

## Electro Chemistry-I

\* विद्युत का अभिगमन (electrical transport) :-> विद्युत का कार्य

रसायन से इसके बारे में पर जाना विद्युत का अभिगमन कहलाता है। तथा इसके बहाव की विद्युत धारा कहते हैं। विद्युत धारा को किसी पदार्थ में से गुजारने पर उसमें चालकता उत्पन्न होती है जिसे विद्युत चालकता कहते हैं।

विद्युत चालकता की प्रकार की दीर्घी है -

① धातुओं में चालकता :-> धातुओं में विद्युत की चालकता मुक्त e- के कारण होती है। अतः इसे इलेक्ट्रॉनिक चालकता भी कहते हैं। विद्युत धातुओं का प्रमुख गुण होने के कारण इसे धातिक चालकता भी कहते हैं।

② आयनिक चालकता :->

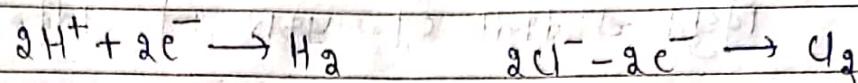
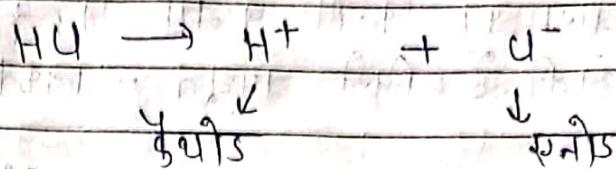
आयनिक चालकता आयनों द्वारा संपन्न होती है। तथा किसी आयनिक यौगिक की विलयन अवस्था में प्राप्त करने पर वह अपने आयनों में विभक्त हो जाता है। इस पर विद्युत विभव लगाने पर तथा बैटरी से जोड़ने पर धनायन कैप्थीड की ओर व त्रहणायन स्नीड की ओर गति करते हैं।

किसी विद्युत धारा के प्रभाव से आयनिक यौगिकों का अपघटन विद्युत अपघटन कहलाता है। जिसके कारण 30% के चालकता विद्युत अपघटनी चालकता कहलाती है।

विद्युत अपघटन क्रियाविधि में धातु के तार या पत्तियाँ जो विद्युत धारा की विलयन में लाती व बाहर ले जाती है उन्हें कहते हैं : रूनीड व कैप्थीड कहते हैं। रूनीड बैल के अन्तर्मधु पॉल से व कैप्थीड सैल के त्रहणात्मक पॉल से जुड़े होते हैं।

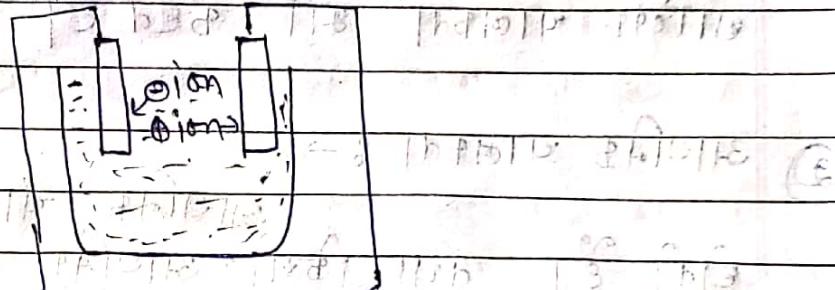
विद्युत अपघटन क्रियाविधि में धातुरूप करनीड पर धुल जाती है।

सामान्यतः अणुओं के अपघटन में धनायन कैथोड व तदायन रनीड की ओर गमन करते हैं।



विद्युत अपघटन का हुण आयनिक पदार्थी अम्ल/क्षाक्षव लवणी में पाया जाता है। अतः इन यौगिक की विद्युत अपघटन करते हैं।

anode    Cathode



विद्युत अपघटन की विद्युत अपघटन में कैराइ के नियमों का पालन धीता है।

कैराइ का प्रथम नियम :-

क्रिसी विद्युत अपघटन की क्रियाविधि में क्रिसी इलेक्ट्रोड पर करक्तित हुई गा मुक्त हुई पदार्थी की मात्रा उस विलयन में पुराहित हो जाई विद्युत की मात्रा के समानुभाती होती है।

Wdg

$$W = Z \vartheta$$

यदि  $Q = 1C$  हो तो  $[W = Z]$

यहाँ  $Z =$  विद्युत रासायनिक तुल्यांक हीता है जो विद्युत की मात्रा  $1C$  हीने पर प्राप्त हीता है अतः उसी पदार्थ के विलयन में  $1C$  विद्युत धारा के प्रवाह से मुक्त हुई पदार्थ की मात्रा उस पदार्थ का विद्युत रासायनिक तुल्यांक छलाती है। उसी किस गर समय में उसी विलयन में से प्रवाहित विद्युत धारा  $Q$  निम्न हीता है -

$$Q = Zt$$

यहाँ  $t = amp.$  से विद्युत धारा

अतः उसी विलयन में  $1amp.$  विद्युत धारा  $1A/sec$  में प्रवाहित होती है विद्युत का प्रवाहित होता है। इस ओषधि पर उसी पदार्थ के विलयन में से  $1amp.$  विद्युत धारा  $1sec$  तक प्रवाहित होती है। मुक्त हुई पदार्थ की मात्रा उस पदार्थ का विद्युत रासायनिक तुल्यांक छलाती है।

$$W = ZIt$$

$$\begin{aligned} Z &= W \\ &\vdots \\ V & It \end{aligned}$$

फैराडे का द्वितीय नियम :-

इस नियम के अनुसार विद्युत की समान मात्रा की भिन्न-2 वेद्युत अपघटयों में बी प्रवाहित होने पर इनके पर एक त्रितीय पदार्थ की मात्रा उनके तुल्यांकी भारों के समानुपाती होती है।

$w \propto E$

$[w_1 = w_2]$

$w = \text{constant}$

$E$

या

$$\frac{w_1}{E_1} = \frac{w_2}{E_2}$$

$$\frac{w_1}{E_1} = \frac{E_2}{E_1}$$

$$\frac{Z_1 I t}{Z_2 I t} = \frac{E_1}{E_2} \Rightarrow \frac{Z_1}{Z_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

विद्युत तुल्यांक  $\leftarrow [Z_2 E] \rightarrow$  तुल्यांकी भार

Note :- विद्युत की बदल मात्रा जो किसी परामर्श के तुल्यांक भार के लिए दी जानी या निष्क्रियता करने के लिए प्रयुक्त होती है। ऐसे कई उदाहरणीय उदाहरणों में 96500C दी गई है।

चालक :- यह विद्युत धारा जो किसी चालक में प्रवाहित होने का लियम होता है। अमेरिकन लियम  $V = IR$

$$I = \frac{V}{R}$$

$I =$  विद्युत धारा

$V =$  विभवांतर

$R =$  प्रतिरोध

अतः दी हुई विलेटा के लिए चालक में प्रवाहित होने वाली विद्युत धारा  $V$  के साथे प्रतिरोध पर नियमित प्रकरण होती है।

Electro Chemistry में प्रतिरोध की अपेक्षा चालकत्व बहुध अधिक प्रयुक्ति करते हैं तथा चालकत्व प्रतिरोध का व्युक्तम होता है।

चालकत्व

$$C = \frac{1}{R}$$

प्रतिरोध की इकाई ohm दीने के लिए चालकत्व की इकाई ohm<sup>-1</sup> होती है।

विशिष्ट चालकता →

इसी विद्युत अपघट्य में विद्युत धारा अपघट्य करने पर चालक का प्रतिरोध R उसकी लंबाई l के समानुपाती तथा उसके अनुपर्याकार के क्षेत्रफल के व्युक्तमानुपाती होता है अर्थात्

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

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

विशिष्ट प्रतिरोध

$$\text{परि } l = 1\text{ cm } \text{ एवं } A = 1\text{ cm}^2 \text{ हो तो } R = \rho$$

इसलिए विशिष्ट चालकता  $K$  (कॅप्पा) = .1

इसी विद्युत अपघट्य के विलयन का विशिष्ट प्रतिरोध  $\rho$  मात्रकमें उस विलयन का प्रतिरोध होता है जो 1 की cm अनुपर्याकार के क्षेत्रफलीयी लिनेके बीच की दूरी 1cm होती है के मध्य भरा होता है। अर्थात् 1 क्षेत्र सेमी<sup>2</sup> के विलयन का प्रतिरोध उसका विशिष्ट प्रतिरोध कहलाता है तथा विशिष्ट प्रतिरोध का व्युक्तम विशिष्ट चालकता कहलाती है।

$$\therefore R \propto \frac{1}{A}$$

$$R = \frac{S}{A}$$

$$R = \frac{1}{S} A$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{RA}$$

$$K = \frac{1}{RA}$$

$$K = \frac{C}{A}$$

यदि  $R = 1\text{ cm}$  तथा  $A = 1\text{ cm}^2$  तो

विशिष्ट चालकता  $\leftarrow K = C \rightarrow$  चालकता

अतः किसी विद्युत अपघट्य के धन 1 $\mu$  विलयन के चालकता की विशिष्ट चालकता या विशिष्ट चालकता कहते हैं।

$$\text{मात्रक } K = \frac{\text{सेमी}}{\text{सेमी}^2} \times \text{ओम}^{-1}$$

$$K = \text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$$

तुल्यों की चालकता (2) :-

मैं विद्युत अपघट्य की संक्षिप्त पर निर्भर करती है। विद्युत अपघट्य की निर्विद्युत मात्रा की जल के समान आयतन में विलय करती है। यह निर्विद्युत मात्रा तुल्यों की व्यापुया अणुमार में वी ही सही है। जिनके आधार पर तुल्यों की चालकता का निश्चित होता है।

किसी विद्युत अपघटय के  $1\text{g}$  तुल्योंक भार की  $1\text{g}$  विलयन में विलेय करके  $1\text{cm}^3$  छीं पर एवं दी इलेक्ट्रॉडों के मध्य रखने पर सभी आयनी छारा उत्पन्न चालकता तुल्योंकी चालकता फैलती है।

\* तुल्योंकी चालकता व विशिष्ट चालकता में सम्बन्ध :-

यदि  $1\text{cm}^3$  करने पर एवं दी इलेक्ट्रॉडों के मध्य विलयन में  $1\text{g}$  तुल्योंक विद्युत अपघटय छुला हीता है तो इस विलयन का चालकता तुल्योंकी चालकता के वरावर हीता है क्योंकि  $1\text{cm}^3$  इसी पर एवं दी इलेक्ट्रॉडों के मध्य विलयन का अनुपर्य काट  $1\text{cm}^3$  छींता है। अतः चालकता ( $t$ ) = विशिष्ट चालकता ( $K$ ) = तुल्योंकी चालकता ( $v$ )

$1\text{cm}^3$  करने पर एवं दी इलेक्ट्रॉडों के मध्य विलयन की  $25\text{cm}^3$  तनु चालकता ( $K$ ) छींते पर कुल चालकता  $25 \times K$  हीती है। इस स्थिति में दी इलेक्ट्रॉडों के मध्य  $25\text{cc}$  विलयन में  $1\text{g}$  तुल्योंक विद्युत अपघटय विलेय है। अतः इसकी चालकता तुल्योंकी चालकता के वरावर हीती है। अतः  $t = 25 \times v$

यदि विलयन की  $100\text{cc}$  तक तनु किया जाये तो विलयन में  $100\text{cm}^3$  उपर्युक्त तथा विलयन की तुल्योंकी चालकता की  $100$  गुना होगी अतः विलयन की तुल्योंकी चालकता  $t$  विशिष्ट चालकता व  $1\text{g}$  तुल्योंके विद्युत अपघटय के विलयन के आयतन के गुणनफल के वरावर होती है।

$$\text{अतः } t = K \times V = KV$$

मध्ये  $R =$  तुल्यांकी चालकता  $R_K =$  विद्युम् चालकता

$V =$  वृत्तम् तुल्यांक विद्युत अपघटय के विलयन का आयन

### \* सेल रियर्सँग :

चालकता का मापन सामान्यतः  $I/V$  A

का मान ए मानकर किया जाता है परंतु वार्स्टव में  
इनका मान ए नहीं होता है। अतः चालकता के  
प्रत्येक मापन के लिए उपर्युक्त चालकता की किसी मुण्डी के  
प्रत्येक करती है जिसे सेल रियर्सँग बदलते हैं। अतः  
यदि इलेक्ट्रॉड के बीच की दूरी व अनुष्ठय का  
क्षेत्र की हो  $1 \text{ cm}^2$  ए तो

$$R = \frac{V}{I}$$

$$(5) \text{ विलयन का } R = (4) \text{ विलयन का } R.$$

$$I = V/A$$

$$R = \frac{V}{I} = \frac{V}{V/A} = A$$

$$I = RA$$

$$R = \frac{V}{A} = \frac{V}{RA} = \frac{V}{I} = A$$

$$R = \frac{V}{A} = \frac{V}{I} = \frac{V}{RA} = \frac{V}{I} = A$$

$$R = \frac{V}{A} = \frac{V}{I} = \frac{V}{RA} = \frac{V}{I} = A$$

$$A = V/I, R = V/A$$

$$R = CXX$$

$$R = \text{सेल रियर्सँग}$$

अतः सेल रियर्सँग का विलयन की मुण्डी होता है जिसे विलयन  
के उद्दित चालकता से मुण्डा करने पर चालकता  
उपर दोती है।

सामान्यतः इलेक्ट्रोडों के क्षेत्र में उनके मध्य की इरी जात करना कठिन होता है अतः सैल रिशिरंक का मान indirect method के द्वारा जात किया जाता है।

→ इसके लिए  $K_C$  का क्षेत्र विलयन उपर्योग में लिते हैं जिसका विशिष्ट चालकता पृष्ठीय उपर्योगी द्वारा जात किया जाता है। तथा निम्न सूत्र द्वारा सैल रिशिरंक का मान जात किया जाता है -

$$\text{सैल रिशिरंक} = \frac{\text{विलयन का चालकता} \times (\text{विशिष्ट चालकता})}{\text{उक्ति चालकता}}$$

$$R = K \times \frac{l}{C} = K \times R$$

$$R = \text{चालकता} \times \text{प्रतिरोध}$$

Ex → किसी लवण के  $0.5n$  विलयन का प्रतिरोध  $\Omega$  प्लेटिनम के electrode में जो  $1.72 \text{ cm}$  इरी पर तथा  $4.5 \text{ cm}^2$  सीमी छोड़ दालकता का बात कीजिए दिया है :  $\rightarrow R = 25 \Omega$

