सैल :–

डिस्चार्ज अभिक्रिया

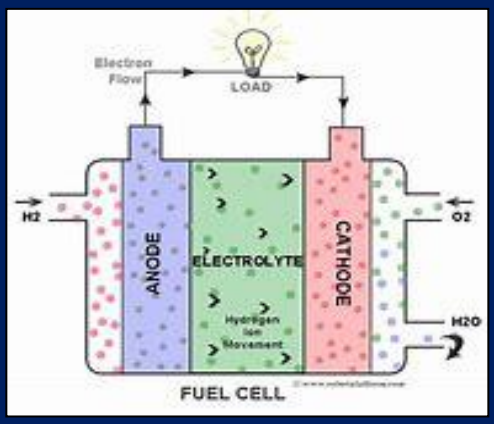
$Cd_{(s)} + 2Ni(OH)_{3(s)} \rightarrow Cdo_{(s)} + 2Ni(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)}$



ईंधन सैल :–

वे गैल्वनिक सेल जो <u>हाइड्रोजन , मेथेन एवं मेथेनॉल</u> ईंधनों की दहन ऊर्जा को सीधे ही विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है।

ईंधन सेल कहते है।



H_2, O_2 cell :- उपयोग = अपोलो अंतरिक्ष प्रोग्राम में।

एनोड – H_2

कैथोड – O_2

SHIVALIK BEHROR

Electrolyte = Ag NaOH

Cathode = $O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4O^-H_{(Aq)}$

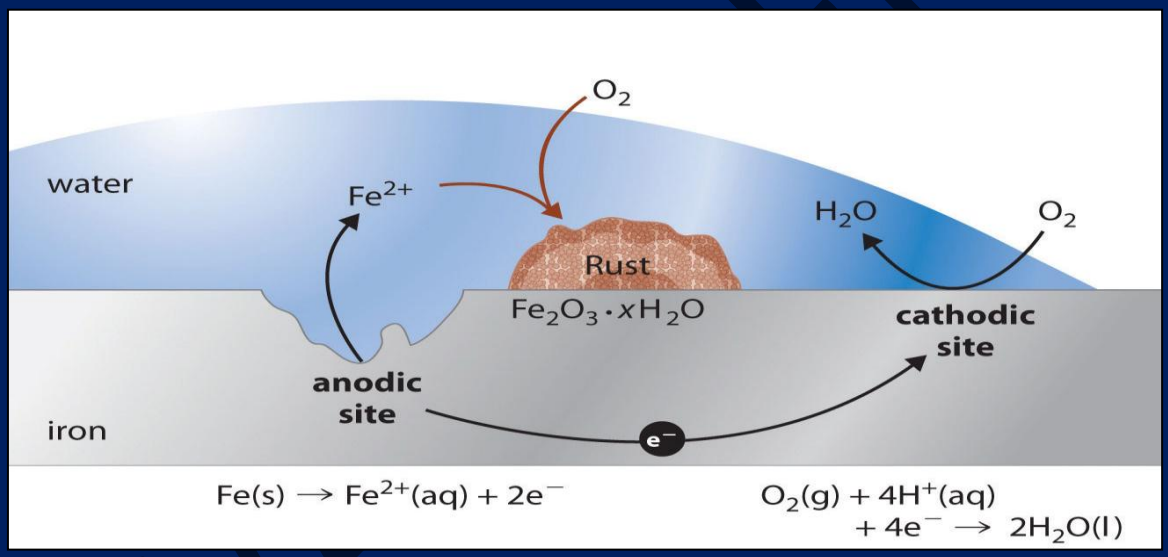
Anode = $2H_2(g) + 4O^-H_{(Aq)} \rightarrow 4H_2O_{(l)} + 4e^-$

Overall Cell Reaction = $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

Fuel cells are pollution free.

संक्षारण (Corrasion) :– **किसी धातु की सतह पर वायुमण्डलीय गैसो की क्रिया के कारण उस धात्विक सतह पर ऑक्साईड, सल्फाइडों या कार्बोनेटों का निर्माण हो जाता है और धातु के धीरे – धीरे निरन्तर क्षय होने की यह प्रक्रिया संक्षारण कहलाती है।**

लोहे की संक्षारण क्रिया को जंग लगना कहते हैं। जल योजित फेरिक ऑक्साईड $Fe_2O_3 . xH_2O$ होता है।



जंग लगने की क्रियाविधि :–

एनोड अभिक्रिया :– $2Fe_{(s)} \rightarrow 2Fe^{+2} + 4e^-$

कैथोड अभिक्रिया :– $O_{2(g)} + 4H^+_{(Aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(s)}$ $E^0_{\text{अपचयन}} = 1.23v$

सम्पूर्ण अभिक्रिया :– $2Fe_{(s)} + O_{2(g)} + 4H^+_{(Aq)} \rightarrow 2Fe^{+2}_{(Aq)} + 2H_2O_{(l)}$ $E^0_{cell} = 1.67v$

इसके बाद वायुमण्डलीय ऑक्सीजन द्वारा फेरस आयन और अधिक ऑक्सीकृत होकर फेरिक आयनों में बदल जाते है जो जलयोजित फेरिक ऑक्साईड ($Fe_2O_3. xH_2O$) बनाकर जंग के रूप में दिखाई देते हैं।

कारक जो संक्षारण को बढाते है :– धातु की क्रियाशीलता, अशुद्धि की उपस्थिति, वायु एवं नमी की उपस्थिति, धातुओं में तनाव, विद्युत अपघट्य की उपस्थिति।

संक्षारण की रोकथाम (Prevention of corrosion) :-

1. रोधी सुरक्षा (Barrier Protection) :- रंग रोगन, तेल की पतली परत, ग्रीस, Cu, Sn etc. का उपयोग करके संक्षारण की रोकथाम कर सकते है। यदि इनकी परत टूट जाये तो लोहे पर जंग लग जायेगी।

2. बलिदानी सुरक्षा (Sacrificial Protection) :- लोहे की सतह को लोहे से अधिक क्रियाशील धातु की परत द्वारा ढक दिया जाता है अधिक क्रियाशील धातु लोहे को इलै. त्यागने से रोकती है।

गेल्वेनीकरण (Galcanisation) – लोहे को जिंक धातु द्वारा ढकना कहलाता है।

3. विद्युतीय सुरक्षा अथवा कैथोडिक सुरक्षा :– अधिक विद्युत धनी धातुओं जैसे Zn, Mg अथवा Al को नमीयुक्त मृदा, नहरों में दबी लोहे की पाईपों, संग्राहक टैंकों etc में संयोजित कर सकते है। जिससे लोहा कैथोड की भांति कार्य करेगा और जंग नहीं लगेगी।

4. जंगरोधी विलयनों का उपयोग करके (Using Anti Rust Solutions) :- ये क्षारीय फॉस्फेट एवं क्षारीय क्रोमेट विलयन होते है। विलयनों की क्षारीय प्रकृति H^+ आयनों की उपलब्धता को रोक देती है। लोहे की सतह पर एक संरक्षी अविलेयशील आयरन फॉस्फेट की पतली परत का निर्माण हो जाता है। हम विलयनों का उपयोग कारों के रेडियेटरों पर जंग लगने में रोकने में किया जाता है।