Ans →

$$l = 1.72 \text{ cm}$$

$$A = 4.5 \text{ cm}^2$$

$$R = 25 \Omega$$

$$\text{विशिष्ट चालकता } K = \frac{l}{R} \quad ( \text{विशिष्ट चालकता} = \text{उक्ति चालकता} \times \text{सैल रिशिरंक} )$$

$$K = \frac{l}{R \cdot A}$$

$$K = \frac{1.72}{25 \cdot 4.5}$$

$$K = 0.015267 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

हम जानते हैं कि

$$t \text{ (तुल्यांकी चालकता)} = V \times K$$

यद्यपि  $N = \text{आयतन} (\text{विलयन का})$

यदि विलयन की सांख्यिकी नोमिनेट में  $\text{mgm}^{-1}$  तुल्यांक उत्पादित हो तो  $V = \frac{1000}{N}$

इसलिए

$$t = K \times 1000$$

$$t = \frac{0.015287 \times 1000}{0.5} = \frac{15287 \times 10^4}{5 \times 10^2}$$

$$t = 30.58 \text{ } \text{m}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ तुल्यांक }^{-1}$$

$$t = 30.58$$

$\Rightarrow 0.003328 \text{ } \text{m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  चालकता वाले विद्युत अपघटन के विलयन का चालकता सेल में आवश्यक पर

$25^\circ\text{C}$  पर उत्पादित  $314\pi$  पाया गया। सेल रिकार्ड का परिष्कार कीजिए यदि तुल्यांक होने के अनुकूल छाट का ही  $1.44 \text{ cm}^2$  हो तो इलेक्ट्रोडों के बीच गिरी की लात कीजिए दिया गया है -

Ans →

$$K = 0.003328 \text{ } \text{m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$R = 314\pi$$

$$A = 1.44 \text{ cm}^2$$

$$\text{सेल रिकार्ड } (21) = K \times R$$

$$21 = 0.003328 \times 314 \text{ cm}^{-1}$$

$$21 = 1.045 \text{ cm}^{-1}$$

सेल एंथ्रोप

$$H = \frac{1}{A}$$

$$J = H \cdot A$$

$$J = 1.045 \times 1.44$$

$$J = 1.5048 \text{ cm}$$

Q8 चालकता पर तनुता का प्रभाव

छिसी विलयन की विशिष्टता

तुल्योंकी चालकताएँ आयनों की संपर्क पर निश्चिर करती हैं अर्थात् विलयन की संक्षता पर निश्चिर करती है।

कि सी विलयन की चालकता उसमें उपस्थित आयनों की संक्षेप मानुपाती ही नहीं है। विलयन की तनु करने पर विद्युत अपघट्य के विधीजन की मात्रा अधिक ही जाती है जिससे विलयन में आयनों की संक्षेप अधिक ही जाती है इसके कारण अंतर्बाहिक बल व विस्तारित रूप ही जाती है।

विलयन की तनु करने पर इनकी चालकता कम ही जाती है क्योंकि चालकता  $1 \text{ cm}^3$  विलयन में उप आयनों की मात्रा पर निश्चिर करती है।

विलयन की तनु करने पर विधीजन की मात्रा अधिक ही नहीं है जिसके कारण आयनों की कुल संख्या में वृद्धि की अपेक्षा विलयन के आयतन में वृद्धि अधिक ही नहीं है अर्थात् उत्तरी आयनों की संख्या कम ही जाती है जिसके कारण इनकी चालकता भी कम ही जाती है।

→ विलयन की तनु करने पर उसकी तुल्योंकी या आण्विक चालकता में वृद्धि ही है क्योंकि तनु करने पर तुल्योंकी या  $18 \text{ m}$  अण्ड विद्युत अपघट्य रखने वाले विलयन का आयतन V अधिक होता है जिसके कारण तुल्योंकी चालकता का मान भी अधिक होता है।

प्र०

$$z = kxv$$

तुल्यों का चालकता का मान विलयन की तरुणता पर अधिकतम सीमा तक बढ़ने के बाहर स्थिर हो जाता है।

अतः चालकता का यह अधिकतम मान या अनन्त तरुणता पर चालकता का मान तुल्यों का आणि का चालकता कम्लाता है। इन्हें कम्भगः तः या तः तम तः से व्यक्त करते हैं।

$\Rightarrow$  आयनों का अभिगमन :

इसी विद्युत अपद्रव्य के विलयन में एक इलैक्ट्रोड लगाकर उसे विद्युत परिपथ से जोड़ने पर विलयन के धनायन क्षेत्र की ओर विवरणायन क्षेत्र की ओर डाता है। जिसमें विलयन में परिपथ पूर्ण हो जाता है तब विद्युत का उत्तराधीन होता है। आयनों के इस प्रकार विपरीत आवेशित इलैक्ट्रोड की ओर गमन की आयनों का अभिगमन होते हैं। सभी आयनों की चाल या गतिशीलता समान नहीं होती है।

- विलयनों की चालकता उच्चमि भूमि आयनों की गति पर निचरे करती है। इसी कारण अनन्त तरुणता पर  $H^+$  विलयनों में आयनों की समान धैर्य पर भी  $NH_4^+$  विलयन की चालकता  $NH_4^+$  की तुलना में आधिक धैर्य है। इनमें हर आमने क्षमान धैर्य पर भी  $H^+$  आयन की गति  $NH_4^+$  आयन की तुलना में अधिक धैर्य है। अतः कुछ वील्ड  $cm.$  के विशेष प्रकारता के प्रभाव से किसी आयन  $H^+$  का  $1cm$  में तय की गई इसी की आयनिक गतिशीलता होती है।

विशेष प्रकारता का मान  $1cm$  पर लगाई गयी

विभवातर की electrode के मध्य की दूरी से भाग उकर लात किया जाता है।

$$\text{विभव प्रवणता} = \frac{\text{इलैक्ट्रोडों के मध्य विभवातर}}{\text{इलैक्ट्रोडों के मध्य दूरी}}$$

$$\text{आयनों की गतिशीलता} = \frac{\text{आयनों की गति}}{\text{विभव प्रवणता}}$$

Unit

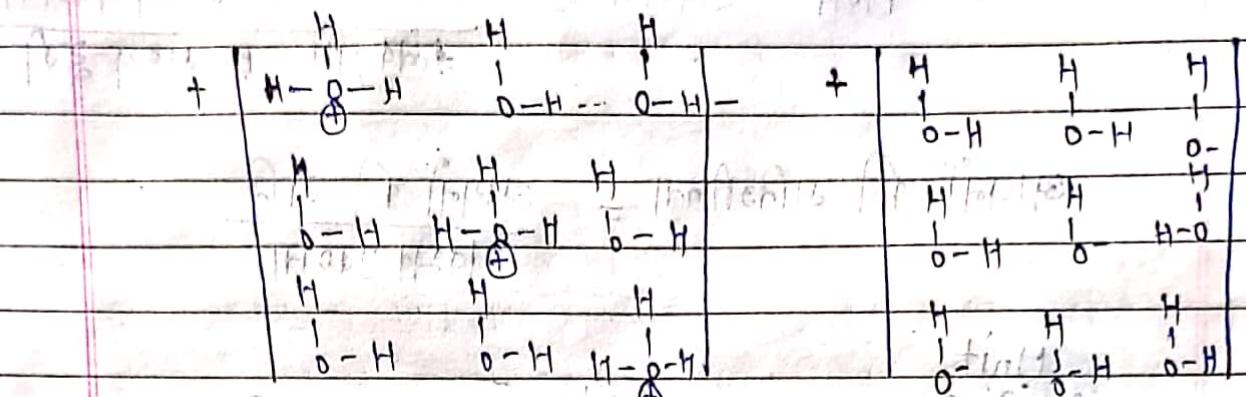
$$\text{आयनों की गतिशीलता} = \frac{\text{cm/sec.}}{\text{V/cm}} = \frac{\text{cm} \times \text{cm}}{\text{volt}} \\ = \text{cm}^2 \text{volt}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

Q.  $H^+$  व  $OH^-$  आयनों की चालकता अधिक हीती है, क्यों?

Ans →  $H^+$  व  $OH^-$  आयनों की चालकता अधिक हीती है क्यों? अन्य आयन तो विस्तीर्णि के विरोध में विद्युत धारा के प्रभाव से गति करती है परंतु  $H^+$  व  $OH^-$  आयन अलग के कहाँ अणु में इसके अणु की ओर jump. लगाती हुई गति करती है इसमें रनोड के पास anode की ओर जीविनिकृत अणु हीता है। परंतु  $OH^-$  proton की ओर जल अणु की दैर्घ्य दैत है तथा यह कम लगातर चलता रहता है। इस प्रकार की प्रक्रिया के बावजूद जल अणु के पास पड़ता है किया तेजी से हीने के कारण  $H^+$  व आयनों की चालकता अधिक हीती है।

इसी प्रकार  $OH^-$  आयन भी तेजी से गति करते हैं इसमें  $OH^-$  आयन पास वाले जल के अणु से कक्षीयन घटा कर उपासनी जल के अणु में परिवर्तित हीता है तथा जल का अणु  $OH^-$  आयन में उक्ल जाता है।

यह  $\text{OH}^-$  ने पड़ोपी जल के अंगूष्ठी १००५ला बढ़ा कर पुनः जल के अंगूष्ठी में परिपत्रित हीता है। किया तेजी से हीने के कारण इनकी चालकता अधिक हीती है।



$\text{H}^+$  की चालकता

$\text{OH}^-$  आयनकी चालकता

→ मीलराड़ी का नियम : →

इस नियम के अनुसार अनन्त तनुता पर किसी अपघट्य का आयनन पूरी हीने पर आयन के महत्व भाग्यण समाप्त हो जाता है तथा उनके महत्व के अन्यीन्य किया उनकी हीती है। अतः विद्युत अपघट्य की अनन्त तनुता पर विद्युतल्योक्ति चालकता उसके (अवधीप) आयनी की आयनिक चालकताएँ होती हैं के लिए उपर दी गई है।

$$d_{\text{tot}} = d_c + d_a = d_+ + d_-$$

यानि  $d_c$  के लिए निम्न विधानायन की अनन्त तनुता पर चालकतासंबंधी है। इन्हीं मीलर चालकता की छह हैं।

$$d_{\text{tot}} = d_{\text{N}^+} + d_{\text{O}^-}$$

अनन्त तनुता पर तुल्योक्ति  $d_{\text{tot}}$  =  $d_{\text{H}^+} + d_{\text{O}^-}$

चालकता

पूर्ण निधारण :-

दुर्वल विद्युत अपघट्य के लिए  $d_0$  का प्रयोगिक मान निधारित नहीं किया जा सकता भवित्व कालराउश के नियमानुसार प्रवल विद्युत अपघट्यों की विद्युत चालकता का मान शात किया जा सकता है।

कालराउश के नियमानुसार निम्न प्रकार से दुर्वल विद्युत अपघट्यों के लिए तुल्यांकी चालकता का मान शात किया जा सकता है। धनायन व ग्रहणायन की कुण्डलियायनिक चालकताओं की गणना करके जीडीपर अनल तनुता पर दुर्वल विद्युत अपघट्यों की तुल्यांकी चालकता का मान शात किया जाता है।

$$d_0 = d_c + d_a = d_+ + d_-$$

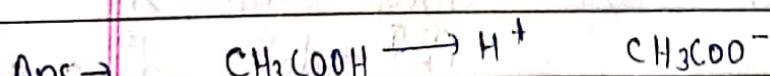
किसी आयन की आयनिक तुल्यांकी चालकता ऐसे ध्रुव विद्युत अपघट्य जिसमें वह आयन ही अनेक तनुता पर उसकी तुल्यांकी चालकता की उसके अभिगमनांक के गुण करके शात करते हैं।

$$d_c = n_c d_0$$

$$d_a = n_a d_0$$

$n_c$  &  $n_a$  धनायन व ग्रहणायन के अभिगमनांक

Q. 1)  $15^\circ\text{C}$  पर  $\text{HCl}$  तथा  $\text{CH}_3\text{COONa}$  की अनल तनुता पर तुल्यांकी चालकता कम्बः ३८० तथा ४० है। इन विद्युत अपघट्यों में  $\text{H}^+$  तथा  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  आयनों के अभिगमनांक कम्बः ०.८४ है। ०.५६ है। अनल तनुता पर  $\text{CH}_3\text{COOH}$  की तुल्यांकी चालकता शात करी-



$$\begin{aligned} \text{H}^+ \text{ आयनों की चालकता } &= n_c \times d_0 \\ &= 0.84 \times 380 = 319.2 \end{aligned}$$

$$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ अयनों की चालकता} = n_a \times d_o$$

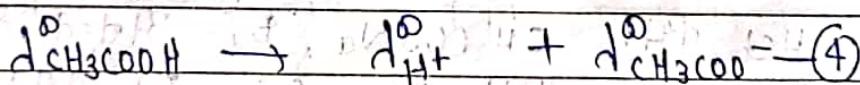
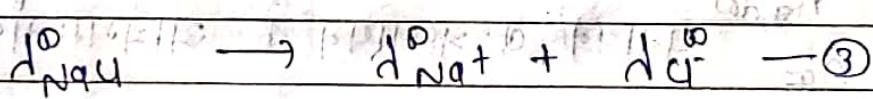
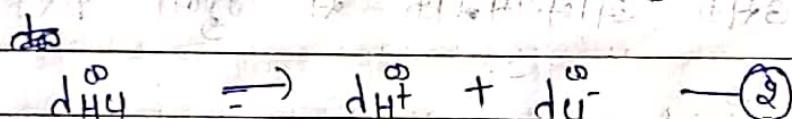
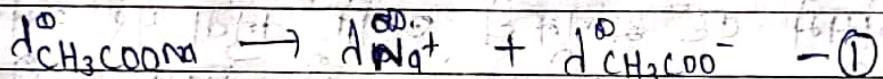
$$= 0.56 \times 80$$

$$= 44.8$$

$$\text{CH}_3\text{COOH}^{\oplus} \text{ कुलयीकी चालकता} = d_{\text{H}^+}^{\oplus} + d_{\text{CH}_3\text{COO}}^{\oplus}$$

$$= 319.8 + 44.8 = 364 \text{ } n=1 \text{ सेमी}^2 \text{ तुल्यांक}$$

एवल विद्युत अपघट्यों के लिए का मान उमीदि निष्पत्ति भरते हैं जबकि दुबल विद्युत ग्रपघट्यों के लिए सेसा नहीं द्यी जाती है अतः एवल विद्युत अपघट्यों की ज्ञातता से दुबल विद्युत अपघट्यों की चालकता का मान निम्न एक अभिज्ञात कर सकते हैं -



समी. (1) व (2) को घटाकरा समी. (3) घटाने पर

$$d_{\text{CH}_3\text{COONa}}^{\oplus} + d_{\text{H}_2\text{O}}^{\oplus} - d_{\text{NaCl}}^{\oplus} = d_{\text{Na}^+}^{\oplus} + d_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\ominus} + d_{\text{H}^+}^{\oplus} + d_{\text{Cl}^-}^{\ominus} - \\ d_{\text{Na}^+}^{\oplus} + d_{\text{Cl}^-}^{\ominus} = d_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\oplus}$$

$$d_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\oplus} = d_{\text{CH}_3\text{COONa}}^{\oplus} + d_{\text{H}_2\text{O}}^{\oplus} - d_{\text{NaCl}}^{\oplus}$$

Ques HCl, NaCl,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  के लिए  $d^{\circ}$  क्रमशः 380.5, 109 तथा 78.5 g/cm<sup>3</sup> कुल्यांक पर तुल्यांक acidic acid चालका लात करो-

Ans →

$$d^{\circ}_{\text{HCl}} = 380.5, d^{\circ}_{\text{NaCl}} = 109, d^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 78.5$$

$$d^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = ?$$

We know that

$$d^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = d^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COONa}} + d^{\circ}_{\text{HCl}} - d^{\circ}_{\text{NaCl}}$$

$$d^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 380.5 + 78.5 - 109$$

$$d^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 459.0 - 109$$

$$d^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 350.5 \text{ g/cm}^3 \text{ कुल्यांक}$$

अरेनियस का विद्युत अपघटनी विधीजन का सिद्धांत है।

प्रमुख बिंदु निम्न हैं -

① किसी विद्युत अपघटय की जेत में डालने पर वह आयनों में ② विधीजित हो जाता है, जिन्हे धनायन व नहनायन कहते हैं।

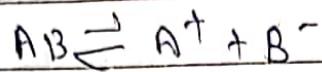
③ विद्युत द्वारा के अवधारणा में से आयन र-वर्तन का सीरिया करते हैं। इनमें धनायन की ओर -Ve की ओर गति करते हैं तथा जिसके कारण विद्युत धारा प्रवाहित होती है व चालकता आयनों की प्रकृति व सं. पर निर्भर करती है। विलयन में धनायनों व -Ve की सं. मिल्न-2 ही सकती है परंतु कुल आवेदन समान होता है अर्थात् विलयन विद्युत उत्पादन होता है।

④ कुल विद्युत अपघटय की वह मात्रा जब विधीजित होती है तभी विधीजन की मात्रा होती है। विधीजन की मात्रा ताप, तनुता, विलायक व विद्युत अपघटय की प्रकृति पर निर्भव करती है।

विद्युत की मात्रा = विद्युति भौली की से.

पुरामा में लिये गये भौली की से.

① विलयन में आपनी तथा अविद्युति अणुओं के मध्य साम्यस्थापित होता है जिसे आयनिक साम्य इकट्ठा है।



(5) विद्युत अपघट्य के गुण इसके आपनी के गुण द्वारा हैं। विलयन के परामरण द्वारा, इमोक अवकाशन, बायप द्वारा अवकाशन के बदलाव, उन्नयन इत्यादि अणुसंख्या गुण प्रत्येक के लिए समान होता है। परन्तु आयनिक द्वारा द्वायन देता है तो उसका प्रभाव द्वारा अणुओं के प्रभाव होता है।

→ आर्नियस के सिद्धांत के आधार पर तनुता के साथ तुल्यों की चालकता के मान में वृद्धि की समझ सकते हैं।

विद्युति की मात्रा तनुता पर निर्भर करती है। अतः तनुता के साथ विलयन में आपनी की मात्रा में वृद्धि होती है जिससे तुल्यों की चालकता में वृद्धि होती है।

अनन्त तनुता पर विद्युत अपघट्य अणु को प्रभावित नहीं जायता है। अतः तुल्यों की चालकता भी अधिकतम ही जाती है। अतः विद्युति की मात्रा (2) द्वारा मान नियन समीकरण द्वारा प्राप्त होता है -

पहली तरफ विद्युति तनुता पर तुल्यों की चालकता व-

दूसरी अनन्त तनुता पर तुल्यों की चालकता ]

आरेनियस सिद्धांत की छमियाँ। →

(1) आरेनियस सिद्धांत से प्राप्त परिणाम प्रायीगिक मानों से कम मिलते हैं, अतः इनकी उमुख छमियाँ निम्न हैं -

(1) आरेनियस सिद्धांत पर आधारित ऑस्टवाल्ड तनुता नियम प्रबन्ध विद्युत अपघटयों के लिए अवैशिष्ट परिणाम नहीं होता है अर्थात् विद्युत विधीजन स्थिरों का मान स्थिर प्राप्त नहीं होता है।

(2) प्रबन्ध विद्युत अपघटयों के लिए चालकता मापन द्वारा प्राप्त 2 के मान वाट एफ गुणोंके द्वारा, प्राप्त 2 के मानों के समान नहीं आते।

(3) KCl, NaOH, NaCl आदि प्रबन्ध विद्युत अपघटय पिघली होती है अवस्था में भी विद्युत के सुचालक होते हैं अर्थात् विद्युत जल की अनुपस्थिति में भी सम्भव हो बढ़ता है।

(4) आरेनियस सिद्धांत में आयनों के र-वर्तन अस्तित्व की माना जाता है परंतु विपरीत अवैशिष्ट आयनों के मध्य आकर्षण भी पाया जाता है, जिससे विलयन के गुण प्रभावित हो सकते हैं।

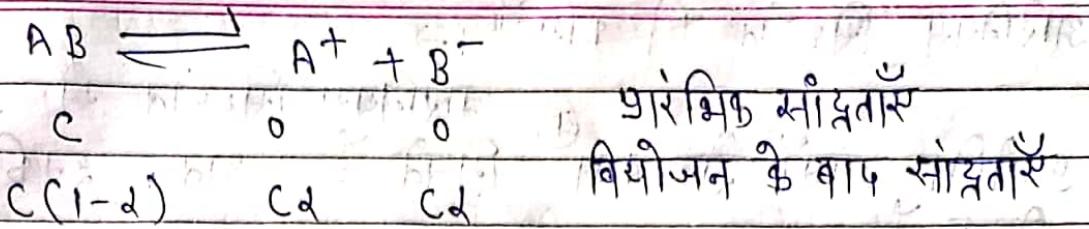
(5) NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> आदि प्रबन्ध विद्युत अपघटयों के होस्य अवस्था में भी आयन ही उपस्थित होते हैं अतः अविद्युत अणुओं का अस्तित्व नहीं होता है।

(6) प्रबन्ध विद्युत अपघटयों के तनु विलयनों के अक्षोषण स्पैक्ट्रम भी आरेनियस सिद्धांत की प्रमाणित नहीं होते हैं।

✓ ऑस्टवाल्ड का तनुता नियम : →

ऑस्टवाल्ड ने इव्य अनुपातिक्रिया

नियम के आधार पर तनुता नियम किया जिसके अनुसार कम सामान्य विद्युत अपघटय न होनी जल में धीलने पर इसका विद्युत निम्न प्रकार होता है -



द्रव्य अनुपाती किया नियम द्वारा

$$\text{विधीजन संख्याएँ} = [A^+] [B^-]$$

$[AB]$

$$K = Cd \times C$$

$C(1-d)$

$$K = C^2 d^2$$

$1-d$

$K = d^2 \cdot C$	$\rightarrow \text{आर-ट्वार्ड तंत्रिका सूत्र}$
-------------------	--

यदि विधीजन की मात्रा 1 का मान बहुत कम हो तो

$$1-d \approx 1$$

$$K = d^2 \cdot C$$

$$d^2 = K$$

$$d = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{C}}$$

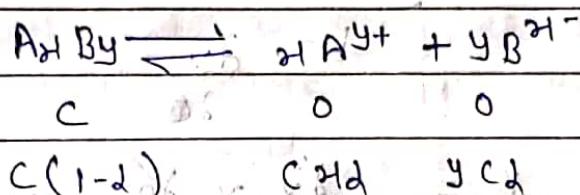
अतः निश्चित ग्राफ पर विद्युत अपघट्य के विधीजन की मात्रा उसके विलयन की सांकेतर्स के वर्गमूल के

युक्तमानुपाती दीती है।

अतः इस सूत्र को आयतन के क्षेत्र में निम्न प्रकार लिखते हैं

$$d \propto \sqrt{V}$$

यहि कीर्ति अणु  $A_2B_2$  का वियोजन एवं प्राकृतिक संक्षेप सांकेति  $c \text{ mol/lit.}$  दी ती



$$\text{वियोजन एधरोक्त} K = \frac{[A^{2+}]^2 [B^{2-}]^2}{(v_h - v_f) \cdot [A_2B_2]}$$

$$K = \frac{[2c_2]^2 [2c_2]^2}{c(1-d)}$$

$$K = 2^2 c^2 (1-d)^2$$

$$K = 2^2 c^2 d^2$$

यह ऑस्टवाल तनुता नियम का व्यापक सूत्र बदलता है जो सभी प्रकार के विद्युत अपघटन  $AB$ ,  $A_2B$  या  $AB_2$  आदि के लिए प्रयुक्त दीता है।

ऑस्टवाल तनुता नियम का प्राचीगिक सत्यापन :-

ऑस्टवाल तनुता नियम के प्राचीगिक सत्यापन के लिए आरेनियस सिद्धांत का प्रयोग करते हैं।

$$\text{ऑस्टवाल तनुता नियम के अनुसार } K = \frac{d_c}{1-d} \quad \text{--- (1)}$$

## आरेनियस सिद्धांत के अनुसार

$$d = \frac{dv}{dt} - \textcircled{2}$$

मान समी.  $\textcircled{3}$  से समी.  $\textcircled{1}$  में रखने पर

$$K = \left( \frac{dv}{dt} \right)^2 / C$$

$$K = \frac{dv^2}{dt^2} \times \frac{1}{C} \cdot C$$

$$K = \frac{v^2}{t^2} \cdot C$$

यहाँ  $t^2$  का मान कौलराडर नियम के द्वारा ज्ञात किया जाता है।

$$t^2 = (d_c + d_a)$$

इस आधार पर प्राप्त  $K$  के मान विवर दीते हैं जिसके द्वारा ऑस्ट्रवाल्ड के नियम का प्रयोगिक सत्यापन हो जाता है।

इसकी विधुत अपघटयों के सिद्धांत है।

ऑस्ट्रवाल्ड ने

का नियम पुक्को विधुत अपघटयों के लिए सही पुक्कर ने लागू नहीं दी जबकि इक्कले विधुत अपघटयों के लिए यह नियम विचलित दी जाता है।

अतः उक्कल विधुत अपघटयों के लिए उक्कर्की इक्कल

ने निम्न नियम दिया -

उच्चार दृष्टि सिद्धांत → सभी तनुताओं पर प्रबल विद्युत अपघट्य पूर्णतः आयनित होते हैं परंतु क्रिस्टलों के बरमन स्पैस्ट्रम, एकिरण, विश्लेषण, वाष्पवाव आदि प्रयोगों द्वारा ज्ञात होता है कि ये छोस अवरण्यामें भी आयनित रहता है तथा अधिक सांकेतिक इनका उच्च ग्राम, अनायनित, रह जाता है। सभी सांकेतिकों पर प्रबल विद्युत अपघट्य लगभग पूर्णतः आयनित रहते हैं।

प्रबल विद्युत अपघट्यों के लिए आयनित की मात्रा न दृष्टि चालकता अनुपात होती है।

अधिक

सौणिक कारण तनुकरण करने पर उनके आयनकर्तव्यों की दृष्टि विद्युतधारा का चालन करते हैं। विनयन का तनुकरण करने पर आयनों की गतिशीलता बढ़ने के कारण तुल्यांकी चालकता में वृद्धि होती है तथा अनल तनुता पर आयनों के मध्य इर्दी अधिक होने के कारण -इसपर प्रभाव नहीं पड़ता है।

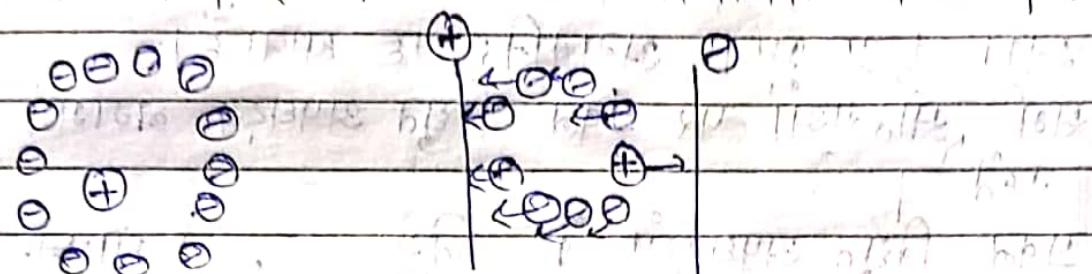
विनयन की सांकेतिक विद्युत अन्तरा आयन पास - पास आते हैं व अंतरा आयनिक आकर्षण बल लगता है जिसके कारण आयनों की गति कम प तुल्यांकी चालकता भी कम होती है। अतः सांकेतिक विनयन पर तुल्यांकी चालकता में कमी छोते आयनिक आकर्षण के कारण रहती है।

उच्चार दृष्टि के अनुसार विभव की ऊपरी में आयनिक गति या तुल्यांकी चालकता में परिवर्तन निम्न कारणों से होता है -

① असमित या विपिलन प्रभाव :-

निम्न ज़स्मों से हो विलयन में उत्तीक आयन, विपरीत आवेदित आयनों द्वारा विवरण होता है

अधिक प्रतीक धनायन के सारे और वृहायन तथा प्रतीक-वृहायन के सारे और धनायनों का समूह होता है। यह विपरीत आवेशित धनायनों का समूह आर्थिक परिमष्टि के बहलाता है जो कि विभव की ग्रावुपरिवर्ति में सममित करने से व्यवस्थित रहता है। विभव लगानी पर धनायन व वृहायन विपरीत आवेशित electrode की ओर आकृषित रहते हैं जिनके चारण इनकी सममिति नहीं हो जाती है।



सममित प्रभाव

असममित प्रभाव

गतिशील धनायन के साथ क्षय की समायोजित छरनी में आयनित परिमष्टि की कुछ समय लगता है जिसे मांतिक रूप से देते हैं। केंद्रीय धनायन के पीढ़ी की ओर वृहायनों का आश्रित होने पर धनायन की गति की विपरीत दिशा में रियर वैद्युत आकर्षण बल लगता है जो धनायन के electrode के बड़ने की चाल को उमड़ा देता है आयनों की चाल पर यह असममित या विप्रिलिन प्रभाव बहलता है।

विलायक रिकॉर्ड के संपर्क में इसे निम्न एकाव व्यक्त करते हैं

$$B = 8.20 \times 10^5$$

$$(PT)^{3/2}$$

$D =$  परावैद्युत रिकॉर्ड,

$T =$  परम ताप।

(2) विद्युत कूण संचलन प्रभाव : →

केंद्रीय आयन की विश्वा के विपरीत विश्वा में चलते हुए आयनिक परिमण्डल से स्थुति विलायक के अणु घर्षण प्रभाव के कारण केंद्रीय आयन की गति की फलता है तो फैलते हैं अवश्य जब कोई धनायन घटपीड़ की ओर चलता है तो उसे माध्यम (जल) में से गुजरना पड़ता है तथा माध्यम धनायन परिमण्डल के साथ विपरीत विश्वा की ओर गमन करता है जिससे केंद्रीय आयन की विश्वा की ओर आती है यह प्रभाव विद्युत कूण संचलन प्रभाव के द्वारा है इसी निम्न प्रकार व्यक्त करते हैं।

$$A = 82.48$$

$$(DT)^{3/2} h$$

यहाँ  $A$  = माध्यम की व्यानता

(3) माध्यम प्रभाव : →

आयनों की गति माध्यम के व्यानता पर भी निम्नरूप है। माध्यम की व्यानता जितनी अधिक होती है आयन की गतिशीलता उतनी ही कम होती है।

आन्सेगर समीकरण : →

आन्सेगर ने डेवार्ड हॉल सिद्धांत के आधार पर एक संयोजी विद्युत अपघट्य की (तुल्य) चलकता के लिए समीकरण की जिसे डेवार्ड हॉल आन्सेगर समीकरण बोलते हैं।

$$dv = \frac{da}{dt} - \left[ \frac{82.48}{(DT)^{3/2} h} + \frac{8.20 \times 1.05}{(DT)^{3/2}} da \right] \frac{dt}{C}$$

यद्यौ  $D = \text{माध्यम का प्रेरकवैधुत रिश्यरोक}$   $T = \text{परमताप}$   
 $n = \text{माध्यम की स्थानता, } c = \text{विलयन की सोक्तता} (\text{mole})$

$$d_{\text{ref}} = d_0 - [A + B d_0] \sqrt{c}$$

$d_{\text{ref}} = \text{किसी तनुता पर तुल्योंकी चालकता}$

$d_0 = \text{अनन्त तनुता पर तुल्योंकी चालकता}$

यद्यौ  $A$  व  $B$  विलयक रिश्यरोक हीते हैं जीवी विलयक  
की प्रकृति व ताप पर निभर करते हैं।

$\Rightarrow$  सक्रियता व सक्रियता गुणांक :  $\rightarrow$

किसी रुक्त-रुक्त सेवीजीवी  
विद्युत अपघट्य का विद्योजन निम्न उकार होता है -

$$\text{विद्योजन रिश्यरोक} = [C_A^+] [C_B^-]$$

$$[C_{AB}]$$

मीलर सोक्तता के बाप में

$$K = C_A^+ + C_B^-$$

$$C_{AB}$$

यद्यौ  $C_A^+$ ;  $C_B^-$  मीलर का मात्रा !  $A^+$ ,  $B^-$  व

$A^+$   
 $B^-$

$$K = C_A^+ \times C_B^-$$

$$C_{AB}$$

सांकेतिक में शृंखला के कारण धनायन व ग्रहणायन के मध्य अनुतराशायन की आवधि अधिक होती है व  $K$  के मान में शृंखला के लिए होती है। व विद्युत अपघटन के विलयन की प्रभावी सांकेतिक वार्स्टिक सांकेतिक समीकरण होती है। इस प्रभावी सांकेतिक की सक्षियत का उत्तर है अतः उपरीकृत समी. में सांकेतिक के स्थान पर सक्षियत (r) उपयोग करने पर।

$$K = q_A^+ \times d_B^-$$

qAB

rAB

सक्षियत का उपयोग करने पर  $K$  के मान विचरणशाप्त होती है प्रभावी सांकेतिक (सक्षियत) व वार्स्टिक सांकेतिक में निम्न बन्देवध पाया जाता है।

$$q = f c A$$

उपरीकृत समीकरण का उत्तर है।  $f =$  सक्षियत गुणांक (r) =  $q$

सांकेतिक समीकरण का उत्तर है।  $f = r c A$

सांकेतिक समीकरण का उत्तर है।  $r = q / (c A)$

सांकेतिक समीकरण का उत्तर है।  $c = q / (r A)$

सांकेतिक समीकरण का उत्तर है।  $A = q / (r c)$

अतः इसी आधार की सक्षियत की निम्न एकार उपरीकृत होती है-

$$q_+ = \gamma + m_+$$

$$q_- = \gamma - m_-$$

$$q_+ = f + c f$$

$$q_- = f - c_-$$

विलयन की त्रुति बढ़ाने पर धनायन व ग्रहणायन के मध्य अनुतराशायन की आवधि बढ़ती होती जाती है व उसी मान की ओर बढ़ता जाता है तथा उसी मान के निकट जाता है। उन्नति त्रुति बढ़ाने पर  $f$  का मान  $\gamma$  के लिए उत्तर होता है। उन्नति त्रुति बढ़ाने के कारण  $a = c$  व  $f = \gamma$  होते हैं।

विद्युत अपघट्य की माध्य सक्रियता व माध्य सक्रियता गुणांकः

आयनी सक्रियताएँ प्रभीगों द्वारा ज्ञात नहीं होती हैं। इसके कारण इसके द्वारा प्रकार के आयनों का वितरण बनाना संभव नहीं होता है।

आयनी की सक्रियताओं की विद्युत अपघट्य की सक्रियता से संबंधित किया जाता है। यदि उसी विद्युत अपघट्य AB ही तो

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

यदि AB की सक्रियता ज्ञात, धनायन व ऋणायन की सक्रियता क्रमशः q<sub>+</sub> व q<sub>-</sub> ही तो

$$q = q_+ - q_-$$

$q_+$  व  $q_-$  के प्रारंभिक ज्ञात नहीं होते जा सकते हैं अतः इन्हें माध्य सक्रियता के रूप में लिखते हैं,

$$q = q_+ \cdot q_+$$

$$q = (q \pm)^2$$

$$\sqrt{q} = q_+$$

विद्युत अपघट्य की सक्रियता q ज्ञात होने के कारण आयनी की माध्य सक्रियता ज्ञात की जा सकती है। इसी प्रकार यदि f<sub>+</sub> व f<sub>-</sub> धनायन व ऋणायन की सक्रियता गुणांक ही तो माध्य सक्रियता गुणांक

$$f \pm = \sqrt{f}$$

इसी सामान्य विद्युत अपघट्य के लिए

$$A_B \rightleftharpoons M_A^{f_+} + M_B^{f_-}$$

अतः इनके लिए सक्रियता व माध्य सक्रियता में संबंध

निम्न प्रकार दिया जाता है -

$$a = a_+^{\frac{m}{m+y}} \cdot a_-^{\frac{y}{m+y}} = (a_{\pm})^{\frac{m+y}{m+y}}$$

$$a_{\pm} = (a_+^{\frac{m}{m+y}} \cdot a_-^{\frac{y}{m+y}})^{\frac{1}{m+y}} = a^{\frac{1}{m+y}}$$

समीकरण में सम्बन्ध संक्षिप्त है।

$$f_{\pm} = (f_+^{\frac{m}{m+y}} \cdot f_-^{\frac{y}{m+y}})^{\frac{1}{m+y}} = f^{\frac{1}{m+y}}$$

$$f_{\pm} = f^{\frac{1}{m+y}}$$

संक्षिप्त

$\star$  माध्य व माध्य संक्षिप्त में संबंध :-

यदि  $c_+$  व  $c_-$  घनांशी व वृष्णांशी की संदर्भताएँ हो तो इनकी संक्षिप्त

$$\begin{aligned} a_+^{\frac{m}{m+y}} &= f_+ c_+ \\ a_-^{\frac{y}{m+y}} &= f_- c_- \end{aligned} \quad \text{--- (1)}$$

जब खाने हुए किं

$$a_+ = (a_+^{\frac{m}{m+y}} \cdot a_-^{\frac{y}{m+y}})^{\frac{1}{m+y}}$$

सभी (1) से मान उपरीकृत सभी करण में रखने पर

$$a_{\pm} = (f_+ c_+ \cdot f_- c_-)^{\frac{1}{m+y}}$$

$$a_{\pm} = (f_+^{\frac{m}{m+y}} \cdot f_-^{\frac{y}{m+y}} \cdot c_+^{\frac{m}{m+y}} \cdot c_-^{\frac{y}{m+y}})^{\frac{1}{m+y}}$$

$$a_{\pm} = f_{\pm} (c_+^{\frac{m}{m+y}} \cdot c_-^{\frac{y}{m+y}})^{\frac{1}{m+y}} \quad \text{--- (2)}$$

विद्युत अपघट्य के विलयन की संदर्भता होती

$$c_+^{\frac{m}{m+y}} = mc, c_-^{\frac{y}{m+y}} = yc$$

मान समीक्षा में रखने पर

$$q_{\pm} = f_{\pm} \left[ (m^x \cdot y^y) \right]^{1/m+y}$$

$$q_{\pm} = f_{\pm} \left[ m^m \cdot y^y \cdot c^y \right]^{1/m+y}$$

$$q_{\pm} = f_{\pm} \left[ m^m \cdot y^y \cdot (m+y) \right]^{1/m+y}$$

$$q_{\pm} = f_{\pm} (m^m \cdot y^y)^{1/m+y} \cdot c$$

यदि  $(m^x \cdot y^y)^{1/m+y} \cdot c = C_{\pm}$  हो तो

$$q_{\pm} = f_{\pm} \cdot C_{\pm}$$

$$f_{\pm} = \frac{q_{\pm}}{C_{\pm}} = \frac{q_{\pm}}{(m^m \cdot y^y)^{1/m+y} \cdot c}$$

यहाँ  $C_{\pm}$  माध्य मीलता छहलाती है।

यदि विलयन की संक्रिता मीलता में होती

$$\sqrt{v_{\pm}} = \frac{q_{\pm}}{m_{\pm}}$$

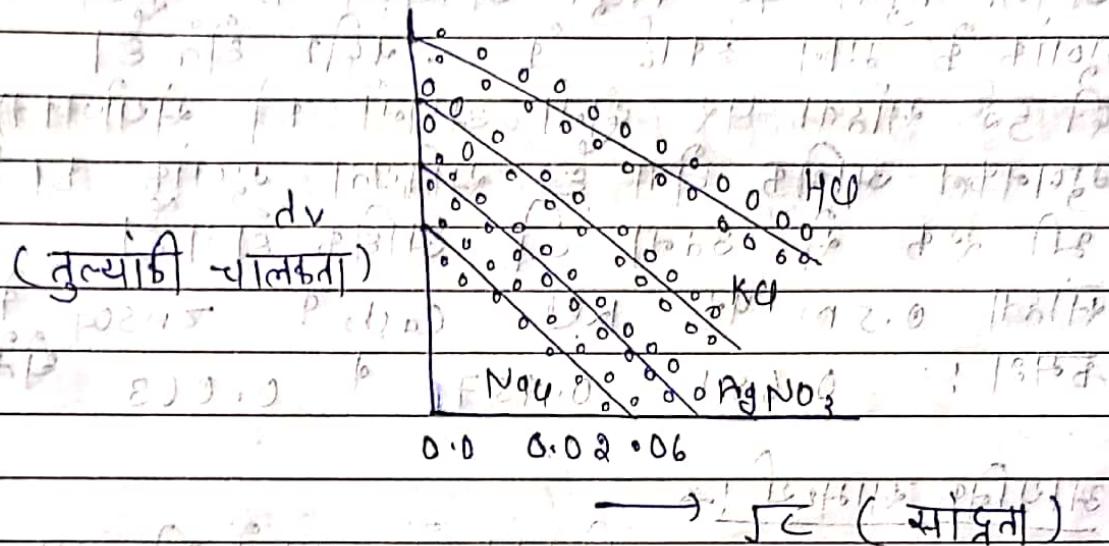
$$\sqrt{v_{\pm}} = \frac{q_{\pm}}{(m^m \cdot y^y)^{1/m+y} \cdot m_{\pm}}$$

यहाँ  $m_{\pm}$  माध्य मीलता छहलाती है।

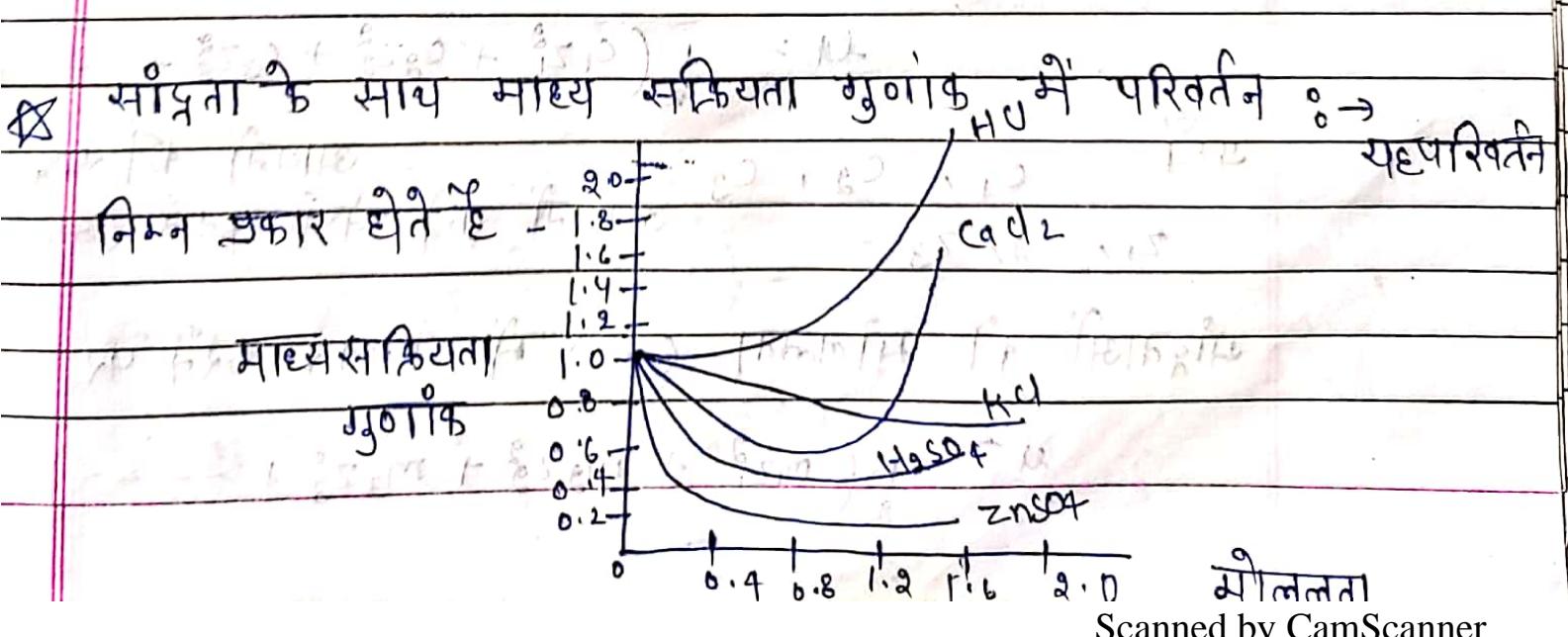
$$DE = -3, DC = 45$$

क्षेत्रादृश इल ऑसीजर समीकरण का व्यापन : → उंचाई छत ऑसीजर समीकरण में उिसी विद्युत अपघट्य के लिए तब नियत ही नहीं है अतः यह समीकरण के सरल रैखिकी विधानी होती है अपरिवर्तनी तथा  $\frac{dv}{dc}$  में ग्राफ अधीचनी पर सरल रैखिकता ही दी है।

$$dv = d\varphi - [A + B\varphi] \frac{dc}{dc}$$



→ अतः विभिन्न विद्युत अपघट्यों के लिए तुल्यांकी चालकता तरं सीप्रता के कामूल के सद्य ग्राफ सीधी रैखिकता प्राप्त ही नहीं है। अनन्त तनुता पर कोई मानकृत्य के समीप पहुँचता है जिससे  $\frac{dv}{dc}$ , तब के समीप आता है।



④ बहुत कम सांकेता पर विद्युत अपघट्य की माध्य सक्रियता गुणोंक का मान लगभग । धीता है तथा विलयन की सक्रियता बढ़ने पर माध्य सक्रियता गुणोंक का मान कम धीता जाता है तथा रुक्त निक्षिप्त सीमा पर पहुच कर अधिक धीता जाता है । कुछ गाँगिकी के लिए । से अधिक भी धी जाता है ।

अनल तनुता पर विद्युत अपघट्य के माध्य सक्रियता गुणोंक के मान ईकाई के नजदीक धीता है । दी दुर्ल सांकेता पर दीनी आयनी की संयोजिता एवं गुणनफल अधिक धीता है सक्रियता गुणोंक का विचलन भी रुक्त से उतना ही अधिक धीता है । सोनता  $0.5 \text{ m}$  पर KCl,  $0.052\%$   $\text{NaSO}_4$  के मान क्रमशः :  $0.0651$ ,  $0.457$  व  $0.063$  धीता है ।

### \* आयनिक सामर्थ्य :-

विलयन में आयनों की उपर के छारण इत्यन्न विद्युत तीव्रता का माप्त विलयन की आयनिक सामर्थ्य के द्वारा दिया जाता है । यह उन सभी पदों का योग का आधा होता है जो विलयन में उपर के अयनों की सांकेता तथा संयोजिता के बर्द के गुणनफल से द्यात होता है ।

अतः आयनिक सामर्थ्य

$$M = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + C_3 z_3^2 + \dots)$$

यहाँ  $C_1, C_2, C_3 = \dots$  आयनों की सांकेता  
 $z_1, z_2, z_3 = \dots$  आयनों की संयोजिता (आवेदन)

सांकेताओं की मीलता ( $m$ ) में व्यक्त छारने पर

$$M = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2 + \dots)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

२९ - २९ संयोजी विद्युत अपघट्यों जैसे H<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HBr आदि के लिए तब विलयन में आयनिक सामर्थ्यों का मान उनकी संक्षता के समान ही होता है। अतः इनके लिए

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2)$$

विलयन में ही एकार के आयन (धनायन व वृहणायन) उपस्थिति दीने के लिए उन पर आवश्यकता ही नहीं है तो संक्षता

$$c_1 = c_2 = c$$

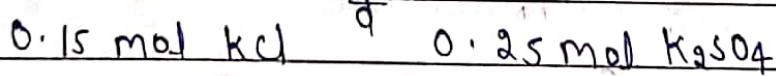
अतः

$$\mu = \frac{1}{2} [c(+1)^2 + c(-1)^2]$$

$$\mu = \frac{1}{2} (zc)$$

$$\boxed{\mu = c}$$

Q.1 निम्न विलयन की आयनिक सामर्थ्य की गणना करें -



$$z_1 = 0 + 1$$

$$z_2 = -1$$

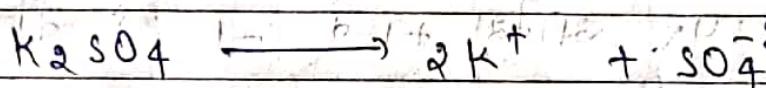
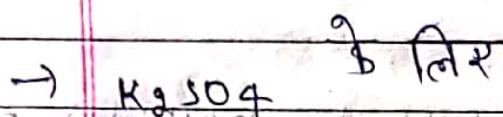
$$c_1 = 0.15 \times 1 = 0.15 \quad } = c \\ c_2 = 0.15 \times 1 = 0.15$$

$$\mu = \frac{1}{2} [c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2]$$

$$\mu = \frac{1}{2} [0.15(+1)^2 + 0.15(-1)^2]$$

$$\mu = \frac{1}{2} [0.15 \times 2]$$

$$\boxed{\mu = 0.15 = C}$$



$$z_1 = +1$$

$$z_2 = -(2-1) = -1$$

$$c_1 = 0.25 \times 2 = 0.50$$

$$c_2 = 0.25 \times 1 = 0.25$$

$$\mu = \frac{1}{2} [c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2]$$

$$\mu = \frac{1}{2} [0.50(+1)^2 + 0.25(-2)^2]$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0.50 + 1.00)$$

$$\mu = 1.50$$

$$\boxed{\mu = 0.75}$$

\* डेवार्ड हॉल सीमांत नियम : → डेवार्ड हॉल ने माध्य स्थिति गुणों का आयनिक सामर्थ्य में मात्रात्मक संबंध स्थापित किया, जिसे डेवार्ड हॉल सीमांत नियम कहते हैं।

इसके अनुसार  $\log f_{\pm} = -AZ + Z - \sqrt{Z}$

यहाँ जिसका मान विलयक की घटति व ताप पर

निर्भर  $A = \text{constant}$

जल के लिए  $25^{\circ}\text{C}$  पर  $A = 0.509$

अतः

$$\log f_{\pm} = -0.509Z + Z - \sqrt{Z}$$

यहाँ  $Z + V$  = धनायन व त्रहायन पर अविश  
 $V =$  विद्युत अपघट्य की आयनिक सामर्थ्य

इस समीकरण की अनेक तरफ सीमा तक उपयोग करने के द्वारा सीमांत व्यापक उपयोग किया जाता है।

इस समीकरण द्वारा प्राप्त  $f_{\pm}$  के मान विभिन्न सांकेतिकों पर आयोगीक मानों के अनुरूप प्राप्त होते हैं।

डेवार्ड हॉल सीमांत समीकरण द्वारा निम्न निष्कर्ष निष्पत्ति हैं।-

(i)  $\log f_{\pm}$  का मान त्रहायन द्वारा अवर्ति  $f_{\pm}$  का मान रूप से कम होता है।

(ii) किसी विद्युत अपघट्य के लिए  $Z + V$   $Z -$  स्थिरों के बीच व्यापक अवर्ति होता है।  $f_{\pm}$  का मान उपलब्ध आयनिक सामर्थ्य पर निर्भर करता है।

(iii) दी विद्युत उपघट्यों के  $Z + V$   $Z -$  के मान समान होती समान

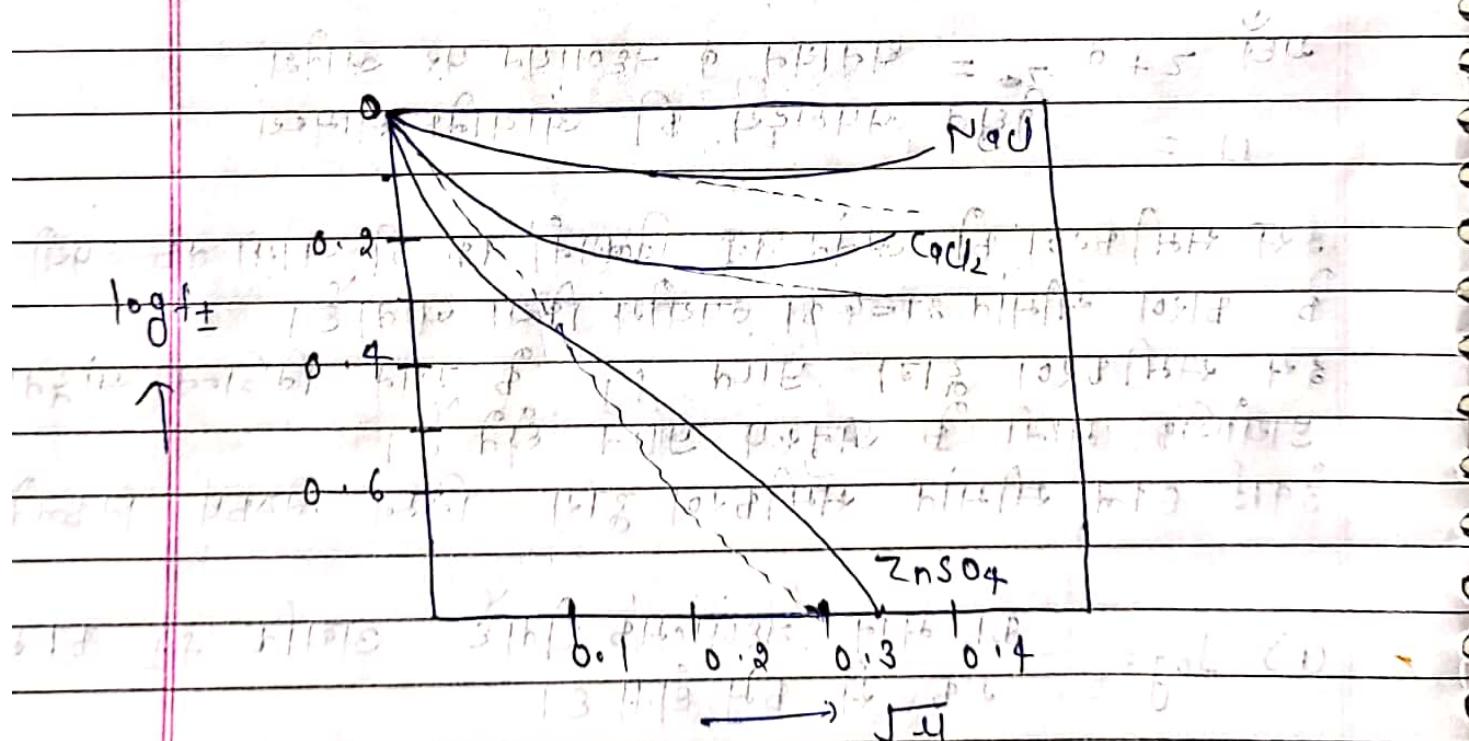
आयनिक सामर्थ्य के विलयनी में  $f_{\pm}^+$  के मान समान होते हैं। इसे "लुईस वर्सेल" का नियम कहते हैं।

यह मान समान होने पर  $f_{\pm}^+$  का मान  $Z + \sqrt{A}$  निभार करता है। अबूत  $f_{\pm}^+$  का मान का उचाई से विचलन अधिक होता है।

सांकेता अधिक होने पर विलयन की मात्रा अधिक होती है अतः यह नियम तब विलयनी पर भी लागू होता है।

$\log f_{\pm}^+$  की ज्य के सापेक्ष घासें खित होने पर रक्षणात्मक बन जाता है। इसके फलस्वरूप घासें घोषित होती हैं जो मूल रूप से हुजरती हैं।

→ इस में छोस रेखा घासें घोषित मान की वट्टी द्वारा अपेक्षित व्यवहार की दर्शाती है।

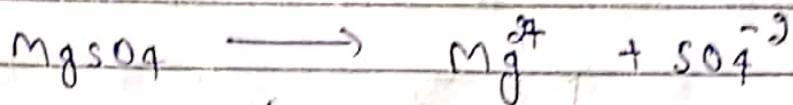


उद्देश्य  $0.01 \text{ mol MgSO}_4$  के लिए माध्य सक्षियती गुणांकनात्

$$\text{Ans} \rightarrow A = 0.509$$

$$\log f_{\pm}^+ = -AZ + Z\sqrt{A}$$

$$\log f_{\pm} = -0.509 z + 2 - \sqrt{4}$$



$$z_1 = +9, z_2 = -9$$

$$c_1 = 0.01 \times 1 = 0.01$$

$$c_2 = 0.01 \times 1 = 0.01$$

$$U = \frac{1}{2} [c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2]$$

$$U = \frac{1}{2} [0.01(9)^2 + 0.01(-9)^2]$$

$$U = \frac{1}{2} (0.04 + 0.04)$$

$$U = \frac{1}{2} (0.08)$$

$$U = 0.04$$

$$\log f_{\pm} = -0.509 \times 2 \times (+2) \sqrt{0.04}$$

$$\log f_{\pm} = -0.4072$$

$$f_{\pm} = 0.3916$$

88 स्टॉड का नियम :-

स्टॉड की आयन के विलयन में गति करने पर द्रव का धरणी वल उसकी गति की अवस्था करता है जिसके कारण आयनों की गति कम हो जाती है। अतः स्टॉड के अनुसार द्रव का आयन जिसकी विभिन्नता

में 7 वें से गति करता है तो आयन पर द्रव्यकरा  
लगाने ताला धर्षण वल आयनी की गतिपर निम्न छवता  
है।

$$Fr = \frac{6\pi\eta v}{\rho}$$

अतः आयन की गति की बनायी रखनी के लिए इस पर उरक बल लगाना पड़ता है जिसे  $F$  से प्रशंसित आयन के धर्षण बल की समाप्त करनी के लिए आयन की विद्युत ध्रीति  $E$  में गति करते हैं जिससे उस पर लगा विद्युत बल उरक बल के समान चारा करता है। अतः धर्षण बल = विद्युत बल

$$6\pi\eta v = ZiE$$

$$\frac{v}{6\pi\eta r} = ZiE$$

अतः आयन की गति लगायी गये विद्युत ध्रीति के समानुपाती दीती है।

$$v = \frac{ZiE}{6\pi\eta r}$$

constant = आयनी की गतिशीलता

$$\text{अतः } \frac{v}{E} = \frac{Zi}{6\pi\eta r}$$

$$U = \frac{ZiE}{6\pi\eta r}$$

$$U = \frac{Zi}{6\pi\eta r}$$

∴ अनन्त तरुता पर किसी आयन की आयनिक चालकता उस आयन की गतिशीलता के समानुपाती होती है।

तंड  $i$

$$t_i = F \cdot i$$

$\frac{1}{6\pi n^2}$

यदि किसी आयन पर आवेश  $z_i e$  हो तो  $t_i = z_i F \cdot i$

$$d_i = z_i F \times z_i e$$

$6\pi n^2$

$$d_i = F \cdot z_i^2$$

$6\pi n^2$

(1) आयनिक गतिशीलता निम्न कारणों पर निर्भर करती है -

(1) माध्यम की विस्फोटिता : इसके नियमानुसार किसी विद्युत अपघटय की तुल्यांकी चालकता माध्यम की विस्फोटित विद्युतक्रमानुपाती होती है।

अतः विस्फोटिता का मान अधिक होने पर तुल्यांकी चालकता का मान कम होता है। मध्यम की विलायकी में आयन का आकार समान होने पर ताजा मान विद्यर्षक छाप होता है। जो माध्यम की धूति पर निर्भर नहीं करता है।

(2) आयनी का आकार  $\rightarrow$

आयनी का आकार बड़ने पर तुल्यांकी चालकता व आयनी की गतिशीलता में हमी होनी चाहिए

परंतु वास्तव में कैसा नहीं होता है।  
क्षारीय धारा आयनों में जीवि द्वारा उआयनों की गतिशीलता के से आयनों की गतिशीलता अद्वितीय होती है।

दीने के कारण - धीय आयन वे आराने तुलना में जल पा विलयक के अणुओं की अपनी उन्नीस अधिक आकर्षित करता है जिससे आयन अलगीजित हो जाती है। इनके विलयक न ही फ़ामाने अधिक होता है। अतः वे आकर्षके आयन जिनका विलयक शीतक हो होता है उनकी तुलना में धीरे आयनों की गति दीनी होती है।

### \* अभिगमनोंका :-

संपूर्ण विद्युत का कह अंग जीडिसी आयन द्वारा ले जाया जाता है। आयन का अभिगमनोंका एटोकी संख्या छहनाती है।

यह धनायन व तदृगायन की गतियाँ क्रमशः  $P+V$  वीती चुल विद्युत धारा  $P+V$  के समानुपाती होती है।

धनायन द्वारा ले जायी गयी विद्युत धारा  $P$   
तदृगायन द्वारा ले जायी गयी विद्युत धारा  $V$   
होनी आयनों - - - - -  $(P+V)$

कुल विद्युत धारा में धनायन द्वारा ले जाया गया धारा अंग

$$n_c = P = \frac{V}{U+V} = \frac{V}{\frac{V}{U+V}} = U+V$$

तदृगायन द्वारा ले जाया गया धारा  $(n_c) = V = \frac{P}{U+V}$

अतः धनायन का अभिगमनोंका =  $\frac{P}{U+V}$

$$(n_c) = \frac{v}{u+v} = \frac{d_c}{d_c+d_a} = \frac{d_c}{d_o}$$

उदाहरण का अभिगमनोंका

$$(n_a) = \frac{v}{u+v} = \frac{d_a}{d_a+d_c} = \frac{d_a}{d_o}$$

कुल अभिगमनोंका

$$n_c + n_a = \frac{u}{u+v} + \frac{v}{u+v} = \frac{u+v}{u+v} = 1$$

$$n_c + n_a = 1$$

$$\frac{n_c}{n_a} = \frac{u}{u+v} \times \frac{v}{u+v} = \frac{u}{u+v} = \frac{d_c}{d_a}$$

अतः यह आयन का अभिगमनोंका ज्ञात हीने पर इसका आसानी से ज्ञात किया जा सकता है।

किसी विद्युत अपघटन का विद्युत अपघटन होने पर धनायनी एवं तेजायनी की तुल्योंका मात्राओंके मुक्त हीने पर भी के निम्नलिखित विलयन की सांततामें परिवर्तन होता है जिनमें अलग-अलग पारा जाता है जीवितिके अनुसार आयनीके विशेषज्ञतामें हीने के कारण अभिगमनोंकी विद्युत संरचनामें होते हैं।

यह विद्युत अपघटनीमें न काल्पनिक सरेध डायोड द्वारा तीन कक्षोंमें विभाजित हो आयनीके विशेषज्ञतामें जानकारी प्राप्त होती है।

इसमें काल्पनिक कक्ष १में विशेषज्ञतामें होती है जिनमें जीवितिके अपघटन नियंत्रित होता है जो वास्तविक कक्षोंमें होते हैं।

जिस कक्ष में स्नैड रखा जाता है उसे स्नैड कक्ष कहते हैं। व जिस कक्ष में कैथीड रखा जाता है उसे कैथीड कक्ष कहते हैं। तथा मध्य गाले कक्ष की मध्य कक्ष कहते हैं। विद्युत धौगलेंगने पर धनायन व त्रहणायन की गतियों के आधार पर निम्न रिप्रेटियाँ बांधते हैं -

	स्नैड	V +	V -	0V	0V +	0V -	कैथीड
I <sup>st</sup>	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕			
	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖			
II <sup>nd</sup>	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕			
	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖			
III <sup>rd</sup>	⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕				
	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖			
IV <sup>th</sup>	⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕			
	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖	⊖ ⊖ ⊖ ⊖			

- (1) इस रिप्रेटि में स्नैड, कैथीड व मध्य कक्ष में धनायन व त्रहणायन लेते हैं। जिससे स्नैड कक्ष व कैथीड कक्ष में 14-4 व मध्य में 115 धनायन व त्रहणायन का युग्म लेते हैं तथा विद्युत धारा पुवाहित करते हैं।
- (2) इस रिप्रेटि में विद्युत धारा पुवाहित करने पर कैथीड कक्ष से दी त्रहणायन मध्य कक्ष की पार कर स्नैड की और पहुँचते हैं। जिससे कैथीड कक्ष में दी त्रहणायन की रसी दी ही है। तथा कैथीड कक्ष में विद्युत अपवर्द्धी की संक्रमण में रसी ही जाती है।

3) इस स्थिति में रुनोड कक्ष से वे धनायन कैथोड कक्ष की ओर जाते हैं वे उसी समय में वे ब्रह्मायन कैथोड से रुनोड कक्ष की ओर चलते हैं। इस स्थिति में कृप्ति परवर्णनों पर समान संख्या में आयन विसर्जित होते हैं वे मध्य कक्ष की विद्युत अपघटय की सांकेति में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

4) यदि धनायन ब्रह्मायन की गति से छोड़कर आधिक गति से चलते हैं तो जितनी समय में एक ब्रह्मायन कैथोड की ओर जाते हैं उतनी समय में वे धनायन कैथोड की ओर जाते हैं। इस स्थिति में कृप्ति कक्ष में तीन अद्युग्मित धनायन व रुनोड कक्ष में तीन अद्युग्मित ब्रह्मायन स्थिति होते हैं अतिरिक्त समान से, वे आयन विपरीत इलेक्ट्रॉडों पर विसर्जित होते हैं। अतः कक्षों में क्रमशः इनके आयनों की कमी anode होती है, तथा विद्युत अपघटय की सांकेति में कमी anode में वे cathode कक्ष में एक अनुसन्धान करते हो जाते हैं अतः निम्न निष्कर्ष छोड़ते हैं-

i) मध्य कक्ष की विद्युत अपघटय की सांकेति में कोई परिवर्तन नहीं होता है। ii) आयन संकेत तुल्याकृति में विसर्जित होते हैं वाइटनी की गति कुछ भी नहीं है।

iii) किसी भी इलेक्ट्रॉड कक्ष में सांकेति में हीने वाली कमी विपरीत इलेक्ट्रॉड कक्ष की ओर जाने वाले आयन की गति की समानुपाती होती है।

iv) किसी भी इलेक्ट्रॉड पर जुकता हीने वाले पक्षार्थी की भावा दोनों इलेक्ट्रॉडों के चारों ओर उपास्थित विद्युत अपघटय की सांकेति में हीने वाली कमियाँ तुल्यी रूप से वराष्वर होती हैं।

अभिगमनों का प्रायीगिक निर्धारण :-

(1) विद्युत विधि  $\rightarrow$ 

सांकेतिक परिवर्तन पर निम्नरोपित <sup>anode</sup> <sup>cathode</sup> करती है।

सिद्धांत :  $\rightarrow$ 

किसी भी electrode कक्ष में विद्युत अपघरणी की सांकेतिक में कमी उस आयन की पाल के समानुपाती होती है जो उस कक्ष की छोटी कर जाती है।

अतः रुनीड कक्ष से विद्युत अपघरणी की सांकेतिक में कमी  $\rightarrow U$  के द्वारा से विद्युत अपघरणी की सांकेतिक में कमी

दीनों कक्षी में समीकरण  $U = U + v$  — (3)

समीकरण (1) में समीकरण (3) का गठन कर

रुनीड कक्ष से विद्युत अपघरणी की सांकेतिक में कमी  $\rightarrow U$   
दीनों कक्षी से विद्युत अपघरणी की सांकेतिक में कमी  $\rightarrow U + v$

इसी उकार

$e^{\frac{U}{v}}$  (2)  
(3)

रुनीड कक्ष से विद्युत अपघरणी की सांकेतिक में कमी  $\rightarrow U + v$   
दीनों कक्षी

इस ज्ञानते हैं कि

$$\text{धनायन का अभिगमन} = \frac{U}{U + v}$$

सांकेतिक ग्राम तुल्योंक में इधानी पर  $n_c = \text{रनीड कक्ष से विद्युत अपघटय की ग्राम तुल्योंक में कमी}$

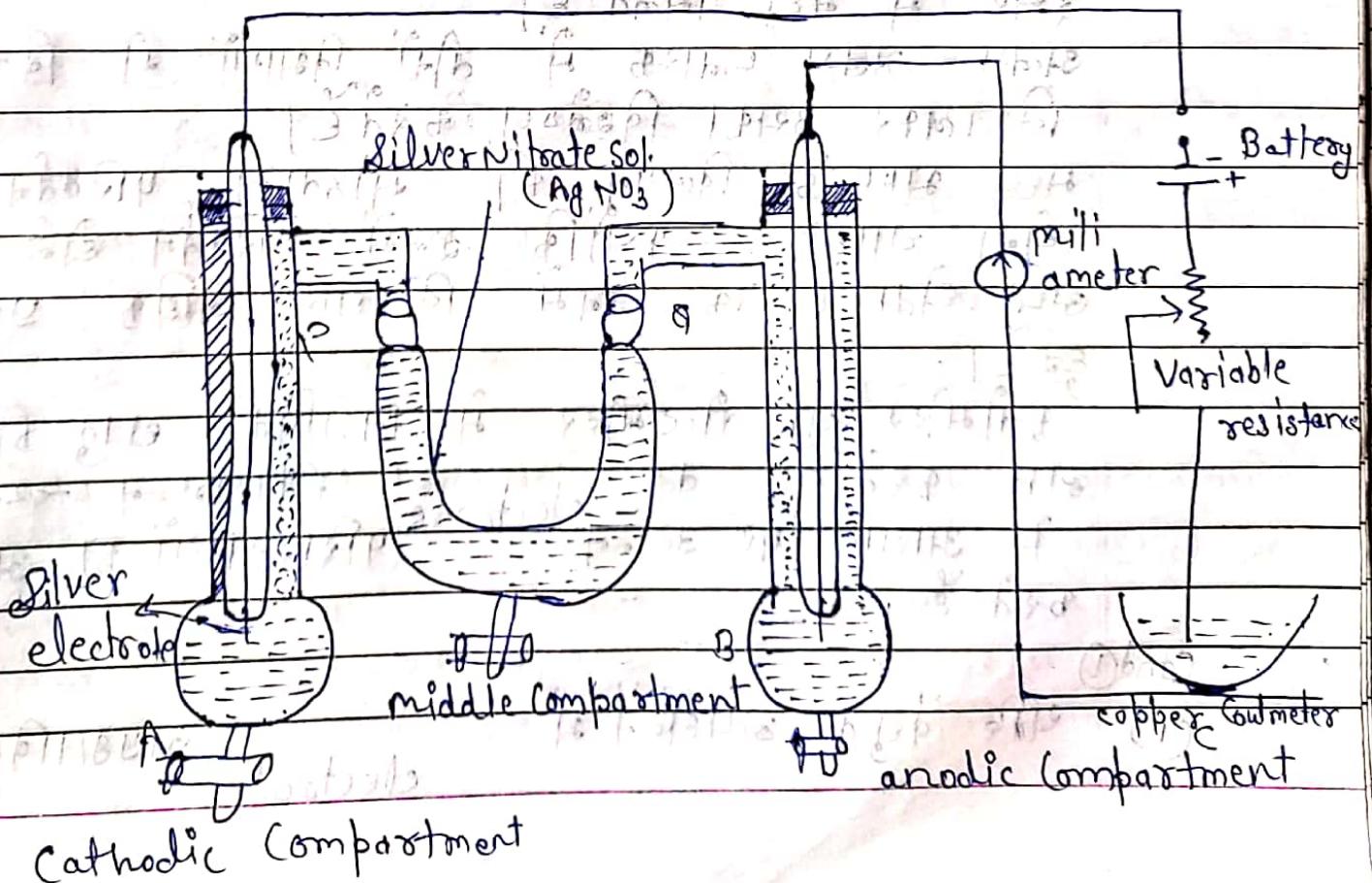
दोनों कक्ष से वि. अ. के ग्राम तुल्योंक में कमी।

दीनों कक्षों में वि. उत्पादयों के ग्राम तुल्योंक में कमी प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर जमा हुए ग्राम तुल्योंकी की संख्या के बराबर ही रहती है।

अतः  $n_c = \text{रनीड कक्ष से विद्युत अपघटय की ग्राम तुल्योंक में कमी}$   
प्रत्येक electrode पर मुक्त ग्राम तुल्योंकी की संख्या की समान।

अतः इटोक विधि द्वारा अभिगमनाक जाता कक्ष के लिए या-  
इलेक्ट्रोड कक्ष के ग्राम तुल्योंकी में कमी वह इलेक्ट्रोड के  
निषेपित धातु के ग्राम तुल्योंकी से ज्ञात करती है।

$n_c = \text{रनीड कक्ष से वि. अ. की ग्राम तुल्योंक में कमी}$   
इलेक्ट्रोड में जमा धातु की ग्राम तुल्योंकी की समान।



जो उत्तराधिर नलियाँ होती हैं जो रेखा प आकार की नली  
उआ जुड़ी होती हैं। प आकार की नली मध्य छद्म  
की दर्शाती है व उसके बीचों और स्थित नलियाँ  
कृपीड़ व स्नोड कक्ष की दर्शाती हैं।

तीनों नलियों में दूटी लगी होती है। प नली के सिरों पर  
जी प व दूटी लगी होती है जिसे बैफ करके  
कृपीड़ व नलियों के बीच आवागमन की बैफ  
किया जाता anode है।

सित्फर या एलेक्ट्रोड धातु के नलियों A व  
B में रखी जाती है, जिन्हें milliammeter के छलोंमीटर  
के द्वारा जोड़ते हैं।

इनमें 0.01 से 0.05 amp. धारा, 2, 3-घटेतक  
प्रवाहित करते हैं जिससे दीनों कक्षों में  
विद्युत अपघटय की सांख्या में भापने योग्य परिवर्तन  
हो जाता है।

युगों के अन्त में प नली की दूटियों प व दूटी की बैफ  
कर देते हैं जिससे दीनों कक्षों के विलयन रक्ष-  
इसरे में नहीं भिनते हैं।

अलग-अलग लास्क में तीनों विभागों से विलयन  
निकालकर उसका विश्लेषण करते हैं।

मध्य भाग के विलयन की जीतना में परिवर्तन नहीं  
होना चाहिए योंकि इनमें परिवर्तन होने का  
अधी दीता है कि इनमें विद्युत आविष्कार प्रवाहित  
हुई है।

छलोंमीटर या बीलटमीटर में निश्चिपित धातु की मात्रा  
ज्ञात करते हैं व electrode की, जिन - 25 कुति  
के आधार पर उत्पन्न electrode परिस्थितियों का अध्ययन  
करते हैं।

Cond ①

(1) यदि विद्युत अपघटन में

electrode

अपश्वावित रहते

transistor jfet

इस विधि में Pt या गोले electrode के बीच विलयन का वैद्युत अपघटन होता है।  $\text{AgNO}_3$  इसमें वैद्युत अपघटन से प्राप्त उत्पाद  $\text{Ag}^+$  व  $\text{NO}_3^-$  इलेक्ट्रोड अपश्मावित होते हैं तथा अभिगमनांक आमने से जात कर सकते हैं। यदि वैद्युत अपघटन के बाद भग्न रूपी विलयन में  $y \text{ gm}$  विलय है तथा इलीमीटर में  $w \text{ gm}$  मिलता है तो  $\text{AgNO}_3$  निष्पक्षित होती है तो  $\text{Ag}$  अतः कठोर विलयन में जल का भार  $= (m - y) \text{ gm}$

माना प्रयोग के आरंभ में  $(m-y) \text{ gm}$  जल में  $z \text{ gm}$  है तो कठोर विलय के चारी ओर  $\text{AgNO}_3$  के भार में कठी anode में  $(z-y) \text{ gm}$  silver की मात्रा  $= 1.08 \text{ gm}$   $170 \text{ gm } \text{AgNO}_3$

इस तरिके  $(z-y) \text{ gm } \text{AgNO}_3$  में silver की मात्रा  $= (z-y) \times 1.08$   
 $\text{Ag}$  के भाग में कठी  $= w \text{ gm} =$

अतः  $\text{Ag}^+$  का अभिगमनांक  $=$  anode के चारी ओर  $\text{Ag}^+$  की सांतत्यांक  
इलीमीटर में निष्पक्षित  $\text{Ag}$  की मात्रा

$$\text{NO}_3^- \text{ का अभिगमनांक} = 1 - n_c = \frac{w}{W} - \frac{w}{W} = \frac{w-w}{W}$$

Cond. अब electrode विधि के किसी रूप के उत्पाद से अभिगमन होता है। (2) अब electrode विधि के किसी रूप के उत्पाद से अभिगमन होता है।

अपघटन के माध्यम से  $\text{AgNO}_3$  विलयन का वै. अ. होता है। इसमें  $\text{Ag}^+$  द्वायता anode से cathode की ओर गमन करते हैं जिसके कारण anode के निकट विलयन में  $\text{AgNO}_3$

की सांतत की स्थानता में उत्पन्न होती है। क्योंकि cathode से अनी वाली  $\text{NO}_3^-$  आयन इनोड पर अनावेशित हो कर Ag electrode से

$$\text{Ag} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_3^-$$

यदि अयोग के ग्रा. में  $(\mu - y) \text{ gm}$  जल में  $z \text{ gm}$

$\text{AgNO}_3$  द्वारा भार में उत्पन्न =  $(y - z) \text{ gm AgNO}_3$

$$w = (y - z) \times 10^8$$

यदि अयोग से आयनों का अभिगमन नहीं होता तो Ag के उत्पन्न होती। परंतु वास्तविक उत्पन्न  $w \text{ gm}$  होती।

अतः Ag आयन के अभिगमन के कारण चारों ओर सांतता में कमी =  $(w - w) \text{ gm}$

$$\frac{\text{इसलिए } \text{Ag} + \text{AgNO}_3 \text{, अभिगमनों के } (n)_e \text{ की } w - w}{w}$$

$$\text{No}_3^- \text{ का अभिगमनांक } (n_a) = 1 - n_c = 1 - \frac{W - w}{w}$$

Q.  $\text{AgNO}_3$  विलयन के प्रयोग में दीनी के दीने पर निम्न प्रैक्टिशन प्राप्त होते हैं - electrode Pt वैद्युत अपघटन में कैथोड पर निष्कृप्त धारा 1.2591 gm, anode कक्षा में से कुछ आयतन  $\text{AgNO}_3$  का निष्कर्षण पर उसमें पदले से उपस्थित Ag हो जाती है 13.1426 gm से उद्योग के बाद 12.5533 gm आयतन का अभिगमनांक ज्ञात करी -  $\text{AgNO}_3$

Ans -> उद्योग से पदले  $\text{Ag}^+$  की मात्रा (w) या (A) = 13.1426 gm  
 उद्योग के बाद  $\text{Ag}^+$  की मात्रा = 12.5533 gm  
 $\text{Ag}^+$  की अनिष्कृप्त मात्रा =  $w = 1.2591 \text{ gm}$

उद्योग के बाद  $\text{Ag}^+$  के भार में कमी (w) = 13.1426 - 12.5533

$\text{Ag}^+$  का अभिगमनांक =  $\text{Ag}^+$  के भार में कमी  $w = 0.5893 \text{ gm}$   
 इलेक्ट्रोड में निष्कृप्त मात्रा

$$\left[ \frac{w}{w + w'} \right] = \frac{0.5893}{1.2591} = 0.468 \text{ gm}$$

$$\text{No}_3^- \text{ का अभिगमनांक} = 1 - n_c = 1 - 0.468 = 0.532 \text{ gm}$$

Q. Cu के इलैक्ट्रोडों के बीच  $\text{CuSO}_4$  विलयन का वैद्युत अपघटन कराने पर कैथोड पर विलयन में वैद्युत 0.53 gm copper उत्प्रित होता है। anode विलयन में वैद्युत 0.53 gm copper अपघटन के पूर्व विलयन का भार उत्तिकार्ड

आयतन क्रमशः: 0.79, 0.91 gm वा तो  $\text{SO}_4^{2-}$  तथा 104  
आयनों के अभिगमनांक ज्ञात करें -

Ans →

किया गया है -

प्रयोग से पहले  $\text{SO}_4^{2-}$  की मात्रा = 0.79 gm  
प्रयोग के बाद  $\text{SO}_4^{2-}$  की मात्रा = 0.91 gm

भार में इष्टि (w) =  $(0.91 - 0.79)$  gm = 0.12 gm

इलोमीटर में  $\text{SO}_4^{2-}$  की निष्पत्ति मात्रा (w) = 0.53 gm

$\text{SO}_4^{2-} + w$  का अभिगमनांक ( $n_c$ ) =  $w - w$

$$= 0.53 - 0.12 \\ 0.53$$

$$= 0.41$$

$$0.53$$

$$= 0.77$$

$\text{SO}_4^{2-}$  का अभिगमनांक ( $n_g$ ) =  $1 - n_c$

$$n_g = 1 - 0.77$$

$$n_g = 0.23$$

स्थिरिका अव विसर्जित आयन विलायक से किया जाता है

अब pt डिलेफ्ट्रॉड के मध्य  $\text{NaOH}$  विलयन का वैधुत अपघटन जारी होती है तो  $\text{Na}^+$  का क्षेत्र की ओर अभिगमन होता है। जहाँ  $\text{Na}^+$  आयन अपना अविश्वासनीय भलवानी से किया  $\text{Na}^+ \text{NaOH}$  बनाते हैं।

कैथोड विलयन में नॉर्ड के पास अंतिम भारी छी, जात करते हैं। कैथोड के चारी ओर सांकेतिक में बृहिं छी, जात करते हैं। वास्तविक बृहिं की गणना वील्ट्यामीटर की अंतीम में लगाऊर की जाती है।

(2)  $\text{N}_a^+ \text{ } \text{O}_H^-$  आयनों के अभिगमनों की गणना विधि के अनुसार दी दीती है।

सिंक्रियिक विधि के लिए :-

इसमें विद्युत की बड़त का मात्रा प्रवाहित करते हैं जिसके कारण विद्युत अपघटन द्वारा दीता है व समय अधिक लगता है।

(2) विद्युत अपघटन के कारण विद्युत अपघटय की सांकेतिक में कुछ परिवर्तन दीता है जिससे घास अभिगमनों के मान विद्युत अपघटय की निश्चित सांकेतिक के लिए दीते हैं। विसरणव संपदन के कारण विलयन की कुछ मात्रा आपस में मिल जाती है। अतः प्राप्ति के पाइणाम घास नहीं दीती है।

\* चलसीमा विधि :-

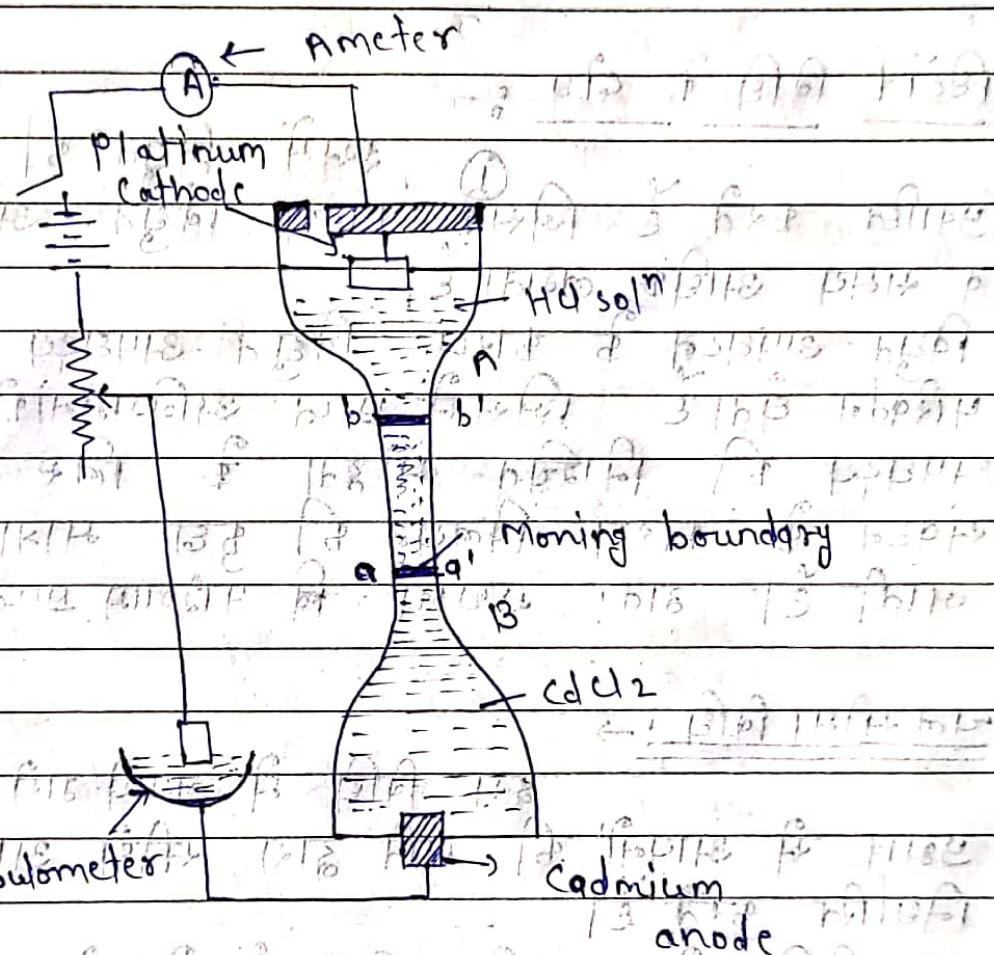
इस विधि में लगाई गयी विद्युत छी के प्रभाव से आयनों की गति द्वारा सीधे अभिगमनों की निष्ठारित करती है।

यह विधि दी आयनिक विलयनों के बीच की सीमा के अभिगमन द्वारा आयनों की गतियों पर निर्भर करती है।

सिद्धांत :-

इस प्रयोग के लिए दी विद्युत अपघटय विलयन की है जिसमें एक विलयन मुख्य विद्युत अपघटय व इसका विलयन सूक्ष्म विद्युत अपघटय की गति छार्ट करते हासूच्छ विद्युत अपघटय का चयन निम्न वाती पर निर्भर करता है।

- ① सूचक विद्युत अपघट्य के धनायन का वेग मुख्य विद्युत अपघट्य के धनायन से कम होता है।
- ② मुख्य तंत्रा : सूचक विद्युत अपघट्य के अद्यायन समान होता है।
- ③ सामान्यतया पथ की मुख्य विद्युत अपघट्य के सूचक विद्युत अपघट्य के समान होता है।



इस विधि में एकलाक्षण्यविद्युत अपघटनी बैल द्वारा होता है जिसमें मध्य भाग समान त्यास वाली नली AB जैसा होता है।

इस बैल की उच्चांशिक विपरीत लंगाते हैं जिसमें मध्य के विलयन भरे होते हैं। CdCl<sub>2</sub> विलयनी नली 'मीट्रोनी' विलयनी के विलयन के रूपीन दीनी पर यह सीमा एप्पलिकेशन

है तथा रेग्युलर विलयनी में  $\text{H}_2\text{O}$  की सांकेतिक सीमा दीनी चाहिए। जिसके कारण  $\text{H}_2\text{O}$  विलयन में विलयन से नीचे की ओर ही असंसाधित रूप से क्षीमा क्षेत्र में फिल्टर होती है।  $\text{H}_2\text{O}$  तथा  $\text{H}_2\text{O}_2$  विलयनी में क्षीमा !  $\text{Pt}$  इलेक्ट्रोड व  $\text{cd}$  इलेक्ट्रोड लगाते हैं। विद्युत धारा पुरायित करने पर  $\text{H}^+$  आयन  $\text{cd}$  पर आयन की ओर चलती है। शीमा डाति वाले  $\text{H}^+$  आयन  $\text{anode}$  तेज गति वाले  $\text{H}^+$  वाले आयनी तक नहीं पहुँच पाते अतः दोनों विलयनी के बीच सीमा बनी रहती है।  $\text{cd}$  पर आयन की गति  $\text{H}^+$  आयनी के विश्वासनीयता है अतः  $\text{H}^+$  आयनी की गति अधिक रही चाहिए।

इस आधार पर अविगमनोंके सूत्र, का. निर्धारण किया जाता है जिसके अनुसार विद्युत धारा की रेट निश्चित मात्रा पुरायित करने पर सीमा  $99$  से  $99$  पर आ जाती है जिसे सदी-सदी कैथोडीमीटर द्वारा नाप लिया जाता है। यदि  $99$  से  $99$  तक विस्थापन  $1\text{cm}$  व नली  $1\text{cm}$  का अनुपर्याप्त काट  $\text{A cm}^2$  ही ती चलने में सीमा द्वारा हटाया गया आयतन  $(1 \times A) \text{ cm}^3$  ही रहता है।  $\text{HCl}$  पर कैथोड की ओर आवेदित  $1\text{g cm}^{-2}$   $\text{H}^+$  के गताम तुल्यांकी की सूत्र =  $J \times A \times C$

यदि पुरायित विद्युत धारा =  $\frac{Q}{C}$  ही ती

$$\therefore \text{क्रोम} = \frac{Q}{F}$$

तुल्यांक H+ आयन, कैराडि विद्युत धारा की ले  
 1 gm आती है। अतः H+ आयनी धारा ले जायी गयी  
 विद्युत धारा की कुल मात्रा =  $A \times A \times C$  कैराडि

अतः H+ का अभिगमनांक  $n_c = \frac{H+}{H+} \text{ द्वारा ले जायी गयी विद्युत धारा}$

कुल विद्युत धारा

$$n_c = A \times A \times C$$

$$1000$$

$$Q/F$$

$$n_c = (A \times A \times C) F$$

$$1000 \times Q$$

$$n_c = A \times A \times C \times 96500$$

$$1000 \times Q$$

$$n_c = A \times A \times C \times 96.5$$

$$Q$$

चालकता मूलक अनुमापनी → अनुमापनी में चालकतामापन

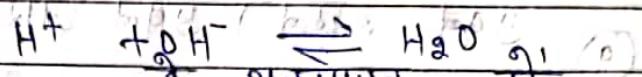
धारा अंतिम विन ज्ञात करने की विधि की चालकता  
 मूलक अनुमापन कहते हैं।

कॉलवाउड के नियमानुसार किसी विलयनकी तुल्यांकी चालकता

उपर आयनी की सं. १ गतिशीलता से निभवि इति

५)

अनुमापन में अनुमापन के आयन अनुमापक के आयनी से किया कर दुर्क्षित है। अ. या वह एम धूलनी काले पदार्थ बनते हैं जैसे अम्ल तथा कार्बनेट में।



→ K<sub>H</sub>P तथा के अनुमापन में बनती है अचानक होती है AgNO<sub>3</sub> आयन के अधान पर AgOH इसके ग्राहन आ जाती है जिससे अनुमापन मिश्रण की चालकता में अंतर आ जाता है।

→ अंतिम विंड से पद्धति तथा बाक में किणवन की चालकता में परिवर्तन की प्रत्युति अलग - 2 होती है। अतः बाक द्वारा अंतिम विंड निकालते हैं।

→ स्थिरता मूलक अनुमापन चालकता सेली में किया जाता है। इसके लिए स्थिर विणवन का निर्विचित आयतन (चालकता सेल में लैते हैं) तथा उसके इसका विणवन (जिसकी संतुलन पद्धति वाले विणवन से लगभग 5 गुना अधिक होती है) व्यूरेट की स्थिरता से घीरे-घिरे मिलती है तथा प्रत्येक बार चालकता मापी के विणवन की चालकता नापती है।

→ अंतिम विंड पास औनी पर व्यूरेट से डालने काले विणवन की बात कम करते जाते हैं।

→ चालकता में तनुता प्रभाव के कारण सेशीधन करने पर सेशीधित चालकता  $(V + V_c)$

यदि  $c =$  उक्ति चालकता,  $V =$  अनुमापक के आयतन  
 $v =$  अनुमापक की मात्रा का आयतन

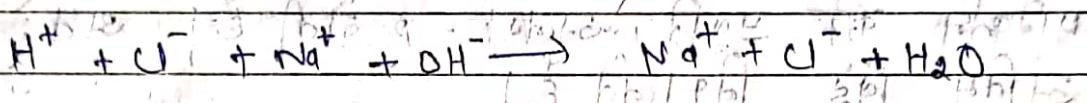
सेशीधित चालकता  $V$  मिलाये गये अनुमापक के आयतन के महर्य गतापुर स्थिर विंड पर मिलती हुई हो सकती है। लगभग इसी दृष्टिकोणी के कप में प्राप्त होता है। प्रतिरक्षित विंड की अनुमापन का अंतिम विंड कहते हैं।

सामान्यतः अनुमापन की उत्तरार्थी होती है -

① अम्ल क्षार अनुमापन : →

② पुल अम्ल व पुल क्षार अनुमापन : →

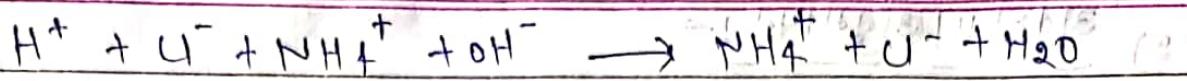
(HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) का पुल क्षार (NaOH, KOH) के साथ  
अनुमापन प्रयोग की प्रक्रिया  
विलयन में विदीजित होती है।



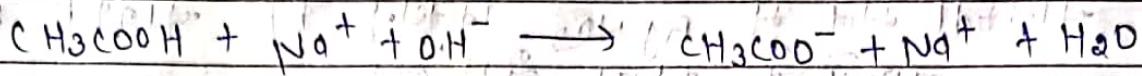
अम्ल की चालकता में व क्षार की हथौरीट में ज्ञात होती है। इसमें पुल विलयन की चालकता  $Na^+$  व  $H^+$  आयनों के उत्तरार्थी होती है तथा NaOH की मिलने पर  $Na^+$  और आयन  $H_2O$  के समान में हटती है व उनके स्थान पर मेप्रगति वाले  $Na^+$  आयन आती है जिससे अनुमापन नियंत्रण की चालकता भी होती है। अतिमध्ये विकास वाले और अधिक NaOH की मिलने पर चालकता में बहुत होती है जो अनुमापन की मात्रा बढ़ने के कारण होती है।

③ पुल अम्ल व दुबल क्षार अनुमापन : →

पुल अम्ल (HCl)  
की चालकता में तथा दुबल क्षार (NH<sub>4</sub>OH)  
की हथौरीट में ज्ञात होती है। इसमें अधिक गति वाले तात्पर्य कमगति वाले NH<sub>4</sub><sup>+</sup> आयन कियापित होती है जिससे नियंत्रण की चालकता में कमी होती है। अतिमध्ये विकास वाले और अधिक NH<sub>4</sub>OH डोलने पर NH<sub>4</sub>OH के दुबल क्षार तात्पर्य अनुमापन की मात्रा भी होने के कारण विलयन में मुक्त आयन ( $OH^-$ ) नहीं होती।

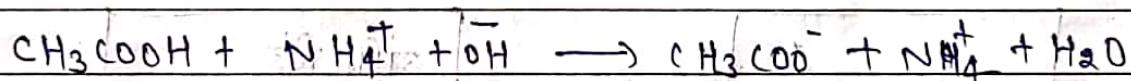


(c) दुबल अम्ल व पुबल फ्लार अनुमापन ! →



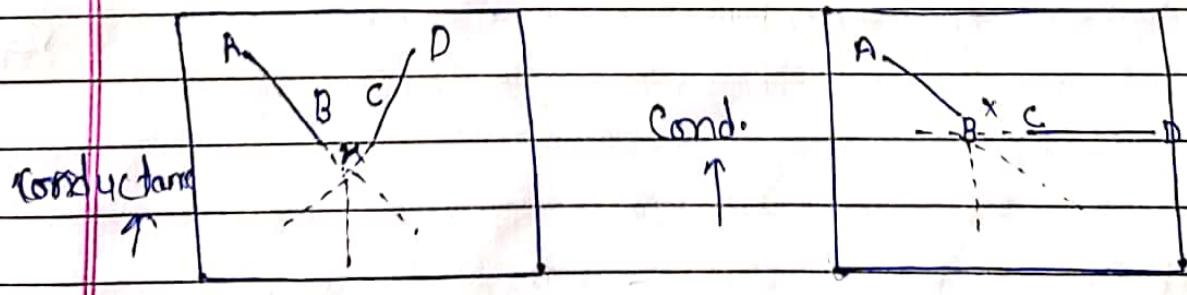
इसमें अम्ल की चालकता सेल फ्लार की शुरैटमें छोटी है। दुबल अम्ल छोटी कारण इनकी चालकता कम धीनी है। तथा  $NaOH$  डिलने पर  $Na^+$  की मात्रा बढ़ने के कारण इनकी चालकता अधिक हो जाती है। अतिम बिंदु के बाद और अधिक  $NaOH$  डिलने पर  $OH^-$  की मात्रा (बढ़ने के कारण) चालकता में कमज़ोरी देखी गई ही है।

(d) दुबल अम्ल व दुबल फ्लार अनुमापन ! →



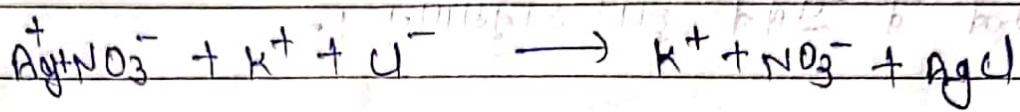
यहाँ में इनकी चालकता कम धीनी है तथा  $NH_4OH$  मिलने पर विलयन की चालकता में वृद्धि होती है। अतिम बिंदु के बाद और अधिक  $NH_4OH$  मिलने पर दुबल विद्युत अपघट्य होने के कारण इनका भायनन कम होता है। अतः चालकता में परिवर्तन नहीं होता है।

S. A. - S. B



Volume of  $NH_4OH$   
S. A. - W. B.

(9) अवक्षेपण अवृत्तमापन  $\rightarrow$



चालकता सैल में  $\text{AgNO}_3$  विलयन की चालकता  $\text{Ag}^+$  व  
 $\text{NO}_3^-$  आयनों के कारण हीनी है।

मिलाने पर आयनों के संरखान पर  $\text{K}^+$   
 $\text{KU}$  आयन आजाते  $\text{Ag}^+$  हैं।

$\text{Ag}^+$  के आयनों की चालकता से लगभग समानदूरी  
 $\text{Ag}^+$  के कारण मिश्रण की चालकता में अविशेष वर्धितना  
 नहीं होता है।

अतिम विद्युत का कारण ओर अधिक मिलाने पर  
 चालकता में उचित मुक्त ( $\text{U}^-$  के कारण होती है)

Conductance